

Untersuchungen über ein „Kriterium für die Aromatizität“: Die Konzentrationsabhängigkeit der molaren magnetischen Drehung

Von

K. Bauer, H. Eberhardt, H. Falk, G. Haller und H. Lehner

Aus dem Organisch-chemischen Institut der Universität Wien

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 28. November 1969)

Es wurde der Versuch unternommen, ein für die Aromatizität angegebenes Kriterium („4. Labarresches Kriterium“), nämlich den Verlauf der Konzentrationsabhängigkeit der molaren magnetischen Drehung, auf Metallocene anzuwenden. Die dabei und bei anderen aromatischen Systemen erhaltenen Ergebnisse führen zu dem Schluß, daß diese Konzentrationsabhängigkeit nicht auf diamagnetische Effekte eines induzierten Ringstromes zurückzuführen ist, sondern von der konzentrationsbedingten Änderung des inneren Feldes herrührt. Sie spiegelt also nicht die Aromatizität eines Systems wider.

Investigations on a "Criterion of Aromaticity": The Concentration Dependence of the Molar Magnetic Rotation

It was attempted to determine the relative aromaticities of metallocenes by means of a recently stated criterion ("Labarre's 4th criterion"), which is based on the concentration dependence of the molar magnetic rotation. The results of the investigation of these and other aromatic systems lead to the conclusion that this concentration dependence does not correlate with diamagnetic effects of an induced ring current; it rather is associated with the concentration dependent change of the internal field of the solute. Consequently, it does not reflect the aromaticity of a system.

Einleitung — Zielsetzung

Im Rahmen von Untersuchungen über Chemie und Stereochemie von Metallocenen¹ war immer wieder das Problem der relativen Aromati-

¹ K. Schlögl, in: „Topics in Stereochemistry“ (Hrsg. von N. L. Allinger und E. L. Eliel), Band I, 39, Interscience, New York 1967.

zitäten (zum Begriff der Aromatizität vgl.²) dieser Verbindungen von Interesse. Ihr ausgeprägter aromatischer Charakter war ja früh erkannt und mit Hilfe mehrerer Methoden nachgewiesen worden³. Eine Abschätzung der relativen Aromatizitäten der einzelnen Metallocene war zwar mit Hilfe von Konkurrenzreaktionen⁴ und auch auf Grund der Lage der *NMR*-Signale der Ringprotonen möglich⁵, doch keineswegs befriedigend.

Kürzlich hat *Labarre* experimentelle Aromatizitätskriterien beschrieben⁶, die auf der Messung des *Faraday*effektes, und zwar entweder auf der magnetooptischen Exaltation mit Hilfe eines Inkrementensystems oder der Ermittlung der Konzentrationsabhängigkeit der magneto-optischen Drehung bei Verdünnung des Aromaten in einem „inerten“ Lösungsmittel beruhen.

Bei Metallocenen — vor allem aber beim Ferrocen — ist wegen der Nähe einer intensiven Absorptionsbande (beim Ferrocen um 440 nm) die Anwendung eines Inkrementensystems problematisch; es sollte daher für das vorliegende Problem das Verdünnungsverfahren (4. *Labarresches* Kriterium) besser geeignet sein.

Die bei der Verdünnung auftretende Abnahme der molaren magnetischen Drehung $[\rho]_m$ wird in Analogie zu dem auch im *NMR*-Spektrum auftretenden Phänomen interpretiert⁶: Das magnetische Feld induziert im aromatischen System einen Ringstrom, der mit steigender Konzentration des Aromaten an den Nachbarmolekülen diamagnetische Effekte hervorruft. Die Allgemeingültigkeit dieses Kriteriums wurde von *Labarre* in einer folgenden Mitt.⁷ etwas eingeschränkt; es hatte sich nämlich gezeigt, daß nur strukturell ähnliche Verbindungen verglichen werden können: so entsprechen wohl die Ergebnisse in der Reihe Fluorbenzol, Chlorbenzol, Benzol, Anilin den Erwartungen; Jodbenzol und seine Methyl-derivate folgen aber auf das Anilin, wofür primär das größere Molvolumen des Jodbenzols verantwortlich gemacht wird⁷.

