

escence measurements show that below 180°K the triplet decay follows first order kinetics with the decay constant $k = 11,3 \pm 0,1 \text{ s}^{-1}$. In incompletely solidified triacetin glass it is possible to monitor the transient absorption of the photochromic and the triplet state simultaneously. It is shown that the photochromic state ${}^1A_1^*$ is not generated via the triplet state. Therefore the authors suggest a kinetic scheme characterised by a direct singlet state – photochromic state transition.

Laboratorium für Physikalische Chemie
Eidg. Techn. Hochschule, Zürich

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] J. R. HUBER, U. WILD & Hs. H. GÜNTARD, *Helv.* **50**, 589 (1967).
- [2] G. OSTER, N. GEACINTOV & AHSAN ULLAH KHAN, *Nature* **196**, 1090 (1962).
- [3] S. K. LOWER & M. A. EL-SAYED, *Chem. Rev.* **66**, 199 (1966).
- [4] U. WILD & Hs. H. GÜNTARD, *Helv.* **48**, 1843 (1965).
- [5] G. KORTÜM, *Angew. Chem.* **70**, 14 (1958).
- [6] E. F. ZWICKER, L. I. GROSSWEINER & N. C. YANG, *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 2671 (1963).
- [7] G. KORTÜM & G. BAYER, *Ber. Bunsenges.* **67**, 24 (1963).
- [8] W. SIEBRAND, *J. chem. Physics* **44**, 4055 (1966); R. E. KELLOGG & N. C. WYETH, *ibid.* **45**, 3156 (1966).
- [9] J. H. DAY, *Chem. Rev.* **63**, 65 (1963).
- [10] Y. HIRSHBERG & E. FISCHER, *J. chem. Soc.* **1953**, 629.
- [11] J. F. MILLS & S. C. NYBURG, *J. chem. Soc.* **1963**, 927.

85. Magnetische Kernresonanz- und „Molecular Orbital“- Untersuchungen über die Struktur von MEISENHEIMER-Komplexen

8. Mitteilung über nucleophile aromatische Substitutionsreaktionen [1]

von P. Caveng, P. B. Fischer, E. Heilbronner, A. L. Miller und H. Zollinger

(17. II. 67)

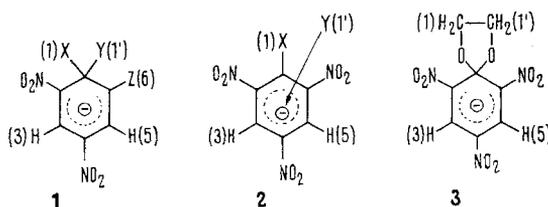
Bei der Reaktion von Alkoholat-Ionen mit Trinitrophenoläthern sind bereits um die Jahrhundertwende von JACKSON, MEISENHEIMER u. a. [2] Additionsprodukte gefunden worden. Auf ihre potentielle Rolle im Mechanismus der nucleophilen aromatischen Substitution gehen wir am Schluss einer folgenden Arbeit [3] ein. In diesem Zusammenhang ist es von grundsätzlichem Interesse zu untersuchen, ob durch Messung der magnetischen Kernresonanz Erkenntnisse über die Struktur – speziell über die Stereochemie – derartiger Addukte in ähnlicher Weise erhalten werden können, wie dies in unsern früheren Arbeiten für Zwischenprodukte der elektrophilen aromatischen Substitution möglich war [4].

Wir berichten im ersten Abschnitt dieser Arbeit über NMR.-Untersuchungen an Additionsprodukten von 2,4-Di- und 2,4,6-Tri-nitro-1-anisol mit Methanolat-Ionen. Gleichzeitig und unabhängig von uns sind von verschiedenen Gruppen [5–14] die gleichen oder ähnliche Probleme bearbeitet worden. Wir sind dabei jedoch zum Teil zu andern Schlüssen gekommen, für deren Stützung wir HMO-Berechnungen der Ladungsordnungen, der Atom-Atom-Polarisierbarkeiten und π -Elektronenpopula-

tionen des zweiten Abschnittes beigezogen haben. In zwei anschliessenden Mitteilungen [3] [15] berichten wir über NMR.-Spektren analoger Addukte mit Azid-Ionen bzw. mit aromatischen Aminen.

1. NMR.-Spektren von MEISENHEIMER-Komplexen. – Für sog. MEISENHEIMER-Addukte von 2,4,6-Trinitro-1-alkoxybenzol mit Alkoholat-Ionen wurde stets die Struktur eines σ -Komplexes (**1**) angenommen. In Übereinstimmung mit CRAMPTON & GOLD [5] [6] finden wir im NMR.-Spektrum des 1,1-Dimethoxy-2,4,6-trinitro-cyclohexadienat-(2,5)-Anions (**1a**) für die Methoxyprotonen ein scharfes Singlett (Tab. 1). Falls **1a** ein π -Komplex (**2**) (Elektronendonator-Acceptor-Komplex) wäre, so würden wir ein Dublett, eventuell bei raschem Austausch von X und Y ein breites Singlett erwarten.

Auch die Additionsprodukte **1b**, **1c** und **3** sind auf Grund der Alkoxyproton-Signale in den NMR.-Spektren σ -Komplexe.



1a: X = Y = OCH₃; Z = NO₂

1b: X = Y = OCH₃; Z = CN

1c: X = Y = OCH₃; Z = H

Tabelle 1. Kernresonanzspektren von MEISENHEIMER-Addukten in *d*₆-Dimethylsulfoxid

		H(3)	H(5)	H(6)	H(1), H(1')
1a	Edukt	9,12	9,12		4,10
	Addukt	8,66	8,66		3,07
3	Edukt	9,03	9,03		4,27/3,65 (Schwerpunkt der beiden Triplets)
	Addukt	8,51	8,51		4,25
1b	Edukt	9,03	9,03		4,27
	Addukt	8,74	8,29		3,01 $J_{H(3)H(5)} = 2,8$ c/s
1c	Edukt	8,78	8,56	7,61	4,11 $J_{H(3)H(5)} = 2,5$ c/s $J_{H(5)H(6)} = 9$ c/s $J_{H(3)H(6)} = 0$ c/s
	Addukt	8,71	7,25	5,08	2,94 $J_{H(3)H(5)} = 2,8$ c/s $J_{H(5)H(6)} = 10$ c/s $J_{H(3)H(6)} = 0$ c/s

Beim Übergang der Edukte¹⁾ zu den Addukten **1a**, **1b** und **1c** erfahren die Methoxyprotonen eine Verschiebung um 1,03, 1,26 bzw. 1,17 ppm nach höherem Feld, die bei **3** fehlt. Auf diesen Sonderfall gehen wir unten ein. Auch die Signale der aromatischen Protonen der Addukte liegen bei höherem Feld. Die Veränderung der

¹⁾ Edukt bei **1a** = 2,4,6-Trinitroanisol (**4a**), bei **1b** = 2,4-Dinitro-6-cyano-anisol (**4b**), bei **1c** = 2,4-Dinitroanisol (**4c**), bei **3** = Äthylenglykol-monopikryläther.

