

## Einfluß der Donoreigenschaften organischer Lösungsmittel auf die Ionisation von Tritylhalogeniden

Von

U. Mayer und V. Gutmann

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Wien

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 9. September 1970)

Die Ionisation von  $Ph_3CCl$  und  $Ph_3CBr$  durch aprotische Donoren wurde in Nitrobenzol mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen untersucht. Das Ausmaß der Ionisation ist proportional den Donozitäten. Ausnahmen werden auf sterische Hinderung zurückgeführt. Die Verbindung  $[Ph_3C \cdot py]^+Br^-$  wurde isoliert.

### *Influence of the Donicity of Organic Solvents on the Ionization of Triphenylhalomethanes*

The ionization of  $Ph_3CCl$  and  $Ph_3CBr$  by aprotic donors was studied conductometrically in nitrobenzene solution. The degree of ionization increases with increasing donicity of the donor except when sterical hindrance is operative. The compound  $[Ph_3C \cdot py]^+Br^-$  was isolated.

### Einleitung

Es ist bekannt<sup>1</sup>, daß die nucleophilen Substitutionsreaktionen verschiedener Alkyl- und Arylhalogenide, wie z. B. tertiäre Alkylhalogenide, Benzylhalogenide und Tritylhalogenide, nach einem  $S_N1$ -Mechanismus verlaufen. Ursache dafür ist die Tendenz dieser Verbindungen, relativ stabile Carbeniumionen zu bilden.

Während bei den meisten, in schwach oder mäßig koordinierenden Lösungsmitteln (Benzol,  $CCl_4$ , Aceton, Äther etc.) ausgeführten Untersuchungen die Existenz dieser Ionen nur indirekt aus der Kinetik der Reaktion folgt, kann in Akzeptorlösungsmitteln die Existenz der Carbeniumionen nachgewiesen werden<sup>2</sup>; dies trifft insbesondere auf die besonders stabilen Tritylcarbeniumionen zu. Vom Tritylkation sind z. B.

<sup>1</sup> E. S. Gould, „Mechanismus und Struktur in der organischen Chemie“, Verlag Chemie, Weinheim 1964.

<sup>2</sup> D. Bethel und V. Gold, „Carbonium Ions“, Academic Press, London-New York 1967.

kristalline Verbindungen wie  $[Ph_3C]^+[BF_4]^-$ ,  $[Ph_3C]^+[SbCl_6]^-$  und  $[Ph_3C]^+[ClO_4]^-$  bekannt, in Lösungsmitteln mit Akzeptoreigenschaften, wie Schwefeldioxid<sup>3</sup>, flüss. Chlorwasserstoff<sup>4</sup> oder wasserfr. Ameisensäure<sup>5</sup> liegen die Tritylhalogenide weitgehend ionisiert vor, ebenso wie in Lösung schwach koordinierender Donorlösungsmittel in Gegenwart von Akzeptorhalogeniden<sup>6</sup>.

Über die Ionisation von Tritylhalogeniden durch Donorlösungsmittel in Abwesenheit von Akzeptoren ist dagegen nur wenig bekannt.

*Evans* und Mitarb. haben in konzentrierten Lösungen von Tritylchlorid in Nitroalkanen<sup>7</sup>, Aromaten<sup>8</sup> und chlorierten Äthanen<sup>9</sup> das Triphenylcarbeniumion nachgewiesen. *Pocker*<sup>10</sup> hat jedoch gezeigt, daß beim Lösen von  $Ph_3CCl$  in Nitromethan Chlorwasserstoff (also ein Akzeptor) gebildet wird; ähnlich soll das Auftreten der gelben Farbe beim Lösen von  $Ph_3CCl$  in sym. Tetrachloräthan von gelöstem Chlorwasserstoff herrühren<sup>11</sup>.