² *W. von E. Doering* und *D. W. Wiley*, *Tetrahedron* **11**, 183 (1960); *A. Streitwieser, Jr.*, „MO-Theory for Organic Chem.“, Wiley, New York 1961; *R. Breslow, J. Brown* und *J. J. Gajewski*, *J. Amer. Chem. Soc.* **89**, 4383 (1967); *H. J. Dauben, J. D. Wilson* und *J. L. Laity*, *J. Amer. Chem. Soc.* **90**, 811 (1968).

³ *M. Rosenblum*, „Chemistry of the Iron Group Metallocenes“, Bd. I, Interscience, New York 1965. b) *D. E. Bublitz* und *K. L. Rinehart Jr.*, in: *Org. React.* **17**, S. 1, Wiley, New York 1969.

⁴ *M. D. Rausch, E. O. Fischer* und *H. Grubert*, *J. Amer. Chem. Soc.* **82**, 76 (1960).

⁵ *Z. B.*: *E. I. Fedin* und *P. V. Petrovskii*, *Progress in Organometall. Chem.* (hrsg. von *M. I. Bruce* und *F. G. A. Stone*), Aug. 1969, Abt. B 16; *Zit.*^{3a}, S. 43.

⁶ *J. F. Labarre* und *F. Crasnier*, *J. Chim. Physique* **64**, 1664 (1967).

⁷ *M. Bonnafous, B. Graziana, F. Crasnier* und *J. F. Labarre*, *J. Chim. Physique* **66**, 462 (1969).

Wir haben nun versucht, dieses neue und attraktiv erscheinende Kriterium für die Aromatizität auf Metallocene anzuwenden; in Erweiterung dessen und einer Anregung *Labarres*⁷ folgend, sollte dieser Effekt auch bei anderen Aromaten und in verschiedenen Lösungsmitteln gemessen werden. Hierüber soll im folgenden berichtet werden.

Methodik

Die Messungen der zur Berechnung von $[\rho]_m$ erforderlichen Drehungen (bei 578 nm), der Dichten und der Brechungsindizes ($N_{D,D}$) werden im exper. Teil beschrieben. Außer dem Reinstoff wurden jeweils 9 Konzentrationen (im Bereich von 50 bis 100 Gew.%) in Cyclohexan, einem „Kohlenwasserstoffgemisch“ (vgl. exper. Teil), Äthanol und Acetonitril als Lösungsmittel gemessen. Die Meßwerte wurden mit Hilfe eines Polynoms der Form $Y_c = Y_2 \cdot c_2 + Y_1 \cdot (1-c_2) + c_2 \cdot A \cdot (1-c_2)$ ausgeglichen (wobei Y_c die Größe, wie Dichte oder Drehung beim Gewichtsbruch c_2 des Aromaten, Y_1 die Größe für das Lösungsmittel und Y_2 die des Reinstoffes ist; A ist der Ausgleichskoeffizient). Diese Werte wurden dann zur Berechnung von $[\rho]_m$ herangezogen. Die mittleren Abweichungen der Meßwerte von den ausgeglichenen Werten betragen 0,2% für die Drehungen, 0,01% für die Dichten und $1 \cdot 10^{-4}$ für die Brechungsindizes.

Zur Auswertung der Meßresultate haben wir die drei folgenden Beziehungen verwendet:

Aus der Mischungsformel für die *Verdet*-Konstanten unter der Voraussetzung von Idealität erhält man die molare magnetische Drehung des gelösten Aromaten $[\rho]_{m,2}$ ⁸.

$$[\rho]_{m,2} = M_2/H \cdot L [\alpha_{12}/d_{12} \cdot c_2 - \alpha_1 \cdot m_1/d_1 \cdot m_2] \quad (1)$$

M_2 ist das Molgewicht des Aromaten, α_i sind die abgelesenen magnetischen Drehungen, d_i die Dichten, m_i die Einwaagen und $H \cdot L = V_{H_2O}/\alpha_{H_2O}$ ist die magnetische Potentialdifferenz; V_{H_2O} ist die *Verdet*-konstante des Wassers⁹.

