

NMR-Spektroskopische Untersuchungen zur Kinetik und Thermodynamik reversibler Dissoziationsreaktionen, V¹⁾

Das Gleichgewicht zwischen Kontaktionenpaaren des Tropylium-isothiocyanats und kovalentem 7-Isothiocyanatocycloheptatrien – ¹H- und ¹³C-NMR-Messungen

Martin Feigel, Horst Kessler* und Axel Walter

Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt a. M., Laboratorium Niederrad, Theodor-Stern-Kai 7, D-6000 Frankfurt a. M. 70

Eingegangen am 7. Dezember 1977

Die kovalente und die ionische Form der Titelverbindung lassen sich in den Tieftemperatur-NMR-Spektren direkt nebeneinander nachweisen. Die Struktur des kovalenten Isothiocyanates wird durch seine IR- und ¹³C-NMR-Spektren belegt (zum Vergleich wurden die ¹³C-NMR-Spektren einer Reihe von Isothiocyanaten, Thiocyanaten und Cycloheptatrien-Derivaten aufgenommen). Die NMR- und UV-Spektren beweisen, daß die Ionen als Kontaktionenpaare vorliegen. Die Linienformanalyse für die statistische Wanderung des Isothiocyanatrestes um den Cycloheptatrienring führt zu den folgenden Aktivierungsparametern: $\Delta G_{298}^{\ddagger} = 14.79 \pm 0.05$ kcal/mol, $\Delta H^{\ddagger} = 11.73 \pm 0.4$ kcal/mol und $\Delta S^{\ddagger} = -10.3 \pm 1.3$ e. u. Ionenpaare werden bei der Wanderung als Zwischenstufen angenommen.

NMR Spectroscopic Studies on Kinetics and Thermodynamics of Reversible Dissoziation Reactions, V¹⁾

Equilibrium between Contact Ion Pairs of Tropylium Isothiocyanate and the Covalent 7-Isothiocyanatocycloheptatriene – ¹H and ¹³C NMR Investigations

Both the ionic and the covalent form of tropylium isothiocyanate have been directly observed in low temperature ¹H and ¹³C NMR spectra. The isothiocyanate structure of the covalent molecule is proved by IR and ¹³C NMR spectra (for comparison the ¹³C NMR spectra of several isothiocyanates and thiocyanates as well as cycloheptatriene derivatives have been recorded). NMR and UV spectra give evidence for the ionic form to be contact ion pairs. Complete line shape analysis in CS₂/CDCl₃ (10:1) give evidence for a random migration mechanism of the isothiocyanate shift around the cycloheptatriene ring. The resulting kinetic parameters are $\Delta G_{298}^{\ddagger} = 14.79 \pm 0.05$ kcal/mol, $\Delta H^{\ddagger} = 11.73 \pm 0.4$ kcal/mol, and $\Delta S^{\ddagger} = -10.3 \pm 1.3$ e. u. Ion pairs are discussed as intermediates for the migration process.

Vorläufige Messungen der NMR-Spektren von 7-Isothiocyanato-1,3,5-cycloheptatrien (**1**) haben gezeigt, daß diese Verbindung in geeigneten Lösungsmitteln im Gleichgewicht mit der dissoziierten Form vorliegt und daß die Austauschgeschwindigkeit NMR-spektroskopisch erfaßt werden kann²⁾. Wir berichten hier über die Struktur der

¹⁾ IV. Mittel.: M. Feigel und H. Kessler, Chem. Ber. **111**, 1659 (1978).

²⁾ H. Kessler und A. Walter, Angew. Chem. **85**, 821 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 773 (1973); H. Kessler, Chimia **27**, 444 (1973).

kovalenten und ionischen Form sowie über den Mechanismus der Umwandlung der kovalenten Topomeren.

1. Konstitution von 7-Isothiocyanatocycloheptatrien (1)

Da die Herstellung der Titelverbindung durch Umsetzung von Tropylium-tetrafluorborat mit Natriumrhodanid erfolgt, kann die Struktur entweder ein Thiocyanat oder ein Isothiocyanat sein. Der Beweis für das letztgenannte läßt sich IR- und ^{13}C -NMR-spektroskopisch erbringen. Im IR-Spektrum (in Ether, Acetonitril und rein) ist die Bande bei 2060 cm^{-1} (breit) charakteristisch für Isothiocyanate ($2140 - 1990\text{ cm}^{-1}$) und nicht für Thiocyanate ($2175 - 2140\text{ cm}^{-1}$ ³⁾).

Zur Sicherung dieses Befundes haben wir auch die ^{13}C -NMR-Spektren einer Reihe von Isothiocyanaten und Thiocyanaten vermessen. Die durch den Vergleich der chemischen Verschiebungen mit den entsprechenden Kohlenwasserstoffen nach üblichen Verfahren ^{4,5)} erhaltenen Substituenteninkremente sind charakteristisch verschieden für die beiden Verbindungsklassen, aber weitgehend unabhängig vom restlichen Molekülteil. Ihre Mittelwerte sind in Tab. 1 mit aufgeführt.

Tab. 1. Chemische Verschiebungen der ^{13}C -NMR-Signale von NCS- und SCN-Verbindungen ^{a)}

R	Isothiocyanat R-NCS				Thiocyanat R-SCN						
	α	β	γ	δ	-NCS	α	β	γ	δ	ϵ	-SCN
$^{\circ}\text{CH}_3$	30.5				129.6	16.5					113.5
$^{\circ}\text{CH}_2^{\beta}\text{CH}_3$	40.6	15.7			130.0	28.7	15.5				112.0 ^{b)}
$^{\circ}\text{CH}_2^{\beta}\text{CH}_2^{\gamma}\text{CH}_3$	47.2	23.9	11.3		130.5	35.9	23.4	12.5			112.0
$^{\circ}\text{CH}_2^{\beta}\text{CH}_2^{\gamma}\text{CH}_2^{\delta}\text{CH}_3$	45.2	32.3	20.1	13.5	130.0 ^{b)}	33.8	32.0	21.2	13.4		112.2
$^{\circ}\text{CH}_2^{\beta}\text{CH}_2^{\gamma}\text{CH}_2^{\delta}\text{CH}_2^{\epsilon}\text{CH}_3$						34.1	39.6	30.0	22.0	13.8	112.2
$^{\circ}\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	49.7	23.7			131.0	40.4	23.4				110.9
$^{\circ}\text{CH}_2^{\beta}\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	52.4	29.8	19.6		131.0	42.5	29.2	20.9			112.4
$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	58.4	30.9			131.5	52.0	30.9				111.9
Effekt ^{c)}	32.3	7.4	-4.6			21.5	7.0	-3.7			
C_6H_5	131.5	125.8	129.8	127.5	136.5	124.3	129.7	129.7	129.7		110.4
Cycloheptatrienyl	54.2	121.5	127.1	132.3	131.3 ^{d)}						
	55.2	122.2	125.4	132.1	133.9 ^{e)}						

^{a)} Alle Messungen in CDCl_3 . — ^{b)} Lit. ⁴⁾.

