

Polarographische Untersuchungen der Substituenteneffekte in Triarylmethylkationen

Von Frank Strobusch

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Freiburg

(Eingegangen am 5. April 1972)

Die polarographischen Reduktionshalbstufenpotentiale $E_{1/2}$ von 14 p-substituierten Triphenylmethylkationen wurden in wasserfreiem Benzonitril gemessen. Die $E_{1/2}$ -Werte können zusammen mit weiteren Daten aus der Literatur mit den σ^+ -Konstanten korreliert werden. Mono-, di- und trisubstituierte Kationen geben unterschiedliche lineare Beziehungen. Die Reaktionskonstanten pro Substituent betragen in den drei Reihen: $\rho_1 = 0,298$ V, $\rho_2 = 0,247$ V, $\rho_3 = 0,218$ V. Die Veränderung des Substituenteneffekts mit zunehmender Substitution (Sättigungseffekt) wird anhand von HMO- und SCF-Rechnungen auf Änderungen der Gleichgewichtskonformation durch die Substituenten zurückgeführt. Der verstärkte Sättigungseffekt der Ionen mit Aminogruppen wird diskutiert.

The polarographic reduction of 14 p-substituted triarylmethyl carbonium ions in dry benzonitrile was investigated. The halfwave-potentials $E_{1/2}$ of these compounds together with other data from the literature were correlated with σ^+ -constants. There exist three different linear relationships for mono-, di- and trisubstituted cations with values: $\rho_1 = 0.298$ V, $\rho_2 = 0.247$ V, $\rho_3 = 0.218$ V. By means of HMO- and SCF-calculations the differences in substituent effects are explained with conformational changes. The stronger saturation effect of ions with amino groups is discussed.

Einleitung

In jüngster Zeit wurden von mehreren Arbeitsgruppen die polarographischen Eigenschaften von Triarylmethylkationen in protonenfreien Lösungsmitteln untersucht [1–4]. Es wurde eine beträchtliche Abhängigkeit der Reduktionshalbstufenpotentiale $E_{1/2}$ von der Struktur der Kationen gefunden. Die Potentialänderung durch elektronenliefernde Substituenten kann ausschließlich auf die Stabilisierung der Kationen zurückgeführt werden. Die so erhaltenen Werte für die Stabilisierungsenergien stehen im Einklang mit solchen, die aus UV- und NMR-spektroskopischen Untersuchungen an dem Gleichgewicht:



R = Triarylmethylrest Y = H oder Triarylmethyl

gewonnen wurden [5, 6].

Die Substituenteneffekte verhalten sich nicht additiv. Der pK_R -Wert des Malachitgrüns (4,4'-Bis-dimethylamino-triphenylmethylkation) wird durch weitere Substituenten weniger stark verändert als der des Triphenylmethylkations [7]. Vor kurzem konnten Freedman und Mitarbeiter anhand eines umfangreichen Materials zeigen, daß der stabilisierende Effekt eines Substituenten an einem Triphenylmethylkation im allgemeinen nicht konstant ist, sondern vom Elektronenbedarf des Carboniumions abhängt. Mit zunehmender Stabilisierung des Kations nimmt die durch einen weiteren Substituenten zugeführte Stabilisierungsenergie ab [6].

Über die Ursachen dieses „Sättigungseffektes der π -elektronischen Wechselwirkungen“ herrscht noch keine Klarheit. Es wird vermutet, daß Änderungen der Ladungsdelokalisierung und Konformationsänderungen eine Rolle spielen [7].

Wir haben eine Anzahl von Triarylmethylkationen dargestellt und in wasserfreiem Benzonitril polarographisch untersucht. Es wurden drei verschiedene Korrelationen zwischen Halbstufenpotentialen und σ^+ -Werten aufgestellt. Mit

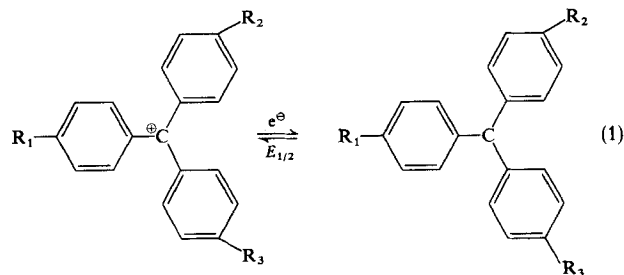
Hilfe von Modellrechnungen wurden die Einflüsse von Konformationsänderungen auf das π -Elektronensystem der Kationen untersucht.

Polarographische Messungen

Die Reduktionshalbstufenpotentiale von 14 Triphenylmethylkationen mit Substituenten in p-Stellung wurden bestimmt. Die Messungen wurden in wasserfreiem Benzonitril mit Tetrabutylammoniumperchlorat als Leitsalz ausgeführt. Als Meßelektrode diente eine rotierende Platinelektrode, Bezugselektrode war eine Ag/AgCl-Elektrode in Benzonitril. Über die Meßanordnung ist bereits berichtet worden [8, 9].

Die untersuchten Verbindungen sind, zusammen mit weiteren, über die vergleichbare Daten bekannt sind, in Tabelle 1 aufgeführt.

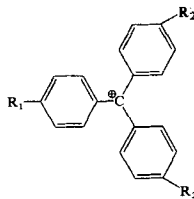
Das polarographische Verhalten der Kationen wird in wäßriger und in Säurelösung durch Protonierungs- und Hydrolysegleichgewichte kompliziert [10, 11]. Dagegen zeigen die Substanzen in protonenfreien Lösungsmitteln eine Stufe, die sich der Reaktion (1) zuordnen läßt:



Die Reduktion verläuft bei Verwendung der Quecksilber-Tropfelektrode ebenso wie an der rotierenden Platinelektrode reversibel [1–4]. Das nachgelagerte Dimerisierungsgleichgewicht der Radikale stört nicht.

