

Stabilisierung von Carbenium-Ionen durch acide Salzschnmelzen – eine NMR-Studie

Gerhard Bertlein, Franz Dickert* und Matthias Feigl

Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg,
Egerlandstraße 3, D-8520 Erlangen

Eingegangen am 2. März 1989

Key Words: Carbenium ions / Salt melts

Die acide Salzschnmelze *N*-Butylpyridiniumchlorid/ AlCl_3 ist als Medium zur Dissoziation von Tritylchloriden geeignet. Diese Reaktion wurde über NMR-spektroskopische Sonden, *para*-ständige OCH_3 - bzw. CF_3 -Substituenten, verfolgt. Für 4-(Trifluormethyl)-triphenylmethylchlorid (2) konnte über eine Linienformanalyse die Aktivierungsenthalpie der Dissoziation ΔH^\ddagger zu 86 ± 10 kJ/mol bestimmt werden. Der Vergleich mit thermodynamischen Daten zeigt, daß der Übergangszustand in Produktnähe liegt. Auch ohne Butylpyridiniumchlorid bilden die aus Tritylchlorid (3) und AlCl_3 entstehenden voluminösen Ionen ein bereits bei 50°C schmelzendes Salz.

Carbenium-Ionen spielen in der organischen Chemie als reaktive Zwischenstufen eine bedeutende Rolle¹⁾. Derartige Elektronenmangelverbindungen lassen sich durch acide Medien stabilisieren^{2,3)}. Bei der Abgangsgruppe Chlorid ist hierfür AlCl_3 besonders geeignet^{2,4)}. Extreme Aciditäten lassen sich durch Verwendung Aluminiumchlorid-haltiger Salzschnmelzen erzielen²⁾. Im Gegensatz zu rein anorganischen Salzen können aus AlCl_3 und *N*-Butylpyridiniumchlorid (BPC) schon oberhalb von 27°C Schmelzen relativ geringer Viskosität erhalten werden⁵⁾. Durch Änderung des Molverhältnisses AlCl_3 zu BPC kann das Milieu vom Basischen (BPC-Überschuß) bis zum Sauren (AlCl_3 -Überschuß) über einen weiten Bereich variiert werden.

Derartige Reaktionslenkungen über das Medium sollen beispielhaft an Tritylchloriden analysiert werden. Die Bildung der jeweiligen Carbenium-Ionen läßt sich über Substituenten in *para*-Stellung wie OCH_3 oder CF_3 NMR-spektroskopisch leicht verfolgen. Von besonderem Interesse ist die kinetische Analyse dieses Phänomens und inwieweit Analogien zu Lösungsmitteln mit Akzeptoreigenschaften, wie SO_2 ^{6,7)} oder Brönsted-Säuren³⁾, bestehen. Es soll der Frage nachgegangen werden, ob auch hier der wesentliche Effekt auf die Wechselwirkung von Anionen mit Säuremolekülen zurückzuführen ist. Weiterhin könnten relativ niedrig schmelzende Salze entstehen, wenn in dem untersuchten System auf BPC verzichtet wird. Die Reaktion von AlCl_3 mit Tritylchlorid liefert nämlich auch ein komplexes Anion und ein stabiles organisches Kation.

Ergebnisse und Diskussion

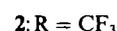
NMR-spektroskopische Titrationen

Aus der Lewis-Säure AlCl_3 und BPC bilden sich anionische Aluminiumkomplexe⁸⁾ und das Butylpyridinium-Ion

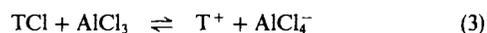
Stabilisation of Carbenium Ions by Acidic Salt Melts – an NMR Study

The acidic salt melt *N*-butylpyridinium chloride/ AlCl_3 is a convenient medium for the dissociation of trityl chlorides. This reaction was followed by NMR spectroscopic labels, the *p*-substituents OCH_3 and CF_3 . An NMR-line shape analysis yields for 4-(trifluoromethyl)triphenylmethyl chloride (2) an activation enthalpy ΔH^\ddagger of 86 ± 10 kJ/mol. The transition state seems to be close to the products as can be deduced by comparison with thermodynamic data. The bulky ions formed from trityl chloride (3) and AlCl_3 give a salt with a melting point of 50°C even in the absence of butylpyridinium chloride.

BP^+ gemäß den Gleichgewichten (1) und (2), wobei bei einem Überschuß von AlCl_3 zweikernige Aluminiumkomplexe entstehen.