Berücksichtigt man die Volumskontraktion bei der Mischung, so erhält man¹⁰:

$$[\rho]_{m,2} = M_2/d_2 \cdot H \cdot L [(\alpha_{12} \cdot d_0/d_{12}) \cdot (m_1/d_1 + m_2/d_2) \cdot d_2/m_2 - \alpha_1 \cdot m_1 \cdot d_2/d_1 \cdot m_2], \quad (2)$$

mit d_0 der idealen Dichte bei der Konzentration c_2 . Bei Anwendung dieser Beziehung betragen aber bei den von uns gemessenen Systemen die Abweichungen von den aus (1) berechneten Werten nur wenige Promille, weshalb man in guter Näherung auf die Volumskorrektur verzichten kann.

Trägt man die so erhaltenen $[\rho]_{m,2}$ -Werte gegen den Gewichtsbruch auf, so erhält man einen weitgehend linearen Zusammenhang⁶ (der Korrelationskoeffizient der Linearregression lag bei den von uns vermessenen Mischungen um 0,98). Der Anstieg der so erhaltenen „Verdünnungsfunktion“ stellt das 4. *Labarresche* Kriterium⁶ für die Aromatizität dar.

⁸ O. Schönrock, Z. Physik **78**, 707 (1932).

⁹ F. Galleis und D. Voigt, Bull. Soc. Chim. Fr. **1960**, 70.

¹⁰ K. Scharf, Ann. Physik **13**, 377 (1932).

Wie die Theorie der optischen¹¹ bzw. magnetooptischen¹² Aktivität zeigt, ist die Invariante dieser Phänomene jedoch eine Größe, die durch die Berücksichtigung des inneren Feldes am Ort des gelösten Moleküls erhalten wird. Die Beziehungen (3) und (4) enthalten diese Korrektur in Form des Lorentz-Feld-Modells.

$$[\rho]'_{m,2} = [\rho]_{m,2} \cdot 9 \bar{n} / (\bar{n}^2 + 2)^2 \quad (3)$$

mit dem Brechungsindex \bar{n} der Mischung. In der Beziehung (4) werden in die Gl. (1) bzw. (2) an Stelle von α_{12} der mit f_{12}/f_2 und an Stelle von α_1 der mit f_1/f_2 multiplizierte Wert eingesetzt, wobei $f_i = 9 n_i / (n_i^2 + 2)^2$ bedeutet¹³. Alle Berechnungen wurden mit Hilfe geeigneter Rechenprogramme (FORTRAN IV) durchgeführt.

Ergebnisse

Die Ergebnisse sind in Abb. 1 zusammengestellt: Für jede Verbindung ist der Anstieg der Regressionsgeraden in den vier Lösungsmitteln für die nach den Beziehungen (1), (3) und (4) berechneten $[\rho]_{m,2}$ -Werte (μrad) eingetragen. Auf die Angabe der Absolutwerte von $[\rho]_{m,2}$ der reinen Aromaten wurde verzichtet, da sie innerhalb 0,3% mit den in der Literatur angegebenen Werten¹⁴ übereinstimmten. Für die Daten der Metallocene vgl. den exper. Teil.

Diskussion

Bei einer Analyse des exper. Materials (Abb. 1) fällt vor allem auf, daß die unter der Annahme idealen Verhaltens berechneten Werte [Gl. (1) bzw. (2)] mit der Aromatizität der entsprechenden Verbindung kaum in augenfälligem Zusammenhang stehen. Die Anstiege der Regressionsgeraden werden beim Übergang von unpolaren zu polaren Lösungsmitteln größer. Dieses ausgeprägte Verhalten gegenüber dem Lösungsmittel sowie die weitgehende Zusammenhanglosigkeit der erwähnten Anstiege mit bekannten Aromatizitäten ließen Zweifel am Wert der Methode aufkommen. Zudem zeigten auch nicht-aromatische Verbindungen, wie Cyclohexen oder $\text{Fe}(\text{CO})_5$, eine Abhängigkeit des $[\rho]_{m,2}$ -Wertes vom Gewichtsbruch!

