

# ANGEWANDTE CHEMIE

FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT »DIE CHEMIE«

HERAUSGEGEBEN VON DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

76. JAHRGANG

NR. 24 · SEITE 965–997

21. DEZEMBER 1964

## Proton-Additionskomplexe von Aromaten

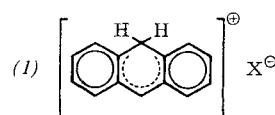
von PROF. DR. H.-H. PERKAMPUS [\*] UND DR. E. BAUMGARTEN [\*\*]

INSTITUT FÜR PHYSIKALISCHE CHEMIE UND ELEKTROCHEMIE  
DER TECHNISCHEN HOCHSCHULE HANNOVER

Mit UV-, IR- und NMR-spektroskopischen Methoden kann man die Struktur der bisher nur ihrer stöchiometrischen Zusammensetzung nach bekannten Proton-Additionskomplexe von Aromaten klären. NMR-spektroskopisch konnte beispielsweise die erwartete Protonen-Anlagerung an 9,10-Dimethyl-1,2-benzanthracen bewiesen werden. Mit Hilfe der IR-Spektren wurden am Toluol zwei isomere Proton-Addukte gefunden. Die UV-Spektren der Aromaten ändern sich bei Protonen-Anlagerung erheblich; die quantenmechanisch berechneten und die experimentellen Bandenmaxima stimmen teilweise ausgezeichnet überein.

### I. Einleitung

Es ist seit langem bekannt, daß aromatische Kohlenwasserstoffe mit Ansolvosäuren wie  $\text{AlCl}_3$  bei Gegenwart von Halogenwasserstoffen feste oder flüssige Verbindungen bilden [1]. Gleichfalls ist bekannt, daß aromatische Kohlenwasserstoffe in starken Säuren Carboinium-Ionen liefern [2]. In beiden Fällen handelt es sich



um Proton-Additionskomplexe, für deren Struktur Gold und Tye [3] Vorschläge unterbreiteten, z. B. für Anthracen die Struktur (1).

Der mit der Protonen-Anlagerung verbundene starke Eingriff in das aromatische System bedingt zahlreiche

[\*] Neue Anschrift: Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Braunschweig, Abteilung für Molekülspektroskopie.

[\*\*] Neue Anschrift: Institut für Chemische Technologie und Brennstofftechnik der Technischen Hochschule, Bergakademie Clausthal.

[1] G. G. Gustavson, Ber. dtsch. chem. Ges. 11, 1841, 2151 (1878); J. prakt. Chem. 42, 250 (1890); 68, 209 (1903); 72, 57 (1905).

[2a] J. F. Norrish u. D. Rubinstein, J. Amer. chem. Soc. 61, 1163 (1939).

[2b] J. F. Norrish u. J. N. Ingraham, J. Amer. chem. Soc. 62, 1298 (1940).

[3] V. Gold u. F. L. Tye, J. chem. Soc. (London) 1952, 2173, 2181, 2184.

auffallende Eigenschaften dieser Komplexe, z. B. die tiefen Farbe.

Bedeutung gewinnen die Komplexe dadurch, daß ähnliche Komplexe als Zwischenstufen bei zahlreichen elektrophilen Substitutionen am Benzolkern anzunehmen sind [4], wie schon relativ früh theoretisch gefordert worden war [5]. Brown und Mitarbeiter [6] diskutierten später erneut diese Annahme und begannen mit Versuchen, die bei elektrophilen Substitutionsreaktionen intermediär auftretenden Komplexe zu fassen.

Neben einem Proton-Additionskomplex müssen Komplexe berücksichtigt werden, die auf eine Wechselwirkung zwischen Aromat und Ansolvosäure allein zurückzuführen sind. Hierbei ist in erster Linie mit  $\pi$ -Komplexen nach Dewar [7] zu rechnen, die in der Klassifizierung nach Mulliken [8] als  $\pi$ -v-Komplexe zu bezeichnen sind. Wir haben es also mit einer typischen Elektronen-Donator-Acceptor-Wechselwirkung zu tun, wobei der Donator ein  $\pi$ -Elektronensystem und der Acceptor eine Elektronenlücke ( $v = \text{vacant}$ ) aufweisen. In einigen Fällen dürften auch Komplexe mit kovalenter Bindung zwischen Aromat und Ansolvosäure – ohne Beteiligung

[4] E. S. Gould: Mechanismus und Struktur in der organischen Chemie. Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1962.

[5] F. D. Hughes u. C. K. Ingold, J. chem. Soc. (London) 1941, 608; G. L. Wheland, J. Amer. chem. Soc. 64, 900 (1942).

[6] H. C. Brown u. J. D. Brady, J. Amer. chem. Soc. 74, 3570 (1952).

[7] M. J. S. Dewar, J. chem. Soc. (London) 1946, 406, 777.

[8] R. S. Mulliken, J. physic. Chem. 56, 801 (1952).

von Protonen – zu berücksichtigen sein, die – wie die Proton-Additionskomplexe – als  $\sigma$ -Komplexe zu bezeichnen sind.

Insgesamt ist, wenn die Wechselwirkung schwacher Säuren mit Aromaten unberücksichtigt bleibt, mit drei verschiedenen Komplexen zu rechnen:

1. der Proton-Additionskomplex Aromat/HX/MX<sub>3</sub>,
2. der  $\pi$ -v-Komplex Aromat/MX<sub>3</sub> und
3. der  $\sigma$ -Komplex Aromat/MX<sub>3</sub>.

In dieser Arbeit sollen die unter 1. genannten Proton-Additionskomplexe behandelt werden.

[16]. *Lien, Shoemaker und McCaulay* [17] fanden dagegen für das System Aromat/HF/BF<sub>3</sub> 1:1:1-Komplexe. *Olah* und Mitarbeiter [18] konnten die Ergebnisse von *Lien* und Mitarbeitern bestätigen, indem sie bei tiefer Temperatur Komplexe verschiedener Methylbenzole mit HF/BF<sub>3</sub> isolierten (siehe Tabelle 1).

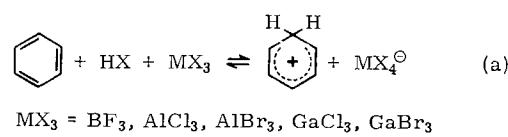
Nach Tabelle 1 (letzte Spalte) entsprechen die Analysenergebnisse sehr gut den Erwartungen für 1:1:1-Komplexe. Die Schmelzpunkte (am Schmelzpunkt tritt teilweise Dissoziation ein) lassen erkennen, daß die Beständigkeit offenbar mit der Basizität der methyl-substituierten Benzole zunimmt.

Tabelle 1. Physikalische Daten einiger ArH<sup>+</sup>-BF<sub>4</sub><sup>-</sup>-Komplexe [18].

