

59. NMR.-Spektren von Zwischenprodukten elektrophiler aromatischer Substitutionen und Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexen

von W. Koch und Hch. Zollinger

(18. II. 65)

1. Problemstellung. – In der vorangegangenen Mitteilung über die Bromierung und Iodierung von 2-Naphtol-6,8-disulfosäure («G-Salz») hatten wir gezeigt [1], dass die Kernresonanzspektroskopie eine Differenzierung der beiden häufig diskutierten metastabilen Zwischenprodukte der aromatischen elektrophilen Substitutionsreaktion ermöglicht: An diesem aus sterischen Gründen günstigen Beispiel konnte gezeigt werden, dass je nach elektrophilem Reagens ein π - oder ein σ -Komplex nachgewiesen werden kann.

Zur Sicherstellung dieser früheren Ergebnisse waren Vergleichsspektren von grosser Bedeutung.

Wir berichten im folgenden über Kernresonanzspektren von zwei σ -Komplexen bei Bromierungsreaktionen; weiter werden die kernmagnetischen Eigenschaften von typischen Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexen (EDA) diskutiert.

2. σ -Komplexe bei Bromierungsreaktionen. – Durch Lokalisierung eines Elektronenpaares am reaktiven Zentrum des Aromaten wird ein tetraedrischer sp^3 -Kohlenstoff mit gleichzeitigem Unterbruch des durch das Magnetfeld erzeugten Ringstromes gebildet. Die durch die diamagnetische Anisotropie des Ringstromes bei tiefem Feld absorbierenden Signale werden nach höheren Feldstärken verschoben.

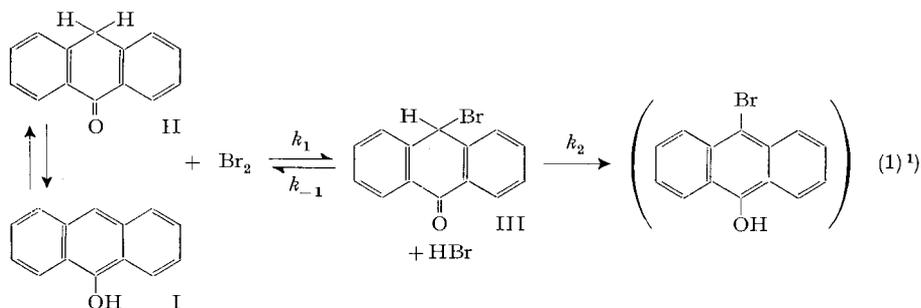
Verschiebungs-Informationen durch Verlust der Aromatizität und Änderung der Symmetrieeigenschaften werden häufig durch solche ergänzt, die sich aus neuen Spin-Kopplungsdaten ergeben. Nach der Abspaltung des Protons wird der aromatische Zustand wieder hergestellt.

a) *Bromierung von 9-Hydroxyanthracen.* Bei der Bromierung in Schwefelkohlenstoff von mit Anthranol (I) im tautomeren Gleichgewicht vorliegenden Anthron (II) [2] konnte GOLDMANN [3] ein Monobromderivat isolieren, das er als 9-Hydroxy-10-bromanthracen auffasste. Wie wir noch zeigen werden, handelt es sich um 10-Bromanthron, also wiederum um eine σ -komplexartige Verbindung der Struktur III.

Das in Alkali und Säuren unlösliche 10-Bromanthron (III) lässt sich somit als echtes Zwischenprodukt der Bromierung von Anthranol interpretieren (1).

In Analogie zum Jodierungszwischenprodukt von G-Salz [1] ist aus sterischen Gründen die Reaktion beim σ -Komplex stehen geblieben ($k_1 \gg k_{-1}$, $k_2 = 0$).

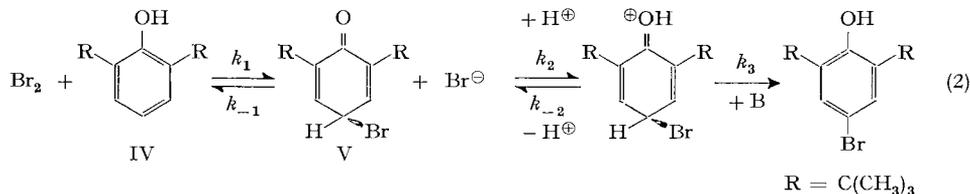
Das Protonenresonanzspektrum, in Deuteriochloroform als Lösungsmittel, wurde mit Tetramethylsilan (TMS) als innerem Standard aufgenommen (Konz. 10%). Die aromatischen Protonen stellen ein komplexes, durch die Symmetrie der Verbindung doppeltes $AXYZ$ -System dar. Der den Protonen in 1- und 8-Stellung zuzuordnende A-Teil ist bei $\tau = 1,68$ (Schwerpunkt) als Multiplett vorhanden. Die restlichen aromatischen Signale der Intensität 6 sind als Multiplett bei höherer Feldstärke zwischen



$\tau = 2,15$ und $\tau = 2,65$ aufzufinden. Das in diesem Zusammenhang besonders interessante Signal des Protons am tetraedrischen Kohlenstoff in 10-Stellung ist bei $\tau = 3,35$ als scharfes Singlett vertreten²⁾ (Keine Spin-Spin-Wechselwirkung und kein Austausch) und ist konzentrationsunabhängig. Diese Lage lässt sich durchaus mit derjenigen des entsprechenden Wasserstoffatoms im Zwischenprodukt bei der Bromierung von G-Salz ($\tau = 3,66$) vergleichen [1].