Da es sich bei diesen Lösungsmitteln um sehr schwache Donoren handelt, erschien es von Interesse, die Ionisation von Tritylhalogeniden durch verschiedene Donorlösungsmittel abgestufter Donorstärke, wie sie durch die „Donizität“ zum Ausdruck gebracht wird<sup>12</sup>, insbesondere auch im Hinblick auf eine Interpretation etwaiger kinetischer Untersuchungen in derartigen Lösungsmitteln zu untersuchen. Zur Bestimmung des Ausmaßes der Ionisation wurden Leitfähigkeitsmessungen an Stelle von spektrophotometrischen Messungen durchgeführt, da bei der Koordination starker Donoren (*D*) an das im sichtbaren Spektralbereich (400—420 nm) absorbierende Tritylkation farblose Spezies  $[Ph_3C \cdot D]^+$  zu erwarten sind. Die in Nitrobenzol als Lösungsmittel gemessenen Leitfähigkeiten der Reaktion Substrat + Donor stellen, wie vor kurzem an Hand der Ionisation von  $Sn(CH_3)_3J$  gezeigt wurde<sup>13</sup>, ein

<sup>3</sup> N. N. Lichten, „Progress in Physical Organic Chemistry“, Vol. I, Wiley, New York 1963.

<sup>4</sup> M. E. Peach und T. C. Waddington, in: „Non Aqueous Solvent Systems“ (ed. T. C. Waddington), Academic Press, 1965.

<sup>5</sup> A. G. Evans, A. Price und J. H. Thomas, Trans. Faraday Soc. **51**, 481 (1955).

<sup>6</sup> V. Gutmann, M. Baaz und O. Kunze, Mh. Chem. **93**, 1142 (1962).

<sup>7</sup> A. Bentley, A. G. Evans und J. Halpern, Trans. Faraday Soc. **47**, 711 (1951).

<sup>8</sup> A. G. Evans, A. Price und J. H. Thomas, Trans. Faraday Soc. **50**, 568 (1954).

<sup>9</sup> A. G. Evans, A. Price und J. H. Thomas, Trans. Faraday Soc. **52**, 332 (1956).

<sup>10</sup> Y. Pocker, J. Chem. Soc. **1958**, 240.

<sup>11</sup> S. Bodforss und S. Åhrland, Acta Chem. Scand. **5**, 227 (1951).

<sup>12</sup> V. Gutmann, Chimia **23**, 285 (1969).

<sup>13</sup> U. Mayer und V. Gutmann, Mh. Chem. **101**, 912 (1970).

unmittelbares Maß für das „koordinativ bedingte“ Ionisierungsvermögen der Donoren dar.

### Experimenteller Teil

Als Leitfähigkeitszelle diente ein thermostatierbares zylindrisches Doppelmantelgefäß mit Tauchelektrode und Magnetrührer. Die Zugabe des Titriermittels erfolgte mittels einer in 0,01 ml kalibrierten Bürette. Lösungen von  $Ph_3CX$  in Nitrobenzol (25 ml,  $c = 6-7 \cdot 10^{-2}$  Mol/l) wurden vorgelegt und mit dem jeweiligen reinen Donorlösungsmittel (bei Trimethylamin gesätt. Lösung in Nitrobenzol) titriert. Die Leitfähigkeiten wurden mit einer Philips Meßbrücke Type PR 9501 bei  $25 \pm 0,1^\circ C$  und 1000 Hz gemessen. Die gemessenen Werte sind zeitabhängig; die Werte für die verschiedenen Donoren wurden bei gegebenem  $v = c$  (Donor)/ $c(Ph_3CX)$  daher nach konstanter Zeit abgelesen, und zwar in Zeitintervallen von  $\Delta t = 1$  Min. für  $\Delta v = 0,5$ . Da sich im Bereich niederer Molverhältnisse  $v$  die Leitfähigkeiten unmittelbar nach Reagenszusatz rasch ändern und die (stets annähernd gleiche) Zeitdauer des Reagenszusatzes unberücksichtigt blieb, sind die angegebenen Äquivalentleitfähigkeiten bei niederen Molverhältnissen ungenau.