δ -Werte gegenüber den Edukten beträgt bei **1a** 0,46 ppm, bei **1b** 0,29 ppm für H(3) bzw. 0,74 ppm für H(5), bei **1c** 0,07, 1,31 und 2,53 ppm für H(3), H(5) und H(6), sowie bei **3** 0,52 ppm.

CRAMPTON & GOLD [5] [6] interpretieren bei **1a** die Verschiebungen der aromatischen und der Methoxyprotonen im Sinne eines Ladungseffektes der zusätzlichen negativen Ladung auf dem Zwischenprodukt. Wenn man die 3 weitem, von uns untersuchten Addukte einbezieht, drängt sich ein anderer Schluss auf: Es ist nicht einzusehen, warum sich ein einfacher Ladungseffekt auf die Methoxygruppen viel stärker auswirken soll als auf die Kernprotonen, obschon die erstern wegen des sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffs C(1) nicht an der Ladungsdelokalisierung teilhaben können. Es ist viel wahrscheinlicher, dass die Aufhebung der cyclischen Delokalisation und damit des Ringstromes und die chinoide Struktur der Komplexe ohne wesentliche diamagnetische Anisotropie für diese Verschiebung verantwortlich sind.

Diese Interpretation wird durch das NMR.-Spektrum des Komplexes **1c** bestätigt: Hier lassen sich auf Grund der Kopplung im *AXY*-System der aromatischen Protonen die Signale in Edukt und Addukt eindeutig den Protonen H(3), H(5) bzw. H(6) zuordnen: Bei tiefstem Feld absorbiert H(3) (nur *m*-Kopplung), es folgt $H_X = H(5)$ (*o*- und *m*-Kopplung) und $H_Y = H(6)$ (*o*-Kopplung). Die obenerwähnten sehr unterschiedlichen Veränderungen der δ -Werte zwischen Edukt und Addukt ermöglichen eine Differenzierung zwischen der Deutung als reinem Ladungseffekt nach CRAMPTON & GOLD oder als Folge der Aufhebung des aromatischen Ringstromes. H(6) ist strukturmässig ein Vinylproton. Die gemessene chemische Verschiebung entspricht tatsächlich ungefähr derjenigen eines Vinylprotons²⁾; allerdings muss dazu einschränkend bemerkt werden, dass uns keine NMR.-Spektren von solchen Vinylverbindungen bekannt sind, die ein vergleichbares anionisches Konjugationssystem dieser Art in unmittelbarer Nachbarschaft besitzen.

UV-, IR.- und NMR.-Spektren der Spiroverbindung **3** sind bereits von FOSTER, FYFE & MORRIS [7] beschrieben worden. Unsere Daten stimmen damit überein. Im Vergleich zu den δ -Werten der Methoxyprotonen in **1a** fällt uns jedoch auf, dass das Singlett der Äthylenbrücke nicht nach höherem Feld verschoben ist. Modelle mit STUART-Kalotten zeigen aber den Unterschied zum Addukt **1a**: Durch die Ringstruktur werden im Spirokomplex **3** die Protonen der Äthylenbrücke in unmittelbarer Nähe der ortho-ständigen Nitrogruppen festgehalten, während im Methoxyaddukt die Methylprotonen sich in der Ebene senkrecht zum Ring in der sterisch günstigsten Stellung aufhalten können. Die paramagnetische Anisotropie der Nitrogruppe dürfte deshalb weitgehend für diese fehlende Beeinflussung des Äthylengruppen-Signals verantwortlich sein.

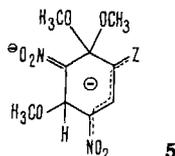
Beim Komplex **1b** haben wir in Methanol bei 33° charakteristische Veränderungen des Dubletts des Protons H(3) bei Methylatkonzentrationen über ca. 2 Mol/l beobachtet: Das Dublett ist bei wachsender Basenkonzentration weniger gut aufgelöst und geht schliesslich in eine Austauschbande über. Dabei wird aber weder seine chemische Verschiebung noch diejenigen von H(5) und den beiden Methoxygruppen irgendwie beeinflusst. Die Tatsache, dass nur das Signal von H(3) verbrei-

²⁾ Nach DIETRICH & KELLER [16] beträgt die chemische Verschiebung für typische Vinylprotonen 7,3–4,3 ppm.

tert wird, schliesst die relativ hohe Viskosität der Lösungen als Grund aus. Die Variation des Rf-Feldes bei der Aufnahme ergab keine Änderung, so dass auch eine Übersättigung ausgeschlossen ist. Es muss sich offensichtlich um einen Austauschvorgang an C(3) handeln.

Leider konnte die Austauschbande durch Tieftemperaturmessungen nicht aufgespalten werden, da Löslichkeitsgründe ein Arbeiten unter -25° verunmöglichten.

