

87. Magnetische Kernresonanz-Untersuchungen über die Struktur der Komplexe aus Nitroaromaten mit aromatischen Aminen

10. Mitteilung über nucleophile aromatische Substitutionsreaktionen [1]

von P. Caveng und H. Zollinger

(17. II. 67)

1. Bildungsgleichgewichtskonstanten und NMR.-Spektren von Aminkomplexen. – Bei der nucleophilen Substitution von 2,4,6-Trinitrohalogenbenzolen und verwandten Verbindungen mit aromatischen Aminen können bei geeigneten Reaktionsbedingungen Addukte der Ausgangsprodukte nachgewiesen werden. Man vermutet, dass es sich dabei um echte Zwischenprodukte der eigentlichen Substitutionsreaktion handelt. In analoger Weise wie bei den vorhergehenden Mitteilungen über Addukte von Nitroaromaten mit Alkoxy- und Azid-Ionen ([2] bzw. [1]) haben wir deshalb die Struktur von Komplexen mit aromatischen Aminen mit Hilfe der magnetischen Kernresonanz untersucht.

Die neuere Literatur über Aminkomplexe von 2,4,6-Trinitrohalogenbenzolen sowie von 1,3,5-Trinitrobenzol lässt erkennen, dass einerseits darüber noch keine übereinstimmenden Auffassungen bestehen und dass andererseits je nach Art des Amins verschiedenartige Addukte gebildet werden. Unter der grossen Zahl von Untersuchungen, vor allem an 1,3,5-Trinitrobenzol-Komplexen, die vorwiegend auf elektronenspektroskopischen und Leitfähigkeits-Untersuchungen basierten, seien die klassischen Arbeiten von MULLIKEN [3] über Addukte mit *aromatischen* Aminen genannt, da sie für die Entwicklung des Begriffs der Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexe (EDA) von grundsätzlicher Bedeutung waren. BRIEGLEB, LIPTAY und Mitarbeiter [4] [5a] [6] haben am Beispiel der Trinitrobenzol-Piperidin-Komplexe sechs grundsätzliche Möglichkeiten kritisch gegeneinander abgegrenzt und gezeigt, dass mit aliphatischen Aminen je nach Polarität des Lösungsmittels ein EDA-, d. h. ein sog. π -Komplex, oder aber (unter Protonabspaltung) ein σ -Komplex das stabilste Addukt darstellt.

Da die Reaktion von Trinitrobenzol mit Aminen wohl zu Addukten, nicht aber zu Produkten einer nucleophilen aromatischen Substitution führt, und da andererseits Komplexe mit solchen Nitroaromaten, die gute nucleofuge Abgangsgruppen tragen, wenig untersucht sind oder Schwierigkeiten in der Interpretation bieten¹⁾, nahmen wir magnetische Kernresonanzspektren von Picrylchlorid (2,4,6-Trinitrochlorbenzol), Tetryl (N-Methyl-N,2,4,6-tetranitro-anilin) und 2,4-Dinitro-6-cyano-chlorbenzol mit N-Methylanilin, 1-Naphtylamin sowie seinen N-Mono- und -Dimethyl-derivaten in verschiedenen protonenfreien Lösungsmitteln auf.

Die Tabellen 1 und 2 enthalten die chemischen Verschiebungen der Kernprotonen von Tetryl, Picrylchlorid und 2,4-Dinitro-6-cyano-chlorbenzol und ihrer Addukte bzw. Substitutionsprodukte mit den genannten Aminen. Man erkennt sofort grundsätzliche Unterschiede zu den entsprechenden Werten bei Methanolat-Addukten [2]: Die δ -Werte der Komplexe sind nur unwesentlich verschieden von denjenigen der Edukte und Produkte. Ferner sind die chemischen Verschiebungen temperaturabhängig.

¹⁾ Z. B. Elektronenspektren der Amin-Addukte von Pikrinsäure vgl. BRIEGLEB *et al.* [7].

Ausserdem zeigte es sich im System Tetryl/N-Methyl-1-naphtylamin/N,N-Dimethylacetamid bei konstantem Molenbruch des Donators ($x_{\text{Tetryl}} = 0,03$) und steigender Aminkonzentration ($x_{\text{Amin}} = 0$ bis $0,97$) eine zu x_{Amin} ungefähr proportionale Verschiebung der Signale nach höherem Feld. Extrapoliert auf $x_{\text{Amin}} = 1$ erhält man für die Kernprotonen eine Verschiebung von $-1,33$ ppm, während die Methylprotonen eine solche von $-1,01$ ppm zeigen.

Tabelle 1. *Chemische Verschiebungen der Kernprotonen von Acceptoren in Aminkomplexen (33°C)*

Acceptor	Donator ^{a)}	Lösungsmittel ^{a)}	Edukt	Addukt	Produkt
Tetryl	NA	DMSO	9,28	9,27	8,96
	MN	DMSO	9,28	9,20	9,00
	AT	DMSO	9,28	9,30	–
Picrylchlorid	NA	DMFA	9,19	9,29	9,04
	MN	DMFA	9,19	9,36	8,77

a) NA = 1-Naphtylamin, MN = N-Methyl-1-naphtylamin, AT = 5-Aminotetralin, DMSO = Dimethylsulfoxid, DMFA = Dimethylformamid. Die Lösungen enthielten je ca. 0,3 Mol/l der Edukte.

Tabelle 2. *Chemische Verschiebungen der Kernprotonen von 2,4-Dinitro-6-cyano-chlorbenzol bei der Bildung von Aminkomplexen in Acetonitril*

Temperatur	Edukt	Addukt ^{a)}		Produkt ^{a)}	
		MN	MA	MN	MA
–25°	–	8,53	–	–	–
		8,42	–	–	–
–10°	8,92	8,56	8,87	–	–
		8,45	8,83	–	–
0°	8,92	8,64	8,86	–	8,86
		8,51	8,82	–	8,75
+10°	8,92	8,66	8,87	8,96	–
		8,55	8,81	–	–
+20°	8,95	8,72	8,93	–	–
		8,88	8,84	–	–
+33°	8,95	–	8,91	–	8,86
		8,88	8,83	–	–

a) MN = N-Methyl-1-naphtylamin, MA = N-Methylanilin. Die Lösungen enthielten je ca. 0,3 Mol/l der Edukte.

Ohne genaue Kenntnisse über die Komplex-Gleichgewichtskonstanten sind deshalb keine Rückschlüsse über die chemische Verschiebungen der reinen Komplexe möglich. Die relativ zu den MEISENHEIMER-Addukten [2] schwache Komplexbildung erklärt auch die Temperaturabhängigkeit (Tab. 2).