Die Reinigung der Lösungsmittel erfolgte wie früher beschrieben<sup>13</sup>.  $Ph_3CCl$  und  $Ph_3CBr$  wurden nach Literaturangaben<sup>14</sup> hergestellt, aus Benzol/Petroläther umkristallisiert und im Vak. getrocknet. Schmp. ( $Ph_3CCl$ ) =  $112^\circ$ , Schmp. ( $Ph_3CBr$ ) =  $152^\circ$ .

Die Reinheit der Präparate wurde NMR-spektroskopisch und spektrophotometrisch geprüft.

$[Ph_3C \cdot py]^+Br^-$  fiel bei Zusatz von Pyridin zu einer Lösung von  $Ph_3CBr$  in  $CCl_4$  als weißer Niederschlag aus; unlöslich in Benzol, gut löslich in Acetonitril. Das Präparat wurde etwa 20 Min. im Wasserstrahlvak. trocken-gesaugt, enthält aber auch dann noch  $CCl_4$ , ziemlich genau 1 Mol auf 1 Mol des Komplexes.

$C_{24}H_{20}NBr \cdot CCl_4$	Ber. C 53,99,	H 3,61,	N 2,57.
	Gef. C 54,31,	H 4,09,	N 2,62.

### Ergebnisse und Diskussion

In Abb. 1 und 2 sind die Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen dargestellt. Die Leitfähigkeiten sind zeitabhängig, mit Ausnahme des Systems Pyridin— $Ph_3CBr$ , wo sich die Endwerte der Leitfähigkeiten innerhalb der Zeitdauer des Mischungsvorganges einstellen. Unmittelbar nach jedem Reagenszusatz ist die Leitfähigkeitsänderung am raschesten.

Die Leitfähigkeiten sind beim  $Ph_3CCl$ , bedingt durch die höhere Bindungsstärke der C—Cl-Bindung, kleiner als beim  $Ph_3CBr$ . Bei gegebenem Molverhältnis  $v$  ist die Zunahme der Leitfähigkeiten, also das Ausmaß der Ionisation, für  $Ph_3CCl$  in der Reihenfolge\*  $AN < TBP <$

\* Abkürzungen:  $AN$  = Acetonitril,  $TBP$  = Tri-n-butylphosphat,  $DMF$  = N,N-Dimethylformamid,  $DMSO$  = Dimethylsulfoxid,  $py$  = Pyridin,  $HMPPT$  = Hexamethylphosphorsäuretriamid.

<sup>14</sup> „Organic Syntheses“, Coll. Vol. III, 841, Wiley, 1955.

$< DMF < DMSO < N(CH_3)_3 < py$  und für  $Ph_3CBr$   $AN < TBP < DMF < DMSO < HMPT < py$  proportional den Donizitäten der