Prinzipiell können diese Vorgänge dadurch erklärt werden, dass man ein Gleichgewicht zwischen dem MEISENHEIMER-Komplex **1b** und einem zweiten Komplex annimmt, welcher aus dem ersten durch eine rasche Austauschreaktion an C(3) entsteht, wobei der zweite Komplex in viel kleinerer Konzentration als **1b** vorliegt. Einer Erhöhung der Konzentration des zweiten Komplexes stehen Löslichkeitschwierigkeiten bei tiefen Temperaturen und die Zersetzung des Substrats bei Methylatkonzentrationen über 4,1 Mol/l entgegen. Über die Struktur dieses zweiten Komplexes kann wenig abschliessend gesagt werden. Es ist sicher, dass die beiden geminalen Methoxygruppen an C(1) nicht an der weiteren Komplexbildung beteiligt sind. Es bleibt die Möglichkeit eines Protonenaustausches oder der Addition von Methylat an C(3) unter Ausbildung eines zweiten sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffs. Diese Möglichkeit erscheint uns deshalb wahrscheinlich, weil mehrere Autoren [6] [8–11] zeigen konnten, dass bei einer Reihe von 2,4-Di- und 2,4,6-Tri-nitroderivaten von 1-substituierten Benzolabkömmlingen mit Methanolat-Ionen primär das kinetisch bestimmte Additionsprodukt in 3-Stellung entsteht. Die Vermutung von FOSTER & FYFE [12], dass Veränderungen im NMR.-Spektrum von Trinitroanisol auf die Bildung des 1:2-Komplexes **5** ($Z = \text{NO}_2$) zurückzuführen sind, ist von CRAMPTON & GOLD [6] widerlegt worden. In unserm Fall scheint es uns jedoch möglich, dass neben viel **1b** bei hohen Methanolatkonzentrationen auch wenig **5** ($Z = \text{CN}$) vorliegt. Die aus dem NMR.-Spektrum von **1b** abgeleitete und durch die folgenden Berechnungen bestätigte relativ geringe π -Elektronenpopulation des Kerns begünstigt die Bildung des 1:2-Komplexes.



Wir haben versucht, mit Hilfe der Elektronenspektren weitere experimentelle Unterlagen zu diesem Problem zu erhalten.

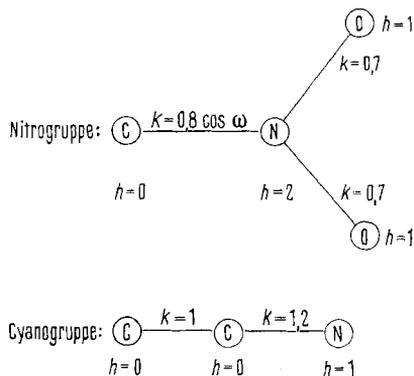
Das langwellige Spektrum von **1b** unterscheidet sich nur wenig vom Spektrum **1a**, das GOLD & ROCHESTER [9] beschrieben haben; Die Bande im nahen Ultraviolettbereich von **1b** hat ein Doppelmaximum³⁾. Im Vergleich zu den von POLLITT & SAUNDERS [14] in Methanolatlösung gemessenen Werten für λ_{max} (376/385 und 469 nm) weichen unsere Resultate etwas ab: 371/381 resp. 469 nm. Während jene Autoren in Dimethylformamid molare Extinktionskoeffizienten von ca. 12000 angeben, lagen die von uns gemessenen ϵ -Werte in Methanol zwischen 30000 und 40000.

Bei steigenden Methanolatkonzentrationen (bis ca. 1,8 Mol/l) nimmt die Extinktion der 3 genannten Banden zu (vgl. Fig. 3, exper. Teil). Eine Berechnung der Komplexbildungskonstanten in üblicher Weise aus den Extinktionen ergibt jedoch, dass

³⁾ Für Einzelheiten vgl. P. CAVENG [17].

es sich nicht um ein einfaches Methanolat-Anlagerungsgleichgewicht handeln kann. Bei über ca. 2 Mol/l Methanolat verändert sich das Spektrum in einem auffallend kleinen Konzentrationsbereich der Base: Die Banden bei 381 und 469 nm fallen stark ab, während die Absorption bei 371 nm sehr ausgeprägt zunimmt. Die auffallend starke Veränderung der Spektren bei einer relativ kleinen Zunahme der Methanolatkonzentration ist entweder auf die Bildung eines höhern Komplexes oder auf einen nichtlinearen Zusammenhang von Methanolataktivität und -konzentration (analog zu den HAMMETT'schen Säurefunktionen) zurückzuführen. Ähnliche Erscheinungen haben GOLD & ROCHESTER beim Komplex **1a** festgestellt.

2. HMO-Berechnungen. – Um einen Hinweis auf die in den Edukten **4a**, **4b** und **4c** sowie in den Komplexen **1a**, **1b**, **1c** und **3** zu erwartende Ladungsverteilung zu erhalten, haben wir unter den üblichen Voraussetzungen der HMO-Theorie in nullter Näherung die Ladungsordnungen q_μ und die sich daraus ableitenden π -Elektronenpopulationen berechnet. Dabei wurde zunächst der Einfluss der Methoxygruppe in den Edukten und der Dimethoxymethylen-Gruppierung in den Addukten vernachlässigt. Der induktive Effekt lässt sich anhand der Atom-Atom-Polarisierbarkeit $\pi_{\mu\nu}$ diskutieren; der konjugative Einfluss der Methoxygruppe in den Edukten ändert an dem qualitativen Bild nichts (siehe unten). Modelle vom Typ STUART-BRIEGLEB zeigen, dass vor allem in den Komplexen, aber eventuell auch in den Edukten, eine sterisch bedingte Beeinflussung der Koplanarität der Nitrogruppen in den Stellungen 2 und 6 mit dem restlichen π -System vorliegt. Diesem Effekt wurde dadurch Rechnung getragen, dass die HMO-Modelle jeweils für Verdrehungswinkel $\omega_2 = \omega_6 = \omega$ mit $\omega = 0^\circ, 30^\circ, 60^\circ$ berechnet wurden. Der in dieser Arbeit für die Simulierung der Nitro- und Cyano-Gruppen verwendete Parametersatz lautet in Anlehnung an die von STREITWIESER [18] vorgeschlagenen Werte ($\alpha_X = \alpha + h\beta$; $\beta_{XY} = k\beta$):



Die Zahl Z_π der π -Elektronen in den berechneten Modellen beträgt:

Modell von 4a , 1a , 3	$Z_\pi = 18$
Modell von 4b , 1b	16
Modell von 4c , 1c	14

In der Tabelle 2 sind die Ladungsordnungen q_3 , q_5 und q_6 in Funktion des Verdrehungswinkels ω angegeben.

