

273. Gleichgewichte der Protonenaddition an 1,1-Bis-(4',4''-dimethylaminophenyl)-äthylen in Methanol und in Dimethylsulfoxid¹⁾

von **Claude F. Bernasconi²⁾**, **Toshiro Iijima³⁾**, **Werner Koch**, **Masao Wakae³⁾**
und **Heinrich Zollinger**

Technisch-Chemisches Laboratorium, Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich

(22. VI. 73)

Summary. The first and second proton addition equilibrium constants of 1,1-bis-(4',4''-dimethylaminophenyl)-ethylene (**1**) have been measured by the spectrophotometric method in methanol and in dimethylsulfoxide. Defined as acid dissociation constants of the mono- and diprotonated adduct they are: $K_1(\text{CH}_3\text{OH}) = 8.3 (\pm 0.9) \cdot 10^{-6} \text{ M}$, $K_2(\text{CH}_3\text{OH}) = 1.22 (\pm 0.06) \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $K_1(\text{DMSO}) = 2.3 (\pm 0.9) \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $K_2(\text{DMSO}) \geq 1 \text{ M}$. The evaluation of the electronic and the NMR. spectra demonstrates that the equilibrium of the two monoprotonated tautomers **2** (methyl-carbenium ion) and **3** (ammonium ion) is, in methanol to about 96% on the side of the ammonium ion (tautomeric equilibrium constant $K_{23} = [3]/[2] \cong 23$). The tautomer **2** cannot be detected in dimethylsulfoxide. The possible causes of these solvent effects are discussed.

1. Problemstellung. - 1,1-Diphenyläthylenderivate mit Elektronendonator-substituenten in 4',4''-Stellung haben grundsätzliche Bedeutung für die Aufklärung des Mechanismus der elektrophilen Substitution an sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen. In ihren klassischen Untersuchungen konnten *Pfeiffer, Wizinger et al.* [2] zeigen, dass elektrophile Reagentien aller Art eines der Wasserstoffatome der CH_2 -Gruppe des Äthylens nicht in einem synchronen Einschnitt-, sondern in einem zweistufigen Additions-Eliminationsvorgang substituieren. In geeigneten Fällen ist das Zwischenprodukt dieser Reaktion so stabil, dass es sich temporär anreichert oder sogar isoliert werden kann.

Andererseits hatten wir [3] gezeigt, dass man dann mit Hilfe von NMR.-Spektren Aussagen über Struktur und Stereochemie der Zwischenprodukte elektrophiler aromatischer Substitutionen machen kann, wenn diese Zwischenprodukte Zerfallshalbwertszeiten von mehr als ca. $\frac{1}{2}$ Stunde haben. Auf die grundsätzliche Schwierigkeit, bei sich temporär anreichernden Verbindungen zu entscheiden, ob es sich um eigentliche Zwischenstufen oder um Produkte von Nebengleichgewichten der Edukte handelt, haben verschiedene Autoren [4] hingewiesen.

In der vorliegenden Arbeit berichten wir über entsprechende NMR.-Untersuchungen an Protonadditionsprodukten von 1,1-Bis-(4',4''-dimethylaminophenyl)-äthylen (**1**) sowie deren Säure-Basen-Gleichgewichte in Methanol und Dimethylsulfoxid. Unsere Versuche sind insofern von grundsätzlichem Interesse, da die Proto-

¹⁾ Teilweise vorgetragen am Kolloquium anlässlich des 70. Geburtstages von Prof. Dr. R. Wizinger (Universität Basel), 6. Mai 1966, vgl. vorläufige Mitteilung [1].

²⁾ Jetzige Adresse: Prof. Dr. C. F. Bernasconi, Division of Natural Sciences, University of California, Santa Cruz, California 95060.

³⁾ Ständige Adressen: Prof. Dr. T. Iijima, Polymer Science Section, Tokyo Institute of Technology, Tokyo; Dr. M. Wakae, College of Engineering, University of Osaka Prefecture, Sakai, Osaka.

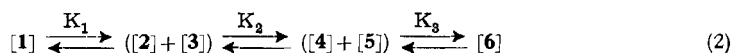
quantitativen Untersuchungen, über die wir im folgenden berichten, erklären diesen scheinbaren Widerspruch.

Wenn wir zunächst von der Bildung von π -Komplexen absehen, so sind für **1** je zwei verschiedene Mono- und Di- sowie ein Triprotonierungsprodukt denkbar (**2–6**).

2. Elektronenspektren. – Zur Messung der Gleichgewichte des Schemas wurden Elektronenspektren von 10^{-4} M Lösungen der Verbindung **1** in Methanol und in Dimethylsulfoxid, in Gegenwart steigender Mengen von wasserfreiem Chlorwasserstoff (10^{-4} bis 1M) gemessen. Es zeigte sich dabei, dass sich an die gegenüber der säurefreien Lösung von **1** rasche und reversible Änderung des Spektrums bei der Protonierung eine oder mehrere langsame und teilweise irreversible Folgereaktionen anschlossen. Es handelt sich dabei wohl um Dimerisationsreaktionen (Bildung von Tetraarylbuten- und Triphenylmethylindan-Protonierungsprodukten), wie sie von *Evans et al.* [6] sowie *Barker & Hallas* [7] unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen bei ähnlichen Verbindungen beschrieben wurden.

Dies bewirkte, dass die Konstanten der sich rasch einstellenden Protonierungsgleichgewichte des monomeren Diaryläthylens nicht sehr genau bestimmt werden konnten. Die zweizahligen Indices der gemessenen Konstanten beziehen sich auf die Gleichgewichte entsprechender Verbindungs-paare im Schema.

Durch die spektrophotometrische Bestimmungsmethode können direkt nur die Konstanten K_1 , K_2 and K_3 der Gleichgewichte zwischen **1** und der *Summe* der beiden Monoprotonierungsprodukte **2+3**, bzw. zwischen diesen beiden und der Summe der zweiprotonigen Säuren **4+5** sowie schliesslich zwischen **4+5** und der dreiprotonigen Säure **6** berechnet werden.



Die Summenaciditätskonstanten K_1 , K_2 und K_3 wie auch die Aciditätskonstanten der Einzelgleichgewichte K_{21} , K_{31} , K_{42} , K_{43} , K_{53} , K_{44} und K_{65} sind in üblicher Weise definiert, z.B. $K_1 = [1][H^+]/([2] + [3])$, $K_{21} = [1][H^+]/[2]$ etc. Wichtig für die folgende Diskussion ist der Zusammenhang zwischen den Summenkonstanten K_1 und K_2 und den sie bestimmenden Einzelkonstanten. Die Beziehungen (3) und (4) ergeben sich algebraisch durch Einsetzen der Definitionsgleichungen der Einzelkonstanten in die entsprechenden Gleichungen der Summenkonstanten. Für K_2 erhält man *zwei* Beziehungen, weil die 3 Einzelkonstanten voneinander abhängig sind.

$$K_1 = \frac{K_{21} K_{31}}{K_{21} + K_{31}} \quad (3)$$

$$K_2 = \frac{(K_{21} + K_{31}) K_{42} K_{53}}{K_{21} K_{42} + K_{31} K_{53}} = \frac{(K_{21} + K_{31}) K_{43} K_{53}}{K_{21} (K_{43} + K_{53})} \quad (4)$$

Man erkennt daraus, dass im allgemeinen Fall K_1 und K_2 Grössen sind, die von K_{21} , K_{31} , K_{42} , K_{43} und K_{53} in komplexer Weise abhängen.