Das langwelligste Maximum im ultravioletten Spektralbereich (λ_{max}) bei 256,5 nm ($\epsilon = 29800$) und die Lage der infraroten Carbonylvalenzschwingungsbande bei 1655 cm^{-1} sind als sichere Hinweise für das Vorliegen der Struktur III zu deuten.

b) *Bromierung von 2,6-Di-(t-butyl)-phenol*. Bei der Bromierung von 2,6-Di-(t-butyl)-phenol (IV) in Essigsäure gelang gleichzeitig ERSHOV & VOLOD'KIN [4] und DE LA MARE *et al.* [5] die Isolierung eines Zwischenproduktes, das sich als 4-Brom-2,6-di-(t-butyl)-cyclohexa-2,5-dienon erwies (V). Die säure- und basen-katalysierte Reaktion liess sich durch das Reaktionsschema (2) beschreiben [6].



In unpolaren Lösungsmitteln war die Verbindung stabil genug, um umfassende spektroskopische Untersuchungen zu ermöglichen.

Die entscheidenden Informationen vermochten uns die in Schwefelkohlenstoff/TMS aufgenommenen Protonenresonanzspektren zu liefern (Konz. 10%). Die 18 äquivalenten Signale der beiden t-Butylgruppen treten bei $\tau = 8,77$ als Singlett auf. Die restlichen drei Protonen bilden ein A_2X -System mit einer Kopplungskonstanten von 4,5 c/s. Das symmetrische Dublett bei $\tau = 3,29$ (Schwerpunkt) ist den äquivalenten Protonen in 3- und 5-Stellung zuzuordnen: Als Triplet (theoretisches Intensitätsverhältnis 1:2:1) bei $\tau = 4,65$ (Schwerpunkt) ist das Proton am tetraedrischen Kohlenstoff vertreten. Diese grosse zusätzliche Abschirmung ist ohne Zweifel den voluminösen t-Butylgruppen zuzuschreiben (paramagnetische Abschirmung), steht aber auch

¹⁾ Die Formel in Klammern stellt die nicht nachgewiesene Struktur dar.

²⁾ Das Singlett der beiden äquivalenten alicyclischen Protonen des Anthrons (Edukt) ist als Vergleich bei $\tau = 5,72$ zu finden.

im vollen Einklang mit den abnehmenden diamagnetischen Anisotropien der Ringströme vom Anthracen-, Naphtalin- bis zum Benzol-System. Im letzten Fall geht der Ringstrom verloren: im Zwischenprodukt der Bromierung von G-Salz [1] behält der Ring 2 seine ursprüngliche Aromatizität, während beim 10-Bromanthron (III) nur der mittlere Kern seinen aromatischen Charakter verliert.

Die folgende Zusammenstellung (Tab. 1) gibt eine Übersicht der Signalverschiebungsverhältnisse im Verlaufe der Bromierungsreaktion.

Tabelle 1. Lage der Protonensignale im Verlaufe der Bromierungsreaktion von 2,6-Di-(*t*-butyl)-phenol

	τ_{H_3} & τ_{H_5}	τ_{H_4}	$\tau_{t\text{-Butyl}}$
Edukt ³⁾	3,00	3,35	8,62
Zwischenprodukt	3,29	4,65	8,77
Produkt	2,88	—	8,62

In bezug auf die Lage der langwelligsten Bande (λ_{max}) im ultravioletten Spektralbereich steht das breite Maximum bei 248–252 nm ($\epsilon = 13400$), im Vergleich zu 10-Bromanthron (III) und dem Bromierungszwischenprodukt von G-Salz [1], im vollen Einklang mit dem kleineren Resonanzsystem. Die charakteristischen Cyclohexadienon-Infrarot-Banden bei 1640 cm^{-1} und $1658\text{--}1665\text{ cm}^{-1}$ bestätigen unsere Interpretation.

Das Vorliegen eines gekoppelten, das C-4-Proton mit einschliessenden Systems führt uns zu den folgenden Überlegungen:

Ist in Analogie zur Beziehung von KARPLUS [7] die Grösse der beobachteten Kopplungskonstante ein direktes Mass für die gegenseitige räumliche Anordnung der gekoppelten Nachbarkerne, dann vermag der berechnete Dihedralwinkel Φ grundsätzlich einen Beitrag zur Stereochemie der σ -Komplexe zu liefern. Wegen der sp_2 -Hybridisierung der Kohlenstoffatome in 3- und 5-Stellung ist die Gültigkeit einer solchen Rechnung jedoch eher fraglich, ist doch die KARPLUS'sche Funktion auf das Cyclohexan-System beschränkt. Grundsätzlich ergibt sich hier die Möglichkeit, eine analoge Beziehung für Cyclohexadien-Systeme zu finden, falls es gelingt, diesen Dihedralwinkel auf unabhängigem Wege (RÖNTGEN-Struktur) zu bestimmen. Unter der (sicher nicht exakt richtigen) Annahme, dass sich dasselbe KARPLUS'sche Gleichungssystem anwenden liesse, würde sich ein Dihedralwinkel von 44° (Φ_i) ergeben. Daraus resultiert eine *pseudo-axiale* Lage des Broms an C-4.

