

# ÜBER DIE KONFORMATIONISOMERIE SUBSTITUIERTER TRIPHENYLMETHYLKATIONEN

F. STROHBUSCH

Institut für physikalische Chemie der Universität Freiburg i.Br.

(Received in Germany 18 November 1971; Received in the UK for publication 30 November 1971)

**Zusammenfassung**—Die Möglichkeiten für das Auftreten und die Umwandlung von Konformationsisomeren substituierter Triphenylmethylkationen werden diskutiert. Es zeigt sich, dass an dreifach asymmetrisch substituierten Propellermolekülen eine neue Art der Isomerie zu erwarten ist, wenn nicht mehrere Mechanismen gleichzeitig die Umwandlung der Konformer gestatten. Die Aktivierungsenergien der Umwandlungen wurden abgeschätzt. Das Ergebnis lässt darauf schliessen, dass die beiden Mechanismen, bei denen ein- bzw. zwei Ringe durch Ebenen gehen, die senkrecht auf der von den drei zentralen C-Phenylbindungen definierten Ebene stehen, ungefähr gleichberechtigt auftreten sollten. Das bisher veröffentlichte experimentelle Material erlaubt keine Unterscheidung zwischen diesen Mechanismen. Die Widersprüche zwischen den Ergebnissen von Schuster *et al.* und Rakshys *et al.* werden durch unsere Analyse beseitigt.

**Abstract**—Possibilities for conformational isomerism and interconversion of substituted triphenylmethyl cations are discussed. Propeller shaped molecules with three asymmetrically substituted rings show a new kind of isomerism, provided that interconversion of conformers is restricted to one mechanism. The free energies of activation for conformational interconversions are estimated. The results indicate that the mechanisms in which one or two rings pass through a plane perpendicular to that defined by the three central carbon-to-phenyl-bonds, have about equal probability. The published experimental data do not permit to distinguish between these mechanisms. Our analysis removes the inconsistencies between the results of Schuster *et al.* and Rakshys *et al.*

## EINLEITUNG

Das Triphenylmethylkation nimmt im Kristall eine symmetrische Propellerkonformation ein.<sup>1</sup> Die drei Bindungen des zentralen Kohlenstoffatoms bilden eine Ebene. Wegen der sterischen Behinderung der Protonen in den *ortho*-Stellungen sind die Benzolringe aus dieser Ebene herausgedreht.

Kernresonanzuntersuchungen legen nahe, dass Ionen mit mehreren *p*-Substituenten auch in Lösung bevorzugt eine Propellerkonformation mit dreizähliger Symmetrie annehmen.<sup>2,3</sup> Schuster, Colter und Kurland<sup>4</sup> konnten als erste beweisen, dass die Benzolringe in den Kationen um die C-Arylbindungen rotieren. Die Bewegung verläuft langsam genug, dass bei tiefen Temperaturen Konformationsisomere von 3,3'-Difluor- und 3,3',3''-Trifluor-triphenylmethylkationen durch ihre NMR-Signale unterschieden werden konnten.

Die Autoren kamen bei der Analyse der verschiedenen Umwandlungsprozesse zu dem Schluss, dass bei der Umwandlung von Konformeren ineinander bevorzugt ein Übergangszustand durchlaufen wird, in dem alle Ringe senkrecht bzw. nahezu senkrecht gegen die zentrale Bindungsebene aufgerichtet sind. Vor kurzem wiesen jedoch Rakshys, McKinley und Freedman<sup>5</sup> nach, dass Substituenten, die Carboniumionen stabilisieren, wie *p*-OCH<sub>3</sub> und *p*-CH<sub>3</sub>, die freie Aktivierungsenergie der Umwandlung

merklich senken. Da elektronenliefernde Substituenten die Rotationsbarriere nur in Verbindung mit einem Benzolring senken können, der im Übergangszustand koplanar liegt, steht dieses Ergebnis im Widerspruch zu dem von Schuster *et al.* Bei einer eingehenden Analyse der Konformationen von Propellermolekülen wird deutlich, dass diese Widersprüche mit einer Modifizierung der früher vorgeschlagenen Umwandlungsmechanismen ausgeräumt werden können.