Die Berechnung der Summenaciditätskonstanten K_1 und K_2 aus den bei steigender Chlorwasserstoffkonzentration in Methanol und in Dimethylsulfoxid aufgenommenen Elektronenspektren ergab folgende Werte:

$$K_1(\text{CH}_3\text{OH}) = 8,34 (\pm 0,86) \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

$$K_2(\text{CH}_3\text{OH}) = 1,22 (\pm 0,06) \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$K_1(\text{DMSO}) = 2,33 (\pm 0,90) \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$K_2(\text{DMSO}) \geq 1 \text{ M}$$

Das Verhältnis K_2/K_1 ist in Methanol relativ klein (14,7). Experimentell ist dies insofern von Bedeutung, als auch bei der Wasserstoffionenkonzentration, die für die Bildung der Monoprotonierungsprodukte **2** + **3** optimal ist⁶⁾, stets erhebliche Anteile des Diaryläthylens als freie Base (**1**) und als Dikationen (**4** + **5**) vorliegen. Bei der optimalen Wasserstoffionenkonzentration ($[H^+]_{opt.} = \sqrt{K_1 \cdot K_2}$) ergibt sich aus der Gleichung (5), in der W die analytische Konzentration (Einwaage) von **1** bedeutet, dass nur etwa 68% der eingewogenen Menge Äthylenverbindung als Monoprotonierungsprodukte **2** und **3**, je ca. 16% als freie Base (**1**) bzw. als zweiprotonige Säuren (**4** + **5**) vorliegen.

$$[2] + [3] = \frac{W}{1 + \frac{K_1}{[H]} + \frac{[H]}{K_2}} \quad (5)$$

Aus diesem Grund sowie weil es sich bei der Mono- wie der Diprotonierungsstufe grundsätzlich immer um Gemische von zwei Tautomeren in unbekanntem Verhältnis handelt, ist es nicht richtig, von molaren Extinktionskoeffizienten ϵ zu sprechen. Wir bezeichnen die nach dem Gesetz von Lambert-Beer berechneten Grössen als Extinktionswerte ϵ' .

In Dimethylsulfoxid ergibt sich aus den UV.-Spektren, dass erst bei $[H^+] > 0,5M$ die Diprotonierung einsetzt. Die Konstante K_2 muss deshalb > 1 sein, sodass in diesem Lösungsmittel $K_2/K_1 > 150$ ist.

Das Spektrum der nichtprotonierten Verbindung **1** weist in Methanol ein Maximum bei 295 nm ($\epsilon = 31600$) auf. Das Spektrum bei der optimalen Wasserstoffionenkonzentration ($[H^+] = \sqrt{K_1 \cdot K_2}$) der einprotonigen Säuren enthält neben der charakteristischen, für die blaue Farbe verantwortlichen Bande im sichtbaren Bereich ($\lambda = 605$ nm, $\epsilon' = 4360$) noch Maxima bei 395 nm ($\epsilon' = 460$) und 270 nm ($\epsilon' = 17000$). Bei höheren Säurekonzentrationen geht dieses Spektrum in ein solches mit einer Bande bei 245 nm ($\epsilon' = 14000$) über.

In Dimethylsulfoxid wird bis zu Säurekonzentrationen von 0,5M nur ein Proton aufgenommen. Das Spektrum der freien Base **1** ist ähnlich zu demjenigen in Methanol: In Dimethylsulfoxid tritt das Maximum bei 300 nm ($\epsilon = 33000$) auf. Es ist jedoch auffallend, dass das Spektrum des Monoprotonierungsproduktes in diesem Lösungsmittel sich bereits für das Auge vom entsprechenden in Methanol wesentlich unterscheidet: Frische Lösungen in Dimethylsulfoxid sind farblos, sie enthalten bei Säurekonzentrationen zwischen $5 \cdot 10^{-3}$ bis $10^{-1}M$ HCl eine Absorptionsbande bei 265 nm, die bei höheren Säurekonzentrationen ($> 0,5M$ HCl) in eine gleiche Bande bei 300 nm ($\epsilon' = 6400$) übergeht⁷⁾. In längerwelligen Bereichen sind keine Banden vorhanden.

Das Fehlen einer Bande bei ca. 600 nm in Dimethylsulfoxid deutet darauf, dass die Monoprotonierung in diesem Lösungsmittel praktisch ausschliesslich zum Ammoniumion **3** führt. In Methanol dagegen entsteht zum Teil das von Pfeiffer & Wizinger [2] postulierte amidiniumartige (mesomeriestabilisierte) Carbeniumion **2**.

⁶⁾ $[H^+]_{opt.} = \sqrt{K_1 \cdot K_2} = 1,19 \cdot 10^{-4}M$; vgl. dazu [8].

⁷⁾ Die starke Eigenabsorption von Dimethylsulfoxid unterhalb 280 nm (in sauren Lösungen unterhalb 300 nm) verhindert genaue Aussagen über den kürzerwelligen Teil der Spektren dieser Verbindungen in diesem Lösungsmittel.

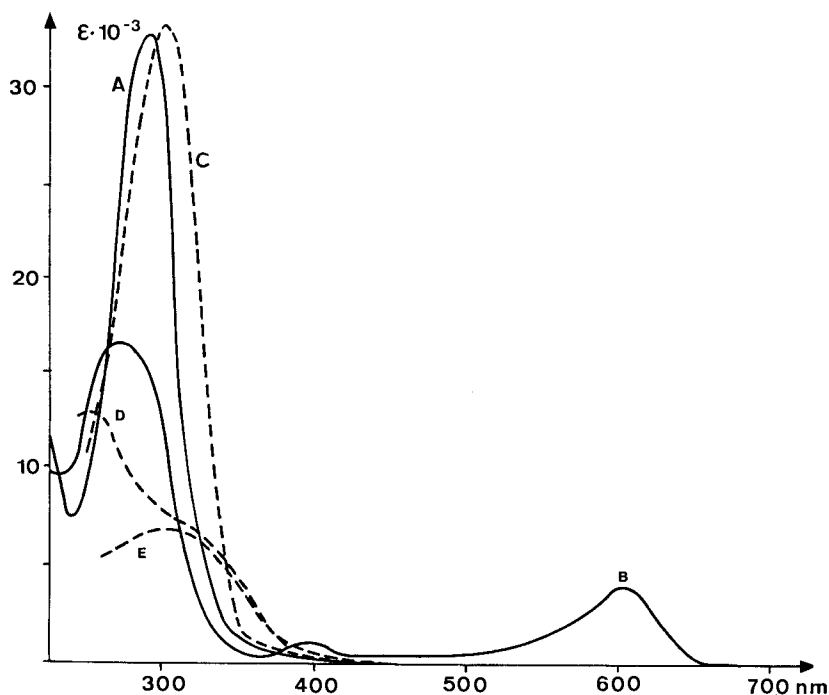


Fig. Elektronenspektren von 1,1-Bis-(4',4''-dimethylaminophenyl)-äthylen (I)