Anstelle des Trinitro-triphenylmethylkations haben wir das Trinitro-triphenylmethylanion als Natriumsalz hergestellt und polarographisch oxidiert. Es zeigt zwei Einelektronenübergänge

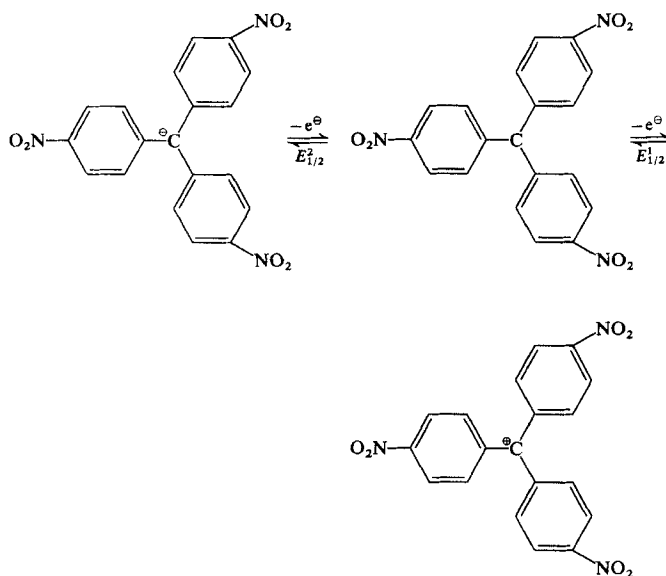
Tabelle 1
Halbstufenpotentiale der Triarylmethylkationen



Verbindung	R ₁	Substituenten ^{a)}		σ ⁺ -Wert	Halbstufenpotential				
		R ₂	R ₃		Volz [3] ^{b)}	Nemec [2] ^{c)}	diese Arbeit	S-Wert [12]	E ⁰ ^{d)}
4a	NO ₂	NO ₂	NO ₂	+0,790			+1,017	77	+0,841
4b	Cl	Cl	Cl	+0,114	+0,38				+0,406
2a	Cl			+0,114			+0,550		+0,374
1	H	H	H	0,0	+0,27		+0,470 ^{e)}		+0,294
4c	F	F	F	-0,073	+0,23				+0,253
4d	Phenyl	Phenyl	Phenyl	-0,179	+0,19		+0,384 ^{e)}		+0,208
2b	CH ₃			-0,311			+0,361	67	+0,185
3a	CH ₃	CH ₃		-0,311			+0,350	66	+0,174
4e	t-butyl	t-butyl	t-butyl	-0,256	+0,13				+0,151
2c	Phenoxy			-0,500			+0,312	60	+0,136
2d	SCH ₃			-0,604			+0,302		+0,126
4f	i-prop.	i-prop.	i-prop.	-0,280	+0,07				+0,090
2e	OCH ₃			-0,778	+0,07				+0,090
4g	CH ₃	CH ₃	CH ₃	-0,311	+0,05				+0,069
3b	SCH ₃	SCH ₃		-0,604			+0,222	67	+0,046
3c	Phenoxy	Phenoxy		-0,500			+0,215	76	+0,039
3d	OCH ₃	OCH ₃		-0,778			+0,097	71	-0,079
3e	OH	OH		-0,92		-0,195			-0,161
4h	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	-0,778	-0,20				-0,186
2f	Anilino			-1,4			-0,040		-0,216
4i	OH	OH	OH	-0,92		-0,320			-0,286
3f	Anilino	Anilino		-1,4			-0,170		-0,350
2g	N(CH ₃) ₂			-1,7			-0,186		-0,362
4k	Anilino	Anilino	Anilino	-1,4		-0,610			-0,576
3g	N(CH ₃) ₂	N(CH ₃) ₂		-1,7		-0,645	-0,417	69	-0,593
3h	N(C ₂ H ₅) ₂	N(C ₂ H ₅) ₂		-1,82 ^{f)}	-0,64				-0,636
4l	NH ₂	NH ₂	NH ₂	-1,3; -1,51 ^{f)}		-0,750			-0,716
4m	N(CH ₃) ₂	N(CH ₃) ₂	N(CH ₃) ₂	-1,7	-0,79	-0,805	-0,613		-0,789

^{a)} H, wo nichts anderes vermerkt ^{b)} In Acetonitril, Bezugslektrode: ges. wäbr. Kalomelektrode ^{c)} In Acetonitril, Bezugslektrode: Kalomel in ges. wäbr. NaCl-Lösg. ^{d)} umgerechnet auf Wasserstoff-Normalelektrode ^{e)} Aus [1] ^{f)} Diese Arbeit

mit $E_{1/2}^2 = -0,09\text{ V}$ und $E_{1/2}^1 = +1,017\text{ V}$. Wir schreiben sie der Reaktionsfolge:



zu. Die Steigungsfaktoren der logarithmischen Analyse sind [12]: $S_1 = 77$, $S_2 = 74,5$. Die Oxidationsschritte verlaufen demnach reversibel. $E_{1/2}^1$ wurde als das Reduktionshalbstufenpotential des Trinitro-triphenylmethylkations 4a in Tabelle 1 aufgenommen.

Die Verbindungen 2a, 2f, 3c und 3f konnten nicht ganz analysenrein erhalten werden. Ihre Reduktionshalbstufenpotentiale können deshalb mit einem größeren Fehler behaftet sein als die übrigen. Gleiches gilt für die Verbindungen 4i und 4k von Nemcova und Nemec [2].

Vergleich von Halbstufenpotentialen in verschiedenen Lösungsmitteln

Halbstufenpotentiale, die in verschiedenen Lösungsmitteln gemessen wurden, können meist nicht miteinander korreliert werden, weil die Solvatationsenergien der am elektrochemischen Prozeß beteiligten Ionen einen wesentlichen Beitrag zur freien Reaktionsenthalpie ΔG liefern. Die Solvatationsenergien sind vom Lösungsmittel abhängig. Als Bezugslektroden werden Halbelemente verwendet, in denen Metalle mit Lösungen ihrer Ionen im Gleichgewicht stehen. Die Normalpotentiale dieser Halbelemente sind ebenfalls in Abhängigkeit von der Solvatationsenergie der Ionen und damit vom Lösungsmittel verschieden. Daneben treten bei Verwendung unterschiedlicher Leitsalzkonzentrationen oder verschiedener Lösungsmittel an der Meß- und Bezugslektrode Diffusionspotentiale auf, die die Ergebnisse verzerren.