Tabelle 3. *Bildungskonstanten und molare Extinktionskoeffizienten der Aminkomplexe von Tetryl in Dimethylformamid bei 25°C*

Donator	K	ϵ
1-Naphtylamin	$0,179 \pm 0,019$ l/Mol	1751 ± 25 (500 nm)
N-Methyl-1-naphtylamin	$0,147 \pm 0,012$ l/Mol	1173 ± 17 (487,5 nm)

Die Bildungskonstante der Tetrylkomplexe mit 1-Naphtylamin und mit N-Methyl-1-naphtylamin wurde nach BENESI-HILDEBRAND [8] in Dimethylformamid bestimmt (Tab. 3). Für diejenigen der Aminkomplexe von Picrylchlorid und Dinitrocyanochlorbenzol wurden die Kernresonanzdaten nach den von SHOOLERY, HANNA und ihren Mitarbeitern [9] ausgearbeiteten Methoden ausgewertet.

In der Tabelle 4 sind die so ermittelten relativen chemischen Verschiebungen der Kernprotonen des Acceptors von reinen Aminkomplexen und ihre Bildungskonstanten zusammengestellt. Für die zugrunde liegenden Daten und eine Diskussion der Versuchsbedingungen und der statistischen Signifikanz der Wert verweisen wir auf den experimentellen Teil dieser Arbeit.

Tabelle 4. *Relative chemische Verschiebungen der Acceptorprotonen (Δ_0) und Bildungskonstanten (K) von Aminkomplexen^{a)}*

Acceptor	Donator ^{b)}	Temp. (°C)	δ_0^A ^{c)}	Δ_0 (ppm)	K (l/Mol)
Picrylchlorid	MN	+10	9,32	-4,26 ± 1,45	0,127 ± 0,050
		-10	9,24	-2,61 ± 0,40	0,279 ± 0,056
		-40	9,32	-2,50 ± 0,38	0,432 ± 0,097
Picrylchlorid	DMN	+10	9,32	-11,89 ± 14,28	0,0156 ± 0,0194
		-10	9,24	-10,45 ± 22,42	0,0198 ± 0,0445
		-40	9,32	-5,24 ± 1,13	0,0505 ± 0,0198
Dinitrocyanochlorbenzol	MN	+10	9,19	-2,68 ± 0,40	0,336 ± 0,065
			-	-3,48 ± 0,51	
		-10	9,26	-2,13 ± 0,13	0,704 ± 0,066
			-	-2,54 ± 0,15	
		-40	9,39	-2,41 ± 0,31	1,120 ± 0,222
		9,33	-2,48 ± 0,29		
Dinitrocyanochlorbenzol	DMN	+10	9,19	-3,74 ± 0,64	0,0726 ± 0,0147
			-	-5,18 ± 0,92	
		-10	9,26	-3,23 ± 0,27	0,101 ± 0,010
			-	-4,30 ± 0,37	
		-40	9,39	-2,45 ± 0,12	0,233 ± 0,016
		9,33	-2,65 ± 0,12		

^{a)} Lösungsmittel: Dimethylacetamid/Acetonitril (1:1) mit Tetramethylsilan als innerer Referenz.

^{b)} MN = N-Methyl-1-naphtylamin; DMN = N,N-Dimethyl-1-naphtylamin.

^{c)} Chemische Verschiebungen der Acceptoren ohne Aminzusatz (vgl. exper. Teil). Bei Dinitrocyanochlorbenzol und seinen Komplexen entspricht der erste δ_0^A - bzw. Δ_0 -Wert H(3), der zweite Wert H(5).

2. Diskussion der Resultate. – Die Größenordnungen der aus optischen Daten ermittelten Bildungskonstanten der beiden Tetrylkomplexe (Tab. 3) stimmen gut mit denjenigen der Picrylchlorid- und Dinitrocyanochlorbenzol-Addukte, denen NMR.-Messungen zugrunde liegen, überein²⁾. Die Komplexbildung nimmt mit fallender Temperatur durchwegs zu. Die Konstanten für die Reaktion des N-Monomethylondonators weichen nur unwesentlich (Faktor 5–10) von denjenigen des dimethyliertenamins ab. Der Vergleich der NMR.-Spektren entsprechender Komplexe der beiden Acceptoren von Tabelle 4 zeigt, dass offensichtlich in allen Fällen der

²⁾ Da bereits FOSTER & FYFE [10] angeben, dass die mit Kernresonanzmessungen bestimmten Konstanten gut mit den optisch ermittelten Daten übereinstimmen, wurde darauf verzichtet, die hier gegebenen Werte durch die optische Methode zu überprüfen.

gleiche Verschiebungsmechanismus wirksam ist. Dies ergibt sich auch aus der Gegenüberstellung der chemischen Verschiebungen der Kernprotonen von Picrylchlorid mit denjenigen von 2,4-Dinitro-6-cyano-chlorbenzol in der 3-Stellung, wo eine mit derjenigen in Picrylchlorid vergleichbare elektronische Umgebung vorhanden ist.

Alle diese Beobachtungen deuten auf eine *durchwegs gleichartige Komplexstruktur*.

Die mit konstanter Acceptor- und steigender Donator-Konzentration (im Überschuss) untersuchten Lösungen lassen keine Änderung im Sinne derjenigen des Systems Trinitrobenzol/Piperidin/Acetonitril erkennen, bei dem BRIEGLEB *et al.* [4] bei Basenüberschuss eine Deprotonierung des Komplexes fanden. Im Gegensatz zu Piperidin sind aromatische Amine offensichtlich zu wenig basisch für eine solche Reaktion.

Die sterischen Unterschiede durch die Substituenten $-\text{NO}_2$ und $-\text{CN}$ in den Acceptoren bzw. Mono- und Dimethyl in den Donatoren erlauben eine Differenzierung zwischen einer Struktur als π - (EDA-) bzw. σ - (MEISENHEIMER-) Komplex. Die relative chemische Verschiebung der Acceptor-Kernprotonen gegenüber denen des reinen Acceptors hängt bei einem π -Komplex in erster Linie vom Grad der Ladungsübertragung, bzw. bei einem σ -Komplex von der Art der Störung der Aromatizität ab. Die Komplexbildungskonstanten dagegen werden nicht nur durch diese elektronischen Effekte, sondern auch durch sterische Wechselwirkungen stark beeinflusst. Durch das peri-ständige Proton werden die beiden Methylgruppen in N,N-Dimethyl-1-naphtylamin stärker aus der Ebene der aromatischen Ringe abgedreht als die eine Methylgruppe von N-Monomethyl-1-naphtylamin. Ähnliches gilt für die beiden Acceptoren: Eine voluminöse und wahrscheinlich³⁾ aus der Ringebene um ca. 20–40° abgedrehte Nitrogruppe von Picrylchlorid ist bei 2,4-Dinitro-6-cyano-chlorbenzol durch eine mit dem aromatischen Kern koplanare Cyanogruppe ersetzt.

Diese sterischen Faktoren und die damit verbundene Parallelität der Gleichgewichtskonstanten deuten auf eine koplanare Anordnung von Acceptor und Donator, wie sie in den π -Komplexen verwirklicht ist.