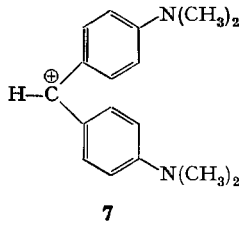
- A: In Methanol
 B: In Methanol + $3,5 \cdot 10^{-5}$ M HCl
 C: In Dimethylsulfoxid
 D: In Dimethylsulfoxid + $5 \cdot 10^{-2}$ M HCl
 E: In Dimethylsulfoxid + 1 M HCl

Beim Stehenlassen der Lösungen in Methanol und in Dimethylsulfoxid tritt eine langsame Veränderung der Spektren ein; neben Veränderungen der Intensitäten und Bandenformen im UV-Bereich entwickelt sich in saurem Dimethylsulfoxid allmählich eine schwache, breite Bande mit einem Maximum von 600 nm, sodass diese anfänglich farblosen Lösungen mit der Zeit blau werden. In der vorliegenden Arbeit diskutieren wir jedoch nur die Konstitution der Produkte der raschen Protonierung.

Auch in diesem Lösungsmittel liegt jedoch das Gleichgewicht der Monoprotonierungsprodukte stark auf der Seite des Ammoniumions **3**: Unter Berücksichtigung der oben diskutierten Tatsache, dass bei $[H^+]_{opt}$ nur ca. 68% der Einwaage als Monoprotonierungsprodukte vorliegen, ergibt sich als maximal möglicher Extinktionswert bei 600 nm $\epsilon' = 4360 : 0,68 = 6420$. Unter der Annahme, dass der molare Extinktionskoeffizient der sichtbaren Absorptionsbande des Carbeniumions **2** ungefähr demjenigen von *Michler's* Hydrolblau (**7**) entspricht ($\epsilon \cong 150000$ [7] [9]), kommt man zum Schluss, dass nur ca. 4,3% des Monoprotonierungsproduktes als Carbeniumion **2** vorliegen. Für die Tautomeriegleichgewichtskonstante ergibt sich daraus der Wert $K_{23} = K_{21}/K_{31} \cong 23$.

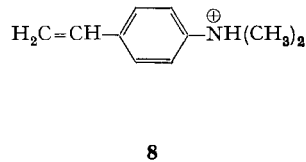
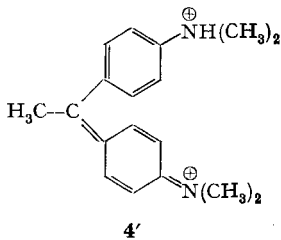
Die Tatsache, dass in Dimethylsulfoxid keine Absorption im sichtbaren Spektrum festgestellt werden konnte ($\epsilon < ca. 5$), lässt darauf schliessen, dass das Konzentra-

tionsverhältnis der beiden einprotonigen Säuren [3] : [2] = K_{23} in diesem Lösungsmittel grösser als 10000 : 1 ist.



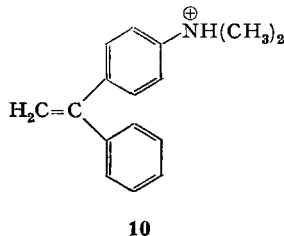
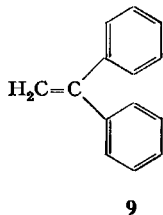
Formal würde man für das Protonierungsprodukt des Carbeniumions **2** das Ammonium-carbenium-dikation **4** erwarten, während aus dem Ammoniumion **3** das Diammoniumion **5** und/oder das Ion **4** entstehen könnte.

Das UV.-Spektrum des Dikations **4** sollte demjenigen von N-Dimethylanilin ($\lambda_{\max 1} = 295 \text{ nm}$, $\epsilon_1 = 4000$; $\lambda_{\max 2} = 251 \text{ nm}$, $\epsilon_2 = 12700$) gleichen oder wegen der durch die Grenzstruktur **4'** symbolisierten Elektronendelokalisierung längerwellig absorbieren. Experimentell wird aber nur ein einziges Maximum bei $\lambda = 245 \text{ nm}$ ($\epsilon' = 14000$) gefunden.



Das Spektrum der zweiten Protonierungsstufe entspricht jedoch weitgehend demjenigen der konjugierten Säure von 4-Dimethylaminostyrol (**8**, $\lambda_{\max} = 245 \text{ nm}$, $\epsilon = 13900$ in CH_3OH). Bei **8** wurde mit Hilfe des NMR.-Spektrums sichergestellt, dass das Proton am Stickstoff sitzt.

Als weitere Modellverbindungen dienen das (nicht protonierte) 1,1-Diphenyläthylen (**9**), und die konjugierte Säure von 4'-Dimethylamino-1,1-diphenyläthylen (**10**), deren Spektren in Methanol (**9**: Schulter bei $\lambda_1 = 250 \text{ nm}$, $\epsilon_1 = 9800$; $\lambda_2 = 230 \text{ nm}$, $\epsilon_2 = 11000$; vgl. [10]; **10**: Schulter bei $\lambda_1 = 300 \text{ nm}$, $\epsilon_1 = 6000$ und $\lambda_2 = 250 \text{ nm}$, $\epsilon_2 = 10000$; $\epsilon_3 = 230 \text{ nm}$, $\epsilon_3 = 12300$) ebenfalls mit demjenigen des Diprotonierungsproduktes von **1** vergleichbar sind.



Ebenfalls mit unseren Schlüssen – soweit vergleichbar – stehen die Resultate von *Oosterhoff et al.* [11] in Übereinstimmung. Wir schliessen deshalb aus diesen Befunden, dass bei der Anlagerung von zwei Protonen an **1** vorwiegend oder praktisch ausschliesslich das Diammonium-kation **5** und nicht oder in nur untergeordnetem Masse das Carbenium-ammonium-kation **4** entsteht.

