

Die Chloridionenaffinitäten von Akzeptorchloriden in Acetonitril, 3. Mitt.:¹

Koordination von Basen am Triphenylmethylcarboniumion

Von

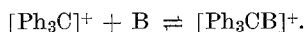
V. Gutmann und O. Kunze

Aus dem Institut für Anorganische und Allgemeine Chemie der Technischen
Hochschule Wien

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 11. Juni 1963)

Zusatz von Basen zu Komplexlösungen aus Akzeptorchloriden und Triphenylchlormethan in Acetonitril verringern die Extinktion des $[\text{Ph}_3\text{C}]^+$ -Ions. Durch konduktometrische und spektrophotometrische Messungen wurde gezeigt, daß die Extinktionsminderung durch Koordination von Basen am Triphenylmethylcarboniumion bewirkt wird:



1. Einleitung

In Acetonitril konnten durch Extinktionsmessungen die Bildungsgleichgewichte von Komplexen aus Triphenylchlormethan und Lewis-Säuren verfolgt werden. Als Maß für erfolgte Chloridionenübergänge wurde die Bildung des im Sichtbaren absorbierenden Tritylcarboniumions $[\text{Ph}_3\text{C}]^+$ herangezogen².

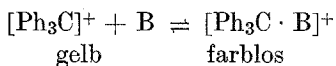
Bei analogen Untersuchungen in Dimethylsulfoxid als Lösungsmittel tritt jedoch auch bei Anwesenheit starker Akzeptorchloride keine dem Tritylcarboniumion zuzuordnende Absorption auf. Hiefür könnte, wie schon bei ähnlichen Versuchen in Tributylphosphat vermutet wurde³, die hohe Basizität des Lösungsmittels verantwortlich sein, welches durch starke Koordination am Akzeptorchlorid Chloridionenübergänge und damit auch die Bildung des Carboniumions verhindert. Doch zeigten Leitfähigkeitsmessungen, daß Triphenylchlormethan in den farblosen

¹ 2. Mitt.: M. Baaz, V. Gutmann und O. Kunze, Mh. Chem. **93**, 1162 (1962).

² M. Baaz, V. Gutmann und O. Kunze, Mh. Chem. **93**, 1142 (1962).

³ M. Baaz, V. Gutmann und J. R. Masaguer, Mh. Chem. **92**, 590 (1961).

Lösungen in Dimethylsulfoxid weitgehend ionisiert ist. Demnach kann das Ausbleiben einer Absorption im Sichtbaren auf starker Solvataation des Tritylcarboniumions beruhen,



was auf Grund anderer Untersuchungen schon früher angenommen wurde^{4, 5}.

Aufgabe der vorliegenden Untersuchung war es daher, die Koordinationsreaktionen verschiedener Basen gegenüber dem Triphenylmethylcarboniumion spektrophotometrisch und konduktometrisch zu untersuchen.

2. Spektrophotometrische Untersuchungen

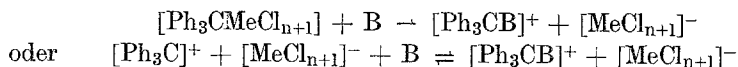
Um den Einfluß von Basen auf die Extinktion des Tritylcarboniumions festzustellen, wurden die gelben Lösungen von Triphenylchlor-methan—Akzeptorchlorid-Komplexen in Acetonitril mit Basen titriert und dabei die Extinktion verfolgt. Als Ausgangslösungen wurden Lösungen der starken Akzeptoren Indium(III)- und Antimon(V)-chlorid und des schwachen Akzeptors Quecksilber(II)-chlorid mit Tritylchlorid im Molverhältnis 1:1 verwendet.

Abb. 1 zeigt, daß bei Lösungen des Indium(III)-komplexes der Zusatz der Basen Triphenylphosphin, Acetamid, Anilin, Harnstoff, Triäthylamin und Pyridin bei Erreichen des Molverhältnisses Base:Ph₃CCl = 1:1 die Extinktion des Tritylcarboniumions zum Verschwinden bringt. Die Wirkung der Basen Dimethylsulfoxid, Triphenylphosphinoxid, Wasser, Methanol, Trimethylphosphat (TMP), Äther und Aceton ist jedoch deutlich abgestuft (Abb. 2). Gegenüber Antimon(V)-chlorid, Indium(III)-chlorid und Quecksilber(II)-chlorid wurde übereinstimmend folgende Reihung der Donorstärken festgestellt:

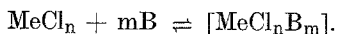


Wasser zeigt gegenüber Antimon(V)-chlorid eine bedeutend stärker farbvermindernde Wirkung als gegenüber Indium(III)-chlorid. Die Verhältnisse sind durch Hydrolysereaktionen entsprechend unübersichtlich.