Ein Vergleich der chemischen Verschiebungen von Tab. 4 mit den Verschiebungen in reinen σ -Komplexen bestätigt diese Vermutung: Die Kernprotonen von Picrylchlorid und H_a von 2,4-Dinitro-6-cyano-chlorbenzol weisen in den Aminkomplexen relative Verschiebungen um ca. $-2,5$ ppm, H_x des zweiten Acceptors eine solche von $-3,0$ bis $-3,5$ ppm nach höherem Feld auf. In den MEISENHEIMER-Addukten [1] [2] hingegen wurden für entsprechende Protonen nur relative Verschiebungen um $-0,3$ bis $-0,5$ ppm resp. $-0,85$ ppm erhalten. In MEISENHEIMER- und Amin-Komplexen sind deshalb offensichtlich verschiedenartige strukturelle Faktoren für die chemischen Verschiebungen verantwortlich.

Das Vorliegen von π -Komplexen wird auch durch die für Elektronen-Donator-Acceptor-Verbindungen typischen molaren Extinktionskoeffizienten (Tab. 3) der Tetrylkomplexe gestützt.

Schliesslich haben wir aus den bei verschiedenen Temperaturen berechneten Gleichgewichtskonstanten der Tab. 4 die thermodynamischen Reaktionseffekte ermittelt (Tab. 5). Ein Vergleich mit bekannten Daten [5b] zeigt, dass die freien Enthalpieänderungen (ΔG), die Bildungsenthalpien (ΔH) und die Entropieänderung (ΔS) in

³⁾ Vgl. die HMO-Berechnungen für verschiedene Verdrillungswinkel in unserer früheren Arbeit [2].

der Grössenordnung typischer π -Komplexe liegen. Wichtig ist vor allem, dass die Entropieänderungen der beiden Amine keine signifikanten Unterschiede aufweisen. Daraus darf geschlossen werden, dass in beiden Fällen im Komplex die Verluste an Freiheitsgraden vom gleichen Typ sind.

Tabelle 5. *Thermodynamische Reaktionseffekte der Bildungsgleichgewichte von Aminkomplexen*

Komplexe ^{a)}	Temp. (°C)	ΔG (kcal/Mol)	ΔS (kcal/Mol)	ΔS (cal/Mol · Grad)
Pic+ MN	+10	+1,159 \pm 0,219	-3,028 \pm 0,748	-14,8
	-10	+0,667 \pm 0,105		-14,0
	-40	+0,389 \pm 0,104		-14,7
Pic+ DMN	+10	+2,343 \pm 0,701	-3,178 \pm 4,136	-19,5
	-10	+2,051 \pm 1,180		-19,4
	-40	+1,383 \pm 0,182		-19,6
DN CB+ MN	+10	+0,613 \pm 0,108	-3,003 \pm 0,437	-12,8
	-10	+0,183 \pm 0,049		-12,1
	-40	-0,053 \pm 0,092		-12,7
DN CB+ DMN	+10	+1,476 \pm 0,114	-3,003 \pm 0,362	-15,8
	-10	+1,198 \pm 0,052		-15,9
	-40	+0,674 \pm 0,033		-15,7

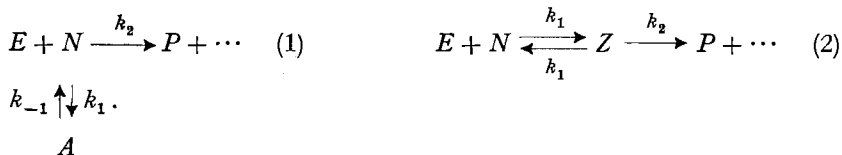
^{a)} Vgl. Tabelle 4.

3. Die Rolle von isolierbaren Addukten für den Mechanismus nucleophiler aromatischer Substitutionen. – Aus dem vorhergehenden Abschnitt dieser Arbeit ergibt sich, dass die Addukte von aromatischen Aminen mit drei Nitroaromaten π -Komplexe sind. Obschon dieses Resultat dem bereits 1952 von MULLIKEN [3] gezogenen Schluss über die Struktur der Umsetzungsprodukte von 1,3,5-Trinitrobenzol mit aromatischen Aminen entspricht, war dies nicht unbedingt vorauszusehen. Der wesentliche Unterschied von Tetryl, Picrylchlorid und 2,4-Dinitro-6-cyano-chlorbenzol gegenüber Trinitrobenzol besteht darin, dass diese drei Nitroaromaten am Benzolring neben *-I*, *-M*-Substituenten (NO_2 , CN) noch einen Rest tragen, der eine gute nucleofuge Abgangsgruppe für eine Substitution bildet (Cl bzw. $\text{N}(\text{CH}_3)\text{NO}_2$). Neben Bildung von Addukten irgendwelcher Struktur ist hier deshalb eine Substitution möglich; in deren Mechanismus muss eine Umsetzung des einsamen Elektronenpaares des Aminstickstoffs mit dem Kohlenstoffatom des Nitroaromaten, das die nucleofuge Abgangsgruppe trägt, vorkommen. Dies, sowie die Struktur von MEISENHEIMER-Komplexen [1] [2], die in Beziehung zu nucleophilen aromatischen Substitutionen mit Alkoxy-Ionen stehen, könnte zur Annahme führen, dass die hier beschriebenen Addukte σ -Komplexe wären.

Eine entsprechende, diese Hypothese scheinbar stützende, Analogie besteht bei den Addukten, die bei Umsetzungen von Aromaten mit *elektrophilen* Reagentien beobachtet wurden: Wir haben vor einigen Jahren gezeigt [11], dass 2-Naphtol-6,8-disulfonsäure mit Iod-Kationen aus sterischen Gründen nur ein stabiles Addukt, mit Bromonium-Ionen dagegen ein metastabiles Addukt und das zu erwartende Substitutionsprodukt (1-Brom-2-naphtol-6,8-disulfonsäure) bildet. Das Iodaddukt ist ein π -, dasjenige mit Brom jedoch ein σ -Komplex!

Wir möchten anschliessend auf die *grundsätzliche* Frage eingehen, ob der Nachweis und die Strukturaufklärung von stabilen oder metastabilen Addukten (*A*) von nucleophilen mit elektrophilen Reagentien (*E+N*) Beweise für ihre Stellung als

Zwischenstufen (Z) einer Substitutionsreaktion sind. Wie man kinetisch zeigen kann [12], ist es in diesen Fällen unmöglich, zwischen einem Addukt, das in einem *nicht* zu den Produkten (P) führenden Nebengleichgewicht steht, und einem echten Zwischenprodukt Z zu unterscheiden.



