

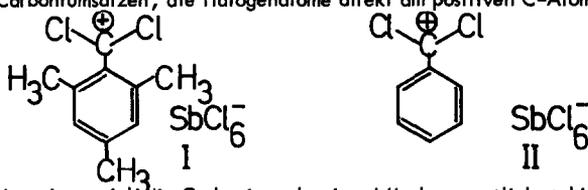
Zur Kenntnis des Chlordiphenylmethylcarboniumsalzes ¹⁾

H. Volz und W. D. Mayer ^{†)}

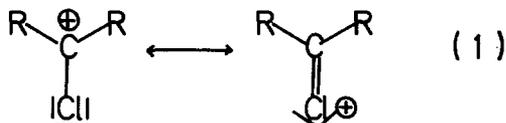
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Karlsruhe

(Received 1 August 1966)

Im vergangenen Jahr berichteten wir über die Isolierung und Charakterisierung von Carboniumsalzen, die Halogenatome direkt am positiven C-Atom tragen ²⁾.



Dabei erwiesen sich die Carboniumsalze I und II als wesentlich stabiler als ebenfalls von uns untersuchte einfache Benzylcarboniumsalze. Während letztere wahrscheinlich unter Abspaltung eines Protons in polymere Produkte übergehen, dürfte wegen der größeren Elektronegativität des Chlors gegenüber Wasserstoff ³⁾ diese Abspaltung bei I und II erschwert sein. Des weiteren ist eine elektromere Wechselwirkung des Chlors möglich, indem ein einsames Elektronenpaar eines Chlor-3p-Orbitals mit dem Elektronenmangelzentrum in Wechselwirkung tritt.

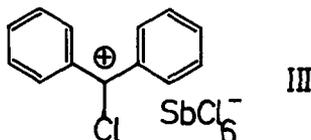


Über das Vorliegen eines elektromeren Effektes von an sp^2 -hybridisiertem C-Atom gebundenem Chlor gibt es in der Literatur widersprechende Ansichten ⁴⁾. So stabilisiert Chlor als p-Substituent bei der S_N1 -Reaktion von Cumylhalogeniden nicht das intermediär entstehende Carboniumion (Hammett- σ_p^+ -Konstante des Chlors ist gleich 0.11). Andererseits erklärt Pauling die Bindungsverkürzung der Bor-Chlor-

Bindung im Bortrichlorid mit dem partiellen Doppelbindungscharakter dieser Bindung⁵⁾. Wegen der analogen Struktur des trivalenten Bors und des Carbonium-Kohlenstoffs sowie der sehr ähnlichen kovalenten Einfachbindungsradien von Kohlenstoff und Bor (C 0,77 Å, B 0,81 Å)⁶⁾, wobei für den sp^2 -hybridisierten Kohlenstoff noch eine gewisse Verkürzung des Einfachbindungsradius anzunehmen ist⁷⁾, wäre eine elektromere Wirkung des Chlors entsprechend Formelbild (1) möglich.

Daß eine solche elektromere Wechselwirkung tatsächlich vorliegt, konnten wir durch Ermittlung der Akzeptorstärke des Chlordiphenylmethylcarboniumions in III nachweisen.

Das Hexachloroantimonat III erhielten wir bei der Umsetzung von Dichlordiphenylmethan mit Antimonpentachlorid in Tetrachlorkohlenstoff als kanariengelbes Salz.



Ausbeute: 94 - 95 %.

$C_{13}H_{10}Cl \] \ SbCl_6$ (536,2) Ber. Cl 46,27 Sb 22,71
Gef. Cl 45,73 Sb 22,74

Elektronenspektrum: Längstwellige Bande

a) in CH_2Cl_2 λ_{max} 443, m μ

b) in CH_3-NO_2 Schulter bei 446 m μ

IR-Spektrum (in Nujol, CsBr-Bereich): 339 cm^{-1} , ss. 8)

KMR-Spektrum (in absol. CH_3-NO_2 , Angabe in δ -Einheiten, bezogen auf TMS als innerer Standard):

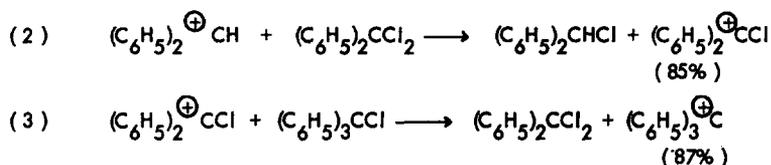
7,87, 8,02, 8,14, 8,37, 8,50, 8,64.

Die starke Verschiebung der Protonensignale im Kernresonanzspektrum nach niederem Feld spricht für eine starke Ladungsdelokalisierung in die Benzolringe.

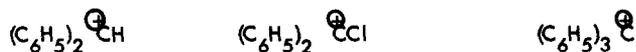


Die Umsetzung von III mit Tropiliden führt in rund 69%iger Ausbeute zu Benzhydrylchlorid. Daneben bilden sich zu je 7.4 bis 7.6% Diphenylmethan und Benzophenon. Mit Wasser reagiert III in 90%iger Ausbeute zu Benzophenon.

Auskunft über die Akzeptorstärke des Chlordiphenylmethylcarboniumions in III erhält man durch folgende Umsetzungen, in denen ein Chloridanion von einem Donator auf ein Carboniumion als Akzeptor übertragen wird:



Wie durch ein besonderes Experiment festgestellt wurde, läßt sich die Gleichung (2) nicht umkehren. Es ergibt sich daraus die folgende Reihe von Carboniumionen, in der die Akzeptorstärke von links nach rechts abnimmt, die Stabilität also in der gleichen Reihenfolge zunimmt:



Das an das positive Zentrum gebundene Chloratom stabilisiert also das Carboniumion stärker als der weit elektroposivere Wasserstoff, erklärbar durch die oben gegebene Mesomerievorstellung. Allerdings ist die stabilisierende Wirkung von Chlor geringer

als die eines weiteren Benzolkernes, der eine bessere Ladungsdelokalisierung ermöglicht.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

Literaturzitate:

- +) Diplomarbeit W.D.Mayer – Abgeschlossen Dezember 1965
- 1) 9.Mitteilung: Über Stabile Carboniumionen.
8.Mitteilung: H.Volz und M.J.Volz de Lecea, Tetrahedron Letters, im Druck
- 2) H.Volz und M.J.Volz de Lecea, Tetrahedron Letters, 1965, 3413
- 3) L.Pauling, Die Natur der Chemischen Bindung, S. 84,
Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße. (1964).
- 4) L.Pauling, ibid., S. 269
G.W.Wheland, Resonance in Organic Chemistry, S. 220
J.Wiley + Sons, New York (1965).
- 5) L.Pauling, Die Natur der Chemischen Bindung, S. 296
Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße, (1964).
- 6) L.Pauling, ibid., S. 210
- 7) C.A.Coulson, Valence, S. 210, 217, Oxford University Press (1961).
- 8) Charakteristische Bande für $(SbCl_6)^-$: J.R.Beattie und M.Webster,
J.Chem.Soc., 1963, 38.