¹¹ W. Kauzman, J. E. Walter und H. Eyring, Chem. Rev. **26**, 339 (1940); S. F. Mason, Quart. Rev. Chem. Soc. **17**, 20 (1963); H. Eyring, H. Liu und D. Caldwell, Chem. Rev. **68**, 525 (1968).

¹² R. DeMalleman, J. Phys. Radium **7**, 295 (1926); A. D. Buckingham und P. J. Stephens, Ann. Rev. Physic. Chem. **17**, 399 (1966).

¹³ H. Poltz, Z. Physik. Chem. **B 32**, 243 (1936); W. Schütz, in: Wien-Harms „Handbuch der Experimentalphysik“, Bd. **16/1**, S. 21, Akad. Verlagsges., Leipzig 1936.

¹⁴ Landolt-Börnstein, Bd. I/1, S. 405, 6. Aufl., Springer, Berlin 1950; Handbook of Chem. & Physics, The Chem. Rubber Publ. Corp., 1965; J. F. Labarre, F. Crasnier und J. P. Faucher, J. Chim. Physique **63**, 1088 (1966).

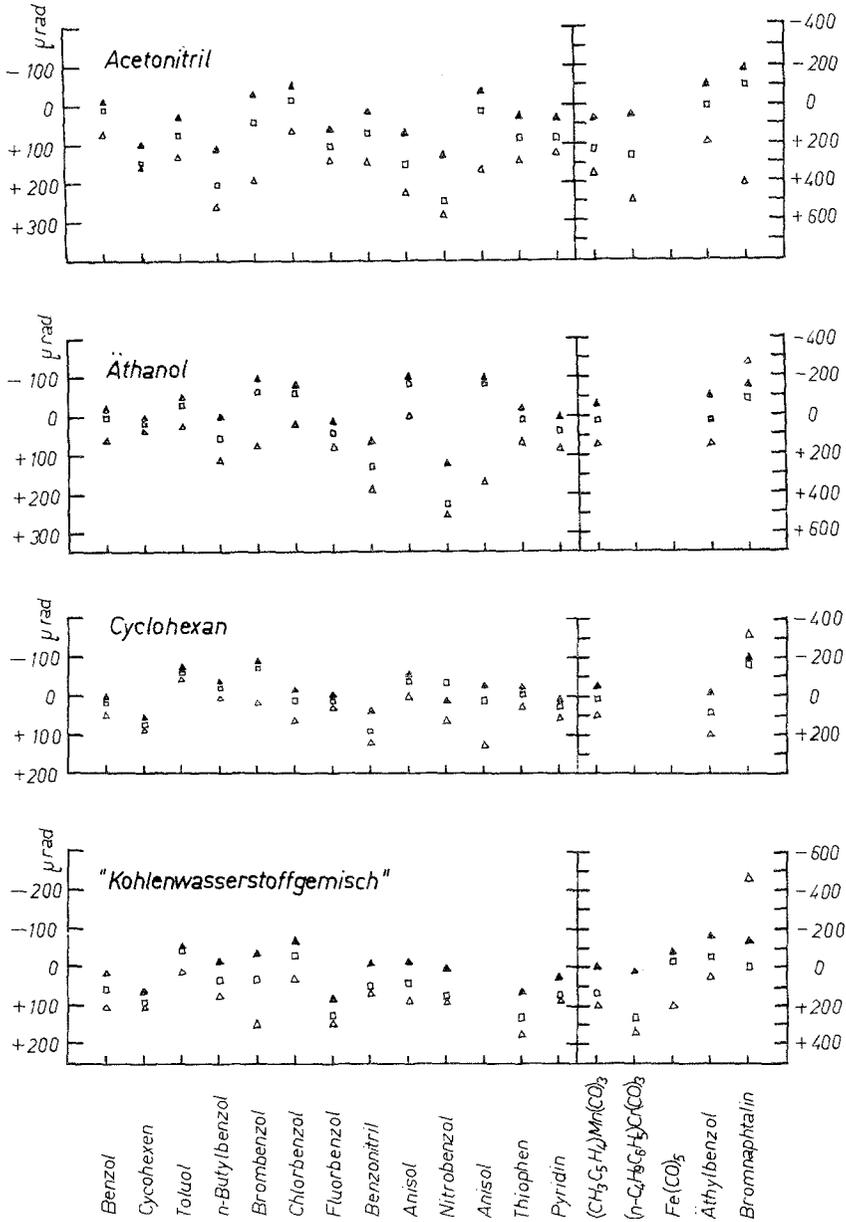


Abb. 1. Anstiege der Regressionsgeraden der Konzentrationsabhängigkeiten von $[\rho]_{m,2}$ (μrad) (Gewichtsbruch) nach Beziehung (1) (\triangle), (3) (\blacktriangle) und (4) (\square)

Wir haben deshalb zunächst mit Hilfe der Beziehungen (3) und (4) versucht, die Änderungen des inneren Feldes im Verlauf einer Mischungsreihe zu berücksichtigen. Dieser Effekt sollte ja bereits an sich — wie dies aus Messungen der Lösungsmittelabhängigkeit der optischen Aktivität bekannt ist¹⁵ — den wesentlichen Anteil der Konzentrationsabhängigkeit von $[\rho]_{m,2}$ ausmachen. Das den Gl. (3) und (4) zugrunde liegende, mit großen Vereinfachungen abgeleitete Feldmodell nach *Lorentz* stellt natürlich nur eine grobe Näherung dar. Dies zeigt sich z. B. bei der Bestimmung der Abhängigkeit der optischen Drehung von α -Pinen im Mischungssystem Benzol—Cyclohexan von der Benzol-Konzentration, die wir aus diesem