Tabelle 2. *Ladungsordnungen der Protonen tragenden π -Zentren*

	$\omega = 0^\circ$			$\omega = 30^\circ$			$\omega = 60^\circ$		
	q_3	q_5	q_6	q_3	q_5	q_6	q_3	q_5	q_6
4a	0,840	0,840	–	0,862	0,862	–	0,917	0,917	–
1a, 3	0,864	0,864	–	0,889	0,889	–	0,957	0,957	–
4b	0,862	0,835	–	0,873	0,847	–	0,898	0,875	–
1b	0,880	0,886	–	0,896	0,887	–	0,948	0,891	–
4c	0,894	0,887	0,989	0,906	0,901	0,990	0,934	0,932	0,993
1c	0,898	1,016	0,846	0,913	1,016	0,838	0,961	1,016	0,816

Der vernachlässigte induktive Effekt, den die Methoxygruppe in Stellung 1 auf die Ladungsordnungen q_3 , q_5 und q_6 der HMO-Modelle **4a**, **4b** und **4c** ausübt, kann über die Beziehung

$$\delta q_\mu = \pi_{1\mu} \delta \alpha_1$$

als Störung in das Modell wieder eingeführt werden. Dabei bedeuten die $\pi_{1\mu}$ die Atom-Atom-Polarisierbarkeiten und $\delta \alpha_1$ den durch die Methoxygruppe bedingten Einfluss auf das π -Zentrum 1, der durch eine Änderung des COULOMB-Integrals simuliert wird. Ganz analog kann man in den Komplexen **1a**, **1b**, **1c** und **3** den Einfluss der substituierten Methylenbrücke berücksichtigen:

$$\delta q_\mu = (\pi_{2\mu} + \pi_{6\mu}) \delta \alpha,$$

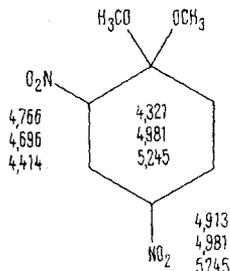
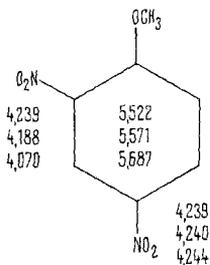
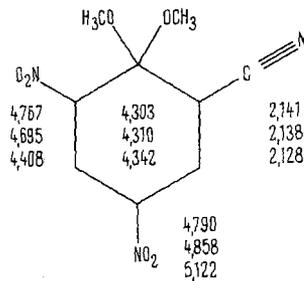
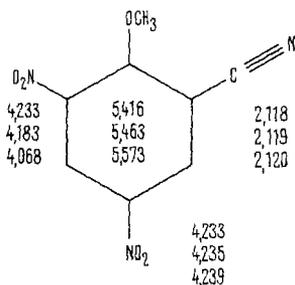
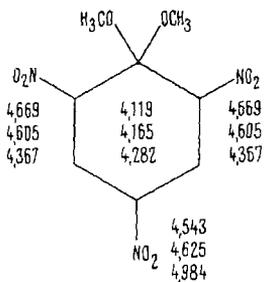
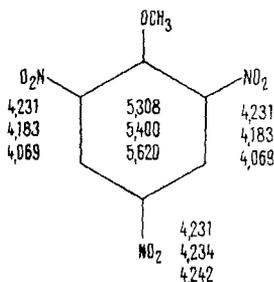
wobei hier angenommen wird, dass die Änderungen der COULOMB-Integrale in den Stellungen 2 und 6 identisch sind: $\delta \alpha_2 = \delta \alpha_6 = \delta \alpha$. In der Tabelle 3 sind die interessierenden Atom-Atom-Polarisierbarkeiten angegeben.

Tabelle 3. *Atom-Atom-Polarisierbarkeiten $\pi_{\mu\nu}$ in Einheiten von β^{-1}*

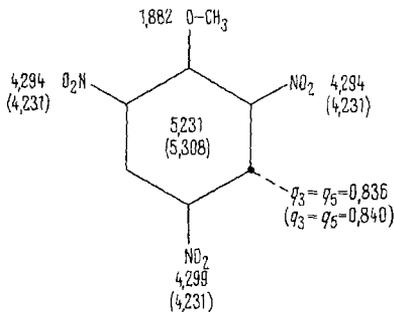
	$\omega = 0^\circ$			$\omega = 30^\circ$			$\omega = 60^\circ$		
	π_{13}	π_{15}	π_{16}	π_{13}	π_{15}	π_{16}	π_{13}	π_{15}	π_{16}
4a	0,019	0,019	–0,095	0,021	0,021	–0,103	0,024	0,024	–0,113
4b	0,009	0,031	–0,128	0,012	0,031	–0,124	0,016	0,027	–0,115
4c	0,009	0,025	–0,157	0,013	0,027	–0,152	0,021	0,027	–0,141
	$\begin{pmatrix} \pi_{23} \\ + \\ \pi_{63} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \pi_{25} \\ + \\ \pi_{65} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \pi_{26} \\ + \\ \pi_{66} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \pi_{23} \\ + \\ \pi_{63} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \pi_{25} \\ + \\ \pi_{65} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \pi_{26} \\ + \\ \pi_{66} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \pi_{23} \\ + \\ \pi_{63} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \pi_{25} \\ + \\ \pi_{65} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \pi_{26} \\ + \\ \pi_{66} \end{pmatrix}$
1a, 3	–0,139	–0,139	–	–0,168	–0,168	–	–0,261	–0,261	–
1b	–0,161	–0,297	–	–0,181	–0,297	–	–0,247	–0,296	–
1c	–0,168	–0,364	0,625	–0,192	–0,363	0,621	–0,265	–0,358	0,610

Schliesslich wurden die Gesamt- π -Populationen der einzelnen Gruppen in den hier behandelten π -Systemen durch Summieren über die Ladungsordnungen q_μ berechnet. Die Ergebnisse sind in den nachstehenden Diagrammen zusammengefasst, wobei sich die einzelnen Zahlen, von oben nach unten gelesen, auf die Verdrehungswinkel $\omega = 0^\circ$, 30° , 60° beziehen. Die Summe der Populationen ergibt jeweils die Zahl Z_π der π -Elektronen.