Näherungsweise kann jedoch angenommen werden, daß die Solvatationsenergien großer, niedrig geladener Ionen innerhalb einer Substanzklasse konstant und vom Lösungsmittel unabhängig sind. Unter dieser Voraussetzung lassen sich die in zwei verschiedenen Lösungsmitteln gemessenen Halbstufenpotentiale auf einen gemeinsamen Nullpunkt des Potentials beziehen, wenn ein Wert in beiden Lösungsmitteln gemessen wurde. Die Differenz der Meßwerte enthält dann alle genannten Solvatationseffekte und Diffusionspotentiale als empirische Korrektur. Wie Tabelle 1 zeigt, wird mit der Annahme, daß Triarylmethylkationen in Benzonitril und Acetonitril konstante Solvatationsenergien besitzen, ein vernachlässigbar kleiner Fehler gemacht.

Das Potential der in Benzonitril verwendeten Ag/AgCl-Elektrode kann mit Hilfe des Redoxsystems Cobalticinium/Cobaltocen auf die Wasserstoff-Normalelektrode bezogen werden. Das Normalpotential E_{Co}^0 des genannten Redoxsystems ist weitgehend unabhängig vom Lösungsmittel. Es ermöglicht einen Vergleich der Normalpotentiale von Halbelementen in verschiedenen Lösungsmitteln [13]. In Wasser beträgt E_{Co}^0 , gemessen gegen die Wasserstoff-Normalelektrode: $E_{Co}^0 = -0,918$ V [13]. Das Halbstufenpotential in Benzonitril, gemessen gegen die Ag/AgCl-Elektrode, ist: $E_{1/2} = E_{Co}^0 = -0,742$ V [14]. Daraus ergibt sich die Potentialdifferenz zwischen der Ag/AgCl-Elektrode in Benzonitril und der Wasserstoff-Normalelektrode in Wasser:

$$E_{Ag/AgCl(PhCN)}^0 - E_{H(H_2O)}^0 = -0,176 \text{ V.}$$

In der letzten Spalte von Tabelle 1 sind die auf die Wasserstoff-Normalelektrode bezogenen Halbstufenpotentiale der Kationen angegeben.

Korrelationen zwischen Halbstufenpotentialen und σ^+ -Werten

Die in Tabelle 1 aufgeführten Reduktionshalbstufenpotentiale geben mit keinem der verschiedenen Substituentenparameter für die Hammett-Gleichung eine gemeinsame Korrelation. Dagegen lassen sich die Daten der mono-, di- und trisubstituierten Kationen getrennt mit den σ^+ -Konstanten [15] korrelieren (Abb. 1). Man erhält die folgenden Gleichungen:

$$E_{1/2}^1 = \rho_1 \sigma_x^+ + C = 0,298 \sigma_x^+ + 0,301 \quad (1)$$

$$E_{1/2}^2 = 2 \rho_2 \sigma_x^+ + C = 0,494 \sigma_x^+ + 0,308 \quad (2)$$

$$E_{1/2}^3 = 3 \rho_3 \sigma_x^+ + C = 0,654 \sigma_x^+ + 0,309. \quad (3)$$

Die Geradengleichungen wurden durch Ausgleichsrechnung ohne Berücksichtigung der Punkte 2f, 2g, 3g und 3h bestimmt*). In allen drei Beziehungen beträgt die mittlere Abweichung der Einzelmessung $\pm 0,024$ V.

Die Beziehung (3) ist über einen Potentialbereich von mehr als 1,6 V gültig. Das am besten stabilisierte und das am stärksten destabilisierte Kation sind darin enthalten. Die Halbstufenpotentiale sind um so negativer, je besser die Substituenten eine positive Ladung zu stabilisieren vermögen.

Die Korrelationen der Halbstufenpotentiale mit den σ^+ -Konstanten zeigen, daß das Zentrum der positiven Ladung in direkter Konjugation mit den Substituenten steht und daß

*) Bei Berücksichtigung dieser Verbindungen in der Ausgleichsrechnung wird der Sättigungseffekt (s. Text) größer. Einzelne Verbindungen, z. B. 4-Methoxytriphenylmethyl 2e, zeigen dann eine beträchtliche Abweichung (0,1 V bei 2e) nach höherem Potential (geringere Stabilisierung), die sich nicht physikalisch interpretieren läßt, da auch bei diesen mono- und disubstituierten Verbindungen in Wahrheit eine im Verhältnis größere Stabilisierung gegeben ist als bei den dreifach substituierten.

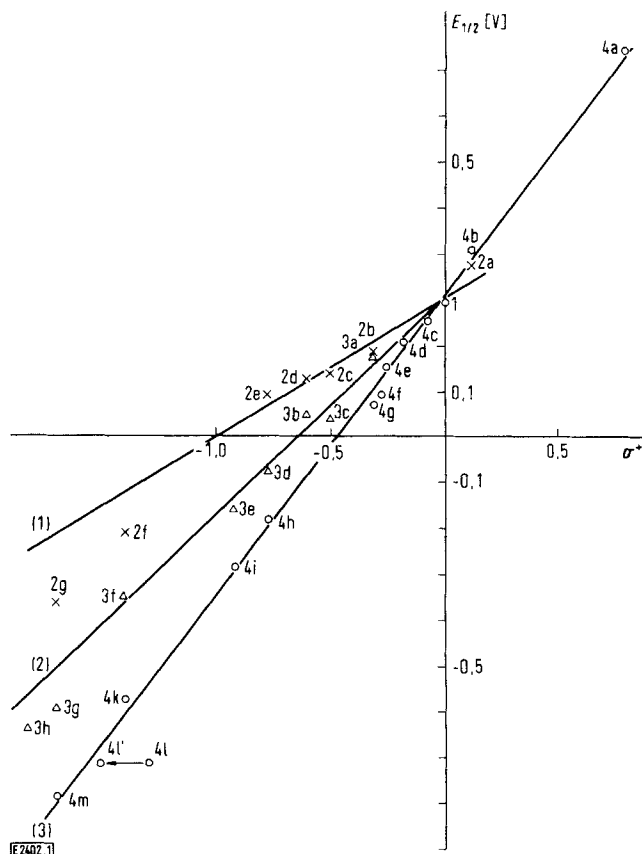


Abb. 1

Korrelationen zwischen den Halbstufenpotentialen $E_{1/2}$ und den σ^+ -Konstanten. Die Geraden (1), (2) und (3) geben die Gleichungen (1), (2) und (3) für mono-, di- und trisubstituierte Verbindungen wieder

die Elektronenstruktur der Kationen die Lage des Potentials bestimmt.