Aromat (Ar)	log K [19] [a]	Schmelz- punkt [°C]	Leitfähigkeit. [ $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ] [c]	Farbe [d]	Brutto- formel	BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> [%]	
						ber.	gef.
Toluol	-6,3	-65	$0,8 \cdot 10^{-2}$	gelbgrün	C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> BF <sub>4</sub>	48,3	47,5
m-Xylool	-3,2	-55	$2,0 \cdot 10^{-2}$	gelb	C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> BF <sub>4</sub>	44,6	43,2
Mesitylen	-0,4	-15	$1,6 \cdot 10^{-2}$	gelb	C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> BF <sub>4</sub>	41,8	40,9
1,2,3,4-Tetra- methylbenzol	-2,0 [b]	-10	$0,6 \cdot 10^{-2}$	orange	C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> BF <sub>4</sub>	39,1	38,6

## II. Zusammensetzung der Proton-Additionskomplexe

Für die Bildung eines Proton-Additionskomplexes unter Mitwirken einer Ansolvosäure gilt formal:



Gleichung (a) ist idealisiert, da die Ansolvosäuren z.T. dimer vorliegen, wie aus den Löslichkeiten der Ansolvosäuren in organischen Lösungsmitteln [9–11] und aus den Raman-Spektren geschmolzener Ansolvosäuren (AlCl<sub>3</sub>, AlBr<sub>3</sub>, AlJ<sub>3</sub>, GaCl<sub>3</sub>) [12, 13] hervorgeht. Daher kann das Anion in Gl. (a) auch als M<sub>2</sub>X<sub>7</sub><sup>-</sup> formuliert werden. Wegen dieser Dimerisation der Ansolvosäuren findet man in den Komplexen nicht nur die Zusammensetzung Benzol:HX:MX<sub>3</sub> = 1:1:1, sondern auch 1:1:2 [14]. Was die Kohlenwasserstoffe anbelangt, so können verschiedene stöchiometrische Verhältnisse vorkommen, z. B.: für isolierte kristallisierte Komplexe Mesitylen/HBr/AlBr<sub>3</sub> die Zusammensetzungen 3:1:2 und 1:1:2, für 1,2,5-Triäthylbenzol/HBr/AlBr<sub>3</sub> die Zusammensetzungen 2:1:2 und 1:1:2 [15]. Xylool-Komplexe haben die Bruttozusammensetzung (Ar)<sub>x</sub>·Al<sub>2</sub>Br<sub>6</sub>·HBr mit x > 2

- [9] H. C. Brown u. W. J. Wallace, J. Amer. chem. Soc. 75, 6265 (1953).
- [10] F. Fairbrother, N. Scott u. H. Prophet, J. chem. Soc. (London) 1956, 1164.
- [11] F. Nagy, D. Dobis, G. Litrau u. J. Telcs, Acta chim. Acad. Sci. hung. 21, 397 (1959).
- [12] H. Gerding u. F. Smit, Z. physik. Chem. B 50, 171 (1941).
- [13] H. Gerding, H. G. Haring u. P. A. Reeuw, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 72, 78 (1953).
- [14] H. C. Brown u. W. J. Wallace, J. Amer. chem. Soc. 75, 6268 (1953); H. C. Brown u. H. W. Pearsall, ibid. 74, 191 (1952).
- [15] J. F. Norrish u. N. J. Ingraham, J. Amer. chem. Soc. 62, 1298 (1940); J. F. Norrish u. J. B. Wood, ibid. 62, 1428 (1940).

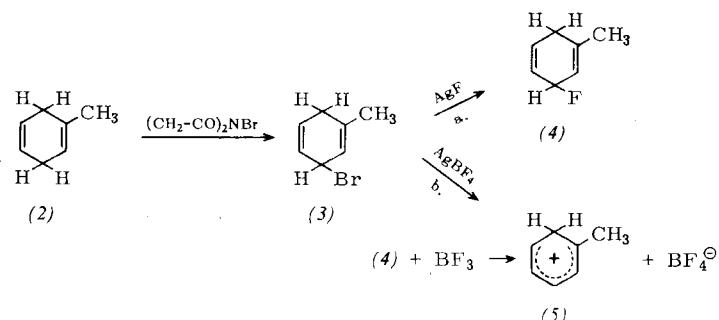
[a] Die Basizitätskonstante [19] ist definiert als  $K = \frac{[\text{ArH}^+]}{[\text{Ar}] \cdot [\text{H}^+]}$ .

[b] Näherungsweise berechnet nach [45].

[c] am Schmelzpunkt.

[d] des festen Komplexes.

In diesem Zusammenhang interessiert die von *Olah* und Mitarbeitern [20] angegebene Synthese eines Proton-Additionskomplexes: 1-Methyl-1,4-cyclohexadien (2) wurde mit Bromsuccinimid in 1-Methyl-3-brom-1,4-cyclohexadien (3) übergeführt, welches mit AgF das Fluorderivat (4) liefert. (4) bildet mit BF<sub>3</sub> unter Abspaltung des Fluor-Anions ein Tetrafluoroborat-Anion und den Proton-Additionskomplex (5) des



Toluols. Da der Austausch des Broms gegen Fluor auf dem Weg a. Schwierigkeiten bereitete, wurde (3) mit AgBF<sub>4</sub> direkt in (4) umgewandelt (Weg b.). Für den Proton-Additionskomplex Aromat/HF/BF<sub>3</sub> ist damit ein 1:1:1-Komplex gesichert.

Um die komplizierten Verhältnisse bei der Wechselwirkung von Aromaten mit Ansolvosäuren wie AlCl<sub>3</sub> und AlBr<sub>3</sub> in Gegenwart von Halogenwasserstoff zu klären, wurde von *Lieser* und *Pfluger* die Phasenbildung in den

- [16] G. Baddeley, G. Holt u. D. Voss, J. chem. Soc. (London) 1952, 100.
- [17] D. A. McCaulay, B. H. Shoemaker u. A. P. Lien, Ind. Engng. Chem. 42, 2103 (1950).
- [18] G. A. Olah u. S. J. Kuhn, J. Amer. chem. Soc. 80, 6535 (1958).
- [19] E. L. Mackor, A. Hofstra u. J. H. van der Waals, Trans. Faraday Soc. 54, 186 (1958).
- [20] G. A. Olah u. S. J. Kuhn, J. Amer. chem. Soc. 80, 6541 (1958).

ternären Systemen Toluol/HCl/AlCl<sub>3</sub> [21] und Mesitylen/HCl/AlCl<sub>3</sub> durch Dampfdruckmessungen [22] ausführlich untersucht. Aus diesen Messungen muß man auf mehrere Phasen mit größeren Homogenitätsbereichen schließen. Von diesen ist im Toluol-System offensichtlich die Phase mit der Zusammensetzung Toluol : HCl:AlCl<sub>3</sub> = 6:1:2 begünstigt. Beim Mesitylen ergibt sich aus Leitfähigkeitsmessungen die Zusammensetzung der Phase, welche die für den Proton-Additionskomplex typische orange Farbe aufweist, zu Mesitylen: HCl:AlCl<sub>3</sub> = 4:1:2.

