

## Bromkomplexe von 1,1-Diphenyl-äthenen\*

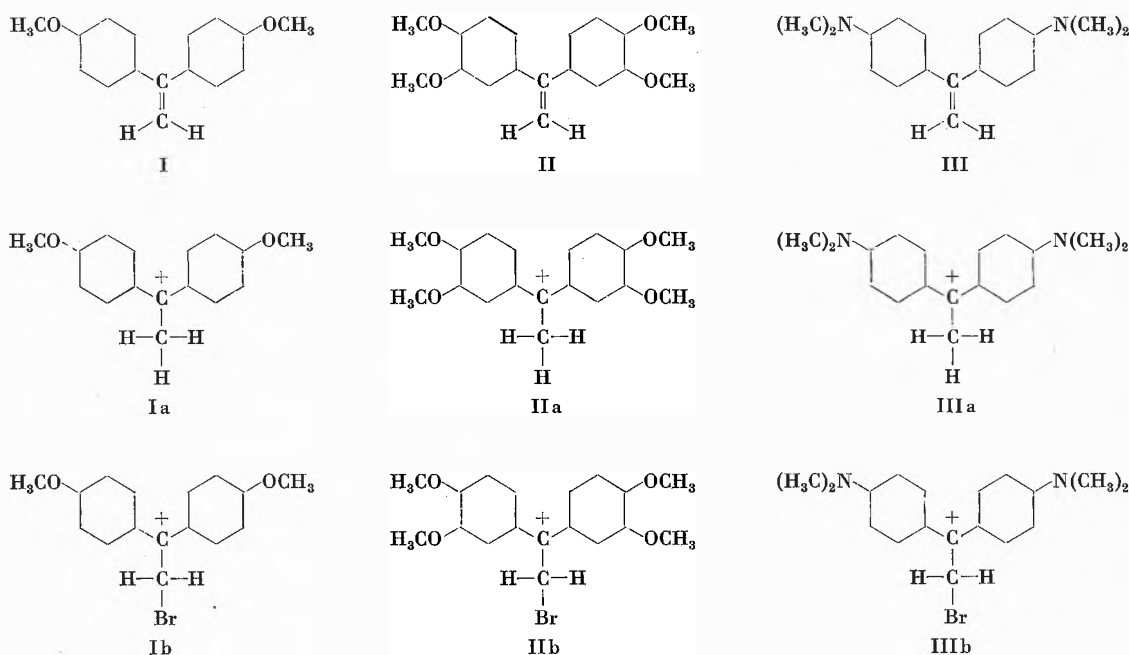
Von H. M. BUCK, S. J. OLDENBURG und L. J. OOSTERHOFF

Chemische Laboratoria, Rijksuniversiteit Leiden (Holland)

Im Jahre 1928 publizierten P. PFEIFFER und R. WIZINGER die Arbeit «Zur Theorie der Halogensubstitution». Sie war gewissermaßen eine Fortsetzung von WIZINGERS Dissertation aus den Jahren 1922/23.

Ausgangspunkt dieser Untersuchungen war eine von GATTERMANN (1889) beschriebene Farbreaktion des 1,1-Dianisyl-äthens (I). Diese Substanz gibt in festem

interessant, und jeder, der in der glücklichen Lage war, Vorträge von R. WIZINGER über dieses Thema zu hören, wird sich der schönen Experimente erinnern, auf Grund derer die theoretischen Überlegungen veranschaulicht wurden. In Vorlesungen über die chemische Bindung an der Leidener Universität zeigen wir immer diese Experimente, weil sie ganz besonders dazu geeignet sind,



Zustand (und manchmal auch in Lösung) mit Bromdampf ein kurzlebiges Zwischenprodukt (Ib) von schöner, violetter Farbe. Die Reaktion führt schließlich zu einem Bromsubstitutionsprodukt.

Dieser Reaktionsverlauf wird für aromatische Substitutionsreaktionen als typisch angesehen. GATTERMANN'S Reaktion unterscheidet sich von anderen ähnlichen Umsetzungen nur durch die Lebensdauer der Zwischenstufe, die unter Umständen so groß werden kann, daß das Zwischenprodukt zum Endprodukt wird. Das ist z. B. der Fall, wenn an Stelle von Methoxylgruppen Dimethylaminogruppen in Diphenyl-äthen eingeführt werden (III).

Diese Betrachtungen sind auch heute noch gleich wertvoll. Die grundlegenden Erscheinungen, auf welchen die Theorie aufgebaut wurde, sind außerordentlich

mittels des PFEIFFER-WIZINGERSchen Gedankenganges zur quantenmechanischen Theorie des Reaktionsmechanismus überzuleiten.