^{c)} Gemittelter Effekt des Substituenten X auf die ^{13}C -chemische Verschiebung im Vergleich zu den entsprechenden Kohlenwasserstoffen.

^{d)} In Acetonitril. — ^{e)} In Diethylether.

³⁾ D. H. Williams und I. Fleming, Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1971; H. J. Hedinger, Infrarotspektroskopie, Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt a. M. 1971.

⁴⁾ J. T. Clerc, E. Pretsch und S. Sternhell, ^{13}C -Kernresonanzspektroskopie, Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt a. M. 1973.

⁵⁾ J. B. Stothers, Carben-13 NMR Spectroscopy, Academic Press, New York 1972; G. C. Levy und G. L. Nelson, Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance for Organic Chemists, Wiley Interscience, New York 1972.

Es zeigt sich, daß der Unterschied zwischen der Isothiocyanato- und der Thiocyanatogruppe besonders deutlich am Signal des C-Atoms der NCS-Gruppe und am α -C-Atom ausgeprägt ist. Auffallend ist auch die relative Breite des Signals für das C-Atom des Isothiocyanatorestes im Vergleich zu dem scharfen Signal des Thiocyanatrestes.

Eine Signallage von $\delta = 129-137$ ist für das C-Atom der Isothiocyanatogruppe ebenso charakteristisch wie diejenige von $\delta = 110-114$ für die Thiocyanatogruppe. Allein die beobachtete Lage des verbreiterten Signals des C-Atoms, das nach Aussage des off-resonance-Spektrums kein direkt gebundenes Proton enthält, bei $\delta = 131-134$ (s. Tab. 1) beweist daher die Struktur von **1** als Isothiocyanatocycloheptatrien.

Der durch Vergleich mit Cycloheptatrien ermittelte α -Effekt von 26.1 (in Acetonitril) bzw. 27.1 (in Ether) liegt allerdings genau zwischen den Werten für Alkyl-NCS- bzw. Alkyl-SCN-Verbindungen. Um zu sehen, in welcher Weise der α -Effekt in 7-substituierten Cycloheptatrienen wirkt, haben wir die ^{13}C -NMR-Spektren einer Reihe dieser Verbindungen in Tab. 2 zusammengestellt.

Tab. 2. ^{13}C -NMR-chemische Verschiebungen 7-substituierter Cycloheptatriene

X	Solvens	C-Atom in Position ^{a)}				X	α -Effekt		Literatur
		1	2	3	7		beob.	normal ⁴⁾	
H	CDCl_3	120.4	126.8	131.0	28.1				6)
CH_3	CDCl_3	128.2	124.2	131.0	33.4	19.0 q	5.3	9.1	diese Arbeit
C_2H_5	CDCl_3	126.6	124.7	130.9		26.4 t			
					40.7	11.7 q	12.6	18.5	diese Arbeit
i- C_3H_7	CDCl_3	125.0	124.7	130.8	46.3	30.0 d	18.2	27.9	diese Arbeit
						20.4 q			
t- C_4H_9	CDCl_3	123.4	124.5	130.7	49.3	30.5 s	21.2	37.3	diese Arbeit
						27.2 q			
$\text{CN}^{\text{b) e}}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}/$	118.0	126.9	131.9	31.2	151.5 s	3.1	3.1	7)
	CD_2Cl_2	116.5	129.2	131.9	28.2	117.7 s	0.1	3.1	7)
$\text{CO}_2\text{H}^{\text{b) e}}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}/$	119.7	126.1	131.8	45.0	180.9 s	16.9	20.1	7)
	CD_2Cl_2								
OCH_3	CDCl_3	122.2	125.1	130.4	77.8	56.1 q	49.7	58.4	diese Arbeit
$\text{N}_3^{\text{c)}}$	CDCl_3	121.8	125.4	131.4	58.4		30.3		diese Arbeit
$\text{NCS}^{\text{c)}}$	CD_3CN	121.5	127.1	132.3	54.2	131.3	26.1	32.3	diese Arbeit
	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	122.2	125.4	132.1	55.2	133.9	27.1	32.3	diese Arbeit

^{a)} Chemische Verschiebung δ relativ zu TMS; Multiplizität im off-resonance-Spektrum der C-Atome 1, 2, 3 und 7 jeweils ein Dublett; für X: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quadruplett.

^{b)} Messung bei -132.5°C . — ^{c)} Messung bei -40°C .

Die Zuordnung der Signale der X-Gruppen in Tab. 2 ist auf Grund der chemischen Verschiebungen und der off-resonance-Aufspaltungen problemlos. Die Signale der olefinischen C-Atome wurden durch stufenweise off-resonance-Technik zugeordnet, mit deren Hilfe eine Korrelation mit den ^1H -NMR-Spektren möglich wird. Die chemische Verschiebung der ^1H -Signale ist durch Analyse der Kopplungen eindeutig. Es zeigt sich, daß die chemische Verschiebung der C-Signale

⁶⁾ H. Günther und T. Keller, Chem. Ber. **103**, 3231 (1970); R. Wehner und H. Günther, ebenda **107**, 3152 (1974).

⁷⁾ R. Wehner und H. Günther, J. Am. Chem. Soc. **97**, 923 (1975).

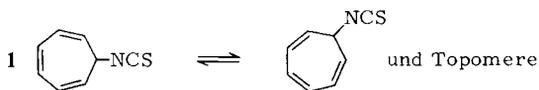
nicht direkt denjenigen im Protonenspektrum proportional ist. So ist z.B. im ^{13}C -Spektrum von 7-Methylcycloheptatrien die Reihenfolge der Signale von tiefem nach hohem Feld für die C-Atome 3,1,2 – für die entsprechenden ^1H -NMR-Signale jedoch 3,2,1. Die ^{13}C -chemischen Verschiebungen entsprechen allerdings den nach Inkrementrechnungen⁸⁾ erwarteten Werten völlig.