#### Die Voraussetzungen für das Auftreten von Konformeren

Bei einer gleichzeitigen Rotation der Benzolringe eines Triphenylmethylkations entsteht aus dem rechtsdrehenden ein linksdrehender Propeller (und umgekehrt) (Abb 1). Die beiden Isomeren verhalten sich beim Triphenylmethyl wie Bild und

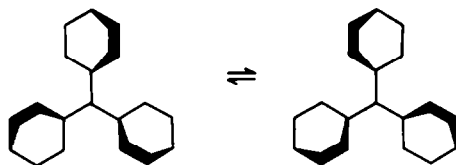


ABB 1. Rechtsdrehende und linksdrehende Anordnung der Benzolringe im Triphenylmethyl

Spiegelbild. Trägt ein Ring einen Substituenten mit Gruppen, die durch die Asymmetrie des Propellers diastereotop<sup>6</sup> werden, so werden Bild und Spiegelbild enantiomer (sie können nicht zur Deckung gebracht werden). Ist ein Ring asymmetrisch\* und ein zweiter beliebig substituiert, so können Diastereomere auftreten.<sup>4,5</sup> Die verschiedenen Isomeren lassen sich durch ein einfaches Schema eindeutig kennzeichnen (Abb 2).

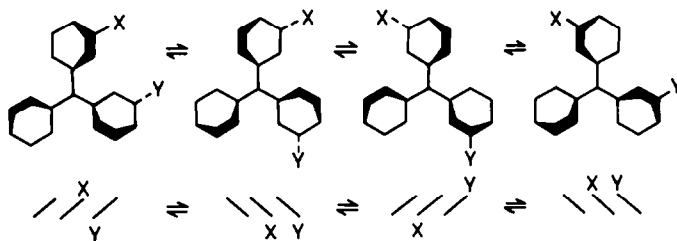
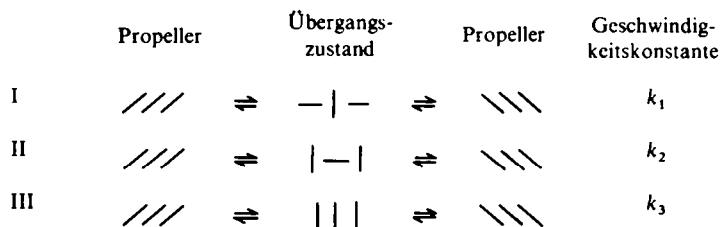


ABB 2. Beispiele von Umwandlungsmöglichkeiten des rechtsdrehenden in den linksdrehenden Propeller bei einem zweifach asymmetrisch substituierten Triphenylmethylkation. Darunter: schematische Darstellung. Alle Ringe werden durch Schrägstriche in Richtung des Propellers dargestellt. Der oben gezeichnete Ring bestimmt die Propellerrichtung. Substituenten werden entsprechend ihrer Lage oberhalb bzw. unterhalb der Zeichenebene oben bzw. unten an die Schrägstriche gesetzt

\* Unabhängig davon, ob ein Substituent chiral oder achiral ist, soll in diesem Zusammenhang ein in *o*- oder *m*-Stellung substituierter Ring als asymmetrisch bezeichnet werden

*Die Umwandlungsmechanismen*

Vier verschiedene Mechanismen für die Umwandlung der Konformeren sind formal denkbar. Die Umwandlung erfolgt durch gleichzeitige Rotation der Benzolringe um ihre Bindungen zum zentralen Kohlenstoffatom. Dabei passiert jeder Ring entweder die von diesen Bindungen festgelegte Ebene (die  $0^\circ$ -Ebene), oder eine dazu senkrechte Ebene. Der Mechanismus, bei dem alle drei Ringe durch die  $0^\circ$ -Ebene gehen, kann keine Rolle spielen, weil die sterische Spannung zu gross wird.<sup>4</sup> Bei den übrigen Umwandlungsmöglichkeiten gehen ein-, zwei- oder drei Ringe durch die senkrechte Ebene. Wir wollen diese Prozesse in der Nomenklatur von Schuster, Colter und Kurland als Ein-, Zwei- und Drei-Ring-Flip (Mechanismus I, II und III) bezeichnen. Die Geschwindigkeitskonstanten der Mechanismen I–III seien  $k_1$ ,  $k_2$  und  $k_3$ . Mit dem Index wird angegeben, wieviele Ringe im Übergangszustand die senkrechte Ebene passieren. Die Umwandlungen lassen sich in folgender Weise schematisch darstellen:



