



Doctoral Thesis

Beitrag zur Kenntnis der intermediären Zwischenprodukte bei aromatischen elektrophilen Substitutionsreaktionen

Author(s):

Koch, Werner

Publication Date:

1964

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000322000> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Prom. Nr. 3563

**Beitrag zur Kenntnis
der intermediären Zwischenprodukte
bei aromatischen elektrophilen
Substitutionsreaktionen**

Von der
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN
HOCHSCHULE IN ZÜRICH

zur Erlangung
der Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften
genehmigte

PROMOTIONSARBEIT

vorgelegt von
WERNER KOCH
dipl. Ing.-Chem. ETH
von Schlieren (Kt. Zürich) und Villmergen (Kt. Aargau)

Referent: Herr Prof. Dr. H. Zollinger
Korreferent: Herr Prof. Dr. H. Hopff

Juris-Verlag Zürich
1964

6. Zusammenfassung

1. Die Struktur des bei der Bromierung von 2-Naphthol-6,8-di-sulfosäure ("G-Salz") mit Brom auftretenden intermediären Zwischenproduktes wurde untersucht. Kernresonanzspektren zeigten, dass es die Struktur eines σ -Komplexes besitzt. Aus sterischen Gründen kann G-Salz unter vergleichbaren Bedingungen nicht mit Jod jodiert werden. Es wird jedoch in reversibler Reaktion ein Komplex gebildet, der nach kernresonanzspektroskopischen Untersuchungen als unsymmetrischer Elektronen-Donator-Acceptor-Komplex (π -Komplex) anzusprechen ist. Die Stabilität der intermediären Zwischenprodukte und die Größenordnung der Geschwindigkeitskonstanten von Teil-Reaktionen, die bei der Bromierung, Jodierung und Azokupplung von G-Salz stark voneinander abweichen, wurden auf Grund der Struktur und der Eigenschaften der verdrängten Gruppen diskutiert.
2. Als Vergleichsspektren wurden zwei weitere intermediäre Bromierungszwischenprodukte (σ -Komplexe) besprochen: 4-Bromo-2,6-di-t-butylcyclohexa-2,5-dienon und 10-Bromanthron. Die Ergebnisse stehen mit den Kernresonanzresultaten am Bromierungszwischenprodukt von G-Salz in Uebereinstimmung.
3. Die Kernresonanz-Eigenschaften von Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexen wurden untersucht. Die gemessenen chemischen Verschiebungen lassen sich qualitativ verstehen, wenn für ihr Zustandekommen zwei überlagerte, sich zum Teil kompensierende Abschirmungseffekte in Betracht gezogen werden: Sie wurden mit Ladungs- und Ringstromeffekt bezeichnet. Aus den erhaltenen spektroskopischen Daten wurden Zusammenhänge mit der Konfiguration solcher Komplexe postuliert.