Es hat uns aber immer etwas verwundert, weshalb die Farbe der Bromierungszwischenstufe des 1,1-Dianisyl-äthens violett, während die des Protonkomplexes tief orange ist. Dieser Unterschied schien uns zu groß zu sein, als daß er einfach mit einem induktiven Effekt des Bromatoms erklärt werden könnte. Dieses Gefühl der Unsicherheit war Anlaß zu einer näheren Untersuchung. Die Arbeit ist noch keineswegs abgeschlossen; doch möchten wir hier gerne einiges darüber mitteilen, denn es zeigt sich, daß die Untersuchungen und Gedankengänge, mit denen R. WIZINGER seine wissenschaftliche Laufbahn begonnen hatte, noch immer anregend und fruchtbar sind.

Vorerst möchten wir noch einmal an die bekannten WIZINGERSchen Experimente erinnern. Werden Filtrier-

\* Eingegangen am 12. August 1966.

papierstreifen, welche mit den Verbindungen I, II oder III imprägniert worden sind, kurz in eine mit Bromdampf gefüllte Küvette eingetaucht, so wird die Farbe der bromierten Carbeniumionen Ib, IIb und IIIb sichtbar. Im ersten Fall ist die Farbe violett und kurzlebig. Im zweiten Fall ist sie blau und etwas stabiler. Die dritte Substanz liefert ein ziemlich stabiles, blaugrünes Carbeniumion, das man einige Zeit beobachten kann.

Um diese Farben mit denen der Protonkomplexe (Ia, IIa, IIIa) zu vergleichen, kann man mit Vorteil Trifluoressigsäure als Lösungsmittel verwenden. Diese Säure ist für spektroskopische Messungen sehr geeignet, und die Bromkomplexlösungen sind stabil.

Der Protonkomplex (Ia) von I ist orange, also bedeutend heller als der violette Bromkomplex (Ib). Die Farbe des Protonkomplexes (IIa) von II ist rotviolett und die seines Bromkomplexes (IIb) blau. Bei der Substanz III ist, wegen der Basizität der Aminogruppen, die Protonierung der CH<sub>2</sub>-Gruppe schwierig. Unter speziellen Umständen gelingt es jedoch, den Protonkomplex IIIa zu beobachten. Seine Farbe ist blau, während der Bromkomplex (IIIb) blaugrün ist.

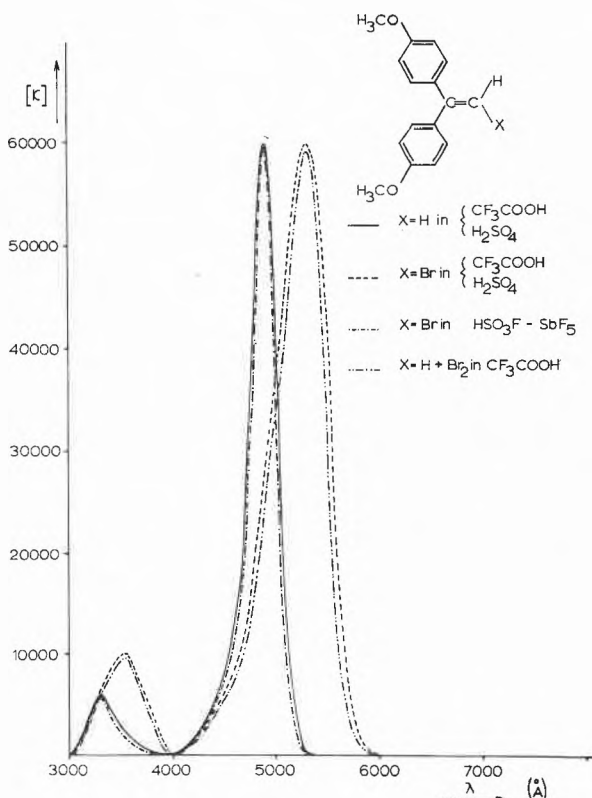


Abb. 1

Der bathochrome Effekt der Bromsubstitution ist also bedeutend, was auch quantitativ aus den Ultraviolettspektren hervorgeht. In Abb. 1 sind einige Spektren von Substanzen zusammengestellt, die aus 1,1-Dianisyl-äthen entstehen. Die ausgezogene Linie