Im Ein-Ring- und im Zwei-Ring-Flip durchlaufen die einzelnen Ringe verschiedene Wege. Deshalb hat jedes Konformere drei Umwandlungsmöglichkeiten mit dem Ein-Ring-Flip, drei mit dem Zwei-Ring-Flip und eine mit dem Drei-Ring-Flip. Bei Ionen mit verschiedenen Substituenten ist es nicht gleichgültig, welcher Ring im Übergangszustand durch die  $0^\circ$ -Ebene und welcher durch die Senkrechte geht. Es resultieren für die Mechanismen I und II mehrere Übergangszustände mit verschiedenen Energien:

Substitutionstyp	Anzahl der Übergangszustände	
	in Mechanismus I	in II
Zwei Ringe gleich	2	2
Alle Ringe verschieden	3	3

Die Umwandlungen mit verschiedenen Aktivierungsenergien können nicht die gleiche Geschwindigkeit aufweisen. Sie führen ausserdem zu verschiedenen Konformeren. Deshalb müssen sie als gesonderte Umwandlungsprozesse betrachtet werden. Diese Unterscheidung ist in den früheren Arbeiten nicht getroffen worden.

*Die Umwandlungsmöglichkeiten der Konformeren*

Ein Propellermolekül mit drei asymmetrischen und verschiedenen Ringen liegt als Gemisch von 16 Konformeren vor, von denen sich je zwei wie Bild und Spiegelbild verhalten. Bei Verbindungen mit diastereotopen Gruppen sind Bild und Spiegelbild enantiomer und im NMR-Spektrum unterscheidbar.

Die Konformeren können sich nicht uneingeschränkt ineinander umwandeln. Sie lassen sich in zwei Gruppen zu je 8 (vier Bilder und vier Spiegelbilder) aufteilen (Gruppen A und B in Abb 3). Innerhalb einer Gruppe sind nur Umwandlungen mit dem Zwei-Ring-Flip möglich. Zu jeweils einem Isomeren der anderen Gruppe führt der Drei-Ring-Flip. Zu drei weiteren Konformeren der anderen Gruppe führen die Ein-Ring-Flips (Abb 3). Die Umwandlung von Isomeren aus A und B ineinander ist mit dem Zwei-Ring-Flip nicht möglich.

Der Ein-Ring-Flip erlaubt die Umwandlung von Isomeren innerhalb von zwei Achtergruppen, die nicht mit den Gruppen A und B identisch sind. Für diesen Mechanismus bilden die Konformeren 11, 21, 31, 41, 52, 62, 72 und 82 eine Gruppe, die restlichen Konformeren die zweite. Bild und Spiegelbild gehören jeweils zu