Man erkennt aus den Gleichungen (1)–(3), daß die Wirkung eines Substituenten davon abhängt, wie viele Substituenten das Molekül enthält. Die Reaktionskonstanten pro Substituent betragen bei den monosubstituierten Kationen: $\rho_1 = 0,298$ V, für disubstituierte: $\rho_2 = 0,247$ V und für trisubstituierte: $\rho_3 = 0,218$ V. Die Stabilisierung durch zwei Substituenten beträgt weniger als das Doppelte des bei monosubstituierten Verbindungen gefundenen Effekts. Die stabilisierende Wirkung des dritten Substituenten ist nochmals geringer. Das Ergebnis entspricht demjenigen, welches bei der Untersuchung der pK_R -Werte der Triarylmethylkationen erhalten und als Sättigungseffekt bezeichnet wurde [7].

Die Meßpunkte für 4-Dimethylamino-2g, 4-N-Phenylamino-2f, 4,4'-Bis-diäthylamino-triphenylmethyl 3h und Malachitgrün 3g liegen unterhalb der Korrelationsgeraden. Wir interpretieren diese Abweichungen bei den Substanzen mit den am besten stabilisierenden Substituenten als verstärkten Sättigungseffekt. Die Ursachen dieses Effekts sollen im Zusammenhang mit den SCF-Rechnungen diskutiert werden.

Auch das Halbstufenpotential des Pararosanilins 4l erfüllt die Beziehung mit den Brownschen σ^+ -Konstanten nicht. Wir nehmen an, daß das Molekül durch eine stärkere Solvatation, wahrscheinlich über Wasserstoffbrückenbindungen,

seine positive Ladung zusätzlich stabilisieren kann. Dieser Effekt sollte sich auch bei der Messung anderer Eigenschaften von 4l bemerkbar machen und kann durch einen in geeigneter Weise korrigierten σ^+ -Wert für die NH_2 -Gruppe berücksichtigt werden. Wenn man voraussetzt, daß die pK_{R^+} -Werte der Kationen einer $\rho\sigma^+$ -Beziehung gehorchen, so erhält man aus den pK_{R^+} -Werten des Triphenylmethylkations 1 [16], von Kristallviolett 4m und von 4l [17, 18] mit Hilfe des σ^+ -Wertes der Dimethylaminogruppe $\sigma_{\text{N}(\text{CH}_3)_2}^+ = -1,7$ einen veränderten σ^+ -Wert der NH_2 -Gruppe: $\sigma_{\text{NH}_2}^+ = -1,51 \pm 0,02$. Die Abweichung des Halbstufenpotentials von 4l von der linearen Beziehung wird bei Verwendung des neuen σ^+ -Wertes wesentlich verringert (Punkt 4l' in Abb. 1). Der σ^+ -Wert der Diäthylaminogruppe wurde nach dem gleichen Verfahren mit Hilfe der pK_{R^+} -Werte der Kationen mit zwei NH_2 -, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ - und $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ -Gruppen [17, 18] und mit dem eben erhaltenen σ^+ -Wert der NH_2 -Gruppe zu $\sigma_{\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2}^+ = -1,82$ bestimmt.

Modellrechnungen zum Einfluß von Konformationsänderungen auf die Halbstufenpotentiale

Die π -Elektronensysteme der Kationen mit CH_3 -, OCH_3 - und $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppen wurden mit dem SCF-Verfahren in PPP-Näherung berechnet. An diesen Verbindungen lassen sich – stellvertretend für alle anderen – die Veränderungen der Elektronenstruktur durch Substituenten und durch Konformationsänderungen zeigen.

Tabelle 2
SCF-Parameter

	W_μ	$\gamma_{\mu\mu}$
C^+	9,6	9,6 ^{a)}
N^{++} in $\text{N}(\text{CH}_3)_2$	24,3	16,76 ^{b)}
O^{++} in OCH_3	33,0	21,53 ^{b)}

β_{CC}	-2,14
β_{CN}	-2,14
β_{CO}	-2,11 ^{b)}

^{a)} Aus [19] ^{b)} Aus [20]

Bei den Rechnungen wurden die in Tabelle 2 angegebenen Parameter verwendet. Zur Berechnung der Zweizentren-Abstoßungsintegrale wandten wir die Formel von Nishimoto und Mataga an. Der Abhängigkeit des Resonanzintegrals β vom Winkel zwischen den p_z -Funktionen wurde mit der Beziehung: $\beta = \beta_0 \cos \vartheta$ Rechnung getragen. Den Einfluß der Methylgruppe auf das π -Elektronensystem berücksichtigten wir durch ein einfaches induktives Modell, indem das Ionisierungspotential des benachbarten Kohlenstoffatoms um 0,7 eV erniedrigt wurde.

Die Energien ϵ_{m+1} des ersten unbesetzten Orbitals φ_{m+1} lassen sich mit den Halbstufenpotentialen $E_{1/2}$ korrelieren.

Bei den Rechnungen müssen plausible Annahmen über die Geometrie der Moleküle gemacht werden. Wir haben mit einer idealisierten Geometrie gerechnet: C–C-Bindungslängen im Aromaten 1,4 Å, C–C⁺ = 1,45 Å, C–X = 1,4 Å, alle Winkel = 120°. Es wurde angenommen, daß die Bindungslängen durch Substituenten nicht verändert werden. Unter dieser Voraussetzung können die Auswirkungen von Konformationsänderungen auf die Elektronenstruktur untersucht werden.

Das Triphenylmethylkation nimmt im Kristall eine Propellerkonformation ein, in der die Benzolringe um den Torsionswinkel $\vartheta = 32^\circ$ gegen die Ebene der zentralen Bindungen (0°-Ebene) gedreht sind [21]. In gelösten Molekülen rotieren die Benzolringe um diese Bindungen. Wenn ein Ring die 0°-Ebene passiert, müssen während des gleichen Umwandlungsvorgangs ein oder zwei andere durch senkrechte Ebenen gehen [22–24].

