

PI-KOMPLEXE ZWISCHEN NITROSYL UND AROMATISCHEN STOFFEN

Z. J. Allan, J. Podstata, D. Šnobl und J. Jarkovský

Forschungsinstitut der organischen Synthesen,
Pardubice-Rybitví (Tschechoslowakei)

(Received 18 August 1965)

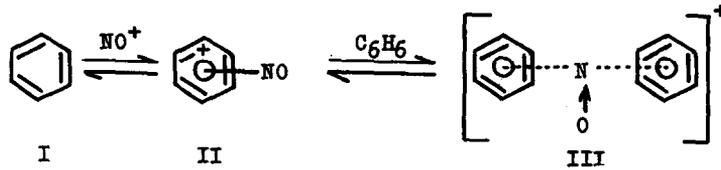
Varma und Kulkarni (1) beobachteten, dass die Lösung der Nitrosylschwefelsäure in Schwefelsäure mit Benzol sich schwarz färbt. Wir fanden nun, dass auch die - zum Beispiel mit Halogenen, Methyl-, Hydroxyl-, Methoxyl-, oder Sulfo- gruppen substituierten - Derivate des Benzols, und auch die analogischen heterocyclischen Stoffe, zum Beispiel Thiophen und die kondensierten Stoffe, wie Naphtalin und seine Derivate ähnliche Farbreaktionen geben. Bei niedriger Konzentration der Komponenten ist die Färbung nach der Art des Stoffes gelbbraun bis rotbraun, bei hoher Konzentration dunkelbraun. Nach kurzem Aufbewahren in der Kälte (zum Beispiel 15 Minuten bei 10°C) wird die ursprüngliche aromatische Substanz nach Verdünnung mit Wasser aus den relativ beständigen, zum Beispiel aus Benzol gewonnenen Komplexen regeneriert. Im Falle der mehr reaktiven Stoffe finden aber durch Wirkung der Nitrosylschwefelsäure bald weitere Farbänderungen statt, welche zu weiteren, schon irreversiblen Reaktionen gehören.

Die Löslichkeit der Kohlenwasserstoffe in Nitrosylschwefelsäure bei 10°C und die Farbstärke der gesättigten Lösungen steigen in der folgenden Reihe: Chlorbenzol < Benzol < Toluol < m-Xylol; in letztem Falle werden schon 190 mol % des Kohlenwasserstoffes auf Nitrosyl gelöst. Der Verlauf des Absorptionsspektrums des Komplexes zwischen Nitrosyl und Benzol ist dem Verlauf der blossen Nitrosylschwefelsäure sehr ähnlich bis auf eine namhafte Verschiebung in das sichtbare Gebiet. Wegen seiner guten Beständigkeit wurde der Komplex zwischen Nitrosyl und 1,3-Xylol-4-sulfosäure zum Messen der Abhängigkeit der Extinktion an den Konzentrationen der beiden Komponenten verwandt. Die Extinktion im Milieu der Schwefelsäure bei 20°C bei 24 000 cm⁻¹ in einer Schicht von 1 cm entspricht der Gleichung

$$\epsilon = 180 [\text{NO}^+] [\text{Xyl.}] + 2400 [\text{NO}^+] [\text{Xyl.}]^2$$

Das protonische Resonanzspektrum der Komplexe zwischen Nitrosyl und Benzol weist ein einziges unverbreitertes Signal auf. Seine chemische Verschiebung auf das Benzol als äusseren Standards bezogen, korrigiert an den Unterschied der magnetischen Volum-Suszeptibilitäten, ist -1,45 p.p.m.; das gilt für eine mit Benzol gesättigte Lösung, bei kleinerer Benzol-Konzentration ist die Verschiebung grösser. Diese Tatsachen weisen auf die Bildung der pi-Komplexe II und III, die in einem schnellen Gleichgewicht untereinander und mit Benzol (1) und Nitrosyl stehen. Diese Komplexe sind interessant vom Standpunkt der Reaktionsmechanismen der elektrophilen aromatischen Substitution, denn Dewar (2) betrachtet

Komplexe dieses Typs als zugehörige Zwischenprodukte, die man aber bisher meistens nicht fassen konnte.



REFERENZEN

1. P.S. Varma und D.A. Kulkarni, J. Am. Chem. Soc., 47, 143 (1925).
2. M.J.S. Dewar, Electronic Theory of Organic Chemistry, S. 168. Clarendon Press, Oxford (1949).