

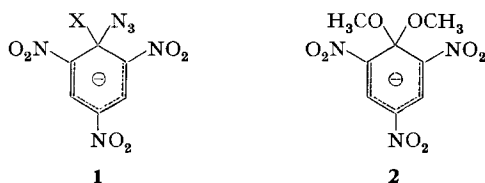
86. Magnetische Kernresonanz-Untersuchungen über die Struktur der Komplexe aus Nitroaromaten mit Azid-Ionen

9. Mitteilung über nucleophile aromatische Substitutionsreaktionen [1]

von P. Caveng und H. Zollinger

(17. II. 67)

Auf Grund der semiempirischen Berechnungsmethoden von MILLER [2] ist zu erwarten, dass Trinitroaromaten mit Azid-Ionen stabile Additionskomplexe (**1**) ergeben, die denjenigen des eigentlichen MEISENHEIMER-Typs, z. B. **2** [1], entsprechen. Wir haben festgestellt, dass man beim Mischen von Trinitroanisol mit Tetraäthyl-



ammoniumazid in verschiedenen Lösungsmitteln (Acetonitril, Dimethylformamid, -acetamid und -sulfoxid) bei Temperaturen unter -10°C Lösungen erhält, die die typische orangefarbene Farbe von MEISENHEIMER-Komplexen aufweisen; beim Erwärmen über ca. 0° werden die Lösungen jedoch unter N_2 -Entwicklung braun.

Die Kernresonanzspektren von bei -25° bis -30° hergestellten Mischungen von Trinitroanisol und Azid im Molverhältnis 2 : 1 zeigen bei einer Aufnahmetemperatur von -40° nebeneinander die scharfen Kernprotonensignale von Edukt und Komplex (**1**; $\text{X} = \text{OCH}_3$), während bei 0° bis -15° nur *eine* Bande auftritt, die bei abnehmender Temperatur breiter wird. Je nach Lösungsmittel liegt der Koaleszenzpunkt bei -10° bis -20° ¹⁾. Die gefundenen chemischen Verschiebungen bei langsamem Austausch sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Messungen in entsprechenden deuterierten Lösungsmitteln (CD_3CN und CD_3COCD_3) zeigten, dass auch die Methoxygruppen ausgetauscht werden. Leider liegt jedoch die Resonanzlinie der Methylenprotonen des Tetraäthylammonium-Ions²⁾ zwischen den Signalen der Methoxyprotonen von Edukt und Addukt, so dass der Temperaturbereich mittlerer Austauschgeschwindigkeit dieser Protonen nur qualitativ beurteilt werden kann.

Ein Vergleich der Resonanzfrequenzen von Edukt und Addukt mit den Daten des entsprechenden MEISENHEIMER-Komplexes **2** [1] ergibt bei Beachtung der verschiedenen Lösungsmittel sowohl für die Kern- wie auch für die Methoxy-Protonen vollkommen übereinstimmende Verhältnisse. Die Kernprotonen erleiden im Addukt eine Verschiebung um 0,26 bis 0,61 ppm nach höherem Feld (in **2**: $-0,46$ ppm). Für

¹⁾ Infolge der kleinen verwendbaren Eduktkonzentrationen war es nicht möglich, die genaue Koaleszenztemperatur zu bestimmen; vgl. dazu P. CAVENG [3], Fig. 8–9, S. 50–51.

²⁾ Quartett bei 3,16 ppm, $J = 7$ c/s in CD_3CN bei -36° bis -42° .

Tabelle 1. *Chemische Verschiebungen im Komplex (1; X = OCH₃) aus Trinitroanisol (TNA) und Tetraäthylammoniumazid bei langsamem Austausch^{a)}*

Lösungsmittel	T °C	TNA Mol/l	Kernprotonen		-OCH ₃	
			TNA	Komplex	TNA	Komplex
CD ₃ CN	-40° bis -46°	0,2	8,85	8,59	4,05	3,05
CD ₃ COCD ₃	-40°	0,2	9,01	8,66	4,16	3,03
DMAA	-30°	0,2	9,39	8,78	-	-
DMAA/MeCN 4:1	-40°	0,16	9,18	8,63	-	-

^{a)} DMAA = Dimethylacetamid. Innere Referenz: Tetramethylsilan. Molverhältnis TNA: Azid = 2:1 (in CD₃COCD₃ ca. 3:1).

die Methoxy-Protonen erhält man Verschiebungen von 1,00 bzw. 1,13 ppm nach höherem Feld in vollkommener Übereinstimmung mit **2**, wo eine Verschiebung von -1,03 ppm resultierte.

