

EINE STUDIE ZUR RELATIVEN STABILISIERUNG VON CARBENIUMIONEN DURCH METHYL-  
PHENYL- UND CYCLOPROPYLSUBSTITUENTEN.

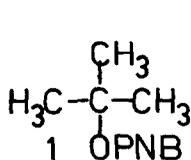
Heinrich Volz<sup>x1)</sup>, Jung-Hyu Shin und Hans-Jürgen Streicher

Institut für Organische Chemie der Universität D-75 Karlsruhe

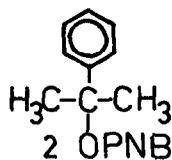
(Received in Germany 21 February 1975; received in UK for publication 5 March 1975)

Die relative Stabilisierung von Carbeniumionen durch Methyl-, Phenyl- und Cyclopropylsubstituenten wurde in neuester Zeit sehr eingehend von H. C. Brown und G. A. Olah diskutiert.

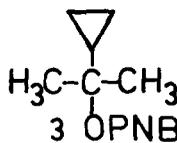
H. C. Brown und E. N. Peters<sup>2)</sup> haben die Solvolyse der Methyl-, Phenyl- und Cyclopropyl-derivate 1, 2 und 3 untersucht und finden, daß der Cyclopropylrest das intermediär sich bildende Carbeniumion besser stabilisiert als der Phenylrest. Diese Befunde sind in Übereinstimmung mit  $pK_R^+$ <sup>3)</sup>- und polarographischen Halbwellenpotential ( $E_{1/2}$ )<sup>4)</sup>-Bestimmungen.



1.00



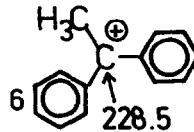
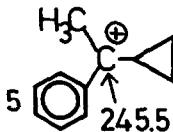
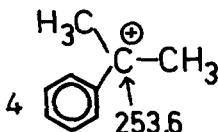
$10^3$



$10^{5.5}$

$k_{rel}$

Nach Olah und Mitarbeitern<sup>5)</sup> soll jedoch, aufgrund der relativen Entschirmung der Carbenium-<sup>+</sup>C-Atome der Carbeniumionen 4, 5 und 6 im <sup>13</sup>C-KMR-Spektrum, der Phenylring stärker stabilisierend wirken als der Cyclopropanring.



(Signale in ppm rel. zu TMS; in  $SbF_5/SO_2ClF$  oder  $SbF_5/FSO_3/SO_2ClF$  bei  $-60$  bis  $-90^\circ$ )<sup>5)</sup>

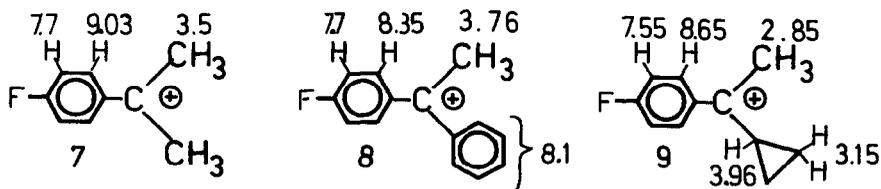
Olah erklärt die entgegengesetzten Aussagen wie folgt: Solvolysengeschwindigkeiten und Gleich-

gewichtskonstanten liefern nur einen Hinweis für die Energiedifferenz zwischen Carbeniumion und Carbeniumionenvorläufer, während die  $^{13}\text{C}$ -chemischen Verschiebungen eine direkte Funktion der Carbokationen seien und somit deren Eigenschaften besser wiedergeben sollten.

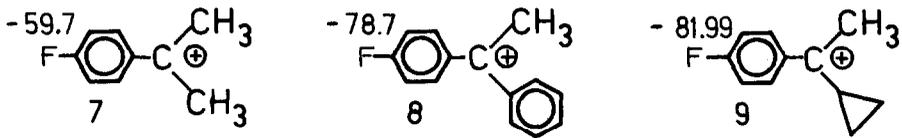
Wir hielten es daher für angebracht, Untersuchungen über den relativen stabilisierenden Effekt von Methyl-, Phenyl- und Cyclopropylgruppe an, den Kationen 4, 5 und 6 entsprechenden, fluorsubstituierten Carbeniumionen mit Hilfe der  $^{19}\text{F}$ -KMR-Methode durchzuführen. Die  $^{19}\text{F}$ -KMR-Methode hat den Vorteil, daß sie am empfindlichsten die Entschirmung bzw. Abschirmung des Zentrums, an das das Fluor gebunden ist, anzeigt<sup>6)</sup>, und daß sie praktisch unempfindlich gegenüber Anisotropieeffekten benachbarter Gruppen ist<sup>7)</sup>.