Dass die Berücksichtigung des konjugativen Effektes der Methoxygruppen in den Edukten nur eine geringfügige Änderung in der Ladungsverteilung mit sich bringt, kann man dadurch zeigen, dass man beispielsweise ein Modell für **4a** berechnet, in welchem das 1-ständige Sauerstoffatom in das π -Elektronensystem mit einbezogen wird. Dazu wurden die folgenden zusätzlichen

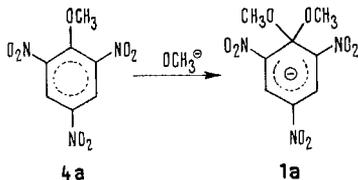


Parameter verwendet: Sauerstoff-AO: $h = 2$; Kohlenstoff AO-Sauerstoff AO- π -Bindung: $k = 0,8$.
 Ausserdem wird die Zahl der π -Elektronen von $Z_{\pi} = 18$ auf $Z_{\pi} = 20$ erhöht. Die so erhaltenen π -Elektronen-Populationen sind im nachstehenden Diagramm für $\omega = 0$ den weiter oben gefundenen Werten (in Klammern) gegenübergestellt:

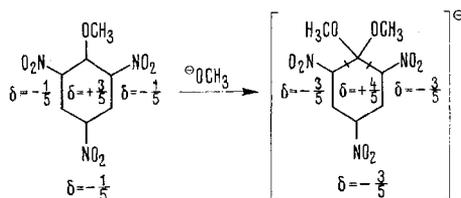


Wie ersichtlich bleibt das Bild der Ladungsverteilung im wesentlichen erhalten, indem nur rund 0,1 π -Elektron aus der Methoxygruppe in die ortho-ständigen Nitrogruppen delokalisiert wird. Im Gegensatz zur Erwartung führt in unserem Modell die Konjugation mit der Methoxygruppe nicht zu einer zusätzlichen «Aufladung» des Benzolkerns, sondern zu einer geringfügigen Abnahme der π -Population. Dieses Ergebnis dürfte allerdings kaum signifikant sein.

Das wichtigste Ergebnis der theoretischen Berechnungen ist, dass die heute übliche Schreibweise **1a** für MEISENHEIMER-Komplexe irreführend ist:



Nach ihr würde man nämlich erwarten, dass die π -Population des Benzolkerns (bzw. der Zentren 2 bis 6) im Addukt höher ist als im Edukt. Dies ist aber nicht der Fall: Die HMO-Rechnung zeigt, dass der Unterbruch der cyclischen Konjugation trotz der zusätzlichen negativen Ladung einen vermehrten Abzug von π -Elektronen zur Folge hat, den man qualitativ wie folgt beschreiben kann:



Dies rührt primär daher, dass sich im Addukt das π -Elektronensystem über eine ungerade Zahl von linear verknüpften Kohlenstoffzentren erstreckt, denen bei konjugativ abgetrennten Nitrogruppen ein nicht bindendes MO $\psi_{n.b.}$ zukommt ($\epsilon_{n.b.} = \alpha$), welches in unserem Modell energetisch höher liegt als das Acceptororbital Φ_a der Nitrogruppen (siehe Fig. 1). Die beiden Elektronen, die (entsprechend der üblichen Formulierung des MEISENHEIMER-Addukts) $\psi_{n.b.}$ besetzen sollten (in Fig. 1 eingekreist), können sich demzufolge dadurch stabilisieren, dass sie in die niedriger gelegenen Orbitale ψ_{a1} der Nitrogruppen überfließen oder, genauer, in Orbitale $\Psi_1 \approx \Phi_a + K\psi_{n.b.}$ ($K < 1$), die weitgehend auf den Nitrogruppen lokalisiert sind.

Im Gegensatz dazu liegen im Edukt die beiden obersten besetzten MO's ψ_1 und ψ_{-1} des Benzolkerns in dem hier verwendeten HMO-Modell auf gleicher Höhe wie das oberste besetzte MO Φ_b der Nitrogruppen, d. h. tiefer als Φ_a (vgl. Fig. 2). Dies hat zur Folge, dass in diesem Fall die Wechselwirkung mit dem leeren MO Φ_a zu einem Orbital $\Psi_1 = \psi_1 + \lambda\Phi_a$ ($\lambda < 1$) und somit nur zu einer geringfügigen Elektronenverschiebung aus dem Phenylkern in Richtung auf die elektronegativeren Substituenten führt.

In den Fig. 1 und 2 sind die Energieniveaux $\epsilon_J = \alpha + X_J\beta$ und schematisch die LCAO-MO's $\Phi_J = \sum_{\mu} c_{J\mu} \phi_{\mu\pm}$ der Nitrogruppen dargestellt. Offene und geschlossene Kreise bedeuten Koeffizienten $c_{J\mu}$ entgegengesetzten Vorzeichens. Die MO's Φ_c (symmetrisch) und Φ_b (antisymmetrisch)

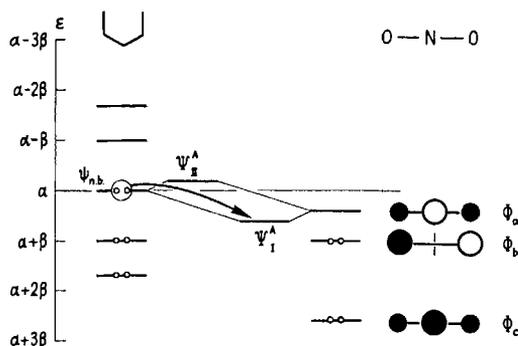


Fig. 1. Schematische Darstellung der Energieniveaus ε und der LCAO-MO's ϕ der Nitrogruppen in den untersuchten MEISENHEIMER-Addukten

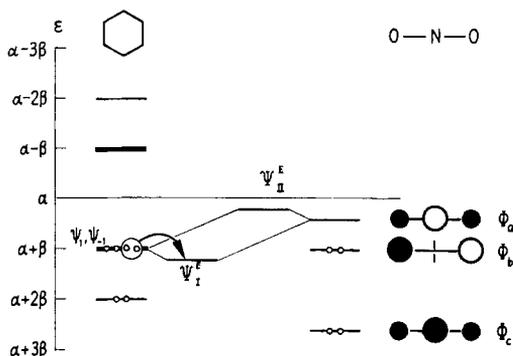


Fig. 2. Schematische Darstellung der Energieniveaus und der LCAO-MO's ϕ der Nitrogruppen in den Edukten von Fig. 1

sind je durch zwei Elektronen besetzt. Das freie Acceptororbital Φ_a (symmetrisch) der Energie $\varepsilon_a = \alpha + x_a \beta$ ist bei dem hier verwendeten Parametersatz bindend relativ zu $\psi_{n.b.}$ (d. h. $x_a > 0$). Aus Symmetriegründen können sich nur Φ_a und Φ_c mit weiteren MO's eines anderen π -Elektronensystems kombinieren, wobei wir in erster Näherung nur Φ_a zu berücksichtigen brauchen, da Φ_c bei stark negativen Energien liegt.