Ob diese oder die WHELAND'sche Vorstellung [8] eines symmetrischen σ -Komplexes den wahren Verhältnissen entspricht, können wohl nur RÖNTGEN-Untersuchungen beweisen.

3. NMR.-Spektren von π -Komplexen. – Die kernmagnetischen Eigenschaften von Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexen (EDA) von Aromaten sind im Zeitpunkt unserer eigenen Messungen noch nicht untersucht worden. Da der aromatische Charakter erhalten bleibt, sind ganz eindeutige Informationen aus der Veränderung der chemischen Verschiebung nicht zu erwarten. Nicht unbedingt erhalten bleibt die molekulare Symmetrie, und es bietet sich hiermit eine Methodik an, die die auf Grund quantenmechanischer gruppentheoretischer Symmetriebetrachtungen erwarteten Modelle [9] [10] allenfalls zu diskutieren vermag. Aus den Spin-Kopplungskonstanten

³⁾ Die aromatischen Protonen stellen ein A_2B -System dar.

Tabelle 2. *Bildungskonstanten der untersuchten EDA-Komplexe*

1:1-Komplexe	Konz.	Lsm.	T (°C)	k _c	(Komplex) %
Jod-Mesitylen	0,834 M	CCl ₄	22	0,82	32
Jodcyan-Mesitylen	0,834 M	CCl ₄	25	4,59	60
TNB ^a)-Mesitylen	0,417 M	CHCl ₃	25	3,2	43
TNB-Hexamethylbenzol	0,417 M	CCl ₄	25	5,7	53
TNB-Naphtalin	0,417 M	CHCl ₃	20	21,0	71
Pyridin-Jod	0,417 M	CHCl ₃	28	43,7	79
TNB-Pyridin	0,417 M	CHCl ₃	25	>10,0	>62

^a) *sym*-Trinitrobenzol.

Tabelle 3. *Chemische Verschiebungen ($\Delta\tau$) bei der EDA-Komplexbildung*

A) Halogen-Komplexe (Jod als Acceptor)					
Donatoren und Komplexe	Lsm. & Ref.	$\tau_{\text{H-arom.}}$	τ_{CH_3}	$\Delta\tau_{(c/s)}$	
Mesitylen (0,834 M)	CCl ₄ /TMS	3,31	7,76	–	
Mesitylen-Jod (1:1)	CCl ₄ /TMS	3,31	7,76	0	
Mesitylen-Jodcyan (1:1)	CCl ₄ /TMS	3,31	7,76	0	
		$\tau_{\text{H}\alpha^{\text{a}}}$	$\Delta\tau_{(c/s)}$	$\tau_{\text{H}\beta\gamma^{\text{a}}}$	$\Delta\tau_{(c/s)}$
Pyridin (0,417 M) ^b)	CDCl ₃ /TMS	1,31	–	2,57	–
Pyridin-Jod (1:1) ^c)	CDCl ₃ /TMS	1,32	2	2,50	–4
B) Aromaten-Komplexe (<i>sym</i> -Trinitrobenzol (TNB) als Acceptor)					
Donatoren, Acceptoren & Komplexe	Lsm. & Ref.	$\tau_{\text{H-arom.}}$	$\Delta\tau_{(c/s)}$		
TNB (0,417 M) ^d)	CDCl ₃ /TMS	0,61	–		
TNB-Pyridin (1:1)	CDCl ₃ /TMS	0,61	0		
TNB-Mesitylen (1:1)	CDCl ₃ /TMS	0,71	6		
TNB-Hexamethylbenzol (1:1)	CDCl ₃ /TMS	0,82	12,5		
TNB-Naphtalin (1:1)	CDCl ₃ /TMS	0,99	23		
		$\tau_{\text{H}\alpha^{\text{a}}}$	$\Delta\tau_{(c/s)}$	$\tau_{\text{H}\beta\gamma^{\text{a}}}$	$\Delta\tau_{(c/s)}$
Pyridin (0,417 M) ^b)	CDCl ₃ /TMS	1,31	–	2,57	–
Pyridin-TNB (1:1)	CDCl ₃ /TMS	1,32	2	2,57	0
		$\tau_{\text{H-arom.}}$	$\Delta\tau_{(c/s)}$	τ_{CH_3}	$\Delta\tau_{(c/s)}$
Mesitylen (0,417 M)	CDCl ₃ /TMS	3,19	–	7,73	–
Mesitylen-TNB (1:1)	CDCl ₃ /TMS	3,29	6	7,80	4
			τ_{CH_3}	$\Delta\tau_{(c/s)}$	
Hexamethylbenzol (0,417 M) ^b)	CDCl ₃ /TMS		7,79	–	
Hexamethylbenzol-TNB 1:1)	CDCl ₃ /TMS		7,91	7	
			$\tau_{\text{H-arom.}}^{\text{e}}$	$\Delta\tau_{(c/s)}$	
Naphtalin (0,417 M) ^f)	CDCl ₃ /TMS		2,35	–	
Naphtalin-TNB (1:1)	CDCl ₃ /TMS		2,48	8	

^a) Schwerpunkt der Multiplette.