Hier wie auch bei anderen Untersuchungen zeigte sich, daß allgemein mehr Moleküle des Aromaten festgelegt sind, als zur Bildung eines Proton-Additionskomplexes erforderlich sind. Lieser und Pfluger [21, 22] nehmen deshalb an, daß die überzähligen Moleküle in einer Solvathülle gebunden sind. Daß diese zusätzlich im Komplex vorhandenen Aromat-Moleküle relativ frei sind, also nicht an der Wechselwirkung maßgeblich beteiligt sein können, diskutierten bereits Luther und Pockels [23] an Hand von UV-Spektren der Systeme Benzol/HCl-(HBr)/AlCl<sub>3</sub>(AlBr<sub>3</sub>) und Toluol/HCl(HBr)/AlCl<sub>3</sub>(AlBr<sub>3</sub>).

Wie Perkampus und Baumgarten [24] für Benzol zeigten, sind die mit der Bildung des Proton-Additionskomplexes verbundenen Änderungen im IR-Spektrum des Benzols praktisch unabhängig von der Art der Ansvolosäure. Um dies zu verdeutlichen, sind in Abbildung 1 die IR-Spektren einiger Systeme Benzol/HX/MX<sub>3</sub> schematisch dargestellt: Diese Spektren weichen von dem Spektrum des reinen Benzols stark ab, sind aber untereinander identisch [\*] – ein Beweis für den geringen Einfluß des Anions. Nach diesen Beobachtungen kann

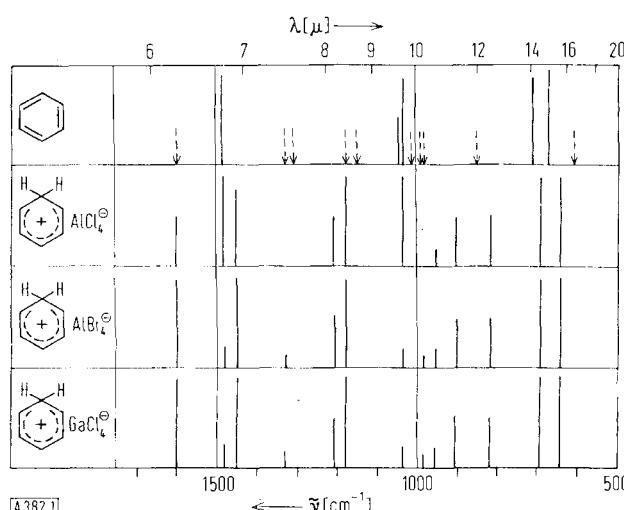


Abb. 1. Schematischer Überblick über die IR-Spektren der festen Proton-Additionskomplexe des Benzols mit verschiedenen Ansvolosäuren bei 77 °K. (IR-inaktive Schwingungen des Benzols sind gestrichelt eingezeichnet).

- [21] K. H. Lieser u. Cl. E. Pfluger, Chem. Ber. 93, 176 (1960).
- [22] K. H. Lieser u. Cl. E. Pfluger, Chem. Ber. 93, 181 (1960).
- [23] H. Luther u. G. Pockels, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 59, 159 (1955).
- [24] H.-H. Perkampus u. E. Baumgarten, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 67, 576 (1963).

[\*] Die in Abbildung 1 scheinbaren Unterschiede beruhen darauf, daß der Umsetzungsgrad von AlCl<sub>3</sub> zu GaCl<sub>3</sub> stark zunimmt. Beim AlCl<sub>3</sub>-Komplex liegt noch freies Benzol vor, so daß dessen Banden noch relativ intensiv sind.

für die starken Effekte bei der Komplexbildung nur die Protonen-Anlagerung an den Aromaten selbst maßgebend sein.

### III. Struktur der Proton-Additionskomplexe

#### 1. Kernmagnetische Protonen-Resonanzspektren

Entscheidend bei der Protonen-Addition an einen Aromaten ist der Übergang eines trigonal sp<sup>2</sup>-hybridisierten C-Atoms in ein tetragonal sp<sup>3</sup>-hybridisiertes. Dadurch läßt sich ein Proton-Additionskomplex aus den kernmagnetischen Resonanz-Signalen der Protonen direkt nachweisen. McLean, van der Waals und Mackor [25] untersuchten so mehrere einkernige und mehrkernige Aromaten und konnten die von Gold und Tye [3] formulierte Struktur damit direkt beweisen.

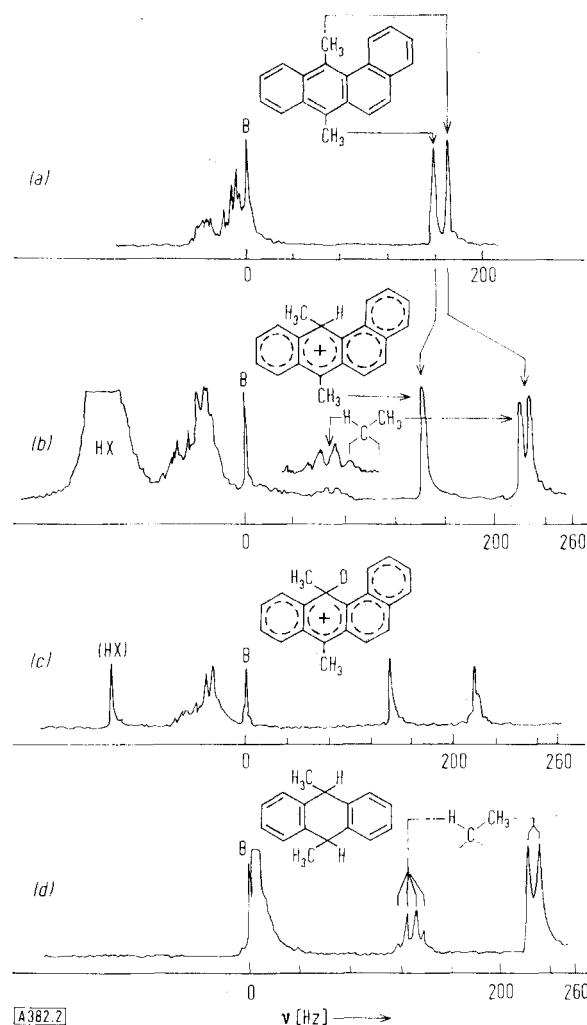


Abb. 2. Proton-kernmagnetisches Resonanzspektrum bei 50 MHz und 298 K von:

- (a) 9,10-Dimethyl-1,2-benzanthracen in CCl<sub>4</sub>;
- (b) des Proton-Additionskomplexes von a) in CF<sub>3</sub>COOH + 22 Mol % H<sub>2</sub>O-BF<sub>3</sub>;
- (c) des Deuterium-Additionskomplexes von a) in CF<sub>3</sub>COOD + 24 Mol % D<sub>2</sub>O-BF<sub>3</sub>;
- (d) 9,10-Dihydro-9,10-dimethylanthracen in CCl<sub>4</sub> [25]. (B = Benzol als Standard).