Substituiert man das Edukt Benzol mit nur einer Nitrogruppe (vgl. Fig. 2), so wird von den beiden obersten besetzten MO's: $\psi_{-1} = (1/2)(\phi_2 + \phi_3 - \phi_5 - \phi_6)$ und $\psi_1 = 1/\sqrt{12}(2\phi_1 + \phi_2 - \phi_3 - 2\phi_4 - \phi_5 + \phi_6)$, der Energie $\varepsilon_{-1} = \varepsilon_1 = \alpha + \beta$, nur ψ_1 mit Φ_a unter Ausbildung der MO's ($\lambda < 1$) in Wechselwirkung treten:

$$\Psi_I^E = (1 + \lambda^2)^{-1/2} (\psi_1 + \lambda \Phi_a) \quad (1)$$

$$\Psi_{II}^E = (1 + \lambda^2)^{-1/2} (\Phi_a - \lambda \psi_1) \quad (2)$$

Im Addukt (vgl. Fig. 1) kombiniert sich Φ_a mit dem nichtbindenden MO $\psi_{n.b.}$ der Energie $\varepsilon_{n.b.} = \alpha$, was zu den folgenden MO's Anlass gibt ($\chi < 1$):

$$\Psi_I^A = (1 + \chi^2)^{-1/2} (\Phi_a + \chi \psi_{n.b.}) \quad (3)$$

$$\Psi_{II}^A = (1 + \chi^2)^{-1/2} (\psi_{n.b.} - \chi \Phi_a) \quad (4)$$

Besetzen im Edukt zwei Elektronen das MO Ψ_I^E anstelle von ψ_1 , so bedeutet dies, dass aus dem ursprünglich neutralen Phenylkern $2\lambda^2/(1 + \lambda^2)$ Elektronen abgezogen worden sind, wodurch dessen Elektronenpopulation von 6 auf $6 - 2\lambda^2/(1 + \lambda^2)$ absinkt, was eine positive Ladung von

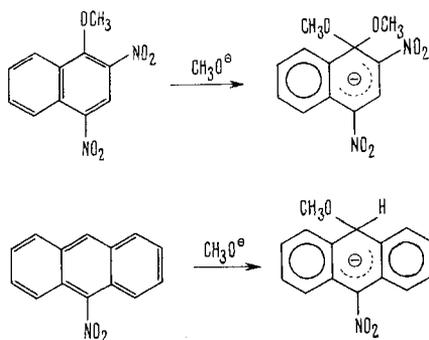
$$Q_E = 2\lambda^2/(1 + \lambda^2) \quad (\approx 2\lambda^2 \text{ für } \lambda \ll 1)$$

zur Folge hat. Im Addukt beträgt die Abwanderung aus dem ursprünglich einfach negativ geladenen Pentadienyl-Anion-System $2/(1+\chi^2)$ Elektronen. Dies bedingt eine Umladung bis auf einen positiven Wert von

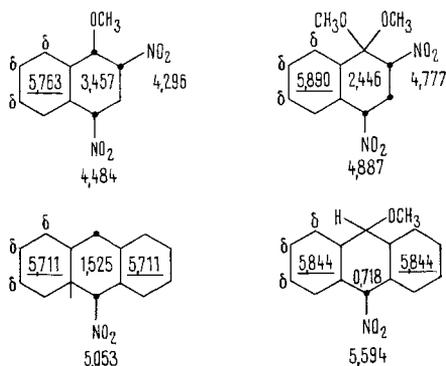
$$Q_A = 2/(1+\chi^2) - 1 \quad (\approx 1 \text{ für } \chi \ll 1)$$

Es folgt somit, dass das von uns erhaltene Resultat $Q_A > Q_E$ relativ unabhängig von den für die Nitrogruppe gewählten Parametern ist und weitgehend eine Konsequenz des Vorliegens eines nicht bindenden Orbitals $\psi_{n,b}$ im Addukt darstellt. Die Einbeziehung mehrerer Nitrogruppen in die Betrachtung erweitert das obige Ergebnis in trivialer Weise.

Sind die π -Systeme, aus denen sich die MEISENHEIMER-Addukte bilden, bi- oder tricyclisch [11], so ändert sich das Bild insofern, als auch in dem ungeradzahligem, alternierenden Rest- π -System noch cyclisch konjugierte Bereiche verbleiben. Zum Beispiel:



Zwar besitzen die π -Elektronensysteme der Komplexe bei Vernachlässigung der Nitrogruppen immer noch ein nicht bindendes MO $\psi_{n,b}$, doch wirkt sich die Konjugation mit den Acceptororbitalen Φ_a nicht auf alle Teile des π -Systems gleich aus. So zeigt sich zwar immer noch, dass als Folge des Konjugationsunterbruchs, den das eintretende Methoxyl-Ion bewirkt, zusätzliche negative Ladung auf die Nitrogruppen überfließt, doch stammt diese vor allem von den nicht cyclisch konjugierten Bereichen, wie die nachstehenden HMO-Modelle zeigen. Diese Modelle wurden unter den gleichen Voraussetzungen wie oben gerechnet, wobei diesmal für alle Nitrogruppen eine mit dem Restsystem koplanare Lage ($\omega = 0^\circ$) angenommen wurde. (Die angegebenen Grössen sind wiederum die π -Elektronenpopulationen der Teil-



systeme. Die unterstrichenen Werte beziehen sich auf die Population der sechs Zentren im betreffenden Ring, die nicht unterstrichenen auf die durch Punkte ausgezeichneten Zentren bzw. auf die Nitrogruppen.)