Für die Moleküle mit drei gleichen Substituenten ist auch unter diesen Bedingungen im Zeitmittel eine Gleichgewichtskonformation mit D_3 -Symmetrie (dreizählige Propellersymmetrie) die wahrscheinlichste. Über den Torsionswinkel ϑ , um den die Benzolringe gegen die Ebene der zentralen Bindungen aufgerichtet sind, läßt sich aus unseren Rechnungen keine Aussage erhalten. Nimmt man für das Triphenylmethylkation und die substituierten Verbindungen den gleichen Torsionswinkel an, so erhält man eine Stabilisierung $\Delta\epsilon_{m+1}$ des ersten unbesetzten Orbitals durch die Substituenten, die von dem gewählten Wert von ϑ unabhängig ist. Die Korrelation zwischen $\Delta\epsilon_{m+1}$ und der gemessenen Stabilisierung $\Delta E_{1/2}$ ist gut (Punkte 4g, 4i und 4m in Abb. 2).

Die Steigung der Korrelationsgeraden weicht etwas vom theoretischen Wert 1 ab. Diese Abweichung ist ein Ergebnis der Rechenungenauigkeit und nicht signifikant. Mit einer Variation der β -Parameter nach Nishimoto [25] wird die Abweichung überkompensiert, ohne daß sich wesentliche Änderungen an der Korrelation ergeben. Deshalb ist die Annahme gerechtfertigt, daß die Konformation der dreifach substituierten Kationen nicht von den Substituenten abhängt.

Die berechneten Orbitalenergien der mono- und disubstituierten Kationen erfüllen die Korrelation in Abb. 2 nicht.

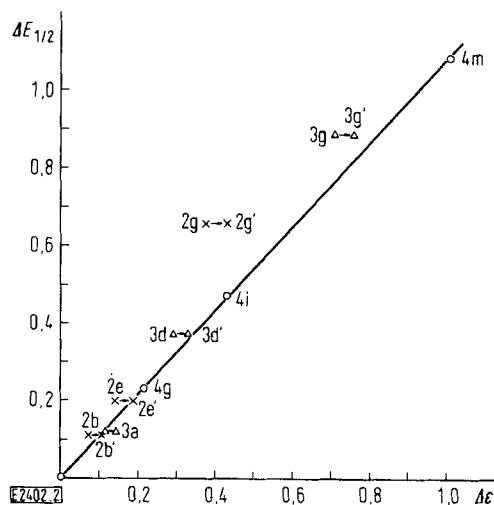


Abb. 2
Korrelation zwischen berechneten Stabilisierungsenergien $\Delta\epsilon_{m+1}$ und Differenzen der Halbstufenpotentiale $\Delta E_{1/2}$

In allen Fällen außer bei der Dimethylverbindung 3a ist die gemessene Stabilisierung größer als die berechnete (Punkte 2b, 2e, 2g, 3d und 3g). Die Abweichungen sind proportional zur stabilisierenden Wirkung der Substituenten. Der Sättigungseffekt ist also nur zu einem kleinen Teil auf die Änderung

der Elektronenverteilung im Orbital φ_{m+1} durch die Substituenten zurückzuführen. Bei unveränderter Geometrie sollten die Wirkungen des ersten, zweiten und dritten Substituenten fast gleich groß sein.

Die Kationen mit einem elektronenliefernden Substituenten haben die Möglichkeit, eine Konformation anzunehmen, in der die Ringe nicht gleichwertig sind. Wir haben mit dem HMO-Verfahren mit α - und β -Variation untersucht, wie sich das Triphenylmethylkation bei Annäherung eines Ringes an die 0° -Ebene verhält. Setzt man voraus, daß bei diesem Vorgang alle o-Protonen mindestens den gleichen Abstand behalten wie im symmetrischen Propeller mit $\vartheta = 32^\circ$, so müssen die beiden übrigen Ringe stärker aufgerichtet werden. Dadurch verringern sich die Gesamt- π -Elektronenenergie und die Stabilisierungsenergie Δe_{m+1} . Es tritt also das Gegenteil eines Sättigungseffektes ein. Rechnungen an Systemen mit einer Methoxy- bzw. Dimethylaminogruppe bestätigen dieses Ergebnis.

Eine Erhöhung der π -Elektronenenergie und Absenkung des berechneten Halbstufenpotentials läßt sich dadurch erreichen, daß die Summe der drei Resonanzintegrale über die zentralen Bindungen vergrößert wird. Das bedeutet: Verringerung von ϑ für den substituierten Ring ohne entsprechende Vergrößerung für die übrigen. Die Verringerung von ϑ für den substituierten Ring muß proportional zur stabilisierenden Wirkung des Substituenten sein.

Hoffmann, Bissell und Farnum haben mit dem Extended-Hückel-Verfahren die potentielle Energie eines Triphenylmethylkations, in dem zwei Ringe bei $\vartheta = 45^\circ$ festgehalten werden, in Abhängigkeit vom Torsionswinkel des dritten Ringes berechnet [26]. Sie fanden, daß der symmetrische Propeller um ca. 0,6 eV stabiler sein sollte als die Anordnung mit einem koplanaren Ring (Konformation 1):



symmetrischer Propeller

Konformation 1

Bei diesen Rechnungen wurde ein Modell mit idealisierter Geometrie und starren Benzolresten verwendet. Dadurch wird die Abstoßung der o-Protonen überschätzt. Die o-Protonen werden einander in dem starren Modell auf 1,91 Å genähert. Durch Winkeldeformationen, die wenig Energie erfordern, wird die Abstoßung beseitigt [27].

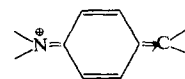
Mit dem PPP-Verfahren erhält man für die Konformation 1 eine um 1,6 eV größere Delokalisierungsenergie der π -Elektronen als für den Propeller mit $\vartheta = 45^\circ$; nimmt man den Winkel der aufgerichteten Ringe zu $\vartheta = 32^\circ$ an, so beträgt die Stabilisierung 1,0 eV. Für die π -Elektronen-Näherung sind die Idealisierungen der angenommenen Geometrie von geringer Bedeutung.