Neben der Basenkoordination am Tritylcarboniumion nach



ist grundsätzlich auch eine konkurrierende Koordination der Base am Akzeptorchlorid möglich.



⁴ J. Lifschitz, Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 161 (1931).

⁵ E. Gelles, E. D. Hughes und C. K. Ingold, J. Chem. Soc. [London] **1954**, 2918.

Eine derartige Koordination sollte sich in einer Abhängigkeit der Extinktion vom Überschuß des Akzeptorchlorids bei gleichbleibender Basen-

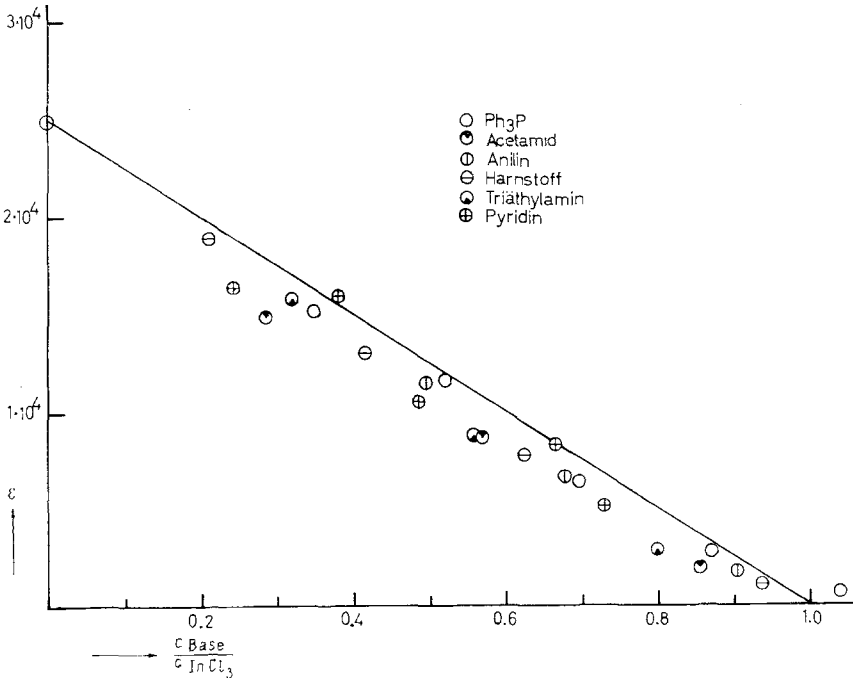


Abb. 1. Der Einfluß von starken Basen auf die Extinktion von Komplexlösungen aus Triphenylchloromethan und Indium (III)-chlorid in Acetonitril

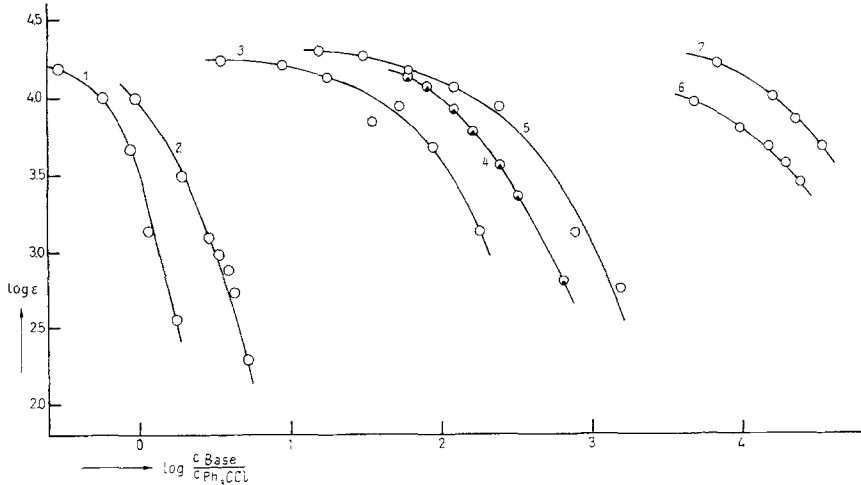


Abb. 2. Der Einfluß von 1 (Dimethylsulfoxid), 2 (Triphenylphosphinoxid), 3 (Wasser), 4 (Methanol), 5 (Trimethylphosphat), 6 (Diäthyläther) und 7 (Aceton) auf die Extinktion von Komplexlösungen aus Triphenylchloromethan und Indium (III)-chlorid in Acetonitril