Wir sind uns bewußt, daß der Vergleich von chemischen Verschiebungen von C-7 am 7-substituierten Cycloheptatriensystem insbesondere deshalb problematisch ist, weil die Lage des Gleichgewichtes zwischen äquatorialer und axialer Stellung des Substituenten nicht bekannt ist. Es zeigt sich jedoch, daß der beobachtete α -Effekt in 7-substituierten Cycloheptatrienen (α -Effekt, beob.; Tab. 2) immer kleiner ist als der aus aliphatischen Verbindungen berechnete Substituenteneffekt (α -Effekt, normal; Tab. 2)⁹⁾. Wenn nicht das Isothiocyanatocycloheptatrien hier eine Ausnahme darstellt, ist die Struktur auch durch den beobachteten α -Effekt sichergestellt.

In thermodynamischen Gleichgewichten von organischen Isothiocyanaten und Thiocyanaten ist im allgemeinen die Iso-Form begünstigt¹⁰⁾, die auch in dem hier untersuchten Fall dominiert. Signale für die Thiocyanatform konnten nicht beobachtet werden. Bei einer Nachweisgrenze von 3% ergibt sich daher eine Differenz der freien Enthalpie von mindestens $\Delta G_{223}^0 = 1.6$ kcal/mol zugunsten der Isoform.

2. Das Gleichgewicht 7-Isothiocyanatocycloheptatrien/Tropylium-isothiocyanat

Die Titelverbindung **1** zeigt in CDCl_3 oder Ether unterhalb von -10°C das erwartete ^1H -NMR-Spektrum eines 7-substituierten Cycloheptatriens. Beim Erwärmen verbreitern sich alle Signale und fallen oberhalb von $+30^\circ\text{C}$ zu einem einzigen breiten Signal zusammen, das sich bei weiterem Erwärmen wieder verschärft. Diese spektroskopische Änderung ist nur durch den Austausch sämtlicher Protonen des Cycloheptatriens zu deuten. Als einziger möglicher Prozeß, der dies erklären kann, kommt die Wanderung des NCS-Restes um den Ring herum in Frage. Wir kommen auf die Natur des Wanderungsvorganges weiter unten zurück.



Mit steigender Polarität des Lösungsmittels sinkt die Temperatur, bei der eine vergleichbare Linienform beobachtet wird, ab; die Geschwindigkeit der Isomerisierung steigt an. In Acetonitril/ CDCl_3 (1 : 3) beobachtet man im Tieftemperaturspektrum neben den Signalen des 7-substituierten Cycloheptatriens zwischen $\delta = 4$ und 7 ein zusätzliches Singulett bei $\delta = 9.2$. (Das Spektrum ist in Lit.²⁾ abgebildet.) Dieser Peak muß dem Tropylium-Kation zugeordnet werden. Ein Beweis, daß hier ein Gleichgewicht zwischen

⁸⁾ D. E. Dorman, M. Jautelat und J. D. Roberts, J. Org. Chem. **36**, 2757 (1972).

⁹⁾ Die Werte von Günther et al. für das 7-Cyancycloheptatrien und eigene Messungen an substituierten Azido- und Isothiocyanato-cycloheptatrienen weisen darauf hin, daß die Abweichung des α -Effektes nur bei axialer Stellung des 7-Substituenten auftritt. Eine quantitative Auswertung dieses Phänomens zur Analyse des Konformationsgleichgewichtes ist in Arbeit.

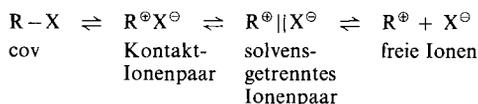
¹⁰⁾ D. J. Raber, J. M. Harris und P. v. R. Schleyer in Ions and Ion Pairs in Organic Reactions, Ed. M. Szwarc, Vol. 2, S. 247, Wiley Interscience, New York 1974.

Ionen und dem kovalenten Isothiocyanat vorliegt, liefert ein Sättigungstransferexperiment¹¹⁾: beim Einstrahlen der Resonanz des Tropyliumpeaks bei -35°C (mäßig schneller Austausch) verschwinden die Linien der kovalenten Form.

Der prozentuale Anteil der Tropylium-Ionen am Gleichgewicht steigt mit zunehmendem Acetonitrilgehalt des Lösungsmittels an (s. Tab. 4). In reinem Acetonitril hat sich das Verhältnis stark zugunsten der ionischen Form verschoben. Der Zusatz von Wasser zu $\text{CD}_3\text{CN}/\text{CDCl}_3$ -Lösungen wirkt sich auch bei Raumtemperatur auf das Spektrum aus: die Signallage verschiebt sich nach tiefem Feld und zeigt damit eine stärkere Ionisierung an.

3. Die Natur der ionischen Form

Die Dissoziation eines kovalenten Moleküls in Lösung verläuft nach *Winstein* stufenweise über Ionenpaare verschiedener Struktur bis zur vollständigen Dissoziation in „freie solvatisierte Ionen“.



Im letzten Jahrzehnt wurden hinreichend Beweise für das Auftreten von Ionenpaaren, oftmals verschiedener Struktur, in Lösung erbracht¹²⁾. Neuerdings gewinnen sie präparative Bedeutung im Prinzip der Phasen-Transfer-Reaktionen¹³⁾. Um die hier beobachteten Ionen innerhalb des Winstein-Schemas zu klassifizieren, führten wir folgende Experimente aus:

Konzentrationsabhängigkeit: Eine Verdünnung der $\text{CD}_3\text{CN}/\text{CDCl}_3$ (1:3)-Lösung um den Faktor vier führte zu keiner meßbaren Änderung des Konzentrationsverhältnisses zwischen ionischen und kovalenten Formen (bei -233 K)¹⁴⁾. Da im Dissoziationsgleichgewicht zu freien Ionen eine solche Verdünnung einen meßbaren Einfluß auf die Verschiebung in Richtung der Ionen haben sollte, kann geschlossen werden, daß Ionenpaare thermodynamisch (ΔG bei 233 K) günstiger sind als die freien Ionen.

Es zeigt sich weiter, daß die Barriere der Ionen-Rekombination (bestimmt an der Verbreiterung des Tropolpeaks bei 243 K)¹⁵⁾ ebenfalls unabhängig von der Konzentration ist.