Die Carbeniumionen 7, 8 und 9 wurden aus den entsprechenden Carbinolen in  $\text{FSO}_3\text{H}/\text{SO}_2\text{ClF}$  bei  $-110^\circ\text{C}$  erzeugt und bei  $-70^\circ\text{C}$  die  $^1\text{H}$ -,  $^{19}\text{F}$ - und  $^{13}\text{C}$ -KMR-Spektren gemessen. Die  $^{19}\text{F}$ -Verschiebung gibt eine eindeutige Auskunft über das Ausmaß der Ladungsdelokalisierung in den p-Fluorphenylrest. Die Ladungsdelokalisierung in den p-Fluorphenylring ist umso geringer, je größer die Ladungsübernahme durch die beiden anderen Substituenten ist. Betrachtungen an Kationenmodellen zeigen, daß in den Kationen 7 und 9 der p-Fluorphenylring mit dem positiven Zentrum optimal in Wechselwirkung treten kann. Der Cyclopropanring in 9 ist ideal winkelhalbierend (bisected) angeordnet. Für das Kation 8 zeigen die Modelle die gleiche Verdrillung der Phenylringe wie im Diphenylcarbeniumion. Im  $^{19}\text{F}$ -KMR-Spektrum könnte das  $^{19}\text{F}$ -Signal des p-Fluors bei etwas höherem Feld kommen als der Stabilität des Kations entspricht. Um Lösungsmittelleffekte auszuschließen, wurden die KMR-Messungen stets unter den gleichen Bedingungen (konstantes Verhältnis  $\text{FSO}_3\text{H}/\text{SO}_2\text{ClF}$ ) durchgeführt.

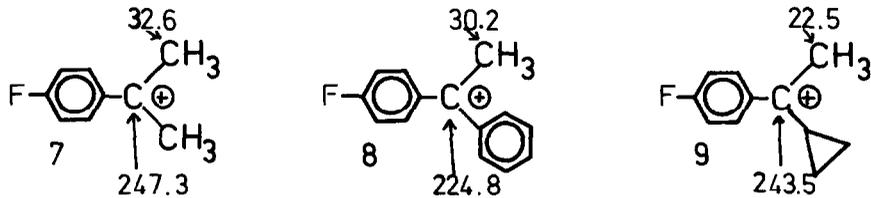
$^1\text{H}$ -chem. Verschiebungen  $\delta$ , ppm, rel. TMS:



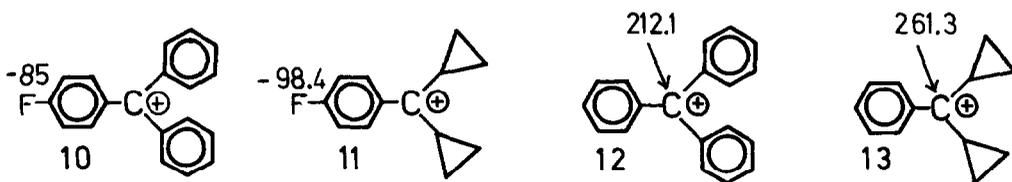
$^{19}\text{F}$ -chem. Verschiebung ppm, rel.  $\text{CCl}_3\text{F}$  (negatives Vorzeichen heißt höheres Feld als Referenzsignal):