menge äußern. Es wurden deshalb Komplexlösungen mit Überschuß an Akzeptorchlorid mit Pyridin (bzw. Anilin) titriert. Bei Indium(III)-chlorid erwies sich die extinktionsvermindernde Wirkung der Base als unabhängig vom Überschuß des Akzeptorchlorids (Abb. 3). Da bei Überschuß des Chlorids das Triphenylchlormethan nahezu quantitativ ionisiert vorliegt, entspricht das einer alleinigen Koordination der Base am Tritylcarboniumion.

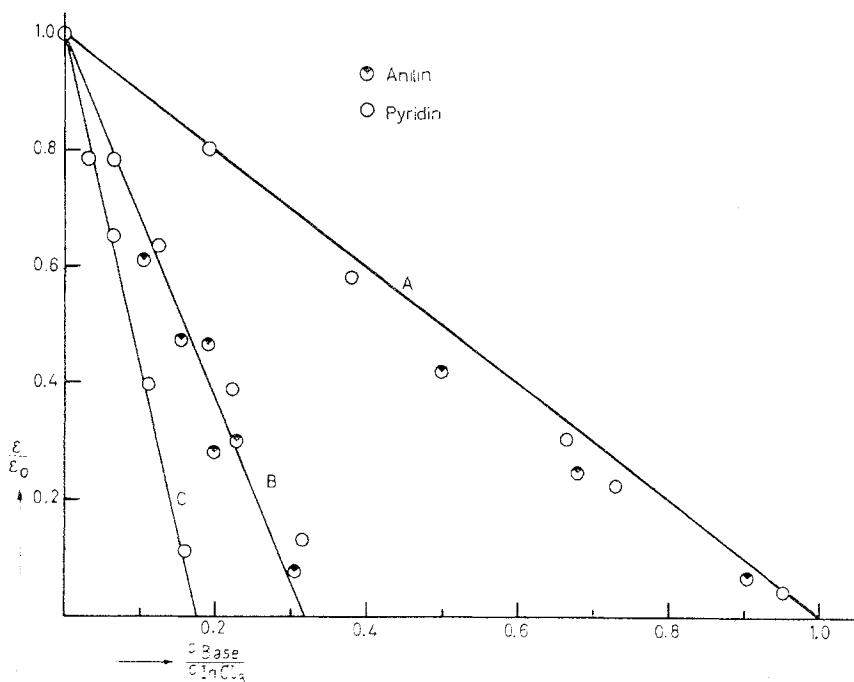


Abb. 3. Extinktion von Indium(III)-chlorid—Triphenylchlormethan-Lösungen bei Basenzusatz im Molverhältnis $\text{Ph}_3\text{CCl}:\text{InCl}_3$, A 1:1; B 1:3; C 1:6

In Lösungen von überschüssigem Antimon(V)-chlorid nimmt bei Zusatz von Pyridin die Extinktion zunächst langsam und bei weiterem Zusatz schneller ab, entsprechend einer Konkurrenz der Koordination des Pyridins am Akzeptorchlorid und Carboniumion mit $K_{[\text{MeCl}_n\text{B}_m]} > K_{[\text{Ph}_3\text{CB}]^+}$ (Abb. 4a).

Anfänglich starkes, bei weiterem Zusatz von Base sich verlangsames Absinken der Extinktion bei Komplexlösungen von Quecksilber(II)-chlorid deutet auf Konkurrenzreaktionen mit $K_{[\text{MeCl}_n\text{B}_m]} < K_{[\text{Ph}_3\text{CB}]^+}$ hin (Abb. 4b). Demnach resultieren die gemessenen Extinktionsänderungen aus einer Überlagerung von Gleichgewichtsreaktionen, deren relative Lage vom jeweiligen Donor—Akzeptor-Verhältnis Base:Carboniumion und Base:Akzeptorchlorid abhängt.