In der basischen Schmelze löst sich 4-Methoxytriphenylmethylchlorid (1) nahezu farblos, ist also in diesem Medium undissoziiert. Im sauren Bereich beobachtet man dagegen eine für das Carbenium-Ion charakteristische tiefrote Farbe der Lösung. Dieses Phänomen wurde quantitativ mittels einer NMR-spektroskopischen Verschiebungstitration anhand der Methoxygruppe von 1 analysiert. Man erhält für deren chemische Verschiebung im untersuchten Temperaturbereich von 30 bis 70°C ein kinetisch gemitteltes Signal, das sich synchron mit der Farbvertiefung nach tiefem Feld verschiebt. Die Titrationskurve ist in Abb. 1 dargestellt, wobei das Signal der Methylgruppe des BPC als Referenz⁹⁾ herangezogen wurde. Beim Molverhältnis Lewis-Säure zu Lewis-Base ($\text{BPC} + 1$) von ca. 1 wird ein Plateauwert erreicht. Da im aciden Medium Tritylchloride wie 1 Trityl-Ionen T^+ bilden, läßt sich der Befund durch Gleichung (3) beschreiben.



Kinetik und Thermodynamik der Carbenium-Ionen-Bildung

Die Sonde OCH_3 liefert ein ausgemitteltes Signal für Ionen 1 und das daraus gebildete Carbenium-Ion $\text{T}^+ = 4$ -

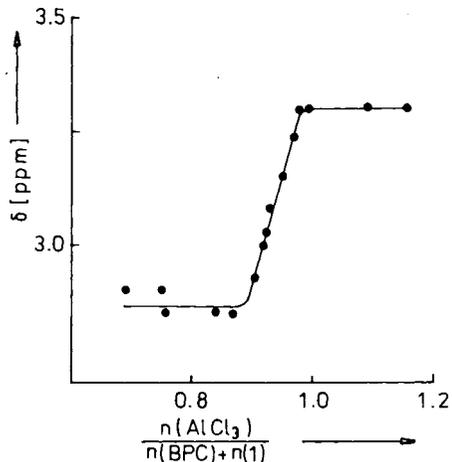


Abb. 1. ^1H -NMR-Signal der OCH_3 -Gruppe von 4-Methoxytriphenylmethylchlorid (1). Chemische Verschiebung bezogen auf die Methylgruppe von BPC in Abhängigkeit der Zusammensetzung der Schmelze bei 64°C

$\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}^+$. Separate Signale werden jedoch für die Verbindung 4-(Trifluormethyl)triphenylmethylchlorid (2) mit ^{19}F -NMR-Spektroskopie (bei 254 MHz) im Temperaturbereich von 30 bis 85°C beobachtet. Aus 2 bildet sich im Gegensatz zu 1 erst bei einem Überschuss an AlCl_3 [$n(\text{AlCl}_3) > n(\text{BPC} + 2)$] das entsprechende Carbenium-Ion, da CF_3 destabilisierend wirkt. Mit zunehmendem AlCl_3 -Gehalt der Schmelze nimmt die Intensität des Hochfeldsignals auf Kosten des Tieffeldsignals zu. Die CF_3 -Sonde im Carbenium-Ion (Hochfeldsignal) zeigt, relativ zur kovalenten Verbindung 2, in Übereinstimmung zu Untersuchungen in $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ -Gemischen¹⁰ eine Verschiebung um 1.3 ppm nach hohem Feld. Die Ermittlung der Lebensdauern τ in den beiden chemischen Umgebungen erfolgte mit einer Linienformanalyse¹¹. Die Ergebnisse sind in Abb. 2 aufgeführt. Es ergibt sich für die Dissoziation von 2 eine

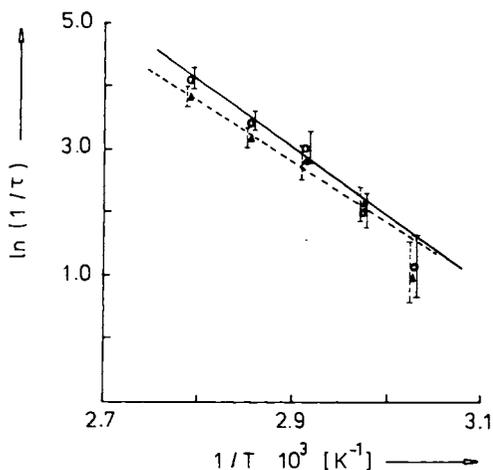
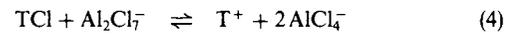