^b) Keine Verschiebungen bei der doppelten Konz. (0,834 M).

^c) (Jod) = ca. 0,3 M.

^d) TNB (0,6 M): $\tau_{\text{H-arom.}}$ = 0,61.

^e) Schwerpunkt des A_2B_2 -Systems.

^f) Naphtalin (0,834 M): $\tau_{\text{H-arom.}}$ = 2,39.

lassen sich bei π -Komplexen kaum wertvolle Angaben gewinnen; in bezug auf die chemische Verschiebung sind die kernmagnetischen Verhältnisse für Donator und Acceptor einzeln zu diskutieren. Bei unseren früheren Untersuchungen [1] ist zum ersten Mal das Spektrum eines π -Komplexes (Zwischenprodukt bei der Jodierung von G-Salz) gemessen worden.

Um die charakteristischen Eigenschaften der NMR.-Spektren von π -Komplexen zu erkennen und ihre Ursachen zu diskutieren, haben wir einige gut bekannte 1:1-Komplexe untersucht. Die Komplexbildungskonstanten K_c der untersuchten Komplexe sind zum Teil der Literatur entnommen und zum Teil selbst bestimmt worden⁴⁾ (Tab. 2). Aus den Bildungskonstanten wurde der prozentuale Anteil der Komplexe im Gleichgewicht bei den Konzentrationen, die für die Protonenresonanzmessung verwendet wurde, berechnet.

Die Ergebnisse unserer Protonenresonanzuntersuchungen (τ -Werte) sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Assoziationseffekte der Komplexpartner wurden, wenn nicht bereits gesättigte Lösungen vorlagen, bis zur doppelten Konzentration untersucht (in der Tab. 3 erwähnt).

4. Kernmagnetische Eigenschaften von EDA-Komplexen. – Die chemischen Verschiebungen unserer Spektren (Tab. 3) lassen sich unseres Erachtens qualitativ nur dann verstehen, wenn wir für ihr Zustandekommen zwei überlagerte, sich zum Teil kompensierende Abschirmungseffekte in Betracht ziehen: Wir bezeichnen sie mit *Ladungs-* und *Ringstrom-Effekt*. Sie kommen schematisch in der Tabelle 4 zum Ausdruck. Die chemische Verschiebung der aromatischen Signale erhält ein positives (+) resp. negatives (–) Vorzeichen, wenn sie nach höheren resp. tieferen Feldstärken verläuft. Bei der Untersuchung von EDA-Komplexen mit Halogen-Acceptoren können diese Verhältnisse natürlich nur beim aromatischen Donator untersucht werden. In dem in Tabelle 4 angegebenen paramagnetischen Anteil kommt die Behinderung der atomaren Ströme durch die Umgebung zum Ausdruck. Sie hat zur Folge, dass der Elektronenstrom verringert wird. Wir nehmen im folgenden an, dass der paramagnetische Anteil für Donator und Acceptor in der gleichen Größenordnung liegt.

Tabelle 4. *Chemische Verschiebung bei der EDA-Komplexbildung*

Kernabschirmungseffekte	\downarrow_e^D Donator	\uparrow_e^A Acceptor
lokale diamagnetische Abschirmung (<i>Ladungseffekt</i>)	(–)	(+)
interatomare diamagnetische Abschirmung (<i>Ringstromeffekt</i>)	(+)	(–)
paramagnetischer Anteil	Effekt unübersichtlich	

Mit einer Ausnahme (Pyridin-Jod-Komplex) haben wir bei Donator und Acceptor keine, oder dann Verschiebungen nach höheren Feldstärken gemessen. Sie gehen mit der Grösse der Komplexbildungskonstante weitgehend parallel.

Die π -Elektronendichte im *Donator* und damit auch das durch den π -Elektronenstrom erzeugte induktive Magnetfeld nehmen ab, was die Zunahme der Resonanzfeld-

⁴⁾ Vgl. experimenteller Teil.

stärke erklärt (Ringstromeffekt). Die den Effekt ganz (Mesitylen-Jod-Komplex) oder nur teilweise aufhebende lokale diamagnetische Abschirmung der Ringprotonen im Sinne von MACLEAN & MACKOR [12] ist in ihrem Betrage im allgemeinen kleiner. Dieses Resultat steht mit den Kernresonanzresultaten am Jodierungszwischenprodukt von G-Salz [1] in Übereinstimmung.

Beim *Acceptor* erwartet man umgekehrte Verhältnisse, wenn der Mechanismus der Elektronenübertragung derselbe ist. Die von der Protonenresonanzspektroskopie nicht erfassten Nitrogruppen (– *M*- und – *I*-Charakter), nicht aber das aromatische System sind am besten dazu geeignet, einen Ladungsüberschuss aufzunehmen, so dass der in diesem Fall positiv erwartete Ladungseffekt im allgemeinen überwiegt.