Wie ersichtlich gewinnen hier in den MEISENHEIMER-Komplexen sowohl die Nitrogruppen als auch die Phenylkerne negative Ladung auf Kosten der linear konjugierten Bereiche. Dieses Resultat steht in qualitativem Einklang mit den beobachteten Verschiebungen nach höherem Feld, welche die Protonen in Stellung δ beim Übergang des 1-Methoxy-2,4-dinitro-naphthalins und des 9-Nitro-anthracens in die entsprechenden Komplexe erleiden (von $-7,8$ bis $-9,2$ nach $-7,1$ ppm im ersten, von $-7,7$ bis $-8,2$ nach $\sim -7,1$ ppm im zweiten Fall [11]). Es sei allerdings bemerkt, dass die notwendigerweise auftretenden Änderungen im Ringstrom und die diamagnetischen Einflüsse der polaren Substituenten eine Korrelation der berechneten und beobachteten Grössen in Anbetracht der beschränkten Zahl von Beispielen nicht sinnvoll erscheinen lassen. Aus diesem Grund ist auch keine einfache Beziehung zwischen den HMO-Resultaten und der Lage der Kernresonanzsignale für die H-Atome in den Stellungen 3, 5 und 6 der MEISENHEIMER-Komplexe von Benzol-derivaten (Tab. 1) zu erwarten.

Experimenteller Teil

1. *Allgemeines.* Die NMR.-Spektren wurden auf einem VARIAN-A-60-Kernresonanzspektrometer mit Temperaturkontrolleinheit V 6040 aufgenommen. Zur Messung der Absorptionsspektren wurde ein CARY-Spektrophotometer Modell 11 verwendet. Dimethylsulfoxid wurde über Calciumhydrid getrocknet und im Vakuum destilliert.

Kalium-1,1-dimethoxy-2,4,6-trinitro-cyclohexadienat-(2,5) (1a): nach DYALL [19].

Kalium-1,1-dimethoxy-2,4-dinitro-6-cyano-cyclohexadienat-(2,5) (1b): 0,18 g (0,0046 Mol) Kalium in 1 ml abs. Methanol wurde zu 0,5 g (0,0024 Mol) 2,4-Dinitro-6-cyano-anisol (**4b**) (nach BLANKSMA [20]) gegeben und erwärmt, bis sich alles gelöst hatte. Es wurde mit 2 ml Cyclohexan/Benzol/1:2 gefällt und dekantiert. Der Rückstand wurde einige Minuten mit 1 ml Methanol ausgekocht, wobei das kristalline Addukt entsteht. Ausbeute 0,49 g (0,18 Mol), Smp. 164–166° (Zers.).

$C_9H_8O_6N_3K$ Ber. C 36,86 H 2,75 N 14,33% Gef. C 36,55 H 3,56 N 13,26%
(enthält nach NMR.-Spektrum noch Spuren Methanol)

Natrium-6,8,10-trinitro-1,4-dioxaspiro[4,5]decadienat-(6,9) (3) wurde ähnlich wie von FOSTER *et al.* [7] dargestellt.

Für die Aufnahme der NMR.-Spektren wurden von den Addukten **1a**, **1b** und **3** 0,3 M Lösungen in d_6 -Dimethylsulfoxid hergestellt; entsprechend wurden für die Aufnahme des Addukts **1c** 29,9 mg 2,4-Dinitroanisol (**4c**) in 0,5 ml einer mit Dimethylsulfoxid auf 0,3 M verdünnten 4,58 M methanolischen Natriummethylatlösung gelöst.

2. *Spektren des MEISENHEIMER-Komplexes aus 2,4-Dinitro-6-cyano-anisol (4b) und Natriummethylat in Methanol.* Natrium wurde unter Stickstoff in abs. Methanol gelöst. Durch Verdünnen im Thermostaten wurden die Messlösungen erhalten, deren Konzentrationen durch acidimetrische Titration überprüft wurden. Von 2,4-Dinitro-6-cyano-anisol (**4b**) wurden Stammlösungen in abs. Methanol hergestellt. Für die Messungen wurden die thermostatierten Lösungen beider Komponenten im Thermostaten zusammen pipettiert und die optische Dichte innert 3–10 Min. nach erfolgter Mischung bei $25^\circ \pm 0,02^\circ$ bestimmt. Die Messungen erfolgten bei 469, 381 und 371 nm. Messkonzentration des Acceptors $a = 5 \cdot 10^{-3}$ M; die Donatorkonzentration wurde von $3,328 \cdot 10^{-5}$ M bis 4,405 M variiert. Aus Fig. 3 ist die Abhängigkeit der Absorptionsmaxima von der Basenkonzentration ersichtlich. Die Messwerte sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Die Komplexbildung verläuft praktisch momentan, die Kinetik liess sich bei der Mess-temperatur von 25° mit der verwendeten Technik nicht verfolgen. Im Dunkeln wie auch unter

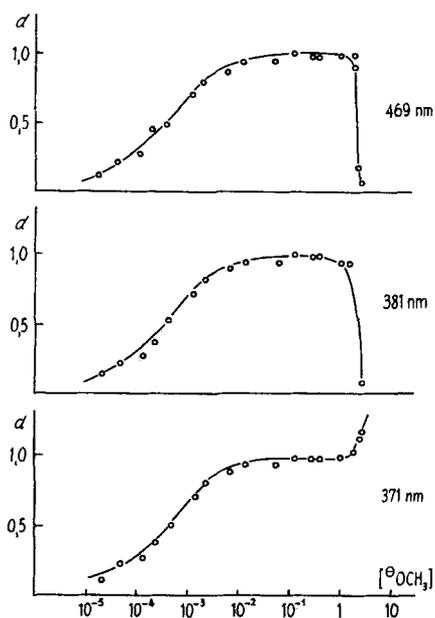


Fig. 3. Abhängigkeit der Absorptionsmaxima des MEISENHEIMER-Komplexes **1b** von der Basenkonzentration

Konzentration: 2,4-Dinitro-6-cyano-anisol (**4b**) = $5 \cdot 10^{-5}$ M. Messungen in abs. Methanol bei $25^\circ \pm 0,02^\circ$

Tabelle 4. Extinktion der langwelligen Banden des MEISENHEIMER-Komplexes aus 2,4-Dinitro-6-cyano-anisol (**4b**) und Natriummethylat in Methanol bei 25°