Der Zwischenstufenmechanismus (2) lässt sich unseres Wissens bis heute einzig dann sauber beweisen, wenn sich Z *nicht* anreichert, aber die zweite Stufe ($Z \rightarrow P$) durch einen Katalysator beschleunigt werden kann. Falls die BODENSTEIN'sche Stationaritätsbedingung ($k_2 \gg k_1$; $k_2 \sim k_{-1}$) gegeben ist, ergibt sich eine *nichtlineare* Abhängigkeit der Gesamtgeschwindigkeit von der Katalysatorkonzentration. Einzig diese Nichtlinearität ist ein Beweis für das Auftreten eines Zwischenproduktes!

Für elektrophile aromatische Substitutionen liess sich 1955 durch die Pyridinkatalyse und die Basenabhängigkeit der kinetischen Wasserstoffisotopeneffekte von Azokupplungen [13]⁴), für nucleophile aromatische Substitutionen 1958 durch die Acetationenkatalyse der Reaktion von 2,4-Dinitrofluorbenzol mit N-Methylanilin und später durch Untersuchungen an ähnlichen Systemen [15] streng beweisen, dass diese Substitutionstypen über Zwischenprodukte verlaufen.

Im Zusammenhang mit dieser grundsätzlichen Frage haben CRAMPTON & GOLD [16] Zweifel an der Eignung von MEISENHEIMER-Komplexen als Modellverbindungen für den Übergangszustand nucleophiler aromatischer Substitutionen mit Alkoxy-Ionen geäussert: Ihre Arbeiten und die anderer Autoren [17] ergaben, dass die Primärprodukte von Alkoxy-Ionen mit 2,4-Di- und 2,4,6-Tri-nitrophenoläthern, N,N-Dimethylpicramid und ähnlichen Verbindungen Addukte in 3- und nicht in 1-Stellung sind. Sterisch lässt sich nach CRAMPTON & GOLD verstehen, dass die 3-Addukte kinetisch, die 1-(MEISENHEIMER-)-Komplexe thermodynamisch bestimmte Produkte sind.

Wir teilen die Ansicht von CRAMPTON & GOLD vollständig: Mit den heute bekannten Methoden ist es möglich, die Existenz eines quasistationären Zwischenproduktes zu beweisen; man kann auch mit Bestimmtheit gewisse Schlüsse über seine Bruttozusammensetzung ziehen⁵), man kann jedoch nur in besonderen Fällen etwas über die Stereochemie dieser Zwischenprodukte aussagen. Andererseits ergeben Untersuchungen über die Struktur metastabiler Addukte – wie z. B. in dieser und der vorhergehenden Arbeit [2] – Auskünfte über ihre Stereochemie, sind aber nicht in der Lage zu beweisen, dass es sich dabei um eigentliche Zwischenprodukte der Substitution handelt.

⁴) In einer grossen Zahl von Veröffentlichungen verschiedenster Autoren werden die genannten Arbeiten [13] meist in dem Sinn zitiert, dass das Vorliegen eines Wasserstoffisotopeneffektes *an sich* einen Beweis für den S_E2 -(Zwischenstufen-)-Mechanismus darstelle. Der Isotopeneffekt allein ist jedoch nicht beweisend; wesentlich ist hingegen seine Basenabhängigkeit oder – ebensogut – der nichtlineare Einfluss der Basenkonzentration auf die Gesamtgeschwindigkeit. Zum Begriff des variablen Isotopeneffektes vgl. neuerdings BOURNS [14].

⁵) Z. B. beweist eine nichtlineare Basenkatalyse einer nucleophilen Substitution mit einem primären oder sekundären Amin, dass das Zwischenprodukt das zu substituierende Wasserstoffatom noch trägt.

In der vorliegenden Mitteilung ist jedoch eine Möglichkeit angedeutet, diese beiden Problemkreise miteinander zu verschmelzen: In der Tabelle 5 sind die freien Enthalpieänderungen der Bildung von π -Komplexen angegeben. Sie basieren auf Messungen, bei denen (praktisch) keine Substitution beobachtet wird. Es ist aber möglich, z. B. Picrylchlorid mit N-Monomethyl-1-naphthylamin unter energischen Reaktionsbedingungen zu N-Methyl-N-(1-naphthyl)-picramid, d. h. dem Endprodukt der nucleophilen aromatischen Substitution, umzusetzen, die Reaktionsgeschwindigkeiten und die ARRHENIUS'schen Aktivierungsparameter (E_a bzw. G^+) zu bestimmen. Falls sich bei Anwesenheit relativ hoher Konzentrationen eines guten Proton-acceptors (so dass $k_2/k_1 \gg 1$ in Gleichung 2) ergibt, dass die freie Aktivierungsenthalpie (G^+) der Reaktionsgeschwindigkeit nur wenig grösser ist als die aus den Daten von Tabelle 5 auf die entsprechende Temperatur umgerechnete freie Bildungsenthalpie-Änderung (ΔG), so ist der π -Komplex sehr wahrscheinlich ein Zwischenprodukt; die Reaktionsgeschwindigkeit wird praktisch ausschliesslich durch die Aktivierungsparameter der Bildung des π -Komplexes aus den Edukten bzw. durch den Übergangszustand vor Erreichung des π -Komplexes bestimmt. Ist G^+ jedoch deutlich grösser als ΔG , so ist der π -Komplex kein gutes Modell für den energiereichsten Übergangszustand der Substitution, der π -Komplex kann, muss aber nicht ein Zwischenprodukt sein. Ist dagegen $G^+ < \Delta G$, so ist der π -Komplex sicher kein Zwischenprodukt.

CALDIN und Mitarbeiter [18] haben gezeigt, dass aus Trinitrobenzol und Aminen in einem raschen Gleichgewicht ein neutraler π -Komplex entsteht, der dann langsam ein Proton auf eine zweite Aminmolekel überträgt, also in einen Anionen- π -Komplex übergeht. Durch das geschilderte Vorgehen ist es vielleicht möglich, die Bildung des Neutralkomplexes zur geschwindigkeitsbegrenzenden Stufe werden zu lassen und so seine Stellung als eigentliches Zwischenprodukt zu beweisen.

Wir sind mit der experimentellen Bearbeitung dieser unseres Wissens neuartigen Methode zur Aufklärung von Reaktionsmechanismen beschäftigt.

Experimenteller Teil

1. *Allgemeines.* Die NMR.-Spektren wurden auf einem VARIAN-A-60-Kernresonanzspektrometer mit Temperaturkontrolleinheit V 6040 gemessen. Die optischen Bestimmungen wurden auf einem CARY-Spektrophotometer Modell 11 durchgeführt.

N, N-Dimethylformamid und N, N-Dimethylacetamid (FLUKA, *puriss.*) wurden an Aluminiumoxid (WOELM, Akt. I, sauer) chromatographiert und bei 11 Torr über eine WIDMER-Kolonne fraktioniert. Acetonitril wurde zweimal über Phosphorpentoxid destilliert.