Auffallend ist, dass die Kernprotonen in Acetonitril und Aceton erheblich kleinere Verschiebungen erleiden als in Dimethylacetamid. In Übereinstimmung damit ist aus den Spektren ersichtlich, dass offenbar in diesen Fällen keine vollständige Komplexbildung eintritt. Beim angewandten Molverhältnis sind die Flächen der Eduksignale immer grösser als diejenigen des Adduktes. Die kleineren Verschiebungen in diesen beiden Lösungsmitteln weisen vermutlich auf einen andern Solvatisierungsmechanismus hin.

Wegen des Zusammenhangs mit dem Mechanismus nucleophiler aromatischer Substitutionen ist es von Interesse, in diesem messtechnisch günstigen Fall die Austauschgeschwindigkeit zwischen Edukten und Komplex zu bestimmen.

Mit Hilfe der Beziehungen von GUTOWSKY & HOLM [4] [5] wurden die Messungen an den Signalen der Kernprotonen im Gemisch Dimethylacetamid/Acetonitril 4:1 im Bereich -13° bis -22° durchgeführt und aus den Geschwindigkeitskonstanten in üblicher Weise die Aktivierungsparameter ermittelt (Tab. 2 und 3).

Die Übereinstimmung der experimentell ermittelten Aktivierungsenergie ($E_a = 13,4$ kcal/Mol) mit dem von MILLER [2] für protische Medien berechneten Wert (13,5 kcal/Mol) ist erstaunlich, da seine Grösse teilweise auf Daten beruht, die mit erheblichen Unsicherheiten verbunden sind. Aus der kleinen Aktivierungsentropie kann abgeleitet werden, dass offensichtlich keine wesentlichen Veränderungen von Freiheitsgraden zur Komplexbildung notwendig sind. Dies ist möglicherweise vorwiegend darauf zurückzuführen, dass das System **1** aus einem solchen ähnlicher elektronischer Energie durch Bildung einer einzigen Bindung entsteht.

Das sichtbare Spektrum dieses Azid-Komplexes zeigt das typische Bandenbild der MEISENHEIMER-Addukte. Die Maxima liegen in Dimethylacetamid (-12°) bei 419 und 506 nm. Die molaren Extinktionskoeffizienten betragen 20000 bzw. 12600, basierend auf der durch die Kernresonanzspektren nahegelegten Annahme praktisch vollständiger Komplexbildung.

Wir haben auch die Azid-Komplexe von Picrylazid und Picrylchlorid (**1**, X = N₃ bzw. Cl) untersucht. Infolge der geringen Komplexbildung und der Zersetzlichkeit musste bei -80° in einem Gemisch Dimethylacetamid/Acetonitril/Aceton 2:2:1

Tabelle 2. Bestimmung der Austauschgeschwindigkeit von Trinitroanisol (TNA) mit dem Komplex aus TNA und Tetraäthylammoniumazid^{a)}

T (°C)	$n^b)$	$\Delta_{ex}^{(c/s) c)}$	$\tau \cdot 10^2$ (s) ^{d)}	k (s ⁻¹) ^{e)}
-13°	5	12,1 ± 3,3	0,7099	70,4 ± 1,9
-14°	9	13,9 ± 1,5	0,7283	68,7 ± 1,0
-15°	8	16,4 ± 2,4	0,7577	66,0 ± 1,98
-16°	9	19,4 ± 2,5	0,8095	61,8 ± 1,65
-17°	8	23,1 ± 2,6	0,9074	55,1 ± 2,24
-18°	9	26,3 ± 1,1	1,052	47,6 ± 1,92
-19°	8	26,9 ± 2,5	1,092	45,8 ± 3,07
-20°	9	29,1 ± 1,3	1,293	38,7 ± 2,84
-21°	8	30,2 ± 1,0	1,461	34,2 ± 2,92
-22°	7	31,5 ± 0,6	1,800	27,8 ± 2,90
-40° ^{f)}	8	33,9 ± 0,0	–	–

a) In Dimethylacetamid/Acetonitril 4:1; Konzentrationen: [TNA] = 0,16 Mol/l; [(C₂H₅)₄N[⊕]N₃[⊖]] = 0,08 Mol/l.

b) n = Anzahl Messungen der Verschiebung Δ_{ex} .

c) Δ_{ex} = Differenz der chemischen Verschiebung von TNA und des Komplexes (TNA · N₃)[⊖].

d) τ = Lebensdauer der austauschenden Molekeln.

e) k = Geschwindigkeitskonstante des Austausches.

f) Der Wert -40°C entspricht dem in der mathematischen Behandlung verwendeten Grenzwert Δ_{max} für die Differenz der chemischen Verschiebungen von TNA und Komplex bei langsamem Austausch.