Die Bildung von **5** aus dem Carbeniumion **2** erfolgt durch eine mit der Addition des zweiten Protons synchronisierten intramolekularen Protonenverschiebung. Abgesehen davon, dass sich Anteile von $< 5\%$ **4** neben dem Diammoniumion **5** mit Hilfe der UV.-Spektren kaum nachweisen lassen, wenn das Spektrum von reinem Ammonium-carbenium-kation nicht bekannt ist, hängt K_{45} , d. h. das Verhältnis $[5] : [4]$ nur von der relativen Lage der Energieniveaux dieser beiden Säuren, nicht aber vom Verhältnis ihrer konjugierten Basen **2** und **3** ab.

Um diese, aufgrund der Arbeiten von *Pfeiffer & Wizinger* überraschenden Schlüsse zu untermauern, haben wir die NMR.-Spektren in den entsprechenden deuterierten Lösungsmitteln aufgenommen.

3. NMR.-Spektren. – Welche Kernresonanzspektren erwartet man für die Protonierungsprodukte **2**, **3**, **4** und **5**? Die Signale dieser Spektren hängen natürlich nicht nur von der Anlagerungsstelle des Protons, sondern auch von der Austauschgeschwindigkeit ab. Für die Strukturaufklärung von besonderem Interesse ist die Veränderung von Lage, Form und Intensität des *Methylensignals* von **1** bei der Wasserstoffionenaddition. Falls eine rasche⁸⁾ Proto- bzw. Deuterionierung an der CH_2 -Gruppe erfolgt, tritt in CH_3OD kein Signal mehr auf. Eine langsame Protonierung an diesem Molekelteil führt in CH_3OD zu einem scharfen Signal, dessen Intensität, die als Funktion des Verhältnisses $[\text{HCl}] : [\text{CH}_3\text{OD}]$ anfänglich etwas über 2 liegt, später aber wegen der Äquilibrierung unter **2** sinkt; bei einer Deuterionierung könnte durch Kopplung ein Protonendublett auftreten.

Erfolgt die Proto- oder Deuterionierung an einem der beiden Stickstoffatome oder am aromatischen π -Elektronensystem (Elektronendonator-Acceptor-Komplex), so ist zu erwarten, dass das Methylensignal im Vergleich zur freien Base bei tieferem Feld auftritt.

Das Singulett der *Dimethylaminogruppen* von **1** sollte durch eine Proto- oder Deuterionierung der Methylengruppe oder durch die Bildung eines π -Komplexes nur wenig, stärker bei der Bildung einer Ammoniumgruppe nach tieferem Feld verschoben werden. Bei raschem Austausch bleibt das Signal vermutlich scharf, bei mässig rascher Reaktion dürfte es breit sein. Bei langsamer Anlagerung an die Methylengruppe ist eine scharfe Bande, bei Entstehung eines Diammoniumions ein Dublett zu erwarten. Eine langsame Monoammoniumionenbildung ist erfahrungsgemäss nicht möglich.

Das A_2B_2 -System der *aromatischen Protonen* von **1** sollte durch N- und durch CH_2 -Proto- oder Deuterionierung nach tieferem Feld verschoben werden. Bei sehr raschen oder sehr langsamen Reaktionen werden die Banden scharf, bei mässig schnellem Umsatz breit sein.

⁸⁾ Wenn im folgenden von «raschen» und «langsamen» Protonübertragungen gesprochen wird, so sind diese Bezeichnungen als relativ zur NMR.-Zeitskala zu verstehen.

Die π -Komplexe eines oder beider Phenyrringe dürften in Bezug auf die Aromatensignale von den Mono- und Diammonium-Ionen schwer zu unterscheiden sein. Aufgrund unserer früheren Untersuchungen [3] vermuten wir, dass eine π -Komplexbildung wegen des Ladungseffektes, der durch den Ringstromeffekt ungefähr kompensiert wird, zu keiner oder nur zu einer sehr geringen Verschiebung nach tieferem Feld führt. Bei der Ammoniumionenbildung wird der Ringstrom jedoch nicht wesentlich gestört, so dass das Aromatenquadruplett bei deutlich tieferem Feld auftreten sollte.

In der Tabelle 1 sind die experimentellen Resultate unserer Messungen in verschiedenen Lösungsmitteln zusammengestellt.

Tabelle 1. NMR.-Spektren von 1,1-Bis-(4',4''-dimethylaminophenyl)-äthylen (**1**) und seinen Protonierungsprodukten

Lösungsmittel	Äquivalente DCI	Protonensignale ^{a)}			
		Säureproton	Aromaten	Methylen	N-Methyl
d ₆ -DMSO	0	–	6,92 <i>v</i> (7,6)	5,11 <i>s</i> (1,9)	2,88 <i>s</i>
	1	0	7,30 <i>v</i> (7,7)	5,36 <i>s</i> (1,8)	3,02 <i>s</i>
	10	0	7,71 <i>v</i> (8,1)	5,67 <i>s</i> (2,0)	3,17 <i>s</i>
	14	0	7,70 <i>v</i> (8,6)	5,68 <i>s</i> (1,8)	3,17 <i>s</i>
CD ₃ OD	0	–	6,96 <i>v</i> (8,2)	5,12 <i>s</i> (2,3)	2,94 <i>s</i>
	1	4,61 <i>s</i>	7,29 <i>v</i> (7,7)	(0)	3,14 <i>s</i>
	2	4,98 <i>s</i>	7,58 <i>v</i> (7,5)	5,64 <i>s</i> (1,4)	3,30 <i>s</i>
	4	5,07 <i>s</i>	7,66 <i>v</i> (7,4)	5,69 <i>s</i> (1,8)	3,33 <i>s</i>
CF ₃ COOH	b)	0	7,61 <i>s</i> (7,9)	5,79 <i>s</i> (1,7)	3,52 <i>d</i>
CF ₃ COOD	b)	0	7,62 <i>s</i> (8,1)	5,79 <i>s</i> (1,9)	3,50 <i>d</i>
CCl ₄	0	–	6,83 <i>v</i> (8,1)	5,06 <i>s</i> (1,8)	2,89 <i>s</i>
CDCl ₃	0	–	6,97 <i>v</i> (8,1)	5,20 <i>s</i> (1,8)	2,92 <i>s</i>

a) *s* = Singulett, *d* = Dublett, *v* = Vierbandenspektrum. 1. Zahl = chemische Verschiebung in ppm, 2. Zahl (in Klammern) = Intensität bezogen auf die Intensität der N-Methylsignale (*I* = 12,0). Alle Signale sind scharf.

b) Lösungsmittel als Wasserstoffionendonator.