Zusatz von Eigensalz: Ein Zusatz von NaSCN zur $\text{CD}_3\text{CN}/\text{CDCl}_3$ (1:3)-Lösung der Titelverbindung **1** bis zur Sättigung führt zu keiner meßbaren Veränderung des Spektrums. Damit zeigt sich ebenfalls, daß die im NMR-Spektrum beobachtete ionische Form nicht dissoziiert vorliegt.

¹¹⁾ S. Forsén und R. A. Hoffman, J. Chem. Phys. **40**, 1189 (1964).

¹²⁾ Ions and Ion Pairs in Organic Reactions, Ed. M. Szwarc, 2 Bde., Wiley Interscience, New York 1974.

¹³⁾ E. V. Dehmlow, Angew. Chem. **86**, 187 (1974); **89**, 521 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **13**, 170 (1974); **16**, 507 (1977).

¹⁴⁾ Messungen bei tieferen Temperaturen waren wegen des Schmelzpunktes des Lösungsmittels nicht möglich.

¹⁵⁾ Die Linienbreite dieses Peaks kann direkt zur Bestimmung der Austauschgeschwindigkeit k herangezogen werden, solange die Verbreiterung der Peaks noch nicht zur Signalüberlappung führt. Es gilt bekanntlich: $k = \pi \cdot b_A$ (b_A = Verbreiterung durch Austausch). Siehe z. B. G. Binsch in Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, S. 50, Ed. L. M. Jackman und F. A. Cotton, Academic Press, New York 1975.

Versetzt man die Lösung der Titelverbindung in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{CDCl}_3$ (1 : 3) mit Tropylium-tetrafluoroborat, so steigt die Intensität des Tropyliumpeaks entsprechend an, und man beobachtet eine Tieffeldverschiebung dieses Signals um ca. 0.1–0.2 ppm. Die Abhängigkeit der chemischen Verschiebung des Tropyliumpeaks vom Gegenion beweist eine Wechselwirkung zwischen Anion und Kation. Da Tropylium-tetrafluoroborat unter diesen Bedingungen in Form von solvens-getrennten Ionenpaaren oder freien Ionen vorliegt¹⁶⁾, muß das Isothiocyanat Kontaktionenpaare bilden.

UV-Spektren: UV-spektroskopische Untersuchungen eignen sich wegen des Auftretens von Charge-Transfer-Banden, die von der Solvenspolarität abhängen, besonders gut zum Nachweis von Kontaktionenpaaren¹⁷⁾. Tropylium-iodid ist eines der auf diese Weise untersuchten Beispiele¹⁸⁾. Eine entsprechende CT-Bande, deren Lage sich linear mit den Reichardt'schen Solvenspolaritätsparametern E_T korrelieren ließ, wurde auch im 7-Isothiocyanatocycloheptatrien gefunden¹⁹⁾. Die Abhängigkeit der Bandenlage vom Lösungsmittel (Tab. 3) zeigt, daß es sich hierbei nicht um CT-Übergänge von Anion zum Solvens handelt²⁰⁾, sondern um einen CT-Komplex zwischen Thiocyanat-Ionen und Tropylium-Kationen. Durch die Existenz von CT-Übergängen sind Kontaktionenpaare somit eindeutig nachgewiesen; daneben können ohne genaue Kenntnis der absoluten Extinktionen andere ionische Formen mit UV-Messungen nicht ausgeschlossen werden.

Tab. 3. Lage der Charge-Transfer-Bande von 7-Isothiocyanatocycloheptatrien (1) in verschiedenen Lösungsmitteln

Lösungsmittel	E_T ^{a)}	Anregungsenergie (kcal/mol)	λ_{max} (nm)	Bemerkungen
Wasser	63.1	83.7	322	Schulter
Methanol	55.5	72.1	374	langsames Abklingen der CT-Bande
Ethanol	51.9	69.2	390	langsames Abklingen der CT-Bande
Isopropylalkohol	48.6	67.1	402	CT-Bande verschwand schnell
Acetonitril	46.0	63.8	423	ziemlich stabil
Aceton	42.4	61.3	440	CT-Bande verschwand schnell
Tetrahydrofuran	37.4	56.2	480	Schulter; schnelles Abklingen der CT-Bande
Methylenchlorid	41.4	55.7	484	ziemlich stabil
Dioxan	36.0	54.8	494	Schulter; schnelles Abklingen der CT-Bande

^{a)} Polaritätsparameter E_T , s. C. Reichardt, Lösungsmittelleffekte in der Organischen Chemie, Verlag Chemie, Weinheim 1969.

¹⁶⁾ R. H. Cox, L. W. Harrison und W. K. Austin, J. Phys. Chem. **77**, 200 (1973).

¹⁷⁾ T. R. Griffiths und M. C. R. Symons, Mol. Phys. **3**, 90 (1960).

¹⁸⁾ E. M. Kosower, J. Org. Chem. **29**, 956 (1964).

¹⁹⁾ Die Intensität dieser Bande nimmt während der Messung ab. Dieser bisher noch nicht geklärte Effekt wurde bereits an Tropylium-iodid beobachtet¹⁸⁾. Auf die Angabe der Extinktionen wird daher verzichtet.

²⁰⁾ M. J. Bladamar, T. E. Gough und M. C. R. Symons, Trans. Faraday Soc. **62**, 286, 301 (1966).

4. Thermodynamik des Gleichgewichtes zwischen ionischer und kovalenter Form

Die Verschiebung des Schwerpunktes S sämtlicher Linien kann zur Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten

$$K_{\text{ion}} = \frac{C_{\text{ion}}}{C_{\text{cov}}} = \frac{\delta_{\text{cov}} - S}{S - \delta_{\text{ion}}}$$

benutzt werden, wenn man die chemische Verschiebung der ionischen Form mit $\delta_{\text{ion}} = 9.20$ und der kovalenten Form mit $\delta_{\text{cov}} = 6.04$ als unabhängig von der Temperatur und vom Lösungsmittel ansieht. Unter der Annahme eines Zweiseitengleichgewichtes läßt sich die Temperaturabhängigkeit von K_{ion} nach van't Hoff benutzen, die thermodynamischen Parameter (Tab. 4) zu bestimmen²¹⁾.