Tabelle 3. Aktivierungsparameter der Austauschreaktion von Trinitroanisol mit seinem Azid-Komplex

A	$1,34 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$	ΔH^* (-17°)	+ 12,8 kcal/Mol
E_a	$13,4 \pm 1,0 \text{ kcal/Mol}$	ΔG^* (-17°)	+ 13,5 kcal/Mol
		ΔS^* (-17°)	- 0,4 cal/Mol · Grad

gearbeitet werden. Beim Mischen der Edukte werden die Lösungen momentan orangerot.

Im Fall von Picrylchlorid (PicCl) ist die Farbreaktion bei einem Molverhältnis von 1:1 und bei Unterschuss der Donatorkomponente weniger als eine Minute beständig. Es muss angenommen werden, dass selbst bei dieser tiefen Temperatur die Weiterreaktion zum Kondensationsprodukt rasch erfolgt. Bei Azidüberschuss bleibt die Komplexfarbe bestehen, was wohl darauf zurückzuführen ist, dass aus dem Primärkomplex (**1**, X = Cl) das Kondensationsprodukt Picrylazid entsteht, welches unter Addition einer weiteren Molekel N₃[⊖] zum Komplex (**1**, X = N₃) reagiert. Der Primärkomplex zerfällt zu rasch, so dass er weder durch das Kernresonanz- noch durch das Absorptionsspektrum erfasst werden konnte.

Der Komplex aus Picrylazid und Azid-Ion zeigt qualitativ das gleiche Verhalten wie der Azidkomplex von Trinitroanisol (**1**, X = OCH₃). Unter ca. 0° ist die Farbe des MEISENHIMER-Komplexes beständig, während darüber Braunfärbung der Lösung und Stickstoffentwicklung erfolgen.

Die Resonanzfrequenz der Kernprotonen von Picrylazid im Azidkomplex wird mit wachsender Donatorkonzentration nur wenig nach höherem Feld verschoben (Tab. 4). Die Verschiebung ist nur unwesentlich grösser als der Fehler der Frequenz-

Tabelle 4. Chemische Verschiebung der Kernprotonen im Komplex aus Picrylazid und Tetraäthylammoniumazid^{a)}

PicN ₃ Mol/l	N ₃ [⊖] Mol/l	δ (ppm)	
		- 50°	- 70°
0,1	—	9,07	9,05
0,1	0,05	9,04	9,07
0,1	0,1	9,02	9,05
0,1	0,2	9,00	9,04

^{a)} In Dimethylacetamid: Acetonitril: Aceton = 2:2:1.

messung. Immerhin zeigt sie eine reproduzierbare Neigung nach höherem Feld. Es kann sich dabei aber auch um einen Effekt der wachsenden Azidkonzentration handeln. Die Resonanzlinie der Kernprotonen ist scharf. Daraus folgt, dass im Falle der Bildung eines Zwischenprodukts vom Typ 1 ($X = N_3$) nur eine teilweise Komplexbildung eintritt, wobei Komplex und Edukt im raschen Austausch stehen.

Das sichtbare Spektrum [3] lässt auch keine definitiven Schlüsse zu. Da Picrylazid bei 468 nm ein Absorptionsmaximum zeigt und, wie aus dem Kernresonanzspektrum folgt, nur unvollständige Komplexbildung eintritt, erhält man die überlagerten Spektren von Picrylazid und Komplex. Die genaue Lage der Absorptionsmaxima lässt sich daraus ebenso wenig bestimmen wie die zugehörigen Extinktionskoeffizienten. Immerhin dürfte aus dem Spektrum hervorgehen, dass dem Komplex 2 Banden bei ca. 365–370 nm bzw. 410–415 nm zuzuordnen sind.

Mit Sicherheit kann deshalb auf Grund des Kernresonanz- und Absorptionsspektrums nicht entschieden werden, ob der beobachtete Komplex die Struktur eines MEISENHEIMER-Zwischenprodukts hat. Die Analogien zu den entsprechenden Methoxyl-Addukten [1] deuten eher auf die Struktur eines σ - als auf die eines π -Komplexes.

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.

N,N-Dimethylacetamid (FLUKA, *puriss.*) wurde durch Chromatographie an Aluminiumoxid (WOELM, sauer, Akt. I) und anschließende Vakuumdestillation gereinigt. Acetonitril wurde über Phosphorpentoxid destilliert. – Tetraäthylammoniumbromid wurde mit einer Aufschlammung einer äquivalenten Menge Silberazid in Wasser umgesetzt. Nach Filtration und Eindampfen wurde das reine Tetraäthylammoniumazid durch Umkristallisation aus Acetonitril erhalten.