5. Chemische Zusammenhänge. – Die Einheitlichkeit der erhaltenen Spektren – Spektren von Gemischen waren nicht vorhanden – deutet auf einen sehr raschen Austausch der am Komplex beteiligten Komponenten⁵⁾.

Diese Einheitlichkeit lässt auch darauf schliessen, dass die Konfiguration möglicher Komplexisomere nur wenig voneinander verschieden ist. Denkbare Konfigurationsschwankungen um eine mittlere stabile Konfiguration sind allenfalls statistischer Natur⁶⁾.

Somit würde zum Beispiel dem Jod-Mesitylen-Komplex die Symmetrie C_{3v} zukommen, mit zusammenfallender dreizähliger Mesitylen-*z*-Achse⁷⁾ und Halogenfiguren-achse. Diese Geometrie entspricht dem von MULLIKEN [9] vorgeschlagenen «Modell A» des Benzol-Halogenkomplexes. Sind zwei Aromaten an der Komplexbildung beteiligt, so sind Strukturen mit überlagerten *z*-Achsen aus dem obigen Grunde plausibel. In diesem Zusammenhang konnte im Falle des Naphtalin-TNB-Komplexes eine signifikante Änderung des Spektrums festgehalten werden. Der Abstand der beiden symmetrisch um die Symmetrieachse des A_2B_2 -Systems angeordneten Multipletts wird von 14,5 c/s im reinen Naphtalin auf 10 c/s im 1:1-Komplex reduziert. Dieser Abstand entspricht im wesentlichen der chemischen Verschiebung der bei tiefem Feld absorbierenden α - und der β -Protonen des Naphtalinsystems [13]. Infolge der fast ellipsoiden Geometrie des Ringstromes ist es nicht überraschend, dass die Signale der sich näher beim Zentrum befindenden α -Protonen grössere Verschiebungen nach höheren Feldstärken aufweisen als diejenigen der β -Protonen (Ringstromeffekt⁸⁾). Die Bandenabstände der symmetrisch um die Symmetrieachse des A_2B_2 -Systems angelegten Multipletts weisen keine Änderung auf; den Kopplungskonstanten kommen somit die üblichen unveränderten Werte zu.

6. Diskussion. – Die Protonenresonanzspektroskopie hatte sich schon vor dieser Untersuchung bei Strukturbestimmungen von « π -enyl»-Komplexen der Übergangsmetalle als sehr nützlich erwiesen. Eine in der Zwischenzeit erschienene Monographie [15] erübrigt ihre Diskussion. Als diese Arbeit im Gange war, hatten SCHUG & MARTIN [16] die wässrigen Lösungen der Silber- π -Komplexe von Cyclohexen, *cis*-2-Buten,

⁵⁾ \bar{V} Austausch $\gg 2 \cdot \pi \cdot A\nu$.

⁶⁾ Bandenverbreiterungen und Aufspaltungen liessen sich bei -55° nicht beobachten, was die Messung einer Austauschkinetik verunmöglichte. Aus Löslichkeitsgründen mussten sehr verdünnte Lösungen verwendet werden (Konz. ca. 0,04 M).

⁷⁾ Die *z*-Achse steht senkrecht zur aromatischen Molekelebene.

⁸⁾ Die von der Adsorptionstheorie her bekannten Molekulartürme [14] erklären den Effekt ebenfalls, sind aber in Lösungen unwahrscheinlich.