- [25] C. MacLean, J. H. van der Waals u. E. L. Mackor, Molecular Physics 1, 247 (1958).

In Abbildung 2 sind die Protonen-NMR-Spektren des 9,10-Dimethyl-1,2-benzanthracens und seines Proton-Additionskomplexes dargestellt. Das Proton lagert sich in 9-Stellung an. Abbildung 2a zeigt zwei Banden für die  $\text{CH}_3$ -Protonen. Das bedeutet, daß die beiden  $\text{CH}_3$ -Gruppen nicht äquivalent sind. Sobald sich in stark saurer Lösung der Proton-Additionskomplex bildet, in 9-Stellung also die Konfiguration  $\text{>CH-CH}_3$  entsteht, wird eines dieser beiden Signale stark verschoben, wie Abbildung 2b erkennen läßt.

Die beiden  $\text{CH}_3$ -Gruppen können leicht unterschieden werden, da für die eine  $\text{CH}_3$ -Gruppe das benachbarte einzelne Proton das  $\text{CH}_3$ -Signal als Dublett, und umgekehrt die drei Protonen der Methylgruppe das Signal des einzelnen Protons als Quartett erscheinen lassen. Gleichzeitig kann man erkennen, welches  $\text{CH}_3$ -Signal der Methylgruppe der 9-Stellung zukommt. Im entsprechenden Deuteron-Additionskomplex (vgl. Abb. 2c) verschwindet das Quartett, da die Resonanzfrequenz des Deuterons in einem anderen Bereich liegt [26]. Schließlich gibt Abbildung 2d mit 9,10-Dihydro-9,10-dimethylanthracen ein Beispiel für eine zuverlässige  $\text{>CH-CH}_3$ -Konfiguration. Hier sind beide  $\text{CH}_3$ -Gruppen äquivalent, so daß nur ein Dublett für die  $\text{CH}_3$ -Protonen und das Quartett für die CH-Protonen auftritt. Ähnliche Ergebnisse wurden für Pentamethylbenzol, Hexamethylbenzol, Hexaäthylbenzol, Pyren und 3,4-Benzpyren gefunden [25].

## 2. IR-Spektren

IR-Spektren werden im allgemeinen durch das Medium wenig beeinflußt. Trotzdem wurden nur wenige Aromaten-Protonen-Komplexe IR-spektroskopisch untersucht, denn die Präparation feuchtigkeitsfreier Proben und die Entwicklung einer brauchbaren Küvette bereiten große Schwierigkeiten. Wir haben diese Schwierigkeiten dadurch umgangen, daß die IR-Spektren im Hochvakuum im festen Zustand gemessen wurden [27]. Hierfür wurde eine evakuierbare Festkörper-Küvette benutzt, mit der auch noch bei 60 °K (Temperatur des festen Stickstoffs) gearbeitet werden konnte [28].

In Abbildung 1 sind die IR-Spektren schematisch dargestellt, die an den ternären Systemen Benzol/HCl/ $\text{AlCl}_3$ , Benzol/HBr/ $\text{AlBr}_3$  und Benzol/HCl/ $\text{GaCl}_3$  im festen Zustand bei 77 °K aufgenommen worden sind [24] [\*]. Im Vergleich zum IR-Spektrum des kristallinen Benzols treten zahlreiche neue Banden auf, die nur zu CC- und CH-Schwingungen gehören können, da die benutzten Anisolosäuren in diesem Bereich nicht absorbieren. Mit Hilfe des IR-Spektrums des Komplexes  $[\text{D}_6]\text{-Benzol/DCl/GaCl}_3$  kann man zwischen CC- und CH-Schwingungen unterscheiden. Wie man beim Vergleich von Abbildung 3a mit Abbildung 3b erkennt, bleibt die Lage einiger Banden, namentlich im Bereich von 1400 bis 1600  $\text{cm}^{-1}$ , praktisch unverändert, während langwelligere Banden weiter langwellig verschoben werden [24].

Die Analyse der IR-Spektren zeigt, daß die neuen Banden relativ gut IR-inaktiven (symmetrie-verbotenen) Benzol-Schwingungen zugeordnet werden können. Dies bedeutet, daß sich die Addition des Protons im wesentlichen in einer

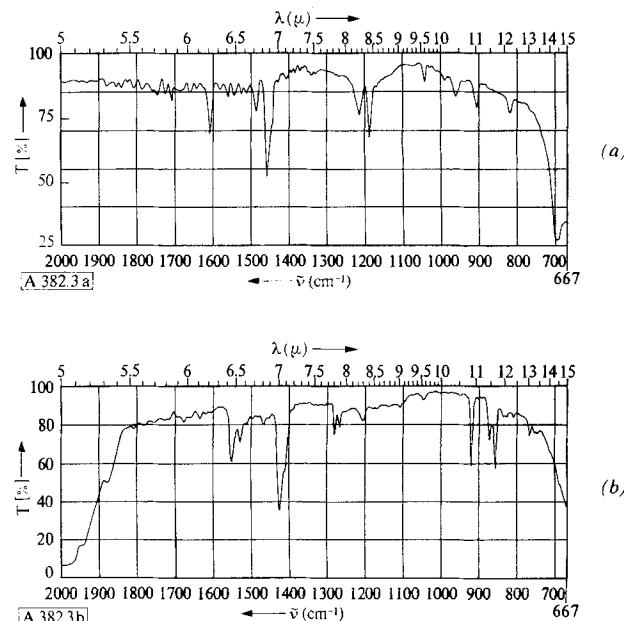


Abb. 3. IR-Spektrum des festen Proton-Additionskomplexes Benzol/HCl/GaCl<sub>3</sub> (a) und des festen Deuteron-Additionskomplexes [D<sub>6</sub>]-Benzol/DCl/GaCl<sub>3</sub> (b) bei 77 °K.

Die Analyse der IR-Spektren zeigt, daß die neuen Banden relativ gut IR-inaktiven (symmetrie-verbotenen) Benzol-Schwingungen zugeordnet werden können. Dies bedeutet, daß sich die Addition des Protons im wesentlichen in einer

Tabelle 2. Zu erwartende und beobachtete  $\gamma$ -CH-Schwingungen einiger Proton-Additionskomplexe von Aromaten.

Zahl der benachbarten „freien“ H-Atome	5	4	3	2	1
	Erwartungsbereich der CH-Banden [cm <sup>-1</sup> ]				
Komplex	730–770 vs 690–715 s	735–770 vs 660–725 m	750–810 vs 700–750 m	800–860 vs 700–750 m	860–900
Benzol·H <sup>+</sup>	690 vs				
Toluol·H <sup>+</sup>		742 vs		848 vs 709 vs	
<i>o</i> -Xylool·H <sup>+</sup>			797 m 710 s		
<i>m</i> -Xylool·H <sup>+</sup>				829 s 732 s	875 s
<i>p</i> -Xylool·H <sup>+</sup>				857 vs 720 s	873 m
Mesitylen·H <sup>+</sup>					867 m
Hemimellitol·H <sup>+</sup>				784 vs 729 s	
Pseudocumol·H <sup>+</sup>				824 s 734 s	876 m 888 m
Durol·H <sup>+</sup>					889 m
Hexamethylbenzol·H <sup>+</sup>	--	--	--	--	--

m = mittelstark; s = stark; vs = sehr stark.