Tab. 4. Thermodynamische Größen für das Ionisationsgleichgewicht von 1 in Acetonitril/Chloroform-Mischungen

Vol.-% CD ₃ CN	ΔG_{298}^0 [kcal/mol]	ΔH^0 [kcal/mol]	ΔS^0 [e. u.]
100	0.36	-1.2	-5.3
90	0.50	-1.5	-6.7
80	0.55	-1.6	-7.4
60	0.74	-1.8	-8.6
40	2.0	-6.0	-27
20	2.9	-5.5	-28

Es ist ersichtlich, daß die Enthalpie die ionische Form in den angegebenen Lösungsmitteln begünstigt. Allerdings wirkt die negative Entropie bei der Solvation (hohe Ordnung der Solvensmoleküle um die Ionen) dem entgegen^{1, 22)}. Erstaunlich ist die starke Änderung der Enthalpie- und Entropiewerte bei Veränderung des Mischungsverhältnisses Acetonitril/Chloroform. Die Entropie nimmt bei einem Anteil von ca. 50% CDCl₃ schnell ab. Es ist bekannt, daß in zunehmend weniger polaren Lösungsmitteln die Entropien von Reaktionen, bei denen Ladungstrennungen erfolgen, wegen der weniger geordneten Struktur des reinen Lösungsmittels stärker negativ werden²³⁾. Dieser Trend ist hier auch angezeigt, wenn man annimmt, daß in Lösungen, in denen das Chloroform überwiegt, letzteres die Lösungsmittelstruktur weitgehend bestimmt. Die Absolutwerte der Entropien sind relativ klein und sprechen für eine geringe Solvation^{1, 22, 24)}. Dieses Ergebnis steht mit in den in Kapitel 3 aufgeführten Argumenten für die Existenz von Kontaktionenpaaren im Einklang.

5. Kinetische Auswertungen

Eine exakte Analyse des Austausches von gekoppelten 7-Spin-Systemen ist bisher nicht möglich. Wir haben daher bereits früher die Verbreiterung des Tropyliumpeaks in der CDCl₃/CD₃CN-Mischung (1 : 3) näherungsweise ausgewertet ($T = 243$ K; Austauschbreite $b_A = 20$ Hz, $\Delta G_{243}^{\ddagger} = 12.1$ kcal/mol)^{2, 15)}.

²¹⁾ Die Auftragung $\ln K$ gegen $1/T$ liefert in allen Fällen gute lineare Beziehungen, wodurch die Annahme eines Zweiseitengleichgewichtes unterstützt wird.

²²⁾ M. Feigel und H. Kessler, Tetrahedron **32**, 1575 (1976).

²³⁾ A. A. Frost und R. G. Pearson, Kinetik und Mechanismen homogener chemischer Reaktionen, S. 126 ff, Verlag Chemie, Weinheim 1964.

²⁴⁾ A. Walter, Dissertation, Univ. Tübingen 1976.

Die Isomerisierung innerhalb des rein kovalenten Isothiocyanates läßt sich auf diese Weise nicht auswerten. Daher wurde Hexadeuteriotropylium-isothiocyanat hergestellt. Das Tieftemperatur- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum besteht dann nur noch aus vier durch Deuteriumkopplung geringfügig verbreiterten Singulets. Jedes Signal entspricht einem isomeren Cycloheptatrien, das das restliche Proton in der jeweiligen Position 1,2, 3 oder 7 enthält. Die Integration liefert das Isomerenverhältnis: $p_{1,6} = 1.0$; $p_{2,5} = 1.0$; $p_{3,4} = 0.95$; und $p_7 = 0.8$. Das Deuterium bevorzugt erwartungsgemäß^{25, 26)} die Position an einem sp^3 -hybridisierten C-Atom gegenüber einem sp^2 -Kohlenstoff.

Zur Berechnung der Linienform muß der Wanderungsmechanismus berücksichtigt werden. Die schon durch Acetonitril verursachte Ionisierung legt einen statistischen Austausch (symmetrischer Übergangszustand, z.B. Ionenpaar) nahe. Der Erfolg der weiter unten beschriebenen derartigen Linienformsimulation zeigt, daß gezielte Wanderungsmechanismen, wie wir sie z.B. im Tropylium-azid finden^{24, 27)}, höchstens mit 10% am Gesamtprozeß beteiligt sind.

Die Berechnung des 7-Seiten-Austausches²⁸⁾ mit ungleichen Populationen verlangt für die exakte Auswertung die Angleichung vieler Parameter, da für die exakte Aufstellung der Austauschmatrix zusätzlich zur Kenntnis der Isomerenpopulation noch Aussagen über den kinetischen Isotopeneffekt gemacht werden müssen. Wir haben in unserem Falle angenommen, daß die Barriere zwischen gleich populierte Seiten gleich dem arithmetischen Mittelwert der Barriere für die Hin- und Rückreaktion von ungleich populierte Seiten i, j ist:

$$\Delta G^\ddagger = \frac{1}{2}(\Delta G_{ij}^\ddagger + \Delta G_{ji}^\ddagger)$$

Danach folgt für die Geschwindigkeitskonstante k zwischen gleich populierte Seiten

$$k = (k_{ij} \cdot k_{ji})^{1/2}$$

und für die Nicht-Diagonal-Elemente der Austauschmatrix^{29, 30)} wegen $k_{ij} \cdot p_i = k_{ji} \cdot p_j$

$$k_{ij} = k \left(\frac{p_j}{p_i} \right)^{1/2}$$

Die Diagonalelemente k_{ii} können nach den üblichen Summenregeln ermittelt werden.

$$k_{ii} = \sum_j k_{ij}^{31)}$$

Die Eingabematrix für den statistischen Austausch mit den obengenannten Intensitäten hat z.B. folgendes Aussehen:

²⁵⁾ K. Humski, R. Malojcic, S. Borcic und D. E. Sunko, J. Am. Chem. Soc. **92**, 6534 (1970).

²⁶⁾ H. Günther, J. B. Pawliczek, J. Ulmen und W. Grimme, Chem. Ber. **108**, 3141 (1975).

²⁷⁾ M. Feigel, H. Kessler und A. Walter, unveröffentlicht.

²⁸⁾ Die Berechnung erfolgte mit Hilfe des Programms EXCH-500 von G. M. Whitesides, Mass. Inst. of Technology, USA, dem wir an dieser Stelle für die Überlassung des Programmes danken.

²⁹⁾ S. O. Chan und C. W. Reeves, J. Am. Chem. Soc. **95**, 670 (1973); C. W. Reeves und K. N. Shaw, Can. J. Chem. **48**, 3641 (1970).