2. *Messung der Austauschgeschwindigkeit und Bestimmung der Aktivierungsparameter des MEISENHEIMER-Komplexes aus Trinitroanisol und Tetraäthylammoniumazid.* Nach GUTOWSKY & HOLM [4] gilt:

$$\frac{\Delta\nu_{ex}}{\Delta\nu_{max}} = \left[1 - \frac{1}{2\pi^2\tau^2\Delta\nu_{max}^2} \right]^{1/2} \quad (1)$$

$\Delta\nu_{ex}$ Gemessene Differenz der chemischen Verschiebung der beiden austauschenden Zustände (c/s).

$\Delta\nu_{max}$ Differenz der chemischen Verschiebungen der beiden Zustände bei langsamem Austausch (c/s).

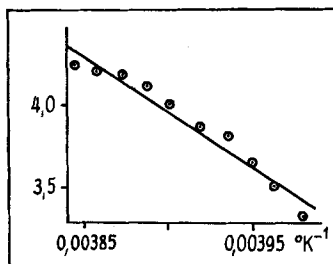
τ Lebensdauer des einzelnen Zustands (s).

Durch Umformen kann daraus die Lebensdauer τ berechnet werden, womit man die Geschwindigkeitskonstante k (in s^{-1}) erhält (2):

$$k = 1/2 \tau \quad (2)$$

(vgl. dazu auch POPLE, SCHNEIDER & BERNSTEIN [5]).

Bei Zimmertemperatur wurden in N,N-Dimethylacetamid/Acetonitril = 4:1 Lösungen von 0,32 M Trinitroanisol und 0,16 M Tetraäthylammoniumazid hergestellt. Für die Messungen wurden je 0,2 ml dieser Lösung auf -25° vorgekühlt und für die NMR.-Messung in ein ebenso gekühltes Probenröhrchen pipettiert. Die Differenzen der chemischen Verschiebungen von Edukt und Addukt wurden bei den verschiedenen Temperaturen an 4 verschiedenen Lösungen dieser Konzentrationen mehrmals gemessen (vgl. Tabelle 2). Aus diesen Werten und der maximalen Verschiebung bei -40° wurde nach Gleichung (1) die Halblebensdauer τ und daraus nach Gleichung (2) die Geschwindigkeitskonstante berechnet. Durch lineare Regression ergaben sich daraus die ARRHENIUS-Parameter (Figur) und in üblicher Weise die thermodynamischen Aktivierungsgrößen.



Ermittlung der ARRHENIUS-Parameter für die Bildung des MEISENHEIMER-Komplexes aus Trinitroanisol und Tetraäthylammoniumazid

3. Kernresonanzspektren der MEISENHEIMER-Komplexe von Picrylchlorid und Picrylazid mit Tetraäthylammoniumazid. Von den beiden Komponenten wurden Lösungen in einem Gemisch von N,N-Dimethylacetamid/Acetonitril/Aceton = 2:2:1 hergestellt, in Aceton/Trockeneis auf -80° vorgekühlt, in ein ebenso gekühltes Probenröhrchen pipettiert und die Spektren aufgenommen.

4. Absorptionsspektren der Azidkomplexe. Die Spektren wurden in einer kühlbaren Quarzszelle bei -10° bis -12° mit N,N-Dimethylacetamid/Acetonitril = 1:1 als Lösungsmittel aufgenommen.

SUMMARY

1. NMR. spectra of solutions of tetraethylammonium azide and 2,4,6-trinitrobenzene derivatives (methyl picrate, picryl chloride and picryl azide, respectively) demonstrate that the reactants probably form σ complexes.

2. The rate of exchange and the ARRHENIUS parameters have been calculated from NMR. data for the reaction of methyl picrate with azide ions.

Technisch-chemisches Laboratorium
Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 8. Mitteilung: P. CAVENG, P. B. FISCHER, E. HEILBRONNER, A. L. MILLER & H. ZOLLINGER, *Helv.* 50, 848 (1967).
- [2] J. MILLER, *J. Amer. chem. Soc.* 85, 1628 (1963).
- [3] P. CAVENG, *Diss. ETH Zürich* 1966, S. 56.
- [4] H. S. GUTOWSKY & C. H. HOLM, *J. chem. Physics* 25, 1228 (1956).
- [5] J. A. POPLE, W. G. SCHNEIDER & H. J. BERNSTEIN, «High-Resolution Nuclear Magnetic Resonance», New York 1959.