[26] Vgl. H. Strehlow: Magnetische Kernresonanz und chemische Struktur. Steinkopff, Darmstadt 1962.

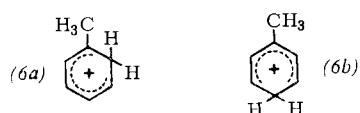
[27] H.-H. Perkampus u. E. Baumgarten, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 67, 16 (1963).

[28] H.-H. Perkampus u. E. Baumgarten, Spectrochim. Acta 17, 1295 (1961).

[\*] Der Proton-Additionskomplex des Benzols ist nur bis etwa 220 °K stabil; dies dürfte der Grund sein, weshalb dieser Komplex erst jetzt nachgewiesen werden konnte.

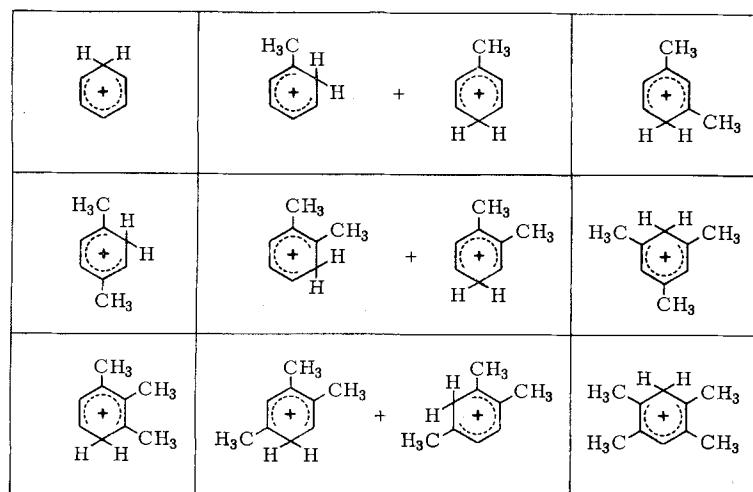
Symmetrierniedrigung bemerkbar macht. Die Symmetrie des Benzols,  $D_{6h}$ , wird so im Komplex wahrscheinlich zur Symmetrie  $C_{2v}$  erniedrigt.

An den Methylbenzolen [29] treten bei der Komplexbildung besonders starke Änderungen im Bereich zwischen 670 und 900  $\text{cm}^{-1}$  auf. In diesem Bereich hängen nach Bellamy [30] Zahl und Lage der Banden von der Zahl einander benachbarter H-Atome ab. Das C-Atom, welches das Proton addiert, ist gewissermaßen als „substituiert“ zu betrachten. Beim Toluol sind z. B. zwei isomere Proton-Additionskomplexe denkbar, da die ortho- und para-Stellung die gleiche Basizität aufweisen:



Bei (6a) sollten die charakteristischen Banden für vier und bei (6b) die für zwei benachbarte H-Atome auftreten; während Toluol selbst die Banden für fünf benachbarte H-Atome zeigt. In der Tat beobachtet man beim Proton-Additionskomplex des Toluols Banden, die auf beide isomeren Komplexe (6a) und (6b) nebeneinander hinweisen.

Wie man aus Tabelle 2 sieht, treten für die untersuchten Proton-Anlagerungskomplexe der Methylbenzole in allen Fällen in den erwarteten Bereichen der  $\gamma$ -CH-Schwingungen neue Banden auf. Damit ist es zugleich auf einfache Weise möglich, für die einzelnen Methylbenzole die jeweilige Additionsstelle des Protons festzustellen.



A 382.4

Abb. 4. Struktur der Proton-Additionskomplexe verschiedener Methylbenzole. (Von links oben nach rechts unten: Benzol, Toluol, m-, p-, o-Xylool, Mesitylen, Hemimellitol, Pseudocumol, Durol).

Aus Abbildung 4 sind die so bestimmten Strukturen – auch die isomerer Komplexe – zu ersehen. Die Stellen der Addition stimmen mit den für den D/H-Austausch aktivsten Stellen der Methylbenzole [31] überein. Am

[29] H.-H. Perkampus u. E. Baumgarten, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 68, 70 (1964).

[30] L. J. Bellamy: Ultrarotspektrum und chemische Konstitution. Steinkopff, Darmstadt 1955.

[31] E. L. Mackor, P. J. Smit u. J. H. van der Waals, Trans. Faraday Soc. 53, 1309 (1957).

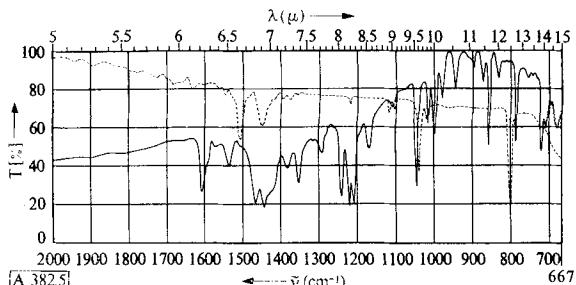


Abb. 5. IR-Spektrum des p-Xylools (---) und seines Proton-Additionskomplexes (—) im festen Zustand bei 77 °K. (Bei der Komplexbildung läßt sich ein Tempern des Substanz-Films und damit eine Verschiebung des Intensitätsuntergrunds nicht vermeiden).

p-Xylool (Abb. 5) sind die bei Protonen-Anlagerungen eintretenden Änderungen des IR-Spektrums besonders einfach zu übersehen, da nur ein Proton-Additionskomplex resultiert. Der Vergleich des IR-Spektrums des p-Xylool-Proton-Additionskomplexes mit berechneten Banden des p-Xylools [32, 33] zeigt, daß die neuen Banden mit ziemlicher Sicherheit IR-inaktiven Schwingungen des p-Xylools entsprechen [29]. Ähnliches gilt für die Proton-Komplexe der anderen Methylbenzole.

### 3. UV-Absorptionsspektren

Eley und King [34] sowie Reid [35] untersuchten als erste die UV-Spektren einiger ternärer Systeme Aromat/HX/MX<sub>3</sub> sowie binärer Systeme Aromat/MX<sub>3</sub>. Da diese Untersuchungen jedoch einige Widersprüche und Unklar-

heiten aufwiesen, prüften Luther und Pockels [23] die UV-Spektren der binären und ternären Systeme des Benzols, Toluols,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Methylnaphthalins mit AlBr<sub>3</sub>, AlCl<sub>3</sub>, HBr und HCl nach. Während die Ergebnisse an den ternären Systemen im großen und ganzen bestätigt werden konnten, wichen die Ergebnisse für die binären Systeme stark ab.

[32] M. A. Kowner, Ber. Akad. Wiss. (UdSSR) 97, 229 (1954).