³⁰⁾ C. S. Johnson und C. G. Moreland, J. Chem. Educ. **50**, 477 (1973).

³¹⁾ Die Indizes i und j müssen je nach dem verwendeten Programm vertauscht werden.

-5.83	1	0.97	0.97	1	1	0.89
1	-5.83	0.97	0.97	1	1	0.89
1.03	1.03	-6.04	1	1.03	1.03	0.92
1.03	1.03	1	-6.04	1.03	1.03	0.92
1	1	0.97	0.97	-5.83	1	0.89
1	1	0.97	0.97	1	-5.83	0.89
1.12	1.12	1.09	1.09	1.12	1.12	-6.66

Der resultierende k -Wert entspricht einer Wanderung aus einer Position der Population 1 in eine andere der gleichen Population. Da für einen statistischen Austausch nur die Wanderung aus einer Position in alle sechs anderen physikalisch sinnvoll ist, müssen wir die ermittelte Geschwindigkeitskonstante mit 6 multiplizieren (k').

Die experimentellen Linienformen in $\text{CS}_2/\text{CDCl}_3$ -Lösungen von **1** wurden zwischen 276 und 321 K mit dem oben angegebenen Verfahren simuliert (Abb. 1).

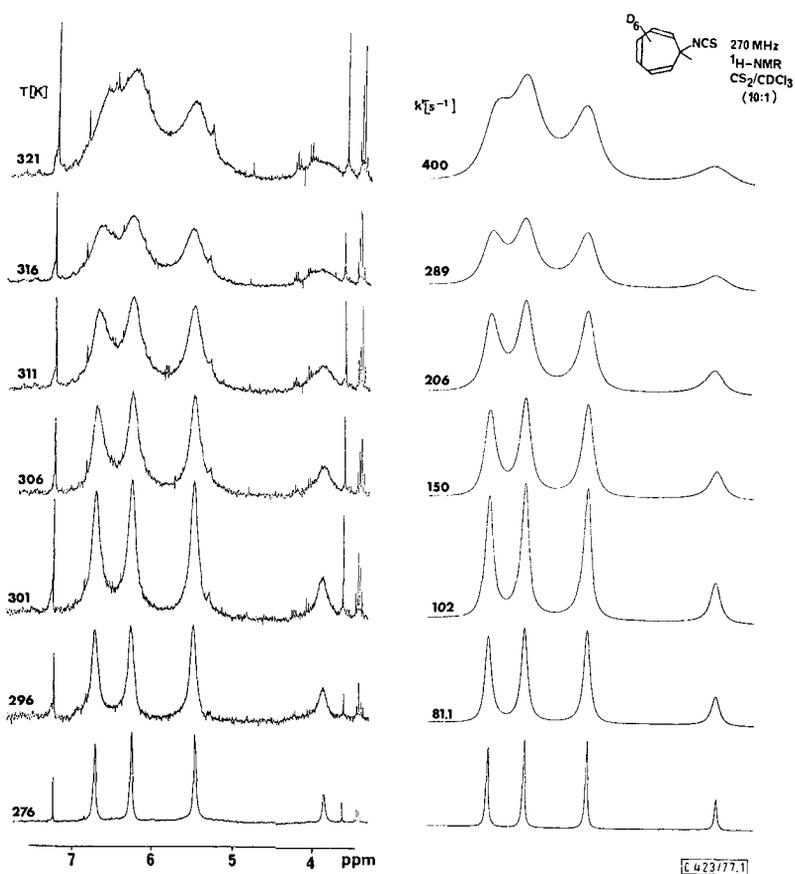


Abb. 1. Experimentelle und berechnete $^1\text{H-NMR}$ -Linienform von Hexadeuterio-7-isothiocyanatocycloheptatrien in $\text{CS}_2/\text{CDCl}_3$ (10:1)

Versucht man, die Linienformen durch Hinzuziehung gezielter Wanderungen (z. B. 1,2-, 1,3- oder 1,4-Verschiebungen) zu simulieren, so ergibt sich, daß bei selektiven Verschiebungsanteilen über 10% keine Angleichung mehr möglich ist. Wir schließen daraus, daß der statistische Wanderungsmechanismus in **1** dominiert.

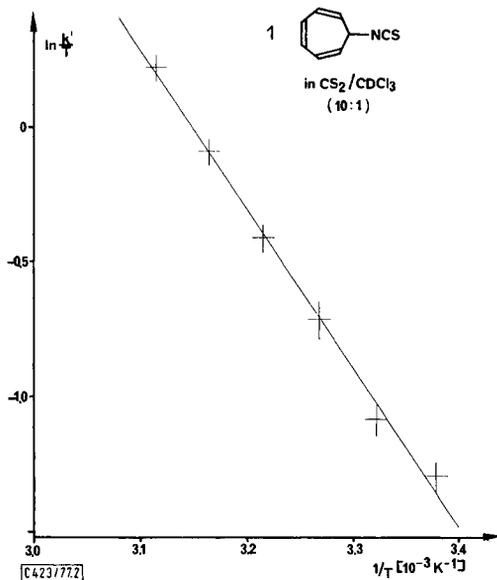


Abb. 2. Eyring-Auftragung der statistischen Wanderung des NCS-Restes in **1**. Die Größe der Kreuze gibt die Standardabweichung der k - und T -Werte wieder

Die Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten nach *Eyring* liefert die thermodynamischen Parameter:

$$\begin{aligned}
 \Delta H^\ddagger &= 11.73 \pm 0.4 \text{ kcal/mol} \\
 \Delta S^\ddagger &= -10.3 \pm 1.3 \text{ e. u.} \\
 \Delta G_{298}^\ddagger &= 14.79 \pm 0.05 \text{ kcal/mol}
 \end{aligned}$$

Die angegebenen statistischen Fehler ergeben sich unter Berücksichtigung der Ungenauigkeiten für die Temperaturbestimmung ($\pm 1^\circ\text{C}$) und der Fehler bei der Angleichung der Spektren³²⁾. Systematische Fehler, wie sie durch die Extrapolation der statischen Parameter (chemische Verschiebungen, konstante Eigenbreite, Populationen der Isomeren) entstehen können, werden nicht erfaßt.

In reiner CDCl₃-Lösung bestimmt man für die statistische NCS-Wanderung zwischen 273 und 288 K ΔG^\ddagger -Werte von 13.9–14.1 kcal/mol, die bei einer Extrapolation auf 298 K einen ΔG^\ddagger -Wert von ca. 14.3 kcal/mol ergeben.