Bei den substituierten Verbindungen ist das Orbital φ_{m+1} in der Konformation 1 mit $\vartheta = 32^\circ$ um 0,04 – 0,07 eV besser stabilisiert als in der Propellerkonformation (Punkte 2b', 2e' und 2g' in Abb. 2). Der Sättigungseffekt bei den Verbindungen 2b und 2e wird dadurch erklärt.

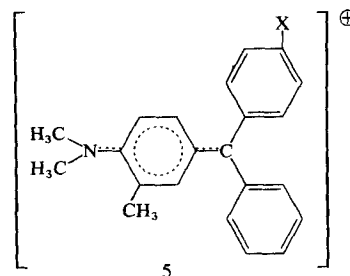
Wir nehmen an, daß die Konformation 1 wegen ihrer ungünstigen sterischen Verhältnisse für das Triphenylmethyl-

kation um wenige kcal/mol energiereicher ist als die Propelleranordnung. Der zusätzliche Gewinn an Resonanzenergie, den ein substituiertes Ring bei Annäherung an die koplanare Anordnung liefert, reicht dann aus, um die Konformation festzulegen. Jede monosubstituierte Verbindung sollte demnach eine andere Gleichgewichtskonformation aufweisen, wobei der substituierte Ring um so weniger aus der 0° -Ebene herausgedreht ist, je besser der Substituent stabilisierend wirkt.

Der verstärkte Sättigungseffekt bei 2g läßt sich nicht allein auf Einflüsse der Konformation zurückführen. Es ist aber bereits von mehreren Autoren darauf hingewiesen worden, daß die SCF-Parameter W_N und $\gamma_{\mu\mu}$ für die Ionisierungsenergie und das Einzentrenabstoßungsintegral von Stickstoff davon abhängen, wie stark das freie Elektronenpaar mit dem π -Elektronensystem in Konjugation tritt [28]. Mit verringerten Werten für die Parameter läßt sich das Halbstufenpotential von 2g richtig berechnen. Wir entnehmen daraus, daß hauptsächlich die Grenzstrukturen der Ammoniumform:



den Grundzustand des Moleküls beschreiben. Diese Annahme wird durch eine NMR-Untersuchung über die Rotation der N-Methylgruppen in Verbindungen 5:



bestätigt. Rakshys, McKinley und Freedman fanden, daß die freie Aktivierungsenergie der Rotation ΔF^\ddagger von den Substituenten X abhängt und mit 10,5–15,5 kcal/mol höher liegt als die für Einfachbindungen gefundenen Werte [29]. Auch diese Autoren nehmen an, daß im Grundzustand der p-Dimethylaminophenylrest koplanar liegt.

Als Modell für die Moleküle mit zwei stabilisierenden Substituenten wurde die Konformation 2 untersucht:

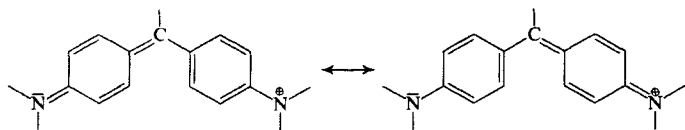


Konformation 2

Die sterische Energie dieser Konformation wurde mit dem Verfahren von Westheimer [27] zu $E_{st} = 7-12$ kcal/mol abgeschätzt [24]. Damit der Abstand der o-Protonen an einem koplanaren und dem dritten Ring mindestens 2,3 Å beträgt, muß letzterer auf $\vartheta = 65^\circ$ aufgerichtet sein. Die Delokalisierungsenergie der π -Elektronen im Triphenylmethylkation in der Konformation 2 ist um $\Delta E_\pi = 0,31$ eV = 7,1 kcal/mol größer als die der Propelleranordnung mit $\vartheta = 32^\circ$. Der Gewinn an π -Elektronenenergie entspricht etwa dem Aufwand an sterischer Energie. Auch hier gilt also, wie bei den

monosubstituierten Kationen, daß der Substituenteneffekt ausreichen sollte, um die Konformation zu bestimmen. Die mit der Konformation 2, $\vartheta = 65^\circ$ berechneten Stabilisierungsenergien $\Delta \epsilon_{m+1}$ von 3a, 3d und 3g sind in Abb. 2 angegeben. Obwohl bei der Dimethylverbindung 3a die Delokalisierungsenergie der π -Elektronen in der Konformation 2 um $\Delta E_\pi = 0,27$ eV größer ist als in der Propelleranordnung, liegt ϵ_{m+1} um 0,03 eV höher und erfüllt jetzt die von den dreifach substituierten Kationen vorgegebene Korrelation.

Der Sättigungseffekt beim Malachitgrün wird nicht vollständig erklärt. Malachitgrün 3g nimmt eine Zwischenstellung zwischen Kristallviolett 4m und 4-Dimethylamino-triphenylmethyl 2g ein. Die freien Elektronenpaare der Stickstoffatome treten mit dem System weniger stark in Konjugation als in 2g, aber stärker als in 4m:



Dazu ist eine Geometrie erforderlich, die der Konformation 2 ähnlich ist. Eine unabhängige Bestätigung für diese Konformation ergibt sich aus dem UV-Spektrum und dem Polarisationsgradspektrum der Fluoreszenz von Malachitgrün. Berechnete Spektren zeigen die beste Übereinstimmung mit den gemessenen, wenn man eine Konformation 2 voraussetzt [30].

Die Abweichung der Halbstufenpotentiale von 2g und 3g von der Korrelationsgeraden mit den σ^+ -Werten läßt sich so erklären, daß nicht nur die SCF-Parameter des Stickstoffs, sondern auch der σ^+ -Wert der Dimethylaminogruppe von der Beteiligung des freien Elektronenpaares am π -Elektronensystem abhängt. Während Kristallviolett 4m eine „normale“ Konjugation aufweist, ist 2g dem Grenzfall eines Ammoniumions sehr ähnlich und besitzt einen größeren σ^+ -Wert ($\sigma^+ = -2,2$ nach Abb. 1).