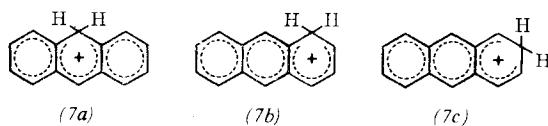
[33] E. D. Schmid, J. Brandmüller u. J. Nonnenmacher, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 64, 960 (1960).

[34] D. D. Eley u. P. J. King, J. chem. Soc. (London) 1952, 2577, 4972.

[35] C. Reid, J. Amer. chem. Soc. 76, 3264 (1954).

In den letzten Jahren wurden von *Hoitink*, *Mackor*, *Dallinga* und Mitarbeitern die UV-Spektren reiner Proton-Additionskomplexe aromatischer Kohlenwasserstoffe in Flußsäure-Lösung [36] und in Trifluoressigsäure/H<sub>2</sub>O/BF<sub>3</sub>-Mischungen [37] untersucht. Die gleichen Autoren prüften UV-spektroskopisch auch die Wechselwirkung in den binären Systemen aromatischer Kohlenwasserstoff/Ansolvosäure in 1,2-Dichloräthan als Lösungsmittel [38]. Unsere eigenen Untersuchungen der UV-Spektren solcher binärer Systeme [39–41] wurden ohne Lösungsmittel im Hochvakuum an dünnen Filmen durchgeführt [42].

Wenn man bei der Protonen-Anlagerung die Bildung einer kovalenten CH-Bindung annimmt, so ändert sich die  $\pi$ -Elektronenstruktur stark. Am Beispiel des 9-Anthracenium-Ions (7a) erkennt man, daß ein  $\pi$ -Elektronenpaar des Aromaten im Komplex für die Methylengruppe beansprucht wird. Für dieses Modell führten *Mackor*, *Kruizinga* und *Verrijn Stuart* [43, 44] quantenmechanische Berechnungen nach der HMO- und SCF-Methode aus. Neben der Struktur (7a) müssen auch die Strukturen (7b) und (7c) berücksichtigt werden.



Ein Vergleich der für diese Strukturen berechneten mit den gemessenen UV-Spektren spricht im Fall des Anthracens, wie zu erwarten, eindeutig für die meso-Stellung (7a) [36, 43]. Beim Benzol läßt sich eine langwellige Bande bei 25000 cm<sup>-1</sup> berechnen. Experimentell finden *Luther* und *Pockels* [23] eine intensive, gegenüber dem Benzol-Spektrum stark rot-verschobene Bande bei 30000 cm<sup>-1</sup> und eine Schulter bei etwa 25000 cm<sup>-1</sup>. Ein

Tabelle 3. Lage und Intensität der intensivsten Bande für die Proton-Additionskomplexe des Benzols [23] und einige seiner Methyl-Derivate [38].

Aromat + H <sup>+</sup>	$\tilde{\nu}_{\text{max}}$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\epsilon_{\text{max}}$
Benzol·H <sup>+</sup>	30100	
Mesitylen·H <sup>+</sup>	28200	11000
1,2,3,5-Tetramethylbenzol·H <sup>+</sup>	27400	7500
Pentamethylbenzol·H <sup>+</sup>	26550	9800

[36] G. *Dallinga*, E. L. *Mackor* u. A. A. *Verrijn Stuart*, Molecular Physics I, 123 (1958).

[37] W. J. *Aalbersberg*, G. J. *Hoitink*, E. L. *Mackor* u. W. P. *Weijland*, J. chem. Soc. (London) 1959, 3049.

[38] W. J. *Aalbersberg*, G. J. *Hoitink*, E. L. *Mackor* u. W. P. *Weijland*, J. chem. Soc. (London) 1959, 3054.

[39] H.-H. *Perkampus* u. Th. *Kranz*, Z. physik. Chem. N.F. 34, 213 (1962).

[40] Th. *Kranz*, Dissertation, Technische Hochschule Hannover, 1963.

[41] H.-H. *Perkampus* u. Th. *Kranz*, Z. physik. Chem. N.F., im Druck.

[42] H.-H. *Perkampus*, Z. physik. Chem. N.F. 13, 278 (1957); 19, 206 (1959).

[43] A. A. *Verrijn Stuart* u. E. L. *Mackor*, J. chem. Physics 27, 826 (1957).

[44] A. A. *Verrijn Stuart* u. J. H. *Kruizinga*, unveröffentlicht; vgl. auch [36].

ähnliches Spektrum wurde bereits von *Eley* und *King* [34] angegeben. Bei Methyl-Substitution verschiebt sich die intensive Bande zu kleineren Wellenzahlen, ohne den Typ des Spektrums zu ändern (vgl. Tabelle 3).

Auch das im festen Zustand am binären System Benzol/AlCl<sub>3</sub> bei tiefer Temperatur von *Perkampus* und *Kranz* [40, 41] gemessene UV-Spektrum stimmt mit dem von *Luther* und *Pockels* [23] angegebenen überein. Da die IR-Messungen [24] gezeigt hatten, daß mit scharf getrocknetem Benzol nur dann eine Wechselwirkung zu beobachten ist, wenn neben der Ansolvosäure auch Halogenwasserstoff vorliegt, dürfte es sich auch hier um einen Proton-Additionskomplex handeln. Die Protonen müssen aus H<sub>2</sub>O-Spuren, die im Benzol vorhanden oder an den Küvettenwänden adsorbiert sein können, stammen.

Wie wir nun kürzlich zeigen konnten, läßt sich auch am binären System aromatischer Kohlenwasserstoff/Ansolvosäure ohne Beteiligung eines Protons IR-spektroskopisch eine Wechselwirkung nachweisen, die stark von der Donatorstärke des Aromaten und der Acceptorstärke der Ansolvosäure abhängt [45]. Danach gibt AlCl<sub>3</sub> jedoch mit Benzol keine Wechselwirkung. Aus diesem Grunde ist das im festen Zustand gemessene UV-Spektrum dem ternären System, also dem Proton-Additionskomplex, zuzuschreiben.