Benzol und Toluol untersucht. Zur Erklärung der gemessenen Verschiebungen (Aufspaltungen konnten auch hier keine gefunden werden) waren im wesentlichen zwei Faktoren herangezogen worden: Ein Elektronenübertragungseffekt («transfer of electrons»), in Analogie zu unserem Ladungseffekt, und Polarisierungseffekte verschiedener Natur. Der Polarisierung der π -Elektronen (Ringstromeffekt) war auf Grund einer Dipol-Näherungsrechnung ein nur kleiner Anteil zugeschrieben worden. Wie wir beim Mesitylen-Jod-Komplex gefunden hatten, stellten SINGER & CRAM [17] fest, dass bei der π -Komplexbildung von (2,2)-Paracyclophan mit Tetracyanäthylen das Kernresonanzspektrum des Ausgangsproduktes nicht beeinflusst wird. SINGER & CRAM interpretieren das Resultat im Sinne einer nur kleinen Anteiligkeit des ionalen Strukturzustandes («dative bond») am Grundzustand des Komplexes. Weiter wird daraus der Schluss gezogen, dass infolge seines «no-bond»-Charakters der π -Komplex als schlechtes Modell des Übergangszustandes bei aromatischen elektrophilen Substitutionsreaktionen aufzufassen ist. In jüngster Zeit bestimmten HANNA & ASHBAUGH [18] mittels Protonenresonanzspektroskopie die Komplexbildungskonstanten von 7,7,8,8-Tetracyanchinodimethan mit verschiedenen aromatischen Donatoren. Die Ergebnisse stehen mit der spektrophotometrischen Bestimmung der Komplexgleichgewichte nach BENESI & HILDEBRAND [19] in guter Übereinstimmung. Die Ursachen der beobachteten Verschiebungen (Signale des Acceptors) wurden im wesentlichen durch den Ringstromeffekt des Donators auf die Acceptormolekel und einen veränderten paramagnetischen Anteil gedeutet. Die Abhängigkeit der Lage einer Resonanzlinie von der Suszeptibilität des Mediums fällt bei der Protonenresonanzspektroskopie besonders ins Gewicht. Aus der von dem Medium abhängigen Verschiebung wurden in letzter Zeit häufig Rückschlüsse über die Natur der Wechselwirkungen gezogen. Es ist deshalb naheliegend, auch solche Lösungsmittelleffekte in manchen Fällen als EDA-Wechselwirkungen zu deuten [20]. Besonders interessant sind in diesem Zusammenhang die von KLINCK & STOTHERS [21] untersuchten chemischen Verschiebungen der Ringprotonensignale substituierter Benzaldehyde in verschiedenen aromatischen Lösungsmitteln. Wegen der komplizierten und unübersichtlichen Überlagerung verschiedener Abschirmungseffekte sind *quantitative* Abschätzungen von Ladungsverteilungen, wie sie FRAENKEL [22] bei Carbonium-Ionen mit Erfolg benützt hat, bei solchen Untersuchungen kaum möglich. Hinweise für den als wahrscheinlich geltenden Mechanismus der chemischen Verschiebungen bei der EDA-Komplexbildung sind deshalb vorläufig *qualitative* Informationen. Andererseits gibt uns die Kernresonanzspektroskopie die Möglichkeit, auf experimentellem Wege π -Elektronenverteilungen in Lösungen abzuschätzen, selbst wenn Anisotropieeffekte im einzelnen noch nicht übersehen werden: Sie ist ausgezeichnet befähigt, die Fragen nach der Struktur und dem Bindungszustand der Komplexe zu beantworten, und ist deshalb als Methode zur Strukturaufklärung des geschwindigkeitslimitierenden Zwischenproduktes bei aromatischen elektrophilen Substitutionsreaktionen geeignet.

Experimenteller Teil

1. *Darstellung der Verbindungen.* – a) 4-Brom-2,6-di-(*t*-butyl)-cyclohexa-2,5-dienon (V) [23]. 1 g ($4,85 \cdot 10^{-3}$ Mol) 2,6-Di-(*t*-butyl)-phenol (IV) wurde in Eisessig (12,5 ml) gelöst und unter Schütteln mit 2,5 ml Wasser tropfenweise versetzt. 0,3 ml ($5,5 \cdot 10^{-3}$ Mol) in 2,5 ml Wasser und 12,5 ml Eisessig gelöstes Brom wurde nun auf einmal zur phenolischen Lösung gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde sofort in eine wässrige Lösung von 10 g KJ in 150 ml Wasser gegossen

und die neue Lösung mit einer Lösung von 20 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ in 150 ml Wasser versetzt. Sofortiges Ausschütteln mit Petroläther (Sdp. 40–60°) bis zur Farblosigkeit; Abdampfen bei Zimmertemperatur; Umkristallisieren in Petroläther bei –20°. Smp. 69–70°.

b) 10-Bromanthron (III). Nach GOLDMANN [3] durch Bromieren von Anthron (II) in Schwefelkohlenstoff. Smp. 150°.

2. Kernresonanzmessungen. Sämtliche NMR.-Spektren wurden mit Hilfe des Kernresonanzspektrometers Modell A-60 der Firma VARIAN ASSOCIATES, Palo Alto, Calif., USA, aufgenommen. Abbildungen der hier diskutierten Spektren finden sich bei KOCH [24].

3. UV.-Spektren. Die Spektren wurden auf einem CARY-Spektrophotometer, Modell 11 (Applied Physics Corp.), aufgenommen. Der mittlere Fehler (Instrumentenfehler) in der Extinktion betrug $\pm 1\%$.

4. Bestimmung der Komplexbildungskonstante des EDA-Komplexes Jod-Mesitylen in Tetrachlorkohlenstoff. Zur Prüfung der Zuverlässigkeit der publizierten Daten wurde u. a. nach der Methode von BENESI & HILDEBRAND [19] die Komplexbildungskonstante des EDA-Komplexes Jod-Mesitylen in CCl_4 bei 25° bestimmt. Wegen der geringen Löslichkeit des Acceptors erfolgte die Bestimmung aus der Konzentrationsabhängigkeit der optischen Dichte am Absorptionsmaximum der Charge-Transfer-Bande von Lösungen mit Donatorüberschuss [19] [25] nach der Beziehung (4).

$$\frac{(X_2)_l \cdot L}{d_c} = \frac{1}{K_N \cdot \epsilon_c} \cdot \frac{1}{N_a} + \frac{1}{\epsilon_c} \quad (4)$$

$(X_2)_l$ Totale molare Halogenkonzentration.

N_a Molenbruch der aromatischen Verbindung in CCl_4 .

L Schichtdicke (cm).

ϵ_c Molarer Extinktionskoeffizient des Komplexes beim Absorptionsmaximum (331,5 nm).

d_c Korrigierte optische Dichte beim Absorptionsmaximum $d_c = d_c^* - d_{\text{Jod}}$.