Qualitativ wird die Reihung

$$K_{[\text{SbCl}_5\text{B}]} > K_{[\text{HgCl}_2\text{B}_m]} > K_{[\text{InCl}_3\text{B}_m]}$$

durch die kalorimetrische Bestimmung der Wärmetönung der Reaktionen zwischen den Akzeptorchloriden und Pyridin in Acetonitril (AN) gestützt⁶.

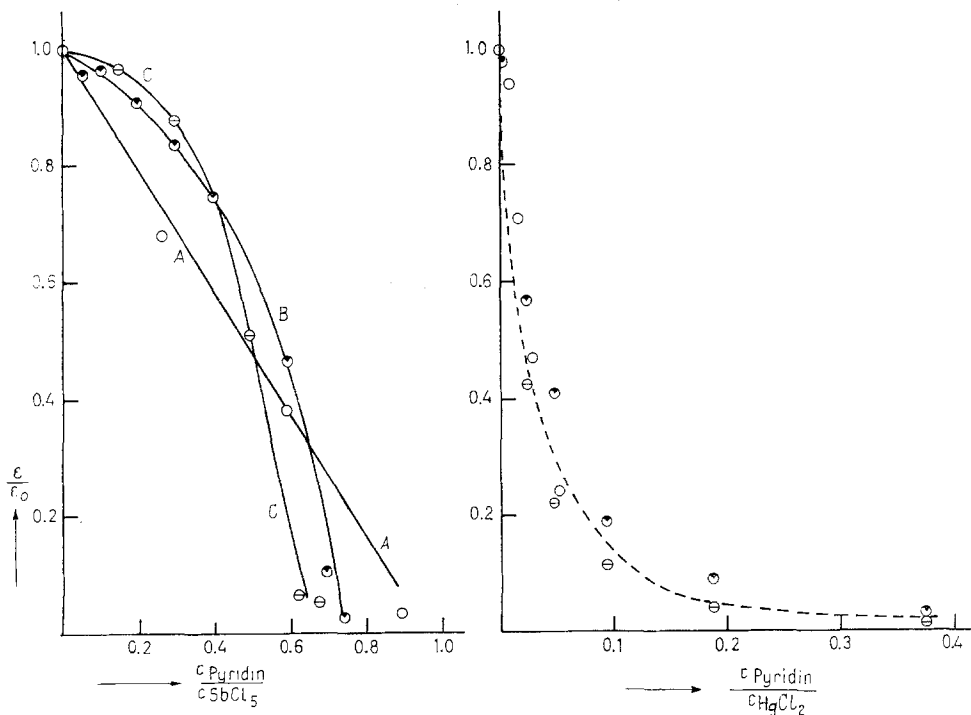
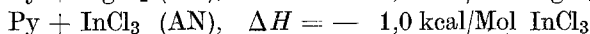
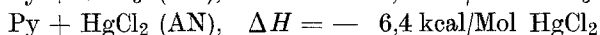
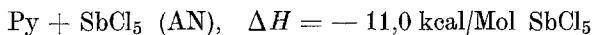


Abb. 4. a) (links) Extinktion von Antimon(V)-chlorid—Triphenylchloromethan-Lösungen bei Basenzusatz im Molverhältnis $\text{Ph}_3\text{CCl}:\text{SbCl}_5$ A 1:1; B 1:2,57; C 1:3,9

b) (rechts) Extinktion von Quecksilber(II)-chlorid—Triphenylchloromethan-Lösungen bei Basenzusatz im Molverhältnis $\text{Ph}_3\text{CCl}:\text{HgCl}_2$ \ominus 1:1; \circ 1:3,26; \bullet 1:4,0

3. Leitfähigkeitsmessungen

Leitfähigkeitsmessungen zeigen, daß Triphenylchloromethan in Dimethylsulfoxid weitgehend dissoziiert ist (Tab. 1), ohne daß die charakteristische gelbe Bande des Carboniumions auftritt.

Auch Lösungen von Triphenylchloromethan in Acetonitril zeigen bei Zusatz von Pyridin und Triäthylamin einen starken Leitfähigkeits-

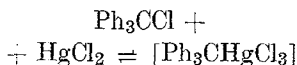
⁶ V. Gutmann und H. Winkler, unveröffentlicht.

anstieg, während diese Basen in reinem Acetonitril keine Leitfähigkeitsänderung hervorrufen.