Grund gemessen haben: es ergibt sich der weitgehend lineare Zusammenhang, $[M]_D = -72,60 - 1,90 \cdot c_{\text{Benzol}}$ (Grad), der aber durch die *Lorentz*-Korrektur nicht invariant wird, wie dies z. B. beim Pinan¹⁶ in verschiedenen Lösungsmitteln der Fall ist. Schon die geringe Polarität des α -Pinens führt dazu, daß die erwähnte Korrektur nicht mehr anwendbar ist. In solchen Fällen müßte man dann auf ein genaueres Feldmodell¹⁷ zurückgreifen.

Wie aus Abb. 1 hervorgeht, führt die *Lorentz*-Korrektur von $[\rho]_{m,2}$ in manchen Fällen (z. B. bei Benzol—Cyclohexan) zur Invariante; in den meisten Fällen erfolgt dadurch aber lediglich eine Verringerung des Anstieges.

Analoges ergibt sich aus der folgenden Betrachtungsweise. Das Mittel aus den Anstiegen nach Gl. (1) bzw. (3) zeigt folgendes Bild: im „Kohlenwasserstoffgemisch“ 139 zu 52 μrad , in Cyclohexan 76 zu 43 μrad , in Äthanol 110 zu 63 μrad und in Acetonitril 210 zu 65 μrad .

Einen weiteren Hinweis erhält man aus der Korrelation des Anstiegs der Regressionsgeraden in den einzelnen Lösungsmitteln mit der Differenz $f_2 - f_1$ (vgl. S. 472), bei der ein relevanter Zusammenhang zwischen der Größe der Differenz der Brechungsindices von Lösungsmittel und Gelöstem und dem Anstieg der Regressionsgeraden gefunden wird. Je größer diese Differenz ist, desto größer ist der Anstieg.

Wie oben erwähnt, hatte *Labarre* für die Konzentrationsabhängigkeit von $[\rho]_{m,2}$ den diamagnetischen Effekt, der aus einem im Aromaten durch das magnetische Feld induzierten Ringstrom resultiert, verantwortlich gemacht⁶; dabei verweist er auf den bei der *NMR*-Spektroskopie auftretenden¹⁸ analogen Effekt.