zeigt das Spektrum des Protonkomplexes in Trifluoressigsäure oder Schwefelsäure, die gestrichelte Kurve dasjenige des Bromkomplexes in demselben Lösungsmittel. In beiden Fällen hat ein Unterschied in der Säurestärke auf das Spektrum keinen Einfluß. Bromsubstitution bewirkt also eine bathochrome Verschiebung von rund 400 Å (4900 Å → 5300 Å). Auch wenn die Methoxylgruppe durch das schwächere Methyloxochrom ersetzt wird, tritt dieser Effekt auf (bathochrome Verschiebung 4550 Å → 4900 Å) (Abb. 2). Beim unsubstituierten 1,1-Diphenyl-äthen aber sind die Spektren des Protonkomplexes und des Bromkomplexes einander gleich. Werden umgekehrt in jede Phenylgruppe zwei Methoxylgruppen eingeführt (II), so ist die bathochrome Verschiebung wieder größer (5300 Å → 5800 Å) (Abb. 4).

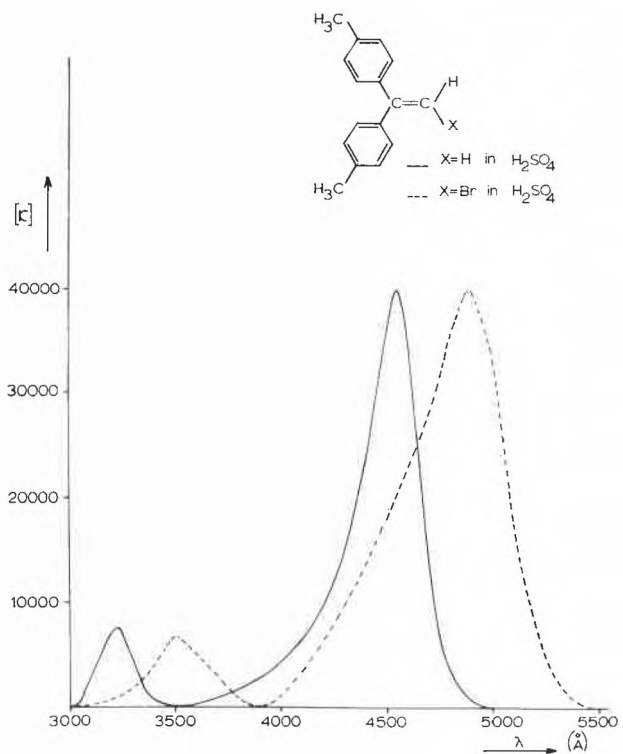
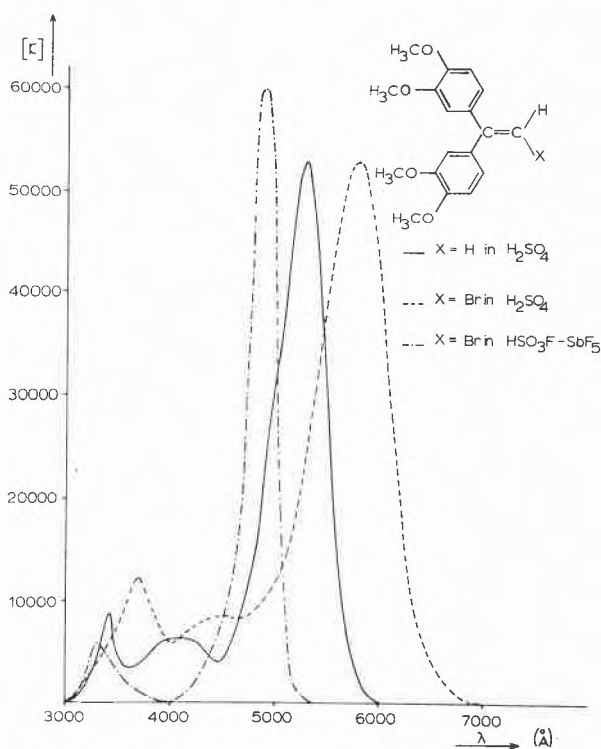
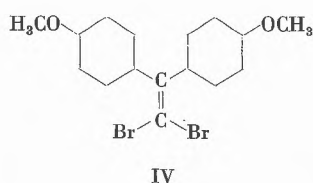


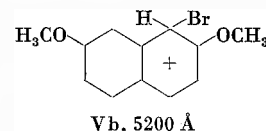
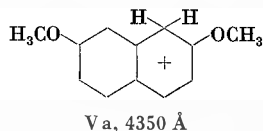
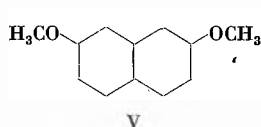
Abb. 2