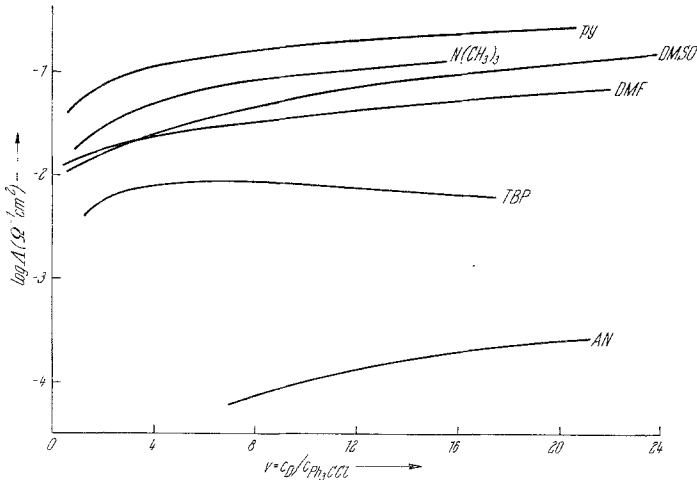


Abb. 1. Konduktometrische Titration von  $Ph_3CCl$  mit Donoren in Nitrobenzol

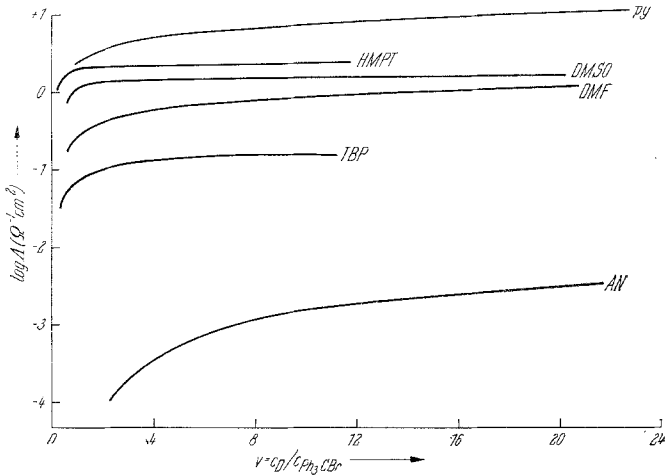


Abb. 2. Konduktometrische Titration von  $Ph_3CBr$  mit Donoren in Nitrobenzol

betreffenden Donoren. Eine Ausnahme bildet das Pyridin, das trotz kleinerer Donizität wesentlich stärker ionisiert als *HMPT*. Am Kalottenmodell ist zu erkennen, daß die Koordination von *HMPT* an das Tritylkation im Vergleich zu Pyridin sterisch gehindert sein muß; abgesehen

von sterischen Faktoren dürfte es sich bei der Koordination von Pyridin an das Carbeniumion aber auch um eine spezifisch starke Donor—Akzeptor-Wechselwirkung handeln. Untersuchungen über die Ionisation von Methylhalogeniden durch aprotische Donoren, darunter auch *HMPT* und Pyridin<sup>15</sup>, deuten darauf hin, daß auch in diesem Fall, also in Abwesenheit sterischer Hinderung, die Pyridin—Carbeniumkohlenstoff-Bindung durch besonders hohe Stabilität ausgezeichnet ist. In Zusammenhang damit ist von Interesse, daß Pyridin gegenüber  $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3\text{J}$  schwächer ionisiert als *HMPT*<sup>18</sup>. Es wurde ursprünglich vermutet<sup>18</sup>, daß es sich um sterische Hinderung zwischen den ortho-Wasserstoffatomen des Pyridins und den Methylgruppen der Sn-Verbindung handeln könnte. Dem Kalottenmodell nach ist diese Deutung eher unwahrscheinlich — vielmehr dürfte auch hier wieder eine spezifische, in diesem Fall relativ schwache Donor—Akzeptor-Wechselwirkung vorliegen.

Das Ionisierungsvermögen von  $\text{N}(\text{CH}_3)_3$  liegt nach Abb. 1 zwischen dem von *DMSO* und Pyridin. Die Donizität von  $\text{N}(\text{CH}_3)_3$  ist nicht bekannt. *Nagakura*<sup>16</sup> hat den  $\Delta H$ -Wert der Reaktion  $\text{J}_2 + \text{N}(\text{CH}_3)_3$  in n-Heptan zu  $-12,0$  kcal/Mol ermittelt, verglichen mit einem  $\Delta H$ -Wert von  $-7,8$  kcal/Mol für  $\text{J}_2 + \text{Pyridin}$ <sup>17</sup>. Trimethylamin sollte demnach in Abwesenheit sterischer Hinderung stärker ionisieren als Pyridin. Wieder ist am Kalottenmodell zu erkennen, daß die Koordination von  $\text{N}(\text{CH}_3)_3$  an das  $[\text{Ph}_3\text{C}]^+$ -Ion sterisch stark gehindert sein muß, und zwar offensichtlich stärker als bei *HMPT*; die in Abb. 1 zum Ausdruck kommende starke Verminderung des Ionisierungsvermögens wird dadurch verständlich.