2. *Spektrophotometrische Bestimmung der Bildungskonstanten der Komplexe von Tetryl mit 1-Naphthylamin und N-Methyl-1-naphthylamin in Dimethylformamid bei 25°.* Die Messungen erfolgten nach BENESI-HILDEBRAND [8]:

$$\frac{C_{\text{Acc}} \cdot l}{c_D} = \frac{1}{\epsilon} + \frac{1}{c_K \cdot \epsilon} \cdot \frac{1}{C_{\text{Don}}} \quad (3)$$

C_{Acc} , C_{Don} Konzentration von Acceptor resp. Donator (Mol/l).

l Schichtdicke (cm).

c_D Korrigierte optische Dichte.

c_K Komplexbildungskonstante (l/Mol).

ϵ molarer Extinktionskoeffizient.

Die Absorptionsspektren der beiden Komplexe weisen in der Gegend von 500 nm ein breites Maximum auf, welches den ganzen sichtbaren Bereich überdeckt und unterhalb ca. 410 nm durch

die Absorption des Amins verdeckt wird. Tetryl selbst zeigt erst in der Gegend von 400 nm eine merkliche Absorption. Im Falle des ersten Komplexes erfolgte die Messung bei 500 nm, im zweiten bei 487,5 nm.

Die Messzelle des Spektrophotometers wurde auf $25^\circ \pm 0,02^\circ$ thermostatiert. Die Messlösungen wurden durch Einwägen und Auffüllen im Thermostaten hergestellt. Zur Messung wurden je 5 ml der vorthermostatierten Lösungen von Acceptor und Donator in Dimethylformamid: Acetonitril = 1:1 zusammenpipettiert und das resultierende Spektrum sofort gemessen. Die Spektren von Tetryl + N-Methyl-1-naphtylamin zeigten innerhalb von 3 Std. keine Veränderungen. Das Spektrum von Tetryl mit 1-Naphtylamin dagegen ergibt in der gleichen Zeit Hinweise auf Sekundärreaktionen. Die Extinktion bei der Messwellenlänge 500 nm wächst, und bei 450–437,5 nm entsteht eine neue Schulter. Da es sich dabei aber um eine langsame Reaktion handelte, erwies es sich bei sofortiger Messung nicht als notwendig, auf die Zeit Null zu extrapolieren. Die Messbedingungen und Resultate gehen aus den Tabellen 6 und 7 hervor. Sie wurden zur Ermittlung von cK und ϵ nach Gleichung (3) einer linearen Regression unterworfen. Die Abschätzung der Fehler erfolgte unter Annahme folgender Abweichungen: Konzentration $\pm 1\%$, optische Dichte $\pm 1\%$ und Temperatur $\pm 0,02^\circ$ aus der Streuung der Regressionskoeffizienten.

Tabelle 6. Messung der Bildungskonstanten des Komplexes aus Tetryl und 1-Naphtylamin in DFA bei 25°C

	$C_{\text{Don}}^{\text{a)}$	c_D (500 nm) ^{c)}	$C_{\text{Acc}} \cdot l/c_D \cdot 10^3$ ^{b)}	$1/C_{\text{Don}}$
I	0,09343	0,347	35,156	10,703
	0,20732	0,752	16,222	4,8235
	0,34524	1,294	9,4274	2,8965
	0,43244	1,609	7,5817	2,3125
	0,49185	1,888	6,4613	2,0331
II	0,09343	0,478	36,092	10,703
	0,20732	1,068	16,154	4,8235
	0,34524	1,850	9,3254	2,8965
	0,43244	2,301	7,4976	2,3125
	0,49185	2,702	6,3849	2,0331
III	0,09343	0,616	36,453	10,703
	0,20732	1,389	16,166	4,8235
	0,34524	2,412	9,3097	2,8965
	0,43244	3,033	7,4036	2,3125
	0,49185	3,522	6,3756	2,0331

a) C_{Don} : Donatorkonzentration in Mol/l.

b) D_{Acc} : Acceptorkonzentration in Mol/l.

c) c_D : Korrigierte optische Dichte umgerechnet auf die Schichtdicke $l = 1$ cm.

I: $C_{\text{Acc}} = 0,012199$ Mol/l; II: $C_{\text{Acc}} = 0,017252$ Mol/l; III: $C_{\text{Acc}} = 0,022455$ Mol/l.

3. Kernresonanzspektroskopische Bestimmung der Bildungskonstanten und der chemischen Verschiebung der Aminkomplexe. Im Falle von Gleichgewichtskomplexen, in welchen Edukt und Produkt einem raschen Austausch unterliegen (konzentrationsabhängige scharfe Bande im NMR.-Spektrum), gilt bei Annahme der 1:1-Komplexbildung nach SHOOLERY, HANNA *et al.* [9]:

$$K = [\text{AD}]/[\text{A}] \cdot [\text{D}] \quad (4)$$

Bei Überschuss der Komponente D (= Donator), konstanter Konzentration A (= Acceptor) und Einführung der chemischen Verschiebungen entsteht daraus:

$$\delta_{\text{ex}}^{\text{A}} - \delta_0^{\text{A}} = \frac{c_{\text{Don}}}{1 + cK \cdot c_{\text{Don}}} (\delta_{\text{AD}}^{\text{A}} - \delta_0^{\text{A}}) \quad (5)$$

$\delta_{\text{ex}}^{\text{A}}$ Chemische Verschiebung der Acceptorprotonen bei Komplexbildung.

δ_0^{A} Chemische Verschiebung der Acceptorprotonen im reinen Lösungsmittel.

$\delta_{\text{AD}}^{\text{A}}$ Chemische Verschiebung des reinen Komplexes.

c_{Don} Donatorkonzentration (Mol/l); die Acceptorkonzentration wird über die ganze Messreihe konstant gehalten.

cK Komplexbildungskonstante (l/Mol).

Tabelle 7. Messung der Bildungskonstanten des Komplexes aus Tetryl und *N*-Methyl-1-naphthylamin in DFA bei 25°C

	$C_{\text{Don}}^{\text{a}}$	ϵD (487,5 nm) ^c	$C_{\text{Acc}} \cdot l / \epsilon D \cdot 10^3$ ^b	$1/C_{\text{Don}}$
I	0,1281	0,405	37,04	7,8064
	0,1922	0,431	34,80	5,2029
	0,2567	0,615	34,39	3,8956
	0,3203	0,815	18,40	3,1221
	0,3529	0,789	19,01	2,8337
	0,3844	0,865	17,34	2,6015
	0,4484	1,050	14,29	2,2302
	0,4556	1,058	14,18	2,1949
	0,5125	1,133	13,24	1,9512
	0,5312	1,256	11,94	1,8825
	0,6369	1,485	10,10	1,5701
	0,7719	1,830	8,196	1,2955
	0,8759	2,100	7,143	1,1417
	1,0766	2,526	5,938	0,9289
	2,2296	12,15	1,235	0,4485
	2,8644	15,70	0,9554	0,3491
3,6258	20,35	0,7371	0,2758	
6,8464	34,08	0,4401	0,1461	
II	0,1380	0,429	46,62	7,2468
	0,2315	0,749	26,70	4,3197
	0,2761	0,858	23,31	3,6219
	0,4036	1,280	15,63	2,4777
	0,5311	1,592	12,56	1,8829
	0,6268	1,950	10,26	1,5954
	0,7225	2,218	9,017	1,3841
	0,8242	2,598	7,698	1,2133
	0,9261	2,907	6,880	1,0798

^a) C_{Don} : Donatorkonzentration in Mol/l.