¹⁵ *T. M. Lowry*, „Optical Rotatory Power“, Dover Ed., New York 1964.

¹⁶ *H. G. Rule* und *A. R. Chambers*, *J. Chem. Soc. [London]* **1937**, 145.

¹⁷ *J. G. Kirkwood*, *J. Chem. Phys.* **2**, 351 (1934); *J. R. Partington*, „An Advanced Treatise on Physic. Chem.“, Bd. 5, S. 426, Longmans, London 1954.

¹⁸ Zur „Verdünnungsverschiebung“ vgl. z. B. *H. Suhr*, „Anw. d. Kernmagnet. Resonanz in der Org. Chem.“, S. 314, Springer, Berlin 1965.

Wie aber von *Pauling*¹⁹ und anderen Autoren²⁰ auf Grund von Modellbetrachtungen gezeigt worden war, liegt die Größenordnung dieses Effektes bei etwa 10^{-6} des Primärmagnetfeldes; dies ließ sich auch experimentell nachweisen: z. B. im *NMR*-Spektrum bei der Verdünnung von Benzol mit einem inerten Lösungsmittel²¹. Eine solche Größenordnung ist im magnetooptischen Effekt aber nicht beobachtbar; beim Vergleich der magnetooptischen Aktivitäten kann man ja die verschiedenen Suszeptibilitäten vernachlässigen, die beim Wechsel von einem Medium zum anderen auftreten. Ein weiteres Maß für die Größe des Ringstromeffektes erhält man aus der diamagnetischen Anisotropie von Aromaten, die um 10^{-5} liegt.

Die einzig mögliche Beeinflussung von $[\rho]_{m,2}$ — vgl. Gl. (1) — durch den diamagnetischen Effekt des Ringstromes (d. h. also durch die Aromatizität) wäre ein magnetisches Zusatzfeld, das dem Primärfeld proportional ist. Wegen der außerordentlich kleinen Proportionalitätskonstante besteht daher offensichtlich *keine* Möglichkeit, die Aromatizität eines Systems auf Grund der Konzentrationsabhängigkeit von $[\rho]_{m,2}$ zu messen.

Das „4. *Labarresche* Kriterium“⁶ ist also unseres Erachtens ein Ausdruck für die Änderung des (dielektrischen) inneren Feldes mit der Konzentration, die dann zu einer Konzentrationsabhängigkeit von $[\rho]_{m,2}$ führt. Es ist demnach *kein* Kriterium für die Aromatizität einer Verbindung.

Herrn Prof. Dr. *K. Schlögl* danken wir herzlich für die Ermöglichung und Förderung dieser Untersuchung sowie für die kritische Überarbeitung des Manuskriptes, und den Herren Dr. *H. Egger*, Dr. *A. Nikišorov* und Ing. *H. Begutter* für massenspektroskopische bzw. gaschromatographische Untersuchungen. Für die Möglichkeit zur Benützung der Rechenanlage IBM 360-44 des Instituts für Statistik der Univ. Wien, sind wir dessen Vorstand, Herrn Prof. Dr. *S. Sagoroff*, zu Dank verpflichtet.

Anmerkung bei der Korrektur

Wie uns durch eine Korrespondenz mit Dr. *J. F. Labarre* zur Kenntnis kam, sind unsere Ergebnisse in voller Übereinstimmung mit denen seiner Untersuchungen der magnetooptischen Verdünnungsverschiebung von Benzol in 15 Lösungsmitteln: *J. F. Labarre*, *R. Moezi* und *J. F. Kéruszorè*, *J. Chim. Physique*; Manuskript eingegangen am 15.12.1969. Diese Autoren fanden gute Korrelation der Anstiege der Regressionsgeraden der Konzentrationsabhängigkeit des

¹⁹ *L. Pauling*, *J. Chem. Phys.* **4**, 673 (1936).