In Abbildung 6 sind die Absorptionsspektren für die festen Komplexe Anthracen/AlCl<sub>3</sub> und Naphthalin/AlCl<sub>3</sub> angegeben [39]. Beide Spektren stimmen erstaunlicherweise in der Lage mit den Angaben für die Proton-Additionskomplexe nach *Mackor* und Mitarbeitern [36, 43] überein. Im Fall des Naphthalin/AlCl<sub>3</sub>-Komplexes

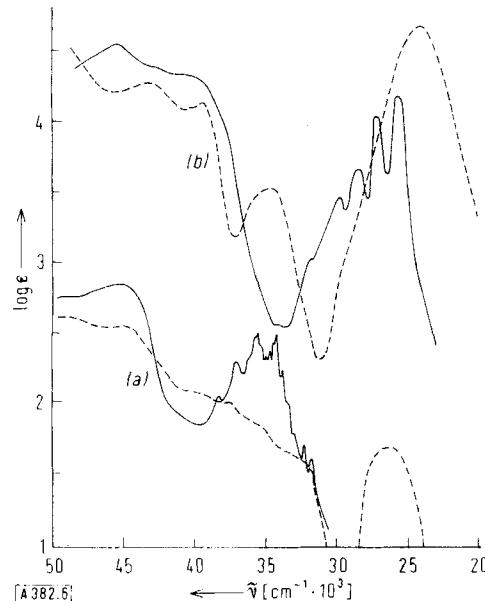


Abb. 6. UV-Spektren des festen Naphthalins (a) und Anthracens (b) und ihrer festen AlCl<sub>3</sub>-Komplexe. Die Extinktionskoeffizienten gelten nur für (b); für (a) wurden nur die Extinktionen bestimmt.  
Aromat: (—); Komplex: (- - - - -).

ist ein Feuchtigkeitseinfluß eventuell möglich. Für den Anthracen/BF<sub>3</sub>-Komplex in 1,2-Dichloräthan als Lösungsmittel fanden jedoch auch *Hoitink*, *Mackor* und Mitarbeiter [38] ein Spektrum, das dem in Abbildung 6 dargestellten und dem des Proton-Additionskomplexes ähnlich ist.

[45] H.-H. *Perkampus* u. E. *Baumgarten*, unveröffentlicht.

Die Beteiligung von Protonen schließen die Autoren aus und nehmen vielmehr einen  $\sigma$ -Komplex an, dessen Struktur ähnlich der des Proton-Additionskomplexes ist. Nach Mackor, Hofstra und van der Waals [46] steigt die Basizität [\*] vom Naphthalin zum Anthracen um rund acht Zehnerpotenzen, so daß ein  $\sigma$ -Komplex zwischen Anthracen und Anisolosäure durchaus denkbar ist. Beim Tetracen und den noch höheren Homologen des Naphthalins nimmt die Basizität weiter in dem Maße zu wie die Ionisierungsenergie abnimmt [47]. Darum ist verständlich, daß unter den gleichen Bedingungen wie beim Anthracen auch für Tetracen/ $\text{BF}_3$  ein  $\sigma$ -Komplex angenommen wird [38]. Nach neuen eigenen IR-Messungen läßt sich ein  $\sigma$ -Komplex bei den Methylnaphthalinen nachweisen, nicht jedoch beim Naphthalin [48]. Auch dies steht mit der durch die Methylgruppen erhöhten Basizität der Methylnaphthaline im Einklang [19].

In Tabelle 4 sind die von Mackor und Mitarbeitern experimentell bestimmten Lagen der intensivsten Banden einiger Proton-Additionskomplexe mit den von diesen Autoren berechneten Bandenlagen verglichen [36,37,43]. In einigen Fällen, wie dem 1,2-Benzpyren und Perylen, sind zwei Carbonium-Ionen mit ungefähr gleicher Wahrscheinlichkeit zu erwarten, so daß das beobachtete Spektrum vermutlich aus einer Überlagerung der Spektren dieser beiden Ionen resultiert [36]. Die Übereinstimmung experimenteller und theoretischer Ergebnisse nach Tabelle 4 ist als sehr gut zu bezeichnen. Dies bedeutet wiederum, daß dem Modell (dem aus einem Aromaten durch Abspaltung eines Elektrons entstandenen Kation), das den Berechnungen zugrunde liegt, eine relativ hohe Wahrscheinlichkeit zukommt.

Die Lichtabsorption der Proton-Additionskomplexe wird also durch die  $\pi$ -Elektronen-Zustände der positiven Aromat-Ionen bestimmt.

Dem Gegenion, dem Anion, kommt nur ein geringer Einfluß zu, der mit der Größenordnung von Lösungsmittel-Effekten vergleichbar ist. So unterscheiden sich nach Luther und Pockels [23] die ternären Komplexe Benzol/HCl/ $\text{Al}_2\text{Cl}_6$  und Benzol/HBr/ $\text{Al}_2\text{Br}_6$  sowie Toluol/HCl/ $\text{Al}_2\text{Cl}_6$  und Toluol/HBr/ $\text{Al}_2\text{Br}_6$  in der Maximalage nur um  $\Delta\tilde{\nu} = 600 \text{ cm}^{-1}$ . Einen ähnlich geringen Effekt fand Kranz [49] an den Systemen Anthracen/ $\text{AlCl}_3$  und Anthracen/ $\text{AlBr}_3$  im festen Zustand mit  $\Delta\tilde{\nu} = 300 \text{ cm}^{-1}$ .

Unter der Annahme, daß die Formulierung der binären Komplexe Anthracen/ $\text{BF}_3$  und Tetracen/ $\text{BF}_3$  in 1,2-Dichloräthan als  $\sigma$ -Komplexe zutreffend ist [38], bedeutet dies, daß aus den UV-Spektren zwischen einem Proton-Additionskomplex und einem  $\sigma$ -Komplex allein mit Anisolosäure nicht unterschieden werden kann. Die Lichtabsorption ist somit nur durch das  $\pi$ -Elektronensystem des Aromat-Kations bestimmt. Jedoch kann man durch Vergleich der UV-Absorptionsspektren der freien Aromaten und der Proton-Additionskomplexe auf die Stabilisierung der Aromat-Carbonium-Ionen schließen. Für die Stabilisierung der Carbonium-Ionen sind mindestens zwei Effekte zu berücksichtigen [41]: zum einen kann sich das Carbonium-Ion infolge La-

Tabelle 4. Vergleich der experimentell und theoretisch ermittelten UV-Absorptionsmaxima einiger Proton-Additionskomplexe [36,37,43].

Carbonium-Ion	$\tilde{\nu}_{\text{max}}$ [cm $^{-1}$ ] beob.	$\tilde{\nu}_{\text{max}}$ [cm $^{-1}$ ] ber.	Carbonium-Ion	$\tilde{\nu}_{\text{max}}$ [cm $^{-1}$ ] beob.	$\tilde{\nu}_{\text{max}}$ [cm $^{-1}$ ] ber.
	30100	25000		21000 26400	(15600) 23600 28900
	25600	24700			
	19600	18800 17800		19200 26100	22600 25900
	23800 28300	24700			
	22500	21300			18200 27100
	26900	25400			20600 25000
	24500	25100			
	19000 22350	18250 24300			16600 21600 25000
	22500	24100			17900 21000 27500
	19250	20200			

dungsresonanz, zum anderen durch Aromatisierung der nach der Wechselwirkung getrennten Ringsysteme stabilisieren. Der erste Effekt bedeutet wegen der nahezu gleichen Polarität beider Zustände [50] eine Annäherung von Grund- und Anregungszustand, d. h. eine kleinere Anregungsenergie als im freien Aromaten. Dagegen dürfte der zweite Effekt ein Auseinanderrücken von Grund- und Anregungszustand und damit eine Zunahme der Anregungsenergie gegenüber dem freien Aromaten bewirken, da die Aromatisierung der nach der Komplexbildung getrennten Systeme sich auf den Grund- und Anregungszustand unterschiedlich auswirkt. Da mit zunehmender linearer Anellierung, bei den Acenen,

[46] E. L. Mackor, A. Hofstra u. J. H. van der Waals, Trans. Faraday Soc. 54, 66 (1958).