³²⁾ Das entsprechende Fehlerprogramm ACTPAR wurde uns freundlicherweise von Prof. Dr. G. Binsch, Univ. München, zur Verfügung gestellt, dem hierfür gedankt sei.

Zusammenfassende Diskussion

Tropylium-isothiocyanat (I) ist eine Verbindung, die je nach der Natur des Lösungsmittels bevorzugt ionisch oder kovalent vorliegt. Daher ist es möglich, durch Lösungsmittel (-gemische) geeigneter Polarität die freien Enthalpiedifferenzen beider Formen so gering zu halten, daß sie in NMR-spektroskopisch erfaßbaren Mengen nebeneinander vorliegen. Wie wir in ähnlichen Fällen bereits gezeigt haben^{1, 22, 24, 33}), ist deren gegenseitiger Austausch bei tiefen Temperaturen langsam im Sinne der NMR-Zeit-Skala.

Gegenüber früher von uns untersuchten Beispielen, in denen keine eindeutigen Aussagen über die Natur der Ionenpaare möglich waren, sprechen hier alle Daten für das überwiegende Vorliegen von Kontaktionenpaaren (Kap. 3, 4). Damit ergibt sich erstmalig die Möglichkeit, den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt für die Ionenrekombination genau zu lokalisieren. Die bisherigen irreversiblen Meßmethoden (Stop-Flow-Technik³⁴) bzw. Relaxationsmessung nach Ionisierung durch einen Elektronenpuls³⁵) haben den Nachteil, daß die gemessenen Barrieren auch die Umwandlungen von freien Ionen in Ionenpaare einerseits und von Ionenpaaren verschiedener Strukturen andererseits mit einschließen. Eine Trennung der einzelnen Anteile erfordert zusätzliche Annahmen.

Die freie Aktivierungsenthalpie für die Rekombination von Kontaktionenpaaren in Acetonitril/Chloroform-Gemischen beträgt ca. 12 kcal/mol. Diese Beobachtung demonstriert, daß auch in weniger stark solvatisierenden Lösungsmitteln als SO₂ Ionisation und Rekombination erhebliche Energiebeträge erfordern können.

Wie kann man nun verstehen, daß die Rekombination entgegengesetzt geladener Teilchen derart behindert ist? Zunächst könnte man einmal davon ausgehen, daß die Überführung eines mehr oder weniger symmetrischen Kontaktionenpaares, in dem das Anion über dem Tropyliumring orientiert ist, in ein Ionenpaar mit stärker lokalisierter Anion-Kation-Bindung einer Energiezufuhr bedarf. *Breslow* diskutiert für eine nicht direkt beobachtete Ionenrekombination von Chlorid-Ionen und Chlorcyclopropenylkationen einen solchen Prozeß³⁶). Wir können eine analoge Deutung hier zwar nicht ausschließen, sie erscheint uns aber in Anbetracht der Höhe der Barriere als einzige Erklärung unwahrscheinlich. Vielmehr neigen wir dazu, Solvens-Wechselwirkungen in die Interpretation einzubeziehen.

Läßt man den Abstand zweier Molekülteile gegenüber dem Gleichgewichtsabstand anwachsen, steigt die Energie des Systems an. Erst die Solvation senkt die Energie im Abstand des Ionenpaares wieder ab; in unserem System ist dieser Betrag sogar so groß, daß das (solvatisierte) Kontaktionenpaar eine dem (geringer solvatisierten) kovalenten Molekül vergleichbare Energie hat. Im Zwischenbereich, in dem die Ladungstrennung und damit die Solvation weniger stark ausgebildet ist, sind höhere Energien unvermeidbar. Da Solvationsenergien im Bereich von 100 kcal/mol und darüber liegen können²³), werden die beobachteten Barrieren als Differenz großer Beträge wahrscheinlich.

³³) *M. Feigel* und *H. Kessler*, *Angew. Chem.* **89**, 266 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 256 (1977).

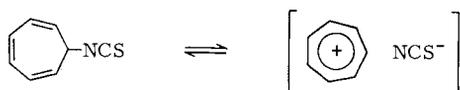
³⁴) *C. D. Ritchie*, *Acc. Chem. Res.* **5**, 348 (1972).

³⁵) *L. M. Dorfmann* und *R. J. Sjudak*, *Acc. Chem. Res.* **9**, 352 (1976).

³⁶) *R. Breslow*, *G. Ryan* und *J. T. Groves*, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 988 (1970). Eine detaillierte kinetische Analyse, die diese Hypothese stützt, wurde bisher nicht publiziert.

Verringert man die Lösungsmittelpolarität, so nimmt die Stabilität der Ionenpaare im Vergleich zu der kovalenten Form ab. Daher beobachtet man z. B. in CDCl_3 -Lösung von **1** nur noch Signale des 7-Isothiocyanatocycloheptatriens. Die Wanderung des Substituenten um den 7-Ring (Kap. 5) kann man nun auf verschiedene Weise interpretieren.

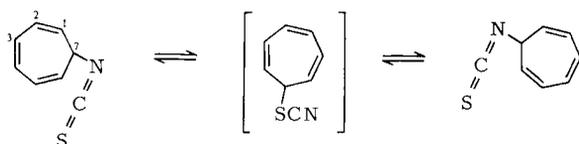
A. Dissoziation – Rekombination



Unter der Annahme eines symmetrischen Ionenpaares ist die Rekombination mit allen sieben Positionen des Tropyliumringes gleich wahrscheinlich.

B. Gezielte Wanderungen

Als Beispiel einer gezielten Wanderung des Isothiocyanatrestes aus der 7-Position in die 3-Position des Cycloheptatriens (1,4-Wanderung) sei eine sigmatrope Hetero-Cope-Umlagerung über das thermodynamisch instabilere Thiocyanat formuliert.



Ein solcher Wanderungsmechanismus wurde von uns im Tropyliumazid gefunden^{24, 27}. Gezielte Wanderungen, zu denen auch 1,2- oder 1,3-Verschiebungen zu rechnen sind, beeinflussen die Linienformen bei mäßig schnellem Austausch. Sie können bei der Simulation der austauschverbreiterten Spektren erkannt werden.