Experimenteller Teil

Substanzen

Die Carbinole 4-Chlor-, 4-Dimethylamino- und 4-Anilino-triphenylmethanol wurden nach Literaturvorschriften hergestellt [31, 32]. Die übrigen Carbinole wurden in Analogie zu folgender Vorschrift erhalten:

4-Thiomethyl-triphenylmethanol. Eine Lösung von 59 g (0,25 mol) Diphenyl-dichlormethan und 35 g (0,28 mol) Thioanisol in 350 cm³ Trichloräthylen wurden auf +5°C gekühlt und im Verlauf von 1,5 Std. 37,5 g Aluminiumchlorid (0,28 mol) portionsweise zugegeben. Nach 24 stündigem Rühren ohne Kühlung wurde hydrolysiert, das Carbinol mit Äther aufgenommen und neutral gewaschen. Nach dem Abziehen des Äthers wurde das ölige Produkt mit niedrigsiedendem Petroläther angerieben und aus hochsiedendem Petroläther kristallisiert. Nach dreimaligem Umkristallisieren erhält man 40 g (54%) farblose Kristalle, Fp. 60–61° (unkorr.) (Lit. [33]: Öl). 4-Phenoxy-triphenylmethanol: 0,1 mol Diphenyldichlormethan und 0,1 mol Diphenyläther ergaben 20 g (57%) farblose Kristalle, Fp. 75 (unkorr.) (Lit. [34, 35]: Öl).

4-Methyl-triphenylmethanol: 0,1 mol Diphenyl-dichlormethan und 0,11 mol Toluol ergaben 18,5 g (67%) Carbinol, Fp. 77,5–78,5° (unkorr.) (Lit. [36]: 73–74°).

Die disubstituierten Carbinole wurden analog durch Umsetzung von 0,1 mol Benzotrichlorid mit 0,2 mol des entsprechenden Benzol-

derivats erhalten. Nur 4,4'-Bis-thiomethyl-triphenylmethanol konnte nach diesem Verfahren kristallin erhalten werden. Fp. 110–112° (Lit. [33]: 112–113,5°).

Die Kationen wurden durch Umsetzung der Carbinole in Äther/Acetanhydrid mit 70%iger wäßriger Perchlorsäure nach bekannten Vorschriften [33, 37] gewonnen. Sie fallen sofort als intensiv gefärbte Pulver aus. Die Perchlorate von 2a, 2f, 3c und 3f gaben nur richtige Cl-Analysenwerte; von den übrigen Verbindungen konnten richtige C-, H- und Cl-Analysen erhalten werden.

Malachitgrün und Kristallviolett 4m waren käufliche Substanzen. Sie wurden durch präparative Dünnschichtchromatographie an Kieselgel gereinigt. Kristallviolett wurde als Chlorid eingesetzt.

4,4',4''-Trinitro-triphenylmethylatrium wurde nach der Vorschrift von Ziegler und Boye [38] aus 4,4',4''-Trinitro-triphenylmethanol [38] hergestellt und nach kurzem Trocknen bei 10⁻³ Torr vermessen.

Polarographische Messungen

Die Meßapparatur wurde mir freundlicherweise von den Herren Dr. Sümmerrmann und Dr. Baumgärtel zur Verfügung gestellt. Über die Apparatur ist, ebenso wie über die Vorbehandlung von Leitsalz und Lösungsmittel, bereits mehrfach berichtet worden [8, 9]. Die angegebenen Meßwerte ließen sich auf 10 mV reproduzieren.

Herrn Prof. H. Zimmermann danke ich für die großzügige Förderung dieser Arbeit, Herrn Dr. J. Heinze für Diskussionsbeiträge. Den Frl. I. Hirschmüller und A. Mattheus danke ich für die Mithilfe bei der Darstellung und Vermessung der Substanzen und den Herren Dr. H. Baumgärtel und Dr. W. Sümmerrmann für die Überlassung ihrer polarographischen Ausrüstung für die Messungen. Dem Rechenzentrum der Universität Freiburg bin ich für die gewährte Rechenzeit zu Dank verpflichtet.

Literatur

- [1] G. Kothe, W. Sümmerrmann, H. Baumgärtel und H. Zimmermann, *Tetrahedron Letters* 1969, 2185.
- [2] I. Nemcova und I. Nemeč, *J. Electroanal. Chem.* 30, 506 (1971).
- [3] H. Volz und W. Lotsch, *Tetrahedron Letters (London)* 1969, 2275.
- [4] W. Kemula und A. Axt, *Roczniki Chem. [Ann. Soc. chim. Polonorum]* 43, 199 (1969).
- [5] N. C. Deno, J. J. Jaruzelski und A. Schriesheim, *J. org. Chemistry* 19, 155 (1954); N. C. Deno und W. L. Evans, *J. Amer. chem. Soc.* 79, 5804 (1957).
- [6] S. V. McKinley, J. W. Rakshys, A. E. Joung und H. H. Freedman, *J. Amer. chem. Soc.* 93, 4715 (1971).
- [7] J. Hine, *Physical Organic Chemistry*, 2. Aufl., McGraw-Hill 1962, S. 101.
- [8] W. Sümmerrmann und H. Baumgärtel, *Ber. Bunsenges. physik. Chem.* 74, 19 (1970).
- [9] W. Sümmerrmann und H. Baumgärtel, *Collect. czechoslov. chem. Commun.* 36, 575 (1971).
- [10] G. Bengtsson, *Acta chem. scand.* 21, 1138 (1967); *Acta chem. scand.* 24, 2868 (1970).
- [11] S. Wawzonek, R. Berkey und D. Thomson, *J. electrochem. Soc.* 103, 513 (1956); P. H. Plesch und I. Sestakova, *J. chem. Soc. (B)* 1970, 87; 1971, 1337.
- [12] J. Tomes, *Collect. czechoslov. chem. Commun.* 7, 198 (1935).
- [13] H. M. Koepp, H. Wendt und H. Strehlow, *Z. Elektrochem.* 64, 483 (1960).
- [14] W. Sümmerrmann, *Dissertation, Univ. Freiburg i. Br.* 1970.
- [15] H. C. Brown und Y. Okamoto, *J. Amer. chem. Soc.* 80, 4979 (1958).
- [16] N. C. Deno, J. J. Jaruzelski und A. Schriesheim, *J. Amer. chem. Soc.* 77, 3044 (1955).
- [17] R. J. Goldacre und N. Phillips, *J. chem. Soc. [London]* 1949, 1724.
- [18] W. Broser und H. Fleischhauer, *Z. Naturforsch.* 26b, 99 (1970).