^b) C_{Don} : Acceptorkonzentration in Mol/l.

^c) ϵD : Korrigierte optische Dichte umgerechnet auf die Schichtdicke $l = 1$ cm.

I: $C_{\text{Acc}} = 0,0150$ Mol/l; II: $C_{\text{Acc}} = 0,0200$ Mol/l.

Aus (5) entsteht durch Umformen und die Substitution $A = \delta_{\text{ex}}^{\text{A}} - \delta_0^{\text{A}}$ und $A_0 = \delta_{\text{AD}}^{\text{A}} - \delta_0^{\text{A}}$ eine der BENESI-HILDEBRAND-Gleichung [8] analoge Beziehung:

$$\frac{A}{c_{\text{Don}}} + A cK = A_0 cK. \quad (6)$$

Die Gleichung (6) ist erfüllt, wenn sich die Lösungen entweder ideal verhalten oder der Quotient der Aktivitätskoeffizienten über den ganzen Messbereich konstant bleibt.

Tabelle 8. Messung der chemischen Verschiebung der Acceptorprotonen von Picrylchlorid als Funktion der N-Methyl-1-naphtylamin-Konzentration in Dimethylacetamid|Acetonitril = 1:1

$C^a)$	+10°C $\Delta^b)$	-10°C Δ	-40°C Δ
0,1998	6,0	8,5	12,5
0,3321	11,0	14,5	19,5
0,3321	11,0	11,5	16,0
0,4920	15,5	21,5	33,0
0,4920	15,0	18,0	25,0
0,6639	17,5	24,5	33,0
0,6639	20,0	24,5	32,0
0,8682	24,5	30,5	40,5
0,9572	28,5	32,5	43,5
1,0359	28,5	33,0	44,5
1,1327	38,0	38,0	47,5
1,3997	37,5	44,5	58,0
1,7530	45,0	52,5	64,5
1,8855	47,5	53,0	65,0

a) C = Konzentration an N-Methyl-1-naphtylamin (Mol/l).

b) Δ = Gemessene Verschiebung der Kernprotonen von Picrylchlorid in c/s; alle Verschiebungen erfolgen nach höherem Feld.

Tabelle 9. Messung der chemischen Verschiebung der Acceptorprotonen von Picrylchlorid als Funktion der N,N-Dimethyl-1-naphtylamin-Konzentration in Dimethylacetamid|Acetonitril = 1:1

$C^a)$	+10°C $\Delta^b)$	-10°C Δ	-40°C Δ
1,6454	18,5	20,0	24,0
1,6454	18,0	19,5	23,5
1,9046	20,5	23,0	28,0
1,9046	21,0	23,5	28,0
2,1016	23,0	24,5	30,5
2,1016	22,5	24,5	31,0
1,9992	21,5	23,5	28,5
1,9992	22,0	25,5	30,0
2,2144	23,0	25,5	31,0
2,2144	22,5	26,5	32,0
2,4211	26,0	29,0	34,0
2,4211	27,0	28,5	34,0
2,5923	27,5	29,5	34,5
2,5923	26,5	29,5	36,0
2,8048	30,0	33,5	37,5
2,8048	29,0	33,0	39,0
3,0026	33,5	34,5	42,0
3,0026	31,0	36,0	42,0
3,1630 ^{c)}	34,5	37,0	44,5
3,1630 ^{c)}	35,0	38,5	46,0
3,3711 ^{c)}	38,5	40,5	48,0
3,3711 ^{c)}	37,0	41,0	49,5

a) C = Konzentration an N,N-Dimethyl-1-naphtylamin (Mol/l).

b) Δ = Gemessene Verschiebung der Kernprotonen von Picrylchlorid in c/s; alle Verschiebungen erfolgen nach höherem Feld.

c) Offensichtliche Streuwerte, welche für die mathematische Auswertung weggelassen wurden.

Tabelle 10

Messung der chemischen Verschiebung der Acceptorprotonen von 2,4-Dinitro-6-cyano-chlorbenzol als Funktion der N-Methyl-1-naphtylamin-Konzentration in Dimethylacetamid/Acetonitril = 1:1

C ^{a)}	+ 10°C		- 10°C		- 40°C	
	$\Delta^b)$	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ
0,1998	8,5	12,5	17,5	18,5	27,0	27,0
0,2965	13,5	18,0	21,0	24,5	33,5	33,5
0,3321	16,5	21,5	24,5	29,0	43,0	42,5
0,3321	18,0	23,5	26,5	31,5	44,0	42,5
0,3992	18,5	24,0	27,5	32,5	43,5	48,0
0,4920	22,5	28,5	32,5	39,5	52,0	55,0
0,4920	24,5	32,0	33,0	39,5	51,0	51,5
0,5147	23,5	30,5	32,5	39,5	50,0	51,0
0,6639	32,0	41,0	41,0	50,0	64,0	68,0
0,6639	30,0	38,0	41,0	49,5	59,5	62,0
0,8682	36,5	47,0	48,5	59,0	71,0	—
0,8682	36,0	46,0	48,0	58,5	66,5	71,5
1,1327	44,5	56,5	59,0	—	—	—
1,3997	51,5	66,5	61,0	73,0	—	—
1,7530	57,0	71,5	—	83,5	—	—

^{a)} C = Konzentration an N-Methyl-1-naphtylamin (Mol/l).

^{b)} Δ = Gemessene Verschiebung der Kernprotonen von 2,4-Dinitro-6-cyano-chlorbenzol in c/s; alle Verschiebungen erfolgen nach höherem Feld. Die erste Zahl des zusammengehörenden Zahlenpaars entspricht H(3) und die zweite H(5).