Die in Abb. 1 und vor allem in Abb. 2 angegebenen Leitfähigkeiten nehmen im Laufe mehrerer Stunden bis Tage beträchtlich zu. Z. B. steigt die Leitfähigkeit für  $\text{Ph}_3\text{CBr} + \text{HMPT}$  in Nitrobenzol bei  $v = 23$  innerhalb 44 Stunden um 200%, für  $\text{Ph}_3\text{CBr} + \text{DMSO}$  bei  $v = 51$  um 125%; beim *DMF* ist die Zunahme der Leitfähigkeiten etwas geringer als beim *DMSO*.

Diese Leitfähigkeitsänderungen sind zumindest teilweise auf eine unvollständige Gleichgewichtseinstellung zurückzuführen, z. T. vielleicht auch durch Sekundärreaktionen bedingt. Bei der Reaktion von  $\text{Ph}_3\text{CCl}$  mit Formamid wird bei  $150^\circ$  N-Tritylformamid neben  $\text{NH}_4\text{Cl}$  gebildet<sup>18</sup>. Bei Raumtemperatur soll sich dagegen das Iminoesterhydrochlorid als Zwischenprodukt bilden<sup>19</sup>, also die durch Koordination des Tritylkations an den Sauerstoff des Formamids gebildete Koordinations-

<sup>15</sup> V. Gutmann und U. Mayer, in Vorbereitung.

<sup>16</sup> S. Nagakura, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 520 (1958).

<sup>17</sup> C. Reid und R. S. Mulliken, J. Amer. Chem. Soc. **67**, 3869 (1954).

<sup>18</sup> H. Bredereck, R. Gompper und D. Bitzer, Chem. Ber. **92**, 1139 (1959).

<sup>19</sup> R. Gompper und O. Christmann, Chem. Ber. **92**, 1935 (1959).

verbindung. N-Alkyl-substituierte Formamide reagierten weder mit  $Ph_3CCl$  noch mit  $[Ph_3C]^+[ClO_4]^-$  zur N-Tritylverbindung<sup>18</sup>. Es ist daher anzunehmen, daß die in Abb. 1 und 2 angegebenen Leitfähigkeitskurven im wesentlichen die Bildung der Verbindung  $[Ph_3C \cdot DMF]^+Br^-$  wiedergeben. Dafür spricht auch, daß selbst in Verlauf mehrerer Tage keine Ausscheidung von schwerlöslichem Ammoniumsalz beobachtet wird.

Die Umsetzung von  $Ph_3CBr$  mit  $TBP$  ist sicher von einer Sekundärreaktion begleitet, da die in Abb. 2 angegebenen Leitfähigkeiten ziemlich rasch abnehmen.

Die bei Zusatz von Donoren zu  $Ph_3CCl$  in Nitrobenzol beobachteten maximalen Leitfähigkeiten (Abb. 1) entsprechen einem ionisierten Anteil des eingesetzten Substrates von etwa 2%, liegen also im Bereich des nach *Karl Fischer* bestimmten Restwassergehaltes im Nitrobenzol von  $\approx 10^{-3}$  Mol  $H_2O/l$ . Die beobachteten Leitfähigkeiten könnten also grundsätzlich auch vom Restwassergehalt des Lösungsmittels herrühren; die Kurven in Abb. 1 wären dann auf die Protonierung der zugesetzten Donoren durch hydrolytisch (neben  $Ph_3COH$ ) gebildetes  $HCl$  zurückzuführen. Diese Möglichkeit ist jedoch insofern auszuschließen, als dann  $N(CH_3)_3$  als Base mit der größten Protonenaffinität auch die höchsten Leitfähigkeiten ergeben müßte.

Die Leitfähigkeiten in den Systemen  $Ph_3CBr-DMF$ ,  $-DMSO$ ,  $-HMPT$  und Pyridin sind dagegen zu hoch, um durch den Restwassergehalt des Lösungsmittels gedeutet zu werden. Bei  $HMPT$  sind bei  $v \approx 2$  etwa 10% des eingesetzten Substrates ionisiert, beim Pyridin ist die Ionisation bei  $v \approx 35$  nahezu quantitativ; in letzterem Fall ist die Existenz der Verbindung  $[Ph_3C \cdot py]^+Br^-$  durch deren Isolierung gesichert.