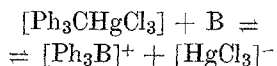
Tabelle 1. Molare Leitfähigkeiten von Ph_3CCl in Dimethylsulfoxid

$c_{\text{Ph}_3\text{CCl}}$	Λ	$c_{\text{Ph}_3\text{CCl}}$	Λ
$1,4 \cdot 10^{-2}$	9,6	$2,9 \cdot 10^{-4}$	34,2
$7,0 \cdot 10^{-3}$	13,7	$9,7 \cdot 10^{-5}$	38,8
$1,8 \cdot 10^{-3}$	22,4	$3,2 \cdot 10^{-5}$	46,0
$8,8 \cdot 10^{-4}$	27,8	$1,1 \cdot 10^{-5}$	52,2

Abb. 5 zeigt die Leitfähigkeitskurve einer Lösung von Triphenylchlormethan und Quecksilber(II)-chlorid in Acetonitril bei Zusatz von Pyridin. Während die Extinktion der Lösung stetig abnimmt, steigt die molare Leitfähigkeit vom Anfangswert (entsprechend einer schwachen Dissoziation des Komplexes $[\text{Ph}_3\text{CHgCl}_3]$) bis zum Erreichen des Molverhältnisses Pyridin: $\text{HgCl}_2 = 1:1$ auf das Zwanzigfache an ($\Lambda = 80$). Dies bedeutet, daß dem Koordinationsgleichgewicht



weitgehende Dissoziation des Komplexes überlagert ist:



Die Koordination von Basen am Triphenylmethylcarbonium bedeutet, daß in stark basischen Lösungsmitteln Chloridionenübergänge zwischen Akzeptorchloriden und Triphenylchlormethan nicht durch die spektrophotometrische Bestimmung der Bildung des Tritylcarboniums verfolgt werden können.

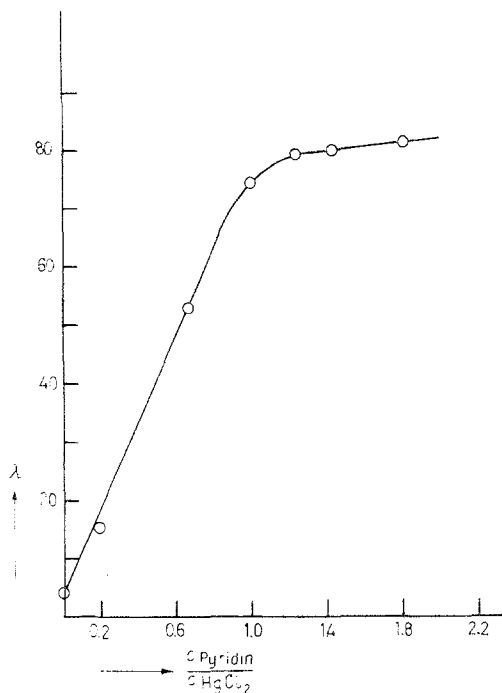


Abb. 5. Leitfähigkeit einer Lösung von Triphenylchlormethan und Quecksilber(II)-chlorid in Acetonitril bei Zusatz von Pyridin

Experimenteller Teil

Die Reinigung der Lösungsmittel sowie der gelösten Chloride wurde an anderer Stelle beschrieben.

Dimethylsulfoxid (Th. Schuchardt) wurde unter N₂ im Vak. fraktioniert. Sdp.₃ = 50—51°.

Triphenylphosphin (Schmp. 83—85°) wurde von Herrn Dr. *Schindlbauer*, T. H. Wien, zur Verfügung gestellt.

Triphenylphosphinoxid (Schmp. 153—155°) wurde aus Triphenylphosphin durch Oxydation mit Wasserstoffperoxid in Eisessig dargestellt.

Methanol (p. A.) wurde mit Drierit, *Diäthyläther* (p. A.) mit Kalium und *Aceton* (für Chromatographie) mit wasserfreiem Kaliumcarbonat entwässert.

Triäthylamin (p. A.) und *Pyridin* (für Chromatographie) wurden mehrmals über KOH destilliert.

Formamid wurde im Vak. fraktioniert (Sdp.₉ = 100,5—101,5°).

Alle Messungen wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit ausgeführt. Die Leitfähigkeitsmessungen erfolgten bei 23°C mit Hilfe einer Philips-Meßbrücke.

Herrn Dr. *M. Baaz* danken wir für die Gelegenheit zur Diskussion und Herrn Dr. *E. C. Hughes*, Standard Oil Company, Ohio (USA), für die Überlassung des Acetonitrils.