- [19] K. Nishimoto, *Theoret. chim. Acta* 7, 207 (1967).
 [20] F. P. Billingsley und J. E. Bloor, *Theoret. chim. Acta* 11, 325 (1968).
 [21] A. H. Gomes de Mesquita, C. H. MacGillavry und K. Eriks, *Acta crystallogr. [Copenhagen]* 18, 437 (1965).
 [22] I. I. Schuster, A. K. Colter und R. J. Kurland, *J. Amer. chem. Soc.* 90, 4679 (1968).
 [23] J. W. Rakshys, S. V. McKinley und H. H. Freedman, *J. Amer. chem. Soc.* 93, 6522 (1971).
 [24] F. Strobusch, *Tetrahedron [London]* 28, 1915 (1972).
 [25] K. Nishimoto und L. S. Forster, *Theoret. chim. Acta* 4, 155 (1966).
 [26] R. Hoffmann, R. Bissell und D. G. Farnum, *J. physic. Chem.* 73, 1789 (1969).
 [27] F. H. Westheimer, in: *Steric Effects in Organic Chemistry* (Herausgeber: M. S. Newman), Wiley, New York 1956.
 [28] J. Fabian, A. Mehlhorn und R. Zahradnik, *Theoret. chim. Acta* 12, 247 (1968) und dort zitierte Literatur.
 [29] J. W. Rakshys, S. V. McKinley und H. H. Freedman, *Chem. Commun.* 1969, 1180.
 [30] F. Strobusch und N. Fliegen, unveröffentlicht.
 [31] M. Gomberg und L. H. Cone, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 39, 3 78 (1906).
 [32] A. v. Baeyer und V. Villiger, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 37, 2857 (1904).
 [33] R. Breslow, S. Garratt, L. Kaplan und D. LaFollette, *J. Amer. chem. Soc.* 90, 4051 (1968).
 [34] W. Diltthey, *J. prakt. Chem.* 2 136, 49 (1933).
 [35] D. L. Clarke und S. T. Bowden, *J. chem. Soc. [London]* 1940, 1334.
 [36] S. T. Bowden und T. L. Thomas, *J. chem. Soc. [London]* 1940, 1242.
 [37] K. Ziegler und A. Wollschitt, *Liebigs Ann. Chem.* 479, 107 (1930).
 [38] K. Ziegler und E. Boye, *Liebigs Ann. Chem.* 458, 252 (1927). E 2402

Röntgenstrukturuntersuchung der flüssigen absoluten Schwefelsäure. 2. Mitteilung: Moleküldichte-Korrelationsfunktion, mittlere Schwankungsamplitude der Moleküle, Ermittlung der Flüssigkeitsstruktur an Hand geometrischer Modelle

Von Jörg U. Weidner, Horst Geisenfelder und Herbert Zimmermann

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Freiburg i. Br.

(Eingegangen am 22. März 1972)

Die intermolekulare radiale Elektronendichteverteilung der flüssigen 100%igen Schwefelsäure bei 20°C wurde aus der Intensität der Röntgenstreustrahlung bestimmt. Die Elektronendichteverteilung steht in direkter Beziehung zur Moleküldichte-Korrelationsfunktion, die sich an Hand eines geometrischen Modells interpretieren läßt. Die Struktur der Nahordnung wird mit einem Korrelationsgitter beschrieben, das durch Angabe der Einheitszelle und ihrer Besetzung mit Molekülen, des Besetzungsgrades und der mittleren Schwankungsamplitude der Paarabstände bestimmt ist. Die berechnete reduzierte Intensität des Modells wird durch Iteration der Modellparameter nach der Methode der Ausgleichsrechnung an die experimentelle intermolekulare reduzierte Intensität angepaßt. Zur Berechnung der Streuintensität des Modells werden Zonen unterschiedlicher Orientierungskorrelation eingeführt. Diese Zonen lassen sich aus der effektiven radialen Molekülzentren-Dichteverteilung unter Verwendung eines Molekülformfaktors abschätzen. Die mittlere Schwankungsamplitude als Funktion des Paarabstands wird mit einer Beziehung berechnet, die sich aus einem Flüssigkeitsmodell mit kugelsymmetrischen Molekülen in Analogie zur Methode von Frenkel ergibt.

Es werden zwei Modelle für die Nahordnung in flüssiger Schwefelsäure vorgeschlagen, die nur wenig voneinander abweichen und sich im übrigen an die Struktur des Festkörpers anlehnen. Sie haben eine monokline basiszentrierte Einheitszelle und gehören den Raumgruppen C2/c bzw. C2 an. Die Modelle sind gut mit den experimentellen Befunden zu vereinbaren.

In der Flüssigkeit sind die Moleküle vorzugsweise in Schichten angeordnet, die parallel zur Basisebene der Einheitszelle liegen. Die Besetzung der Molekülplätze in der Einheitszelle beträgt 85%. Innerhalb einer Schicht sind die Moleküle durch Wasserstoffbrücken vernetzt, die eine Länge von etwa 2,55 Å besitzen. Außerdem treten zwischen den Schichten intermolekulare 0-0-Abstände auf, die kleiner als der doppelte van der Waals-Radius des Sauerstoffs sind. Daraus kann man folgern, daß sich auch zwischen den Schichten Wasserstoffbrücken ausbilden.

Die hohe Viskosität der Schwefelsäure und andere Eigenschaften der Flüssigkeit stehen gut mit den Strukturmodellen in Einklang.

The intermolecular electronic radial distribution function of liquid 100% sulfuric acid at 20°C was determined from the intensity of X-ray scattering. The electronic distribution function is in direct relation to the molecular density correlation function that can be interpreted by the help of a geometric model. The structure of short-range order is described by a correlation lattice, defined by the statement of the unit cell and its occupation with molecules, of the occupancy of molecular sites, and of the root-mean-square displacement of pair distances. The computed reduced intensity of the model is adjusted to the experimental intermolecular reduced intensity by iteration of the model parameters according to best-fit procedures. For calculating the scattering intensity of the model zones of different orientational correlation are considered. These zones can be estimated from the effective radial density distribution of molecular centres by employing a molecular form factor. The root-mean-square displacement as a function of pair distance is computed by the help of a relation resulting from a liquid model with spherical molecules to analogy with the method of Frenkel.