Abb. 2. Reziproke Lebensdauern $1/\tau$ von 0.14 M 4-(Trifluormethyl)triphenylmethylchlorid (2) (○) bzw. dem hieraus entstandenen Carbenium-Ion (▲) als Funktion der reziproken absoluten Temperatur nach einer Linienformanalyse über die CF_3 -Gruppe [70°C (○): Dissoziationsgeschwindigkeitskonstante $1/\tau = 18 \pm 4$ s^{-1} ; Zusammensetzung der Schmelze: 2.58 mmol BPC, 2.82 mmol AlCl_3 , 0.10 mmol 2]

Aktivierungsenthalpie ΔH^\ddagger von 86 ± 10 kJ/mol und eine Aktivierungsentropie ΔS^\ddagger von 29 ± 15 J/K · mol.

Für das Ionogen 2 liegt im sauren Bereich der Schmelze das Gleichgewicht (4) vor.



Die im Gegensatz zu 1 beobachteten separaten NMR-Signale sind auf eine verminderte Dissoziationsgeschwindigkeitskonstante $1/\tau$ (Abb. 2) zurückzuführen. Dies ist durch den destabilisierenden Effekt der CF_3 -Gruppe auf das Carbenium-Ion bedingt. Die Rekombinationsgeschwindigkeit wird in beiden Fällen bereits durch die starke Komplexbildung des Chlorid-Ions erniedrigt [Gl. (5)].



In nicht solvatisierenden Medien wie Dichlorethan verläuft dagegen die Bildung von Tritylchlorid (3) aus den Ionen nahezu diffusionskontrolliert¹².

Die Spektrenintegration zeigt, daß die Konzentration des aus 2 gebildeten Trityl-Ions mit steigender Temperatur zunimmt. Die van't-Hoff-Auftragung, Abb. 3, liefert als Reaktionsenthalpie für Gleichung (4) $\Delta H^0 = 9.8 \pm 2$ kJ/mol. Die Dissoziation von 2 ist somit schwach endotherm und nicht wie bei Messungen am unsubstituierten Tritylchlorid (3) in SO_2 ⁶ exotherm. Mit der bekannten Reaktionsenthalpie für Reaktion (5)¹³, ca. -84 kJ/mol (Fehlerbreite nicht angegeben¹³), erhält man $\Delta H^0 = 94$ kJ/mol für Reaktion (6) von 2.



Dieser thermodynamische Wert ist ungefähr gleich groß wie die Aktivierungsenthalpie ΔH^\ddagger der Dissoziationsreaktion nach (4). Der Übergangszustand für die Carbenium-Ionen-Bildung nach (4) ist also stark in Produktichtung

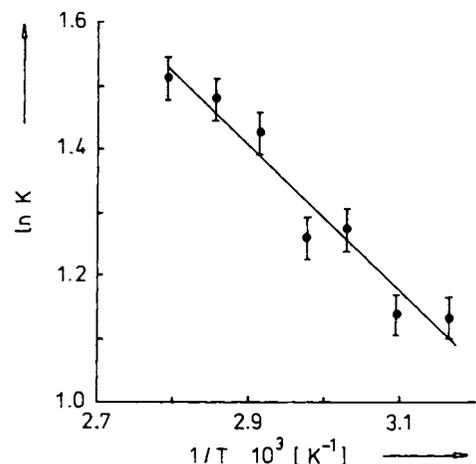


Abb. 3. Auftragung der Gleichgewichtskonstante K für die Carbenium-Ionen-Bildung aus 2 [Gl. (4)] nach van't Hoff [25°C : $K = 2.4 \pm 0.2$; Zusammensetzung der Schmelze: 2.58 mmol BPC, 2.82 mmol AlCl_3 , 0.10 mmol 4-(Trifluormethyl)triphenylmethylchlorid (2)]

verschoben, d. h. es erfolgt bereits im Übergangszustand eine weitgehende Ladungstrennung.