K_N Komplexbildungskonstante = (Komplex)/ $N_a \cdot (X_2)$.

Die Gleichung erlaubte mittels linearer Regressionsrechnung die Ermittlung der Neigung $1/K_N \cdot \epsilon_c$ und des Achsenabschnittes $1/\epsilon_c$, woraus sich K_N und ϵ_c ergaben. Die experimentellen Werte sind in der Tabelle 5 ersichtlich.

Tabelle 5. Bestimmung der Komplexbildungskonstante des EDA-Komplexes Jod-Mesitylen in CCl_4

Jod ($3,445 \cdot 10^{-3}\text{M}$)	Mesitylen	E	d_c	$(X_2)_l \cdot L/d_c$	$1/N_a$
1	: 5	0,414	0,361	$95,5 \cdot 10^{-4}$	58,0
1	: 6	0,487	0,434	$79,5 \cdot 10^{-4}$	48,4
1	: 7	0,542	0,489	$70,5 \cdot 10^{-4}$	41,5
1	: 8	0,602	0,549	$62,7 \cdot 10^{-4}$	36,25
1	: 10	0,720	0,667	$51,7 \cdot 10^{-4}$	29,0
1	: 15	0,960	0,907	$38,0 \cdot 10^{-4}$	19,35
1	: 20	1,205	1,152	$29,9 \cdot 10^{-4}$	14,5

Ergebnisse: $K_N = 6,00$; $\epsilon_c = 1128$. KETELAAR [26], KEEFER & ANDREWS [27], TAMRES *et al.* [29] und BENESI & HILDEBRAND [19] hatten K_N -Werte von 5,30, 5,98, 5,96 und 7,2 erhalten.

Die Lösung des aufgeschriebenen Gleichungssystems ermöglichte die Konzentrationsbestimmung des komplexgebundenen Anteils bei den Protonenresonanzuntersuchungen (Konz. 0,834 M). Die Rechnung ergab 32%.

$$K_c = \frac{(\text{Komplex})}{(\text{Mes.})(\text{Jod})} = 0,82^{\circ)}$$

$$(\text{Mes.}) + (\text{Komplex}) = (\text{Mes.})_l = 0,834; \quad (\text{Mes.}) = (\text{Jod})$$

^o) K_N wurde auf K_c umgerechnet. Vgl. TAMRES *et al.* [28].

Da wir die Komplexbildungskonstanten nur benötigten, um sicher zu sein, dass unter unsern Konzentrationsverhältnissen im betreffenden Lösungsmittel ein ausreichender Prozentsatz der Donatoren und Acceptoren als Komplex vorliegen, musste die grundsätzliche Korrektur am Bestimmungsverfahren von BENESI & HILDEBRAND, auf das J. N. MURRELL [29] kürzlich hinwies, nicht berücksichtigt werden: Die Korrektur von MURRELL ergibt, dass die wahre Konstante K_c etwas grösser als die nach BENESI & HILDEBRAND ist.

Wir danken den Herren Prof. Dr. G. BRIEGLEB (Würzburg), V. GOLD (London), P.B.D. DE LA MARE (London) und Dr. C. MACLEAN (Amsterdam) für anregende Diskussionen. Einer von uns (W. K.) möchte dem «STIPENDIENFONDS ZUR UNTERSTÜTZUNG VON DOKTORANDEN AUF DEM GEBIETE DER CHEMIE» für die Gewährung eines Stipendiums bestens danken.

SUMMARY

(1) The structure of the intermediates (σ -complexes) in two bromination reactions have been studied by proton magnetic resonance spectroscopy. The structures correspond to those earlier described in the bromination of 2-naphthol-6,8-disulphonic acid [1].

(2) The NMR. properties of several aromatic charge-transfer complexes (π -complexes) have been investigated. The spectral data are compatible with those described for the iodination product of 2-naphthol-6,8-disulphonic acid [1]. The observed chemical shifts can be rationalized in terms of the interaction of two effects: the «ring-current» and the «local charge» effects. A correlation between the NMR. data and the configuration of the complexes is postulated.