[NaOMe] Mol/l	469 nm	381 nm	371 nm
4,405	0,18	0,09	1,15
3,964	0,89	0,28	1,09
3,083	0,95	0,89	1,00
1,664	0,95	0,90	0,97
$6,656 \cdot 10^{-1}$	0,94	0,95	0,97
$4,992 \cdot 10^{-1}$	0,95	0,95	0,97
$1,664 \cdot 10^{-1}$	0,97	0,98	0,97
$8,320 \cdot 10^{-2}$	0,91	0,91	0,90
$1,664 \cdot 10^{-2}$	0,91	0,91	0,90
$8,320 \cdot 10^{-3}$	0,84	0,88	0,88
$3,328 \cdot 10^{-3}$	0,78	0,81	0,80
$1,664 \cdot 10^{-3}$	0,69	0,70	0,69
$6,665 \cdot 10^{-4}$	0,49	0,51	0,49
$3,328 \cdot 10^{-4}$	0,45	0,36	0,37
$1,331 \cdot 10^{-4}$	0,27	0,28	0,25
$6,656 \cdot 10^{-5}$	0,21	0,22	0,21
$3,328 \cdot 10^{-5}$	0,13	0,16	0,11

Lichteinfluss zeigen die Lösungen des Komplexes langsame Zerfallerscheinungen, welche aber erst nach Stunden messbare Veränderungen der Absorptionsspektren bewirken.

Die vorliegende Untersuchung ist Teil des Projekts Nr. 3745 des SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS. Ferner danken wir der CIBA AKTIENGESELLSCHAFT in Basel für die Unterstützung der Arbeit und Herrn Prof. Dr. V. GOLD, London, für anregende Diskussionen. Der U. S. PUBLIC HEALTH SERVICE ermöglichte A. L. M. die Mitwirkung an dieser Arbeit.

SUMMARY

1) The NMR. spectra of the stable methoxide addition complexes of 2,4-dinitro-, 2,4,6-trinitro- and 2,4-dinitro-6-cyano-anisole, and the intramolecular (spiro) reaction product of 1-(2'-hydroxyethoxy)-2,4,6-trinitrobenzene demonstrate that these products are MEISENHEIMER (σ -) complexes (addition of base in position 1).

2) The chemical shifts of the aromatic and the side-chain protons are interpreted on the basis of ring current and charge and steric effects. The interpretations are critically compared with respective discussions from the literature.

3) NMR and ultraviolet spectra of the 2,4-dinitro-6-cyano-anisole complex in concentrated methoxide solutions ($[\text{H}_3\text{CO}^-] > 2\text{M}$) indicate an addition reaction of the 1:1 MEISENHEIMER complex in the position 3.

4) HMO calculations of charge orders, π -electron populations, and atom-atom polarisabilities demonstrate, in qualitative accordance with the NMR interpretations, that the additional negative charge of MEISENHEIMER complexes of the 2,4,6-trinitro- and related derivatives is accumulated in the nitro groups, and that the charge density of π -electrons in the ring even *decreases* with formation of the complexes. When MEISENHEIMER complexes of polycyclic nitro derivatives are formed, the π -electron population increases in the substituting nitro groups and also – to a slight degree – in those rings which remain conjugated in the cyclic system of the adduct.

Technisch-chemisches Laboratorium (P.C., P.F. & H.Z.)
und
Organisch-chemisches Laboratorium (E.H. & A.L.M.)
Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 7. Mitteilung: G. BECKER, C. F. BERNASCONI & HCH. ZOLLINGER, *Helv.* **50**, 10 (1967).
- [2] H. SALKOWSKI, *Liebigs Ann. Chem.* **163**, 1 (1872); P. HEPP, *ibid.* **215**, 345 (1882); C. A. LOBRY DE BRUYN *et al.*, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **9**, 208 (1890); **14**, 89, 150 (1895); C. L. JACKSON & M. H. ITTNER, *Amer. chem. J.* **19**, 199 (1897); C. L. JACKSON & W. F. BOOS, *ibid.* **20**, 444 (1898); A. HANTZSCH & H. KISSEL, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **32**, 3137 (1899); C. L. JACKSON & F. H. GAZZOLO, *Amer. chem. J.* **23**, 376 (1900); J. MEISENHEIMER, *Liebigs Ann. Chem.* **323**, 205 (1902); C. L. JACKSON & R. B. EARLE, *Amer. chem. J.* **29**, 89 (1903).
- [3] P. CAVENG & HCH. ZOLLINGER, *Helv.* **50**, 866 (1967).
- [4] M. CHRISTEN, W. KOCH, W. SIMON & HCH. ZOLLINGER, *Helv.* **45**, 2077 (1962); W. KOCH & HCH. ZOLLINGER, *Helv.* **48**, 554 (1965).
- [5] M. R. CRAMPTON & V. GOLD, *J. chem. Soc.* **1964**, 4293.
- [6] M. R. CRAMPTON & V. GOLD, *J. chem. Soc. (B)* **1966**, 893.
- [7] R. FOSTER, C. A. FYFE & J. W. MORRIS, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **84**, 516 (1965).
- [8] M. R. CRAMPTON & V. GOLD, *Proc. chem. Soc.* **1964**, 298; *Chem. Commun.* **1965**, 256.
- [9] V. GOLD & C. H. ROCHESTER, *J. chem. Soc.* **1964**, 1687, 1692.
- [10] K. L. SERVIS, *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 5495 (1965).
- [11] R. FOSTER, C. A. FYFE, P. H. EMSLIE & M. I. FOREMAN, *Tetrahedron* **23**, 227 (1967).
- [12] R. FOSTER & C. A. FYFE, *Tetrahedron* **21**, 3363 (1965).
- [13] R. FOSTER & C. A. FYFE, *Tetrahedron* **22**, 1831 (1966).
- [14] R. J. POLLITT & B. S. SAUNDERS, *J. chem. Soc.* **1964**, 1132.
- [15] P. CAVENG & HCH. ZOLLINGER, *Helv.* **50**, 861 (1967).
- [16] M. W. DIETRICH & R. E. KELLER, *Analyt. Chemistry* **36**, 258 (1964).
- [17] P. CAVENG, *Diss. ETH*, Zürich 1966.
- [18] A. STREITWIESER JR., *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists*, New York 1961, S. 153.
- [19] L. K. DYALL, *J. chem. Soc.* **1960**, 5160.
- [20] J. J. BLANKSMA, *Rec. trav. chim. Pays-Bas* **20**, 411 (1901).