Schnmelzen aus AlCl_3 und Triphenylmethylchlorid (3)

Mischt man 3 mit AlCl_3 im Molverhältnis 1:2 bei Raumtemperatur, so erhält man ein orangefarbenes Pulver, das bei 50°C zu einer klaren tiefroten Lösung schmilzt. Der Vergleich des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums mit Literaturdaten¹⁴⁾ beweist die vollständige Dissoziation des Ionogens. Die Messung der Leitfähigkeit ergibt über den erfaßten Temperaturbereich von 50 bis 102°C eine viskositätsbedingte Zunahme (bei 102°C spezifische Leitfähigkeit $6 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$). Die Reaktion von 3 mit AlCl_3 liefert somit auch ein niedrig schmelzendes Salz. Die geringe Ladungsdichte der gebildeten Ionen bedingt eine kleine Gitterenergie, woraus der niedrige Schmelzpunkt resultiert.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Chemikalien: Die Darstellung und Handhabung aller Substanzen, wie des unsubstituierten Tritylchlorids (3) und dessen Derivate, 4-Methoxytriphenylmethylchlorid³⁾ (1) und 4-(Trifluormethyl)triphenylmethylchlorid¹⁰⁾ (2), bzw. des *N*-Butylpyridiniumchlorids (BPC)⁵⁾, erfolgten unter nachgereinigtem Argon. Die verwendeten Lösungsmittel wurden wiederholt mittels einer Säule, gefüllt mit Molekularsieb (Merck), dynamisch getrocknet. AlCl_3 (Alfa, 99.997%) konnte unmittelbar eingesetzt werden.

Schnmelzen: Zu festem BPC in einem Schlenk-Rohr wurde unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff festes AlCl_3 gegeben. Die Mischung wurde mit einem Glasstab fein zerrieben und vermengt. Beim vorsichtigen Entfernen der Kühlung erfolgt die exotherme Bildung der Schnmelze, wobei der Prozeß durch mehrmaliges zwi-

schenzeitliches Abkühlen wieder abgebrochen wird. Ansonsten entstehen infolge thermischer Zersetzung gelb bis dunkel gefärbte Schnmelzen.

Messungen: NMR-Spektren: JNM-PS-100 oder JNM-GX-270. Bei den Schnmelzen wurde das $^2\text{D-NMR}$ -Signal des mit $[\text{D}_5]$ Pyridin hergestellten BPC als Lock herangezogen. — Leitfähigkeitsmessungen wurden mit einer selbst gebauten Brücke¹⁵⁾ durchgeführt.

CAS-Registry-Nummern

1: 14470-28-1 / 2: 120264-99-5 / 3: 76-83-5 / $\text{BP}^+ \text{Al}_2\text{Cl}_7^-$: 67226-45-3

- ¹⁾ F. A. Carey, R. J. Sundberg, *Advanced Organic Chemistry A*, S. 195, Plenum Press, New York 1977.
- ²⁾ G. A. Olah, G. K. Surya Prakash, *Super Acids*, S. 56, John Wiley & Sons, New York 1985.
- ³⁾ H. Blumenstock, F. Dickert, H. Fackler, A. Hammerschmidt, *Z. Phys. Chem. (München)* **159** (1983) 157.
- ⁴⁾ R. Schmid, V. Gutmann, *Monatsh. Chem.* **102** (1971) 806.
- ⁵⁾ R. A. Carpio, L. A. King, F. C. Kibler, A. A. Fannin, *J. Electrochem. Soc.* **126** (1979) 1644.
- ⁶⁾ M. Feigel, H. Kessler, *Angew. Chem.* **89** (1977) 266; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **16** (1977) 256.
- ⁷⁾ H. Kessler, M. Feigel, *Acc. Chem. Res.* **15** (1982) 2.
- ⁸⁾ J. S. Wilkes, J. S. Frye, G. F. Reynolds, *Inorg. Chem.* **22** (1983) 3870.
- ⁹⁾ F. Taulelle, A. I. Popov, *Polyhedron* **2** (1983) 889.
- ¹⁰⁾ F. L. Dickert, K. D. Fritsch, G. R. Bauer, G. Mages, *Z. Phys. Chem.* **159** (1988) 159.
- ¹¹⁾ J. Sandström, *Dynamic NMR Spectroscopy*, S. 12, Academic Press, London 1982.
- ¹²⁾ L. M. Dorfman, V. M. DePalma, *Pure Appl. Chem.* **51** (1979) 123.
- ¹³⁾ J. P. Schoebrechts, P. Gilbert, *J. Electrochem. Soc.* **128** (1981) 2679.
- ¹⁴⁾ M. Feigel, H. Kessler, *Chem. Ber.* **112** (1979) 3715.
- ¹⁵⁾ F. L. Dickert, H. U. Meißner, *Anal. Chem.* **59** (1987) 1071.

[67/89]