Tabelle 11

Messung der chemischen Verschiebung der Acceptorprotonen von 2,4-Dinitro-6-cyano-chlorbenzol als Funktion der N,N-Dimethyl-1-naphtylamin-Konzentration in Dimethylacetamid/Acetonitril = 1:1

C ^{a)}	+ 10°C		- 10°C		- 40°C	
	$\Delta^b)$	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ
0,5705	9,0	13,0	10,0	14,0	18,0	17,0
0,7798	11,0	16,5	14,5	19,0	24,0	24,0
0,9274	12,5	18,5	16,5	22,5	27,0	27,0
1,1073	16,0	22,5	20,0	25,5	31,0	32,5
1,2334	18,5	25,0	22,5	29,5	34,5	36,5
1,6454	25,5	35,5	27,5	36,5	40,5	44,5
1,9046	27,0	38,0	31,5	42,0	45,0	50,5
1,9992	28,0	38,5	32,0	43,0	44,5	50,5
2,1016	30,0	41,5	33,5	45,0	46,5	52,0
2,2144	31,5	44,0	36,5	48,5	50,0	56,5
2,4211	33,0	46,0	38,0	50,5	52,5	60,0
2,5953	35,5	48,5	39,5	53,0	54,0	—
2,8048	37,0	52,0	42,5	—	55,5	—
3,0026	39,0	—	45,0	—	58,0	—
3,1630	42,5	—	47,0	—	—	—
3,3711	44,0	—	50,0	—	—	—

^{a)} C = Konzentration an N,N-Dimethyl-1-naphtylamin (Mol/l).

^{b)} Δ = Gemessene Verschiebung der Kernprotonen von 2,4-Dinitro-6-cyano-chlorbenzol in c/s; alle Verschiebungen erfolgen nach höherem Feld. Die erste Zahl des zusammengehörenden Zahlenpaars entspricht H(3) und die zweite H(5).

In Voruntersuchungen erwies sich das System Dimethylacetamid/Acetonitril = 1:1 infolge seines hohen Lösungsvermögens bei tiefen Temperaturen und des Fehlens temperaturabhängiger Lösungsmittelleffekte auf die chemische Verschiebung der Acceptoren als geeignet für diese Untersuchungen. Die Messlösungen wurden durch Einwägen und Auffüllen bei Zimmertemperatur hergestellt. Die Auswertung enthält keine Volumenkontraktionen für die bei $+10^\circ$ bis -40° durchgeführten Messungen. Da es sich im wesentlichen um den Vergleich der bei gleichen Temperaturen gemessenen Daten der verschiedenen Komplexe handelt, dürfte dieser Umstand keinen allzu grossen Einfluss haben. Zusätzliche Ungenauigkeiten dürften aus dem bei den hohen Messkonzentrationen zu erwartenden nicht idealen Verhalten der Lösung stammen. Immerhin ist zu bemerken, dass eine sorgfältige statistische Analyse der Resultate gezeigt hat, dass die linearen Regressionen sowohl bezüglich der Konzentrations- wie auch der Temperatur-Abhängigkeit mit hoher Signifikanz erfüllt werden. Nur die Daten für den Komplex aus Picrylchlorid und N,N-Dimethyl-1-naphtylamin machen davon eine Ausnahme. Für die Messungen wurden je 0,2 ml Acceptor- und Donator-Lösung in das auf -10° vorgekühlte Probenröhrchen pipettiert und Tetramethylsilan (TMS) als Referenz zugegeben. Die Acceptorkonzentration betrug für alle Messungen 0,2 Mol/l; die Donatorkonzentrationen und die gemessenen Differenzen der chemischen Verschiebungen (Acceptor + Amin) – (reiner Acceptor) gehen aus den Tabellen 8 und 11 hervor (alle Δ -Werte haben negatives Vorzeichen). Die Messwerte sind in den Fig. 1 bis 4 nach Gleichung (6) (Δ/C gegen Δ) dargestellt. Aus den Streuungen der Regressionskoeffizienten wurden die Fehler der chemischen Verschiebung des reinen Komplexes und der Bildungskonstanten unter Einbezug der nachfolgenden Abweichungen ermittelt: Konzentration $\pm 1\%$, chemische Verschiebung $\pm 0,5$ c/s und Temperatur $\pm 1^\circ$. Bei 2,4-Dinitro-6-cyano-chlorbenzol wurden für jede Temperatur je separat die Gleichgewichtskonstanten für H(3) resp. H(5) berechnet und diese dann zu den in Tabelle 4 enthaltenen Werten gemittelt; mit diesen Mittelwerten und den gemessenen Δ -Werten

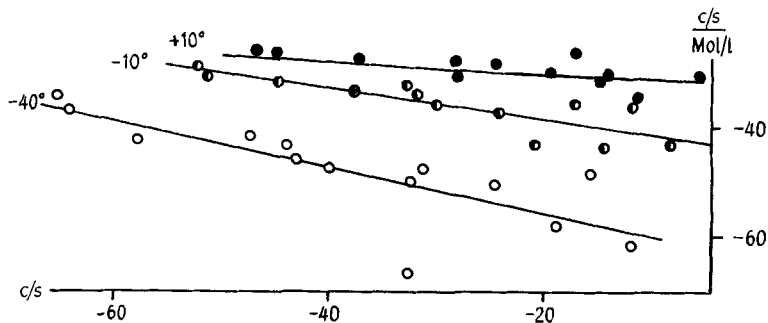


Fig. 1. Messung der Gleichgewichtskonstanten und der chemischen Verschiebung des Komplexes aus Picrylchlorid und N-Methyl-1-naphtylamin (vgl. Tabelle 8)

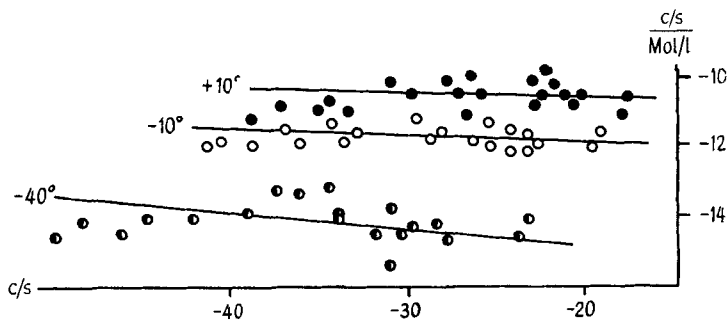


Fig. 2. Messung der Gleichgewichtskonstanten und der chemischen Verschiebung des Komplexes aus Picrylchlorid und N,N-Dimethyl-1-naphtylamin (vgl. Tabelle 9)

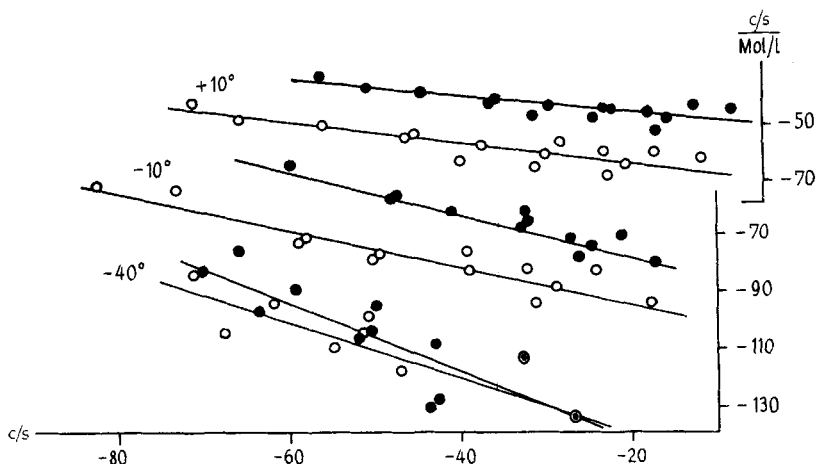


Fig. 3. Messung der Gleichgewichtskonstanten und der chemischen Verschiebung des Komplexes aus 2,4-Dinitro-6-cyano-chlorbenzol und *N*-Methyl-1-naphtylamin (vgl. Tabelle 10)