[\*] Zur Definition der Basizität aromatischer Kohlenwasserstoffe vgl. Tabelle 1.

[47] G. Briegleb: Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexe. Springer, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1961.

[48] H.-H. Perkampus u. E. Baumgarten, unveröffentlicht.

[49] Th. Kranz, Diplomarbeit, Technische Hochschule Hannover, 1960.

[50] Th. Förster, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physikal. Chem. 45, 548 (1939).

der zweite Effekt an Bedeutung gewinnt [51], kommt in der Reihe der Acenium-Ionen die Gegenläufigkeit beider Effekte mit wachsender Ringzahl deutlich zum Ausdruck.

In Abbildung 7 sind für die Acene in Abhängigkeit von der Ringzahl die Maxima der  $^1L_a$ -Banden, der Komplex-Banden und -Vorbanden aufgetragen. Von Benzol

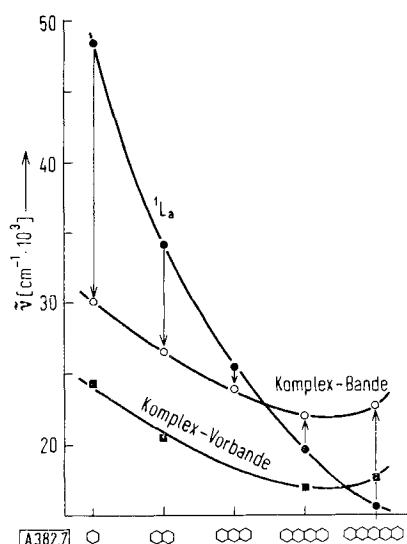


Abb. 7. Lage der Proton-Additionskomplex-Banden und -Vorbanden sowie der  $^1L_a$ -Banden von Acenen, in Abhängigkeit von der Zahl der Ringe. Die Spektren wurden bei  $\approx 100^\circ\text{K}$  vom festen Komplex aufgenommen.

bis Anthracen nimmt die Rotverschiebung der Komplex-Absorptionsbanden gegenüber der  $^1L_a$ -Bande der freien Acene ab; vom Tetracen an ist die Hauptbande der Komplexe gegen jene blauverschoben. Interessant ist, daß zwischen Haupt- und Vorbande der Komplexe eine Gesetzmäßigkeit bestehen muß, da die Abstände der beiden Banden praktisch konstant bleiben.

Der Unterschied zwischen dem Anthracen- und Pentacen-Proton-Additionskomplex besteht darin, daß beim Anthracen noch ein resonanzstabilisiertes Carbonium-Ion vorliegt, während beim Pentacen nach der Proton-Addition die beiden Naphthalin-Teilsysteme im wesentlichen zur Stabilisierung beitragen dürften. Im ersten Fall ist die positive Ladung über das gesamte Molekül verteilt, im zweiten Fall dagegen im mittleren, „entaromatisierten“ Ring lokalisiert zu denken. Während sich die Neigung zur Bildung getrennter aromatischer Ringsysteme aus der Reaktivität der Acene [51] und aus der Theorie [52] ergibt, läßt sich die Ladungsresonanz an

[51] E. Clar: Aromatische Kohlenwasserstoffe. 2. Aufl., Springer, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1952; H. Hartmann: Theorie der chemischen Bindung auf quantenmechanischer Grundlage. Springer, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1954.

[52] H. Hartmann, Z. Naturforsch. 3a, 29 (1947); E. Hückel u. B. Krause, ibid. 6a, 112 (1951).

den UV-Spektren verschiedener Benz- und Dibenzanthracene weiter diskutieren [39] und am System 2-Amino-anthracen/ $\text{AlCl}_3$  spektroskopisch nachweisen [53]. 2-Amino-anthracen bildet mit  $\text{AlCl}_3$  im festen Zustand einen Komplex, dessen UV-Spektrum mit dem des Komplexes Anthracen/ $\text{AlCl}_3$  übereinstimmt. Beim 1-Amino-anthracen/ $\text{AlCl}_3$  resultiert das UV-Spektrum des freien Anthracens, d. h. die  $\text{AlCl}_3$ -Moleköl wurde an der Aminogruppe angelagert. Eine Aminogruppe in 2-Stellung begünstigt somit auf Grund ihres auxochromen Charakters die Ladungsresonanz des Anthracenium-Ions.

Es muß jedoch bemerkt werden, daß einer umfassenden Beschreibung der spektroskopischen und energetischen Verhältnisse – etwa in einem Termschema – sowohl bei den Proton-Additionskomplexen als auch bei den  $\sigma$ -Komplexen ohne Beteiligung eines Protons, meßtechnisch große Schwierigkeiten entgegenstehen.

UV-spektroskopisch kann bisher mit Sicherheit der Proton-Additions-Komplex nachgewiesen werden. Da der  $\sigma$ -Komplex ohne Beteiligung von Protonen aber das gleiche UV-Spektrum liefert, ist der UV-spektroskopische Nachweis dieses Komplexes nicht eindeutig. Hierzu bedarf es weiterer Methoden, z. B. der IR-Spektroskopie [45, 48].

#### IV. Ausblick

Die intermediäre Bildung von Komplexen der Art der Proton-Additionskomplexe ist für die elektrophilen Substitutionsreaktionen am Benzolkern auf Grund kinetischer Untersuchungen anzunehmen [54].

Aber erst wenn man die Strukturen dieser intermediären kationischen Komplexe kennt, wird man über den Reaktionsmechanismus Sichereres sagen können. Aus diesem Grunde wurden hier die spektroskopischen Methoden bevorzugt behandelt, da sie direkt, oder in Verbindung mit theoretischen Überlegungen, Aussagen über die Struktur der Proton-Additionskomplexe ermöglichen. Wie sich gezeigt hat, ergänzen sich die Ergebnisse der Protonen-NMR-Spektroskopie, der IR-Spektroskopie und der UV-Spektroskopie ohne Widersprüche, so daß z. B. die in Abbildung 4 angegebenen Strukturen der Proton-Additionskomplexe der Methylbenzole als gesichert gelten können.

*Die in dieser Zusammenstellung berücksichtigten eigenen Arbeiten wurden durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft, den Verband der Chemischen Industrie und die Max-Buchner-Forschungsstiftung unterstützt, wofür wir an dieser Stelle herzlich danken.*

Eingegangen am 13. November 1963 [A 382]

[53] H.-H. Perkampus u. Th. Kranz, Z. physik. Chem. N. F. 36, 238 (1963).

[54] H. C. Brown u. L. M. Stock, J. Amer. chem. Soc. 84, 3298 (1962); S. U. Choi u. H. C. Brown, ibid. 85, 2596 (1963).