Betrachten wir noch einmal Abb. 1. Wir erwähnten schon, daß die Bromkomplexlösungen in Trifluoressigsäure und Schwefelsäure einander visuell und spektroskopisch gleich sind. Benutzt man aber als Lösungsmittel Fluorsulfonsäure, die man außerdem mit Antimonpentafluorid versetzt hat, wodurch eine außerordentlich starke Säure entsteht, so kann man eine merkwürdige Erscheinung beobachten. Die Lösung ist wiederum orange statt violett. Das Spektrum entspricht dem der Protonkomplexlösung, aber das Bromatom ist nicht ausgetauscht worden. Setzt man die Säurestärke herab – z. B. durch Zugabe von Essigsäure –, so kommt die violette Farbe wieder zurück.

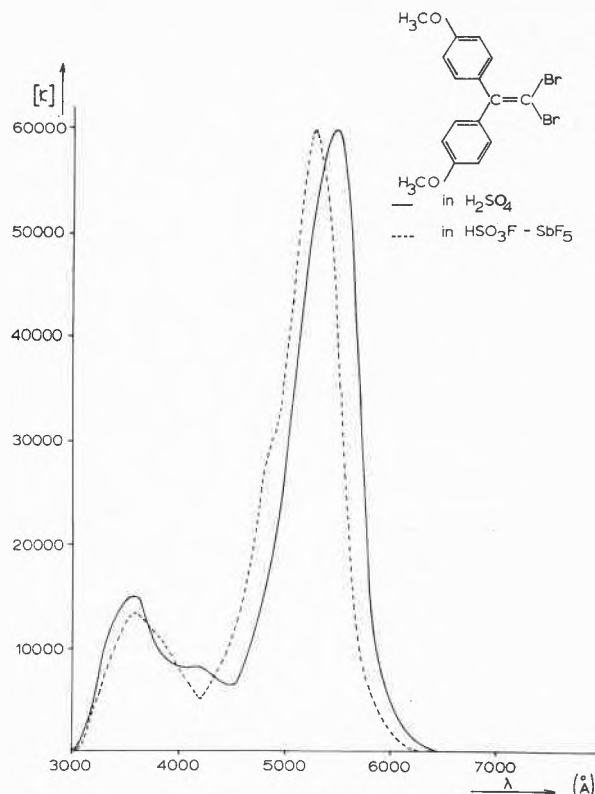
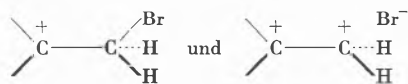
Einen zusätzlichen Beweis liefert das Verhalten des Dibromsubstitutionsprodukts (IV). In Schwefelsäure gelöst ist es karminrot; in Fluorsulfonsäure mit Antimonpentafluorid ist es immer noch rot, obwohl die Absorption etwas hypsochrom verschoben ist (Abb. 4). Wäre ein Bromatom ausgetauscht worden, so müßte die oben erwähnte orangefarbene Lösung entstehen.



Eine Erklärung dieser Tatsachen steht noch aus. Dazu brauchen wir mehr experimentelles Material. Auch un-



sere quantenchemischen Berechnungen sind noch nicht weit genug fortgeschritten. Vielleicht könnte man eine Mesomerie zwischen den Grenzstrukturen:



annehmen. In sehr starken Säuren wird die zweite Struktur zurückgedrängt.

Im Zusammenhang mit dieser Untersuchung der Bromkomplexe von 1,1-Diphenyl-äthenen möchten wir noch auf zwei Tatsachen hinweisen.

In einem 1952 in Nancy gehaltenen Vortrag<sup>1</sup> «Über den Mechanismus der Additions- und Substitutionsreaktionen» erwähnt WIZINGER: «Das 2,7-Dimethoxynaphthalin löst sich in konzentrierter Säure intensiv gelb; in festem Zustand wird es beim Anblasen mit Brom intensiv karminrot, und dann tritt Entfärbung unter Bildung des Substitutionsproduktes ein». Die bathochrome Verschiebung beim Ersatz eines aliphatischen Wasserstoffatoms durch Brom ist hier also außerordentlich groß (V, Va, Vb).

Wird Verbindung IIb in Fluorsulfonsäure bei Gegenwart von Antimonpentafluorid gelöst, erwartet man die rot-

violette Farbe des Protonkomplexes IIa. In Wirklichkeit aber ist die Farbe orange, wie bei Ia (Abb. 3). Offenbar reicht die außerordentliche Säurestärke in diesem Falle aus, um auch die *meta*-ständigen Methoxygruppen zu protonieren (Abb. 4).

<sup>1</sup> *Chimia* 7 (1953) 273, 296.