● = H(3); ○ = H(5)

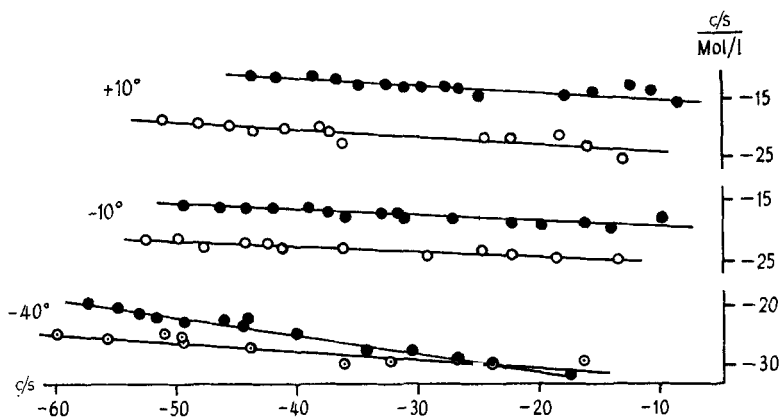


Fig. 4. Messung der Gleichgewichtskonstanten und der chemischen Verschiebung des Komplexes aus 2,4-Dinitro-6-cyano-chlorbenzol und *N,N*-Dimethyl-1-naphtylamin (vgl. Tabelle 11)

● = H(3); ○ = H(5)

wurden dann über Gleichung (6) die chemischen Verschiebungen für H(3) und H(5) in den reinen Komplexen berechnet. Aus der Temperaturabhängigkeit der Bildungskonstanten folgten in üblicher Weise die thermodynamischen Reaktionseffekte.

SUMMARY

1. NMR. and visible spectra of the addition products of *N*,2,4,6-tetranitro-*N*-methyl-aniline, 2,4,6-trinitrochlorobenzene, and 2,4-dinitro-6-cyano-chlorobenzene with aromatic amines (1-naphthylamine, *N*-mono- and -di-methyl-1-naphthylamine, 5-aminotetralin, *N*-methylaniline) demonstrate that electron donor-acceptor complexes (π -complexes) are formed.

2. Complex formation constants, free energies, enthalpies and entropies of formation are calculated from NMR. data and visible spectra for some complexes.

3. The significance of σ - and π -complexes as intermediates, or side equilibria, of nucleophilic and electrophilic aromatic substitutions is critically discussed. It is emphasized that the enrichment with time of an adduct is not a proof of its character as real intermediate in the substitution. A new method for the evaluation of this problem is proposed.

Technisch-chemisches Laboratorium
Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 9. Mitteilung: P. CAVENG & H. ZOLLINGER, *Helv.* **50**, 861 (1967).
 [2] 8. Mitteilung: P. CAVENG, P. B. FISCHER, E. HEILBRONNER, A. L. MILLER & H. ZOLLINGER, *Helv.* **50**, 848 (1967).
 [3] R. S. MULLIKEN, *J. Amer. chem. Soc.* **74**, 811 (1952); *J. physic. Chemistry* **56**, 801 (1952).
 [4] G. BRIEGLEB, W. LIPTAY & M. CANTNER, *Z. physik. Chem., N.F.* **26**, 55 (1960); vgl. dazu auch M. R. CRAMPTON & V. GOLD, *J. chem. Soc.* **1967** (B), 23.
 [5] G. BRIEGLEB, "Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexe", Berlin 1961, a) S. 189–193; b) S. 106ff.
 [6] W. LIPTAY & N. TAMBERG, *Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem.* **66**, 59 (1962); vgl. auch A. BIER, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **75**, 866 (1956); R. E. MILLER & W. F. K. WYNNE-JONES, *J. chem. Soc.* **1959**, 2375.
 [7] G. BRIEGLEB, J. CZEKALLA & A. HAUSER, *Z. physik. Chem., N.F.* **21**, 99 (1959); G. BRIEGLEB & H. DELLE, *Z. Elektrochem.* **64**, 347 (1960); *Z. physik. Chem., N.F.* **24**, 359 (1960).
 [8] H. A. BENESI & J. H. HILDEBRAND, *J. Amer. chem. Soc.* **71**, 2703 (1949).
 [9] C. M. HUGGINS, G. C. PIMENTEL & J. N. SHOOLERY, *J. chem. Physics* **23**, 1244 (1955); E. D. BECKER, U. LIDDEL & J. N. SHOOLERY, *J. molec. Spectroscopy* **2**, 1 (1958); P. J. BERKELEY & M. W. HANNA, *J. physic. Chemistry* **67**, 846 (1963); M. W. HANNA & A. L. ASHBAUGH, *ibid.* **68**, 811 (1964).
 [10] R. FOSTER & C. A. FYFE, *Trans. Faraday Soc.* **61**, 1626 (1965).
 [11] M. CHRISTEN, W. KOCH, W. SIMON & H. ZOLLINGER, *Helv.* **45**, 2077 (1962).
 [12] P. B. D. DE LA MARC & J. H. RIDD, "Aromatic Substitution", London 1959, S. 43.
 [13] H. ZOLLINGER, *Helv.* **38**, 1597, 1617, 1623 (1955).
 [14] A. N. BOURNS, *Trans. Roy. Soc. Canada* **2** (4), 277 (1964).
 [15] J. F. BUNNETT & J. J. RANDALL, *J. Amer. chem. Soc.* **80**, 6020 (1958); J. F. BUNNETT & R. H. GARST, *ibid.* **87**, 3879 (1965); J. F. BUNNETT & C. F. BERNASCONI, *ibid.* **87**, 5209 (1965); C. F. BERNASCONI & H. ZOLLINGER, *Helv.* **50**, 3 (1967).
 [16] M. R. CRAMPTON & V. GOLD, *J. chem. Soc.* **1966** (B), 893.
 [17] V. GOLD & C. H. ROCHESTER, *J. chem. Soc.* **1964**, 1727; K. L. SERVIS, *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 5495 (1960); R. FOSTER, C. A. FYFE, P. H. EMSLIE & M. I. FOREMAN, *Tetrahedron* **23**, 227 (1967).
 [18] C. R. ALLEN, A. J. BROOK & E. F. CALDIN, *J. chem. Soc.* **1967**, 2171.