Technisch-chemisches Laboratorium
Eidg. Technische Hochschule Zürich

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] M. CHRISTEN, W. KOCH, W. SIMON & HCH. ZOLLINGER, *Helv.* **45**, 2077 (1962).
- [2] K. H. MEYER, *Liebigs Ann. Chem.* **379**, 37 (1911).
- [3] FR. GOLDMANN, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **20**, 2437 (1887).
- [4] V. V. ERSHOV & A. A. VOLOD'KIN, *Izvest. Akad. Nauk. SSSR*, **1962**, 730.
- [5] P. B. D. DE LA MARE, J. G. TILLET & M. ZELTNER, persönliche Mitteilung (1962).
- [6] HCH. ZOLLINGER, *Advances phys. org. Chemistry* **2**, 165-166 (1964).
- [7] M. KARPLUS, *J. chem. Physics* **30**, 11 (1959).
- [8] G. W. WHELAND, *J. Amer. chem. Soc.* **64**, 900 (1942).
- [9] R. S. MULLIKEN, *J. Amer. chem. Soc.* **74**, 811 (1952).
- [10] S. P. MCGLYNN, *Chem. Reviews* **58**, 1113 (1958).
- [11] Zusammenfassung: G. BRIEGLEB, *Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexe*, Springer-Verlag 1961.
- [12] C. MACLEAN & E. L. MACKOR, *J. chem. Physics* **34**, 2208 (1961).
- [13] J. A. POPLE, W. G. SCHNEIDER & H. J. BERNSTEIN, *Canad. J. Chemistry* **35**, 1060 (1957).
- [14] Vgl. z. B. D. M. YOUNG & A. D. CROWELL, *Adsorption of Gases*, London 1962, S. 159ff.
- [15] R. FLUCK, *Die kernmagnetische Resonanz und ihre Anwendung in der anorganischen Chemie*, Springer-Verlag 1963.
- [16] J. C. SCHUG & R. J. MARTIN, *J. physic. Chemistry* **66**, 1554 (1962).
- [17] L. A. SINGER & D. J. CRAM, *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 1080 (1963).
- [18] M. W. HANNA & A. L. ASHBAUGH, *J. physic. Chemistry* **68**, 811 (1964).
- [19] H. A. BENESI & J. H. HILDEBRAND, *J. Amer. chem. Soc.* **71**, 2703 (1949).
- [20] J. V. HATTON & R. E. RICHARDS, *Molec. Physics* **5**, 139, 153 (1963); R. KAISER, *Canad. J. Chemistry* **41**, 430 (1963).
- [21] R. E. KLINCK & J. B. STOTHERS, *Canad. J. Chemistry* **2329** (1962).

- [22] G. FRAENKEL, R. E. CARTER & J. H. RICHARDS, *J. Amer. chem. Soc.* **82**, 5846 (1960); vgl. auch G. SCHEIBE, W. SEIFFERT, H. WENGENMAYR & C. JUTZ, *Ber. Bunsenges. physik. Chem.* **67**, 560 (1963).
- [23] Schriftl. Mitteilung von Prof. DE LA MARE (1964).
- [24] W. KOCH, Diss. ETH, Zürich 1964.
- [25] L. J. ANDREWS & R. M. KEEFER, *J. Amer. chem. Soc.* **73**, 462 (1951).
- [26] J. A. KETELAAR, *J. Physique Radium* **15**, 197 (1954).
- [27] R. M. KEEFER & L. J. ANDREWS, *J. Amer. chem. Soc.* **77**, 2164 (1955).
- [28] M. TAMRES, D. R. VIRZI & S. SEARLES, *J. Amer. chem. Soc.* **75**, 4358 (1953).
- [29] Persönl. Mitteilung von Prof. J. N. MURRELL (1964).

60. Etudes sur les matières végétales volatiles CXCVI [1]

Sur la déshydratation du linalol et la préparation de β -myrcène et de *trans*- β -ocimène

par Yves-René Naves et Francesco Bondavalli

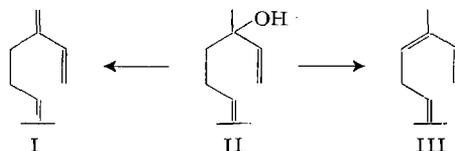
(19 II 65)

On utilise, pour préparer le β -myrcène (I) au laboratoire, la déshydratation du linalol (II) au moyen d'une faible proportion d'iode. Ce procédé, proposé par BROOKS & HUMPHREY [2], a été étudié, notamment, par ARBUSOW & ABRAMOW [3]. Ces derniers auteurs ont obtenu 33,7% de myrcène dont la formation était accompagnée de celle d'un isomère isopropénylique. HOULIHAN, LEVY & MAYER [4] ont porté le rendement à 41%.

Ayant répété à plusieurs reprises la déshydratation du linalol par l'iode selon ARBUSOW & ABRAMOW, nous avons fait cette constatation inédite et importante que le β -myrcène formé (45%) est toujours accompagné de β -ocimène (III) *cis* et *trans* (en moyenne 16%) ainsi que de faibles proportions (moins de 1%) d'autres hydrocarbures: dipentène, *p*-cymène, allo-ocimène, néo-allo-ocimène. Tous ces produits ont été caractérisés par leurs temps de rétention en chromatographie de vapeurs et par leurs spectres IR.

L'ocimène est obtenu à côté du myrcène lorsque l'on déshydrate le linalol sur l'hydrogénosulfate de potassium [5] ou en le faisant passer sur du cuivre à haute température [6], et également dans la pyrolyse de l'acétate de linalyle [7].

Le β -myrcène et le *trans*- β -ocimène étant aisément séparables par distillation à l'aide d'une colonne d'efficacité moyenne, la déshydratation du linalol selon ARBUSOW & ABRAMOW constitue un procédé pratique d'obtention de β -myrcène à 97–98% de pureté, tout comme la pyrolyse de l'acétate de linalyle. Mais elle conduit aussi au *trans*- β -ocimène mélangé de 7% au plus de son isomère, tandis que la seconde méthode livre un mélange d'environ 2/3 de *trans*- pour 1/3 de *cis*- β -ocimène.



L'un de nous (F. B.) a bénéficié du soutien financier du ROTARYCLUB d'Italie.