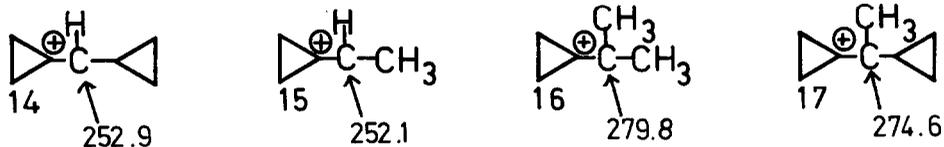
$^{13}\text{C}$ -chem. Verschiebung ppm rel. zu TMS:



Die  $^{19}\text{F}$ -chemischen Verschiebungen der Kationen 7, 8 und 9 zeigen in Übereinstimmung mit den Solvolyse-, Gleichgewichts- und polarographischen Reduktions-Versuchen, daß der Cyclopropanring ein Carbeniumion besser stabilisiert als der Phenylring. Zu dem gleichen Ergebnis kommen wir auch, wenn wir die  $^{19}\text{F}$ -chemischen Verschiebungen der Carbeniumionen 10 und 11 vergleichen, obwohl in diesem Falle sterische Wechselwirkungen zwischen den Substituenten die Ladungsdelokalisierung in die Ringe beeinflusst.



Aufgrund der  $^{13}\text{C}$ -chem. Verschiebung der  $\text{C}^+$ -Signale sollte 12 stabiler sein als 13<sup>5)</sup>. Betrachtet man die  $^{13}\text{C}$ -chem. Verschiebung der Methylgruppen in den Kationen 7, 8 und 9, so findet man ebenfalls, daß der Cyclopropanring besser stabilisieren würde als die Phenylgruppe. Wie irreführend die direkte Korrelation von Carbeniumionenstabilitäten mit der  $^{13}\text{C}$ -chem. Verbindung der  $^+\text{C}$ -Atome ist, zeigt das folgende Beispiel aus Olah's Arbeiten<sup>5)</sup>:



Vergleicht man 14 mit 15, so stabilisiert die Methylgruppe gleich gut wie der Cyclopropanring, vergleicht man 16 mit 17, so stabilisiert der Cyclopropanring besser als die Methylgruppe.

Nach allen bisherigen Untersuchungen weiß man jedoch, daß die Cyclopropylgruppe ein Carbeniumion wesentlich besser stabilisiert als die Methylgruppe. Bevor die  $^{13}\text{C}$ -KMR-Spektroskopie für Stabilitätsuntersuchungen herangezogen werden kann, bedarf es zweifelsohne noch klärender Experimente hinsichtlich der Substituenteneffekte.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir sehr für die Förderung dieser Arbeit.

- 1) 21. Mitteilung über stabile Carbeniumionen - 20. Mitt. H. Volz und M. Volz - de Lecea, Liebigs Ann. Chem.
- 2) H. C. Brown und E. N. Peters, J. Am. Chem. Soc. 95, 2400 (1973)
- 3) N. C. Deno, H. G. Richey, J. S. Liu, D. N. Lincoln und J. O. Turner, J. Am. Chem. Soc. 87, 4533 (1965)
- 4) H. Volz und W. Lotsch, Tetrahedron Letters 2275 (1969)
- 5) a) G. A. Olah und Ph. Westerman, J. Am. Chem. Soc. 95, 7530 (1973)  
b) G. A. Olah, Ph. W. Westerman und J. Nishimura, J. Am. Chem. Soc. 96, 3548 (1974)
- 6) a) R. W. Taft und L. D. McKeever, J. Am. Chem. Soc. 87, 2489 (1965)  
b) R. W. Taft und J. W. Rakshys jr., J. Am. Chem. Soc. 87, 4387 (1965)  
c) C. S. Giam und R. W. Taft, J. Am. Chem. Soc. 89, 2397 (1967)  
d) R. G. Pews, Y. Tsuno und R. W. Taft, J. Am. Chem. Soc. 89, 2391 (1967)  
e) R. W. Taft, D. Gurka, L. Jovis, P. v. R. Schleyer und J. W. Rakshys, J. Am. Chem. Soc. 91, 4801 (1969)
- 7) a) V. Rautenstrauch, H. -J. Scholl und E. Vogel, Angew. Chem. 80, 278 (1968)  
b) H. Günther, NMR-Spektroskopie. S. 342, Georg Thieme Verlag Stuttgart 1973