Die hier (Kap. 5) vorgestellten Ergebnisse lassen keine gezielten Wanderungsmechanismen erkennen, so daß eine symmetrische Zwischenstufe oder ein symmetrischer Übergangszustand vorliegen muß, wenn man eine zufällige energetische Entartung aller gezielten Wanderungen ausschließt. Die Beobachtung der im Sinne der NMR-Zeit-Skala symmetrischen ionischen Form in stärker polaren Solventien (CD_3CN) legt diese als Zwischenstufe nahe³⁷⁾.

Die Aktivierungsentropie für die NCS-Wanderung ist wie für eine Ionisierung erwartet negativ. Die Größe dieses Wertes wird wohl in Einklang mit der oben geführten Diskussion der Enthalpieeffekte durch die Solvatationsentropie des Übergangszustandes bestimmt. In Anbetracht der bisher unzulänglichen Vorstellung über den Übergangszustand und die Struktur der solvatisierten (postulierten) Zwischenstufe möchten wir hier auf eine nähere Diskussion des Betrages der Entropie verzichten.

Beim Übergang vom relativ wenig polaren Lösungsmittel CS_2 ($\Delta G_{298}^{\ddagger} = 14.8$ kcal/mol) sinkt die Ionisationsbarriere über Chloroform ($\Delta G_{298}^{\ddagger} = 14.3$ kcal/mol) zum relativ polaren Lösungsmittelgemisch Acetonitril/ CDCl_3 (3:1) [$\Delta G_{243}^{\ddagger}$ (ionisch →

³⁷⁾ Unter Berücksichtigung einer Zwischenstufe ist zur Ermittlung der Ionisationsgeschwindigkeitskonstante der Wert von k' (Kap. 5) zu korrigieren: $k_{\text{ion}} = \frac{7}{6}k'$. Damit würde sich die Entropie lediglich um 0.3 Clausius verringern.

kovalent) = 12.1 kcal/mol; $\Delta G_{243}^{\circ} = 0.2$ kcal/mol, d. h. $\Delta G_{243}^{\ddagger}$ (kovalent \rightarrow ionisch) = 11.9 kcal/mol³⁸⁾] ab. Mit der Stabilisierung der ionischen Form wird erwartungsgemäß also auch der Übergangszustand begünstigt.

Herrn Dr. M. Boos danken wir für erste orientierende NMR-Messungen. Außerdem sind wir der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der Firma *Hoechst AG* für Sachbeihilfen zu Dank verpflichtet. Die Rechnungen wurden am Hochschulrechenzentrum der Universität Frankfurt a. M. auf einem UNIVAC 1108 Computer durchgeführt.

Experimenteller Teil

IR-Messungen: Perkin-Elmer 257. – UV-Messungen: Perkin-Elmer 124.

NMR-Messungen: Die ¹H-NMR-Spektren wurden mit Ausnahme der deuterierten Verbindung am HX-90/4-15"-Gerät der Firma Bruker im CW-Verfahren aufgenommen. Die Messungen für die Linienformanalyse der deuterierten Verbindung wurden am WH-270-Gerät der gleichen Firma im FT-Verfahren durchgeführt (Computer BNC 28, 16 K Speicher, Pulswinkel ca. 15°). Wegen der geringen Löslichkeit war bei der Linienformanalyse das FT-Verfahren notwendig. Dabei konnte an unseren Geräten nicht gleichzeitig die Deuteriumfrequenz entkoppelt werden. Aus diesem Grund eigneten sich die 270-MHz-Spektren wegen der größeren Aufspaltungen im Vergleich zur Linienbreite besser als die 90-MHz-Spektren. Die durch die Kopplung mit dem Deuterium resultierenden Linienverbreiterungen (ca. 4 Hz) wurden als T₂ in der Berechnung berücksichtigt. Die Stabilisierung erfolgte durch internen Deuteriumlock. Daher wurde den Messungen in CS₂ eine geringe Menge CDCl₃ zugesetzt. Die Konzentrationen betragen in der Regel 0.2 mol/l.

Bei den ¹³C-NMR-Messungen, die sämtlich am HX 90-Gerät erfolgten, waren die Konzentrationen höher (0.4 mol/l). Die Titelverbindung **1** wurde in einer bei tiefer Temperatur gesättigten Probe im Block-Averaging-Verfahren gemessen.

7-Isothiocyanoato-1,3,5-cycloheptatrien (1): Zu 2.43 g (30 mmol) in Wasser gelöstem Natriumrhodanid werden langsam 1.78 g (10 mmol) Tropylium-tetrafluorborat³⁹⁾ gegeben. Es wird ausgeethert, mit MgSO₄ getrocknet und aus Ether umkristallisiert. Die Verbindung ist auch unter Stickstoff und in der Kälte nicht stabil⁴⁰⁾. Für die Messungen wurde die Substanz jeweils frisch hergestellt. Die analytischen Daten sind wegen der beginnenden Zersetzung nur mäßig.

C₈H₇NS (149.2) Ber. C 64.40 H 4.73 N 9.39 F 0.00

Gef. C 63.6 H 4.7 N 9.3 F 0.18

Die Fluorbestimmung wurde durchgeführt, um zu zeigen, daß keine nennenswerten Mengen Tetrafluorborates mehr vorhanden sind.

7-Isothiocyanoato-hexadeuteriocycloheptatrien: Durch Umsetzung von Hexadeuteriobenzol mit gasförmigen Diazomethan unter Kupfer(I)-chlorid-Katalyse⁴¹⁾ wurde 1,2,3,4,5,6-Hexadeuterio-1,3,5-cycloheptatrien gewonnen, das wie üblich³⁹⁾ in das Hexadeuteriotropylium-tetrafluorborat übergeführt wurde. Die Umsetzung zum Isothiocyanoat erfolgte analog der Herstellung der undeuterierten Verbindung.

³⁸⁾ Auch bei Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit von ΔG^{\ddagger} kann keine Umkehrung dieses Trends bewirkt werden.

³⁹⁾ K. Conrow, *Org. Synth.* **43**, 101 (1963). Bei der Herstellung dieser Verbindung empfiehlt es sich, 40% mehr Tetrafluoroborsäure zuzusetzen, weil dann die Ausbeuten besser sind und das Produkt sauberer anfällt.

⁴⁰⁾ So entsteht bei der Zersetzung neben nicht identifizierten braunen Ölen offenbar unter Hydridübertragung Cycloheptatrien.

⁴¹⁾ E. Müller, H. Kessler und B. Zeeh, *Fortschr. Chem. Forsch. (Top. Current Chem.)* **7**, 128 (1966).