Zunächst fällt auf, dass die Intensität der *Methylensignale* in allen Fällen ungefähr 2 beträgt. Bei den Spektren in Dimethylsulfoxid und Trifluoressigsäure kann dies nicht mit einer Protonenanlagerung an die Methylengruppe in Einklang stehen: Eine CH₂-Protonierung sollte ein Signal der Intensität 3 ergeben oder ganz verschwinden und im Säuresignal aufgehen, falls der Austausch rasch ist. In deuteriumhaltigen Lösungsmitteln (CD₃OD, CF₃COOD) sollte bei raschem Austausch das Signal verschwinden, bei langsamer Anlagerung von D die Intensität anfangs 2 betragen und langsam abnehmen.

Von besonderer Bedeutung ist die Beobachtung, dass in Methanol das Methylensignal bei Zugabe von einem Äquivalent Säure nicht mehr vorhanden ist, mit 2 oder mehr Äquivalenten aber in der ursprünglichen Intensität 2 auftritt. Diese Erscheinung steht mit unseren Schlüssen aus den Elektronenspektren in Übereinstimmung: Die Säurezugabe aus einem deuteriumhaltigen Lösungsmittel führt rasch zu einem Gleichgewicht, das nur zu einem sehr kleinen Teil das Carbeniumion **2** mit einer CH₂D- oder CHD₂-Gruppe enthält. Bei Zugabe von 2 oder mehr Säure-Äquivalenten entsteht jedoch praktisch ausschliesslich das Diammoniumion **5**; das sich rasch einstellende Gleichgewicht mit **4** liegt umso mehr auf der Seite von **5**, je höher die Säure-

konzentration ist. Dies zeigt sich deutlich in der Geschwindigkeit der Intensitätsabnahme des Methylensignals. Während in deuteriertem Methanol (CD_3OD) seine Intensität wegen dem allmählichen H-D-Austausch in Gegenwart von 2 Äquivalenten Säure nach *ca.* 2 Tagen auf die Hälfte abgesunken ist, hat in einer Lösung, die 10 Äquivalente Säure enthält, die Intensität nach 4 Tagen erst um *ca.* 20% abgenommen (Tab. 2). In DMSO dagegen ist dieser Austausch mit kleinen *oder* grösseren Säurekonzentrationen immer sehr langsam, da das Carbeniumion **2** (und das Ammonium-carbenium-kation **4**) praktisch keine Rolle im dort vorherrschenden Gleichgewichtssystem spielt.

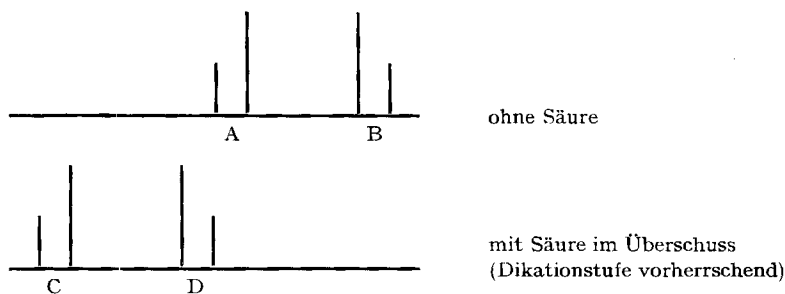
Tabelle 2. NMR.-Spektrum der Diaryläthylenverbindung **1** als Funktion der Säurekonzentration und der Zeit

Lösungsmittel	Zeit nach Säurezugabe	Protonensignale ^{a)}		
		Aromaten	Methylen	N-Methyl
CD_3OD + 2M DCl	0 Std.	7,59 v (7,6)	5,64 s (1,4)	3,30 s
	2 Std.	7,62 v (8,2)	5,66 s (1,2)	3,32 s
	48 Std.	7,62 v (8,1)	5,66 s (0,7)	3,32 s
	96 Std.	7,63 v (7,7)	5,65 s (0,3)	3,29 s
CD_3OD + 10M DCl	0 Std.	7,70 v (8,0)	5,69 s (1,7)	3,36 s
	2 Std.	7,71 v (8,0)	5,68 s (1,8)	3,35 s
	48 Std.	7,70 v (8,0)	5,70 s (1,7)	3,36 s
	96 Std.	7,69 v (8,1)	5,69 s (1,4)	3,35 s
d_6 -DMSO + 2M DCl	0 Std.	7,70 v (7,8)	5,67 s (1,5)	3,16 s
	2 Std.	7,70 v (8,3)	5,66 s (1,5)	3,15 s
	48 Std.	7,69 v (7,6)	5,67 s (1,5)	3,17 s
	96 Std.	7,70 v (8,0)	5,67 s (1,5)	3,17 s
d_6 -DMSO + 10M DCl	0 Std.	7,70 v (7,8)	5,68 s (1,6)	3,17 s
	2 Std.	7,71 v (8,7)	5,69 s (1,8)	3,18 s
	48 Std.	7,70 v (7,6)	5,68 s (1,9)	3,18 s
	96 Std.	7,71 v (7,6)	5,69 s (1,4)	3,18 s

a) Bedingungen und Bezeichnungen wie in Tab. 1.

Bei den Aromatensignalen fällt auf, dass ihr Schwerpunkt in Methanol und in Dimethylsulfoxid nach tieferem Feld verschoben ist. Die gefundenen Vierbandenspektren sind keine Quadrupletts von eigentlichen A_2B_2 -Systemen, da in Spektren, die mit einem Feld von 60 MHz bzw. 100 MHz aufgenommen wurden, wohl die Kopplungskonstante der kleinen ($J = 8$ Hz), nicht aber die der grossen Signalabstände konstant bleibt: Mit 60 und 100 MHz betragen diese Abstände 19–25 bzw. 36–38 Hz. Wir glauben deshalb, dass unsere A_2B_2 -Systeme durch die Summe von zwei identischen AB -Systemen approximiert werden können ($J_{ortho} = 8$ Hz $>$ $J_{meta} \approx J_{para} \approx 0$). Die Veränderung der Aromatensignale beim Übergang von der freien Base **1** bis zur zweiprotonigen Säurestufe **5** lässt sich dann wie folgt erklären (s. Schema auf folgender Seite):

A entspricht den aromatischen Protonen in *meta*-, B denjenigen in *ortho*-Stellung zur $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe; während umgekehrt in stark saurer Lösung C, das Dublett bei tieferem Feld, den zur $\text{NH}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe *ortho*-ständigen Protonen und das Dublett D der Protonen in *meta*-Stellung zuzuordnen ist. Beim Verhältnis **1**:Säure 1:1 ist



ungefähr die Hälfte aller Aminogruppen protoniert. Wegen dem raschen Austausch zwischen den Gleichgewichtsstufen sieht man deshalb ein Durchschnittsspektrum zwischen dem der freien Basen und dem des Dikations; der Anteil an Carbeniumion **2** ist dabei offensichtlich auch in Methanol zu klein, um berücksichtigt werden zu müssen.

