

Ramachandran Ganesan und Karur Varadharajan Seshadri

Notiz über die π -Komplexe aus Brom und Diphenyläther in Eisessig

Aus dem Physical Chemistry Department, University of Madras, Madras-25, India

(Eingegangen am 20. April 1970)

Beim Studium des UV-Absorptionsspektrums von Jod in Benzol beobachteten *Benesi* und *Hildebrand*¹⁾ eine neue Absorption bei 290 m μ , die sie einem lockeren Komplex von je einer Molekel Jod und Benzol zuschrieben. Es ist jetzt wohlbekannt²⁾, daß Halogene und Unterhalogenverbindungen mit Aromaten solche π -Komplexe (charge transfer-Komplexe) bilden, die im Bereich 290—330 m μ intensiv absorbieren³⁻⁵⁾. *Mulliken*^{3,6)} hat eine eingehende Theorie dafür ausgearbeitet und Konfigurationen für solche Komplexe vorgeschlagen.

Die Stöchiometrie dieser Komplexe ist in den meisten Fällen noch nicht festgestellt worden. Wir haben vor kurzem⁷⁾ die Bromierung einiger aromatischer Äther C₆H₅OR (R = Me, Ät, n-Prop, i-Prop und n-Bu) in Eisessig untersucht. Wir berichten jetzt über das noch nicht untersuchte System aus aromatischem Äther und Brom. Die Reaktion zwischen Diphenyläther und Brom war sehr langsam und störte die spektrophotometrische Messung kaum.

Die Absorptionsmessungen wurden mit einem Hilger-Watts Uvispek Spektrophotometer H-700 mit Quarzzellen durchgeführt. In trockenem Eisessig zeigen die Komplexe ein Absorptionsmaximum bei 310 m μ . Nach dem Vermischen der Komponenten wurde die optische Dichte bei dieser Wellenlänge schnell bestimmt. Aus eigenen Messungen und aus der Literatur geht hervor, daß keine der anwesenden Substanzen bei dieser Wellenlänge ein Absorptionsmaximum besitzt.

Für die Komplexbildungskonstante von Diphenyläther (DPE) und Brom gilt

$$K = \frac{[\text{DPE} \cdot (\text{Br}_2)_n]}{[\text{DPE}] [\text{Br}_2]^n}$$

Die optische Dichte (*D*) verschiedener Mischungen mit konstanter Diphenyläther-Konzentration und variabler Anfangskonzentration an Brom wurde bei 310 m μ gemessen. Nach *Duffey*⁸⁾ wurde der Wert *n* durch die Gleichung

$$\log D = n \log [\text{Br}_2] + \text{const.}$$

gefunden (Abbild.). Die Steigung *n* ist 1.22. Wir schließen daraus auf einen 1:1-Komplex.

1) *H. A. Benesi* und *J. H. Hildebrand*, *J. Amer. chem. Soc.* **70**, 2832 (1948); **71**, 2703 (1949).

2) *L. J. Andrews*, *Chem. Reviews* **1954**, 713.

3) *R. S. Mulliken*, *J. Amer. chem. Soc.* **72**, 600 (1950).

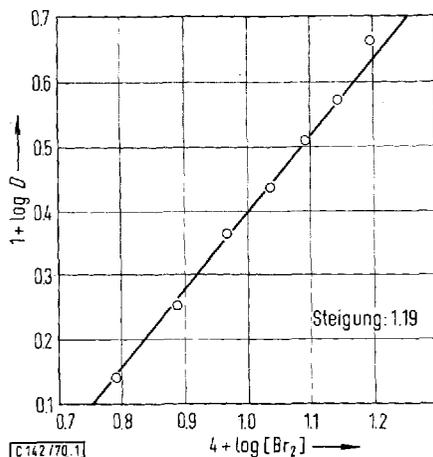
4) *R. M. Keefer*, *A. Ottenberg* und *L. J. Andrews*, *J. Amer. chem. Soc.* **78**, 255 (1956).

5) *R. Josephson*, *R. M. Keefer* und *L. J. Andrews*, *J. Amer. chem. Soc.* **83**, 2128 (1961).

6) *R. S. Mulliken*, *J. Amer. chem. Soc.* **74**, 811 (1952).

7) *R. Ganesan* und *K. V. Seshadri*, *Z. physik. Chem. (Frankfurt/M.)* **60**, 58 (1968).

8) *G. H. Duffey*, „Physical Chemistry“, S. 492, McGraw Hill, 1962.



Auftragung $\log D$ gegen $\log [Br_2]$ für den Diphenyläther-Brom-Komplex in Eisessig bei 29° ;
 $\lambda = 310 \text{ m}\mu$; [Diphenyläther] 0.15 m ; $[Br_2]$ von $0.62 \times 10^{-3} \text{ m}$ bis $1.55 \times 10^{-3} \text{ m}$

Der K -Wert wurde nach *Ketelaar* und Mitarbb.⁹⁾ bestimmt, wobei die Konzentration beider Partner variiert und die optische Dichte der Mischung gemessen wurde. Wir fanden für K bei 29° 0.62 l/Mol . Dieser Wert ist mit denjenigen für die Mesitylen-Brom-Komplexe in Eisessig (0.11 l/Mol bei 25.4°)⁴⁾ und in Chloroform (0.25 l/Mol bei 25°)⁵⁾ und für Durol-Jodbromid in Chloroform⁵⁾ (1.1 l/Mol bei 25°) vergleichbar.

Herrn Prof. Dr. *Santappa* danken wir für wissenschaftliche Hilfe.

⁹⁾ *J. A. A. Ketelaar, C. Van de Stolpe, A. Goudsmit und W. D. Dzubas, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 71, 1104 (1952).*

[142/70]