²⁰ *J. S. Waugh* und *R. W. Fessenden*, *J. Amer. Chem. Soc.* **79**, 846 (1957); *R. E. Glick* und *D. F. Kates*, *J. Phys. Chem.* **62**, 1469 (1958); *J. A. Pople*, *J. Chem. Phys.* **41**, 2559 (1964).

²¹ *J. R. Zimmermann* und *M. R. Foster*, *J. Physic. Chem.* **61**, 282 (1957).

$[\rho]_{m,2}$ von der Polarisation, $(n_1^2 - 1)/(n_1^2 + 2)$, des betreffenden Lösungsmittels. Wir danken an dieser Stelle Herrn Dr. *J. F. Labarre* (Toulouse) für anregende Diskussionen und eine Kopie des Manuskriptes seiner Mitt.

Experimenteller Teil

Bei den verwendeten Substanzen bzw. Lösungsmitteln handelte es sich z. T. um reinste Produkte („Uvasol“ und Analysenware) bzw. wurden käufliche Produkte durch fraktionierte Destillation gereinigt. Die Reinheit aller Substanzen wurde gaschromatographisch kontrolliert; sie liegt über 99,9%. Das „Kohlenwasserstoffgemisch“ ist eine konstant siedende (65° C) Petrolätherfraktion, deren Zusammensetzung durch gaschromatographische Auftrennung und massenspektrometrische Identifizierung bestimmt wurde: 2-Methylpentan 21,8%, 3-Methylpentan 20,4%, n-Hexan 42,4%, Methylcyclopentan 12,0% und Cyclohexan 3,4%.

Tabelle 1. $[\rho]_{m,2}$ -Werte von Metallocenderivaten

Verbindung	n_D	d^{20}	$[\rho]_{m,2}$ (μrad)
Äthylferrocen	1,6009	1,2588	1282
Methyl-cyclopentadienyl-Mn-tricarbonyl	1,5854	1,3811	1032
n-Butylbenzol-Cr-tricarbonyl	1,6138	1,2462	1433

n-Butylbenzol-Chromtricarbonyl: 10,0 g $\text{Cr}(\text{CO})_6$ (45 mMol) wurden in 30 ml n-Butylbenzol 20 Stdn. unter Rückfluß (N_2) gekocht, wobei absublimierendes $\text{Cr}(\text{CO})_6$ mechanisch zurückgeführt wurde. Übliche Aufarbeitung²², Reinigung durch Chromatographie an Al_2O_3 (Petroläther—Benzol) und Hochvakuumdestillation (95° C/10⁻³ Torr) gab 8,0 g (65% d. Th.) an n-Butylbenzol-Chromtricarbonyl. Molgewicht (massenspektrometrisch) 270; $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{CrO}_3$.

Die Messungen der magnetischen Drehungen führten wir mit Hilfe eines photoelektrischen Polarimeters 141 (Perkin-Elmer) bei 578 nm (Hg-Linie) und einem früher beschriebenen Permanentmagnetzusatz²³ bei $20 \pm 0,5^\circ$ aus. Durch Meßwertübertragung auf einen Potentiometerschreiber und anschließende Mittelung läßt sich eine Genauigkeit von $\pm 0,3$ m Grad erzielen.

Zur Bestimmung der Dichten bedienten wir uns des Verfahrens von *Pregl*²⁴ (20,0° C), die Brechungsindices (n_D) bestimmten wir mit einem Zeiss-Refraktometer (20,0° C) nach *Abbe*.

Die gaschromatographischen Bestimmungen erfolgten auf einem Varian Aerograph 1200 (FID), die massenspektrometrischen Untersuchungen wurden mit einem Spektrometer CH 7 (Varian MAT) gekoppelt mit einem Varian Aerograph 1200 durchgeführt.

²² *B. Nicholls* und *M. C. Whiting*, *J. Chem. Soc.* [London] **1959**, 551.

²³ *H. Falk*, *Mh. Chem.* **100**, 411 (1969).

²⁴ *F. Pregl* und *H. Roth*, „Die quantit. org. Mikroanalyse“, 6. Aufl., S. 308, Springer, Wien 1949.