Je grösser die Säurekonzentration ist, desto stärker wird das *N*-Methylsignal nach tieferem Feld verschoben. Bemerkenswert ist das Spektrum in Trifluoressigsäure, weil hier ein Dublett ($J = 4$ Hz) gefunden wurde. Das Protonierungsgleichgewicht liegt in diesem stark sauren Lösungsmittel stark auf der Seite des Dikations **5**, nicht jedoch beim Triktion **6**. Der Zerfall der zweiprotonigen zur einprotonigen Säure **3** ist deshalb offenbar langsam. Das Auftreten eines Dubletts für die Ammoniumprotonen ist damit vereinbar.

4. Diskussion. – Die gemessene Summenaciditätskonstante K_1 ist in Dimethylsulfoxid um 2,4 Zehnerpotenzen höher als in Methanol. Dies stimmt mit der Erfahrung bei einfachen Trialkylammonium-Ionen überein [12]. Auch bei den Gleichgewichten von Triarylmethankationen (*p*-Nitro-Malachitgrün) mit Azidionen haben *Ritchie et al.* [13] ähnliche Unterschiede der Kation-Anion-Additions-gleichgewichte gefunden.

Von grösserem Interesse ist das Verhältnis von Carbenium-Ion **2** zu Ammoniumion **3** bzw. die Tautomeriekonstante K_{23} .

Im allgemeinen sind Methyl-carbenium-Ionen ($\text{>C}^{\oplus}\text{-CH}_3$) viel stärkere Säuren als Ammoniumionen. Dass eine Protonierung der 1,1-Bis-aminoaryl-äthylenverbindung **1** in Methanol und anderen protischen Lösungsmitteln überhaupt in messbarem Ausmass am Äthylenkohlenstoff erfolgt, ist bekanntlich darauf zurückzuführen, dass die C-Protonierung zum stark mesomeriestabilisierten Ion **2** führt. Durch unsere Untersuchung wird zum ersten Mal gezeigt, wie das Verhältnis von C- zu N-Protonierung ist: Während die früheren qualitativen Beobachtungen [2] zur Ansicht führten, dass *nur* das Carbenium-Ion gebildet wird, zeigen unsere Resultate, dass dies nur in untergeordneter Masse der Fall ist; in Methanol liegt nur rund ein Zwanzigstel des Monoprotonierungsproduktes als Carbenium-Ion **2** vor; die Protonierung erfolgt hauptsächlich an einer der beiden Aminogruppen und führt zum Ammoniumion **3**. Ein zweites Proton wird erwartungsgemäss praktisch ausschliesslich an der zweiten Aminogruppe addiert; man erhält das Diammonium-kation **5**.

In Dimethylsulfoxid ist das Carbenium-Ion praktisch nicht mehr nachweisbar. Relativ zur Ammonium-Säure **3** wird deshalb die Acidität der Carbenium-Säure **2**

in Dimethylsulfoxid gegenüber Methanol sehr stark erhöht. Unseres Wissens gibt es für das Gleichgewicht (6) von C–H-Säuren mit einer Carbeniumgruppe noch keine Präzedenzfälle.



Bis zu einem gewissen Grad lässt sich jedoch der Lösungsmiteleinfluss auf die Deprotonierungsgleichgewichte von neutralen C–H-Säuren vergleichen: So nehmen die pK_a -Werte von Fluorenderivaten und von Fluoraden beim Übergang von Methanol zu Dimethylsulfoxid um 5,5 bis 6,5 Einheiten ab [12] [14].

Während bei diesen neutralen C–H-Säuren diese pK_a -Differenzen jedoch durch stärkere Dispersionswechselwirkungen von Dimethylsulfoxid mit den im Anion stärker delokalisierten π -Elektronen der konjugierten Base erklärt werden, glauben wir, dass für die einseitige Lage des Tautomeriegleichgewichtes $\mathbf{2} \rightleftharpoons \mathbf{3}$ in Dimethylsulfoxid die starke Wasserstoffbrückenbildungstendenz der Aminostickstoffatome verantwortlich ist. In Methanol wird das Säureproton in messbarem Ausmasse an die Methylengruppe addiert, weil es für die Wasserstoffbrückenbildungstendenz der Stickstoffatome nicht «benötigt» wird, während im Dimethylsulfoxid dafür nur das Säureproton zur Verfügung steht.

Zusammenfassend ergibt sich deshalb, dass für die Bildung der klassischen Pfeiffer-Wizinger'schen Carbenium-Ionen von Diaryläthylenderivaten nur in protischen Lösungsmitteln (Wasser, Alkohol, Carbonsäuren) günstige Voraussetzungen vorhanden sind; auch unter diesen Bedingungen ist das Ammoniumion thermodynamisch bevorzugt.

Diese Untersuchungen wurden in verdankenswerter Weise durch den Schweizerischen Naturfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, Projekte 3737 und 2.245.69 unterstützt.

Experimenteller Teil

1. *Chemikalien.* – 1,1-Bis-(4',4'-dimethylaminophenyl)-äthylene (**1**): Herstellung nach Pfeiffer & Wizinger [2], zehnmal umkristallisiert aus Äthanol. Schwach gelbe Nadeln. Smp. 123°. *N*-Dimethylamin: Destilliert, Kp. 77°/13 Torr. 4-Dimethylaminostyrol: Nach [15]; Smp. 14°. 1,1-Diphenyläthylene (Fluka): Destilliert, Kp. 164°/34 Torr. 4'-Dimethylamino-1,1-diphenyläthylene: Nach [16]; destilliert, Kp. 202°/14 Torr. Smp. 56°. Methanol: Merck, pro analysis; CD₃OD: CIBA AG. Dimethylsulfoxid: Getrocknet mit Calciumhydrid (20 Std., 50°) und bei 8 Torr destilliert.

2. *Potentiometrische Messungen.* Elektrische Potentiale wurden auf dem Methrohm Potentiograph E 336 gemessen. Als Elektroden dienten Kombinationsglaselektroden, Typ Polymetron M 405-NS/1, mit einer 1 N LiCl-Lösung in Methanol bzw. in Dimethylsulfoxid als Referenzlösung im äusseren Teil der Kombinationselektrode. Die so vorbereiteten Elektroden werden mindestens eine Woche bis zum Gebrauch stehengelassen. Bei Potentialmessungen in HCl/Methanol bzw. HCl/Dimethylsulfoxid muss die Elektrode sich 1 Std. in der Lösung befinden, bevor die Messung erfolgt.

Die Wasserstoffionenaktivitäten wurden über die Nernst'sche Gleichung bei 25° bestimmt. Das Standardpotential E_0 ist elektrodenabhängig; es wurde deshalb unter Zugrundlegung veröffentlichter Werte des Aktivitätskoeffizienten von HCl in Methanol [17] bestimmt. Die erhaltenen Werte (Tab. 3). ergeben aus Werten bei Wasserstoffionkonzentrationen über 10^{-3} M $E_0 = 468,1 \pm 0,8$. Dieser Wert wurde zur Berechnung von $a_{\text{H}^{\oplus}}$ in den HCl/Methanol-Lösungen zur Bestimmung der Protonierungsgleichgewichte von **1** verwendet (Tab. 4).

Aktivitätskoeffizienten ($f \pm$) von HCl in Dimethylsulfoxid sind unseres Wissens (vgl. [18]) noch nicht bekannt. Ein Vergleich der Aktivitätskoeffizienten von HCl in Wasser, Methanol und Äthanol lässt erkennen, dass die Dielektrizitätskonstante (DK) des Lösungsmittels die wichtigste

Tabelle 3. Bestimmung von E_0 der Salzsäure in Methanol

[HCl] M	$f \pm$ nach [17]	$\log a_{H^+}$	E mV	E_0 mV
$1,0 \cdot 10^{-4}$	0,988 ^{a)}	-4,0052	241,0	477,9
$2,0 \cdot 10^{-4}$	0,975 ^{a)}	-3,7100	268,2	487,7
$4,0 \cdot 10^{-4}$	0,950 ^{a)}	-3,4202	289,0	491,3
$5,0 \cdot 10^{-4}$	0,938 ^{a)}	-3,3288	297,0	493,9
$8,4 \cdot 10^{-4}$	0,895 ^{a)}	-3,1239	306,5	491,3
$1,0 \cdot 10^{-3}$	0,876	-3,0575	306,6	487,5
$1,3 \cdot 10^{-3}$	0,861	-2,9512	311,8	486,4
$1,6 \cdot 10^{-3}$	0,850	-2,8665	316,4	485,9
$3,5 \cdot 10^{-3}$	0,789	-2,5588	334,3	485,7
$5,0 \cdot 10^{-3}$	0,762	-2,4191	343,0	486,1
$1,0 \cdot 10^{-2}$	0,701	-2,1543	358,9	486,3
$2,0 \cdot 10^{-2}$	0,629	-1,9003	372,6	485,0

^{a)} Extrapoliert aus Werten nach [17]

Tabelle 4. Bestimmung der Wasserstoffionenaktivität in Methanol

[HCl] M	E mV	a_{H^+} M
ca. $1,93 \cdot 10^{-6}$	148,0	$1,93 \cdot 10^{-6}$
ca. $9,32 \cdot 10^{-5}$	188,5	$9,32 \cdot 10^{-6}$
ca. $1,15 \cdot 10^{-5}$	193,5	$1,13 \cdot 10^{-5}$
$1,5 \cdot 10^{-4}$	259,0	$1,45 \cdot 10^{-4}$
$2,0 \cdot 10^{-4}$	266,0	$1,90 \cdot 10^{-4}$
$4,0 \cdot 10^{-4}$	288,3	$4,53 \cdot 10^{-4}$
$5,0 \cdot 10^{-4}$	298,4	$6,71 \cdot 10^{-4}$
$2,0 \cdot 10^{-3}$	319,0	$1,50 \cdot 10^{-3}$
$5,0 \cdot 10^{-3}$	344,5	$4,04 \cdot 10^{-3}$
$1,0 \cdot 10^{-2}$	360,2	$7,44 \cdot 10^{-3}$

Einflussgrösse auf $f \pm$ ist: Je kleiner die DK, desto mehr weicht $f \pm$ von 1,0 ab. Da die DK von Dimethylsulfoxid relativ gross ist (48,9 bis 20° [19]), haben wir deshalb Konzentrationen ($< 10^{-4}$ M) statt Aktivitäten von HCl zur Bestimmung von E_0 benützt (Tab. 5) und analog wie in Methanol die Wasserstoffionenaktivität unserer HCl/Dimethylsulfoxid-Lösung potentiometrisch ermittelt (Tab. 6). Es zeigte sich jedoch, dass die Reproduzierbarkeit der Potentialmessungen in Dimethylsulfoxid wesentlich geringer ist als in Methanol.

Tabelle 5. Bestimmung von E_0 der Salzsäure in Dimethylsulfoxid

[HCl] M	E mV	E_0 mV
$2,5 \cdot 10^{-5}$	188	460
$5,0 \cdot 10^{-5}$	215	469
$7,5 \cdot 10^{-5}$	220	464
$1,0 \cdot 10^{-4}$	236	473

Mittel:
 $E_0 = 466,5$

Dies ergibt sich aus der Berechnung der Aciditätskonstanten K_1 und K_2 der Verbindung **1** in HCl/Methanol und HCl/Dimethylsulfoxid. Die in Tab. 7 angegebenen Extinktionsquotienten beziehen sich auf folgende Wellenlängen und Extinktionswerte (ϵ') bzw. molare Extinktions-

Tabelle 6. Bestimmung der Wasserstoffionenaktivität in Dimethylsulfoxid

E mV	$a_{\text{H}^{\oplus}}$
258	$2,99 \cdot 10^{-4}$
284	$8,22 \cdot 10^{-4}$
298	$1,42 \cdot 10^{-3}$
358	$1,46 \cdot 10^{-2}$
365	$1,92 \cdot 10^{-2}$
407	$9,86 \cdot 10^{-2}$
425	$1,99 \cdot 10^{-1}$
446	$4,50 \cdot 10^{-1}$

koeffizienten (ϵ) der konjugierten Säuren-Basenpaare: Methanol ($a_{\text{H}^{\oplus}} = 10^{-5}$ bis 10^{-6}M): 605 nm, $\epsilon_{\text{B}} = 0$, $\epsilon'_{\text{S}} = 4360$. Methanol ($a_{\text{H}^{\oplus}} > 10^{-4}\text{M}$): 270 nm, $\epsilon'_{\text{B}} = 17000$, $\epsilon'_{\text{S}} = 3000$. Dimethylsulfoxid: 300 nm, $\epsilon_{\text{B}} = 33000$, $\epsilon'_{\text{S}} = 7000$.

 Tabelle 7. Bestimmung der Aciditätskonstanten K_1 und K_2 in Methanol und in Dimethylsulfoxid

Lösungsmittel	$a_{\text{H}^{\oplus}}$	$\frac{\epsilon_{\text{S}} - \epsilon}{\epsilon - \epsilon_{\text{B}}}$	K_1 bzw. K_2 [mol l ⁻¹]	Mittelwerte und Standardabweichung
CH ₃ OH	$1,93 \cdot 10^{-6}$	4,00	$7,70 \cdot 10^{-6}$	$K_1 = 8,34 (\pm 0,86) \cdot 10^{-6}$
	$9,32 \cdot 10^{-6}$	1,00	$9,32 \cdot 10^{-6}$	
	$1,13 \cdot 10^{-6}$	0,71	$8,00 \cdot 10^{-6}$	
CH ₃ OH	$1,45 \cdot 10^{-4}$	0,840	$1,22 \cdot 10^{-4}$	$K_2 = 1,22 (\pm 0,06) \cdot 10^{-4}$
	$1,90 \cdot 10^{-4}$	0,625	$1,16 \cdot 10^{-4}$	
	$4,53 \cdot 10^{-4}$	0,287	$1,30 \cdot 10^{-4}$	
	$6,714 \cdot 10^{-4}$	0,177	$1,19 \cdot 10^{-4}$	
DMSO	$2,99 \cdot 10^{-4}$	10,0	$2,99 \cdot 10^{-3}$	$K_1 = 2,33 (\pm 0,90) \cdot 10^{-3}$
	$8,22 \cdot 10^{-4}$	3,27	$2,69 \cdot 10^{-3}$	
	$1,42 \cdot 10^{-3}$	0,923	$1,31 \cdot 10^{-3}$	

3. NMR.-Spektren. Die in Tabelle 1 und 2 zusammengefassten NMR.-Spektren wurden auf einem Varian A-60 Gerät bei Raumtemperatur mit TMS als inneren Standard aufgenommen. Für die im Text erwähnten 100 MHz-Spektren diente ein Varian XL-100 Gerät.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] T. Iijima, W. Koch, M. Wakae & H. Zollinger, *Chimia* 20, 33 (1966).
- [2] P. Pfeiffer & R. Wizinger, *Liebigs Ann. Chem.* 461, 132 (1928) sowie spätere Arbeiten, vgl. Zusammenfassung R. Wizinger, *Chimia* 7, 273 (1953).
- [3] M. Christen, W. Koch, W. Simon & H. Zollinger, *Helv.* 45, 2077 (1962); W. Koch & H. Zollinger, *Helv.* 48, 554 (1965).
- [4] P. B. D. de la Mare & J. H. Ridd, *Aromatic Substitution*, London 1959, S. 43; P. Caveng & H. Zollinger, *Helv.* 50, 866 (1967).
- [5] G. A. Olah, *J. Amer. chem. Soc.* 94, 808 (1972).
- [6] A. G. Evans, N. Jones, P. M. S. Jones & J. H. Thomas, *J. chem. Soc.* 1956, 2757; A. G. Evans, P. M. S. Jones & J. H. Thomas, *J. chem. Soc.* 1957, 104.
- [7] C. C. Barker & G. Hallas, *J. chem. Soc.* 1967, 1395.
- [8] G. Schwarzenbach, *Helv.* 26, 420 (1943); C. Wittwer & H. Zollinger, *Helv.* 37, 1954 (1954).
- [9] J. Sonderrmann & H. Kuhn, *Chem. Ber.* 99, 2491 (1966), sowie Privatmitteilung von H. Kuhn.
- [10] E. A. Braude & J. A. Coles, *J. chem. Soc.* 1950, 2014.
- [11] H. M. Buck, S. J. Oldenburg & L. J. Oosterhoff, *Chimia* 20, 324 (1966); W. van der Lugt, H. M. Buck & L. J. Oosterhoff, *Ind. chim. Belge* 32 (no. spéc.), 161 (1967); *Chem. Abstr.* 70, 72436 g (1969).

- [12] *I. M. Kolthoff, M. K. Chan-Foomi, Jr. & S. Bhowmik*, J. Amer. chem. Soc. **90**, 23 (1968); *C. D. Ritchie*, in *Solute-Solvent Interactions* (ed. *J. F. Coetzee & C. D. Ritchie*), Marcel Dekker New York 1969, Tabelle 4.3.
- [13] *C. D. Ritchie, G. A. Skinner & V. G. Badding*, J. Amer. chem. Soc. **89**, 2063 (1967).
- [14] *C. D. Ritchie & R. E. Uschold*, J. Amer. chem. Soc. **89**, 2752 (1967), **90**, 2821 (1968).
- [15] *R. W. Strassburg, R. A. Gregg & C. Walling*, J. Amer. chem. Soc. **69**, 2141 (1947).
- [16] *H. Fecht*, Ber. deutsch. chem. Ges. **40**, 3902 (1907).
- [17] *B. E. Conway*, *Electrochemical Data*, Elsevier Amsterdam 1952, S. 94; *R. Gut*, Helv. **47**, 2262 (1964).
- [18] *J. A. Otabe, M. C. Giordano & A. J. Arvia*, Electrochim. Acta **12**, 907 (1967).
- [19] *H. L. Schläfer & W. Schaffernicht*, Angew. Chem. **72**, 618 (1960).

274. ^{13}C -NMR. Spectra of Pteridines¹⁾

by **Georges Müller** and **Wolfgang von Philipsborn**

Institute of Organic Chemistry, University of Zurich, Rämistrasse 76, 8001 Zurich

(1. X. 73)

Summary. ^{13}C -NMR. spectra of pterin, xanthopterin, isoxanthopterin, leucopterin, lumazine and of the model compounds isocytosine and desamino-isocytosine have been measured as anions and cations in 1M NaOD, CF_3COOH , H_2SO_4 and FSO_3H solutions. The spectra were analysed by means of heteronuclear double resonance, with the aid of non-decoupled spectra, and by spectral comparison. The results are interpreted in terms of the ionisation state of the pteridines in the four solvents and are compared with those obtained from ^1H -NMR. spectroscopy.

1. Introduction. – We have shown previously how ^1H -NMR. spectroscopy can be utilized in structural studies of pteridines [3a–e]. In particular, it was possible to demonstrate that specific information can be obtained about the ionisation of the various structural types of pteridines and pyrimidines in a series of solvents of increasing acidity [1] [3a]. A fundamental disadvantage of this spectroscopic technique, however, is that many pteridines possess only a few non-exchangeable hydrogen atoms. Spectroscopic and structural information is therefore limited unless proton exchange is suppressed by low temperature and weakly nucleophilic solvents. Since the pteridine skeleton contains six nonequivalent carbon atoms in very different chemical environments, more detailed structural information may be expected from a study of ^{13}C -NMR. spectra in this series. Here we wish to report first results on a number of key compounds and model substrates.

2. Experimental Results. – Because of the amphoteric character of 2-amino-4-oxo-3,4-dihydropteridines, and their poor solubility in neutral media, and as a consequence of the relative insensitivity of carbon resonance spectroscopy, the choice of suitable solvents requires particular attention. Most compounds exhibit sufficient solubility in 1M aqueous sodium deuteroxide, and this system has the advantage that the D_2O signal can be used as an internal field-frequency lock signal. Trifluoroacetic acid which has been used successfully in ^1H -NMR. studies [1] [3a, b] is less

¹⁾ Presented at the Symposium on the Chemistry of Insects, Varenna, Italy, Sept. 1972; NMR. Spectra of Pteridines, Part VIII; Part VII see [1]. ^{13}C -NMR. Spectroscopy, Part V; Part IV see [2].