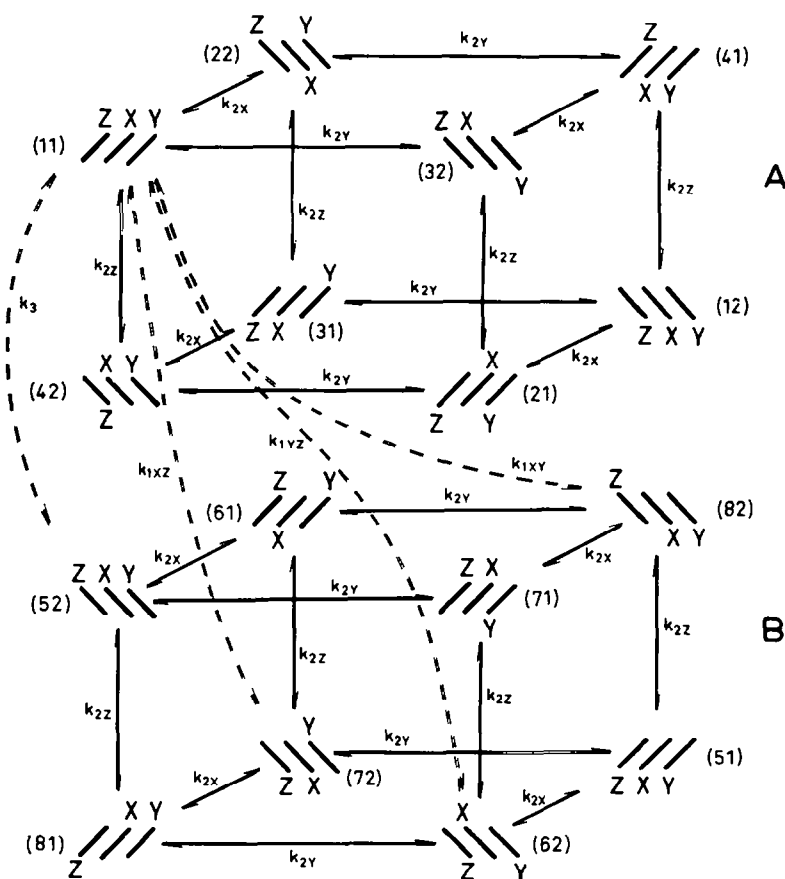


Abb 3. Die Umwandlungsmöglichkeiten eines Propellermoleküls mit Mechanismus II. Jedes Konformere ist durch eine zweistellige Zahl gekennzeichnet. Die erste Ziffer gibt die Zugehörigkeit zu den Diastereomerengruppen 1-4 bzw. 5-8 an, die zweite unterscheidet Bild und Spiegelbild durch 1 bzw. 2. Bei den Geschwindigkeitskonstanten gibt der Index an, zu welchem Mechanismus sie gehören und welche Ringe bei der Umwandlung durch die  $0^\circ$  Ebene gehen. Für das Konformere (11) sind die Umwandlungsmöglichkeiten mit den Mechanismen I und III gestrichelt eingezeichnet

verschiedenen Gruppen. Es ist nicht möglich, mit Mechanismus I Enantiomere ineinander zu überführen.

Jede Umwandlung zweier Isomere mit Mechanismus I stellt zugleich einen Übergang zwischen den Gruppen A und B dar. Jede Umwandlung zweier Isomere mit Mechanismus II ist zugleich ein Übergang zwischen den mit Mechanismus I nicht vertauschbaren Achtergruppen.

Durch den Mechanismus III werden zwei Isomere wechselseitig umgewandelt. Die Anordnung in Abb 3 wurde so gewählt, dass die durch Mechanismus III vertauschbaren Konformere die einander entsprechenden Ecken zweier Würfel besetzen.

Wir sehen, dass in Abhängigkeit vom Mechanismus der Umwandlung verschiedene Formen der Asymmetrie auftreten, die nur beim Zusammenwirken mehrerer Mechanismen verschwinden. Durch den Mechanismus I sind die Enantiomere nicht vertauschbar, durch den Mechanismus II nicht die Gruppen A und B. Konformere der Gruppen A und B sind unterscheidbar, wenn sich bei der Drehung eines Rings X um  $180^\circ$  die chemische Verschiebung von Y oder Z ändert. Falls nur einer der Mechanismen I oder II wirkt und zu einer schnellen Umwandlung der Isomere führt, so ist zu erwarten, dass bei der Synthese eines Triphenylmethylkations mit drei asymmetrischen und verschiedenen Ringen, mit einer diastereotopen Gruppe, aufgrund der kinetischen Asymmetrie des Systems zwei zumindest NMR-spektroskopisch unterscheidbare Isomere auftreten.

Wie die weitere Analyse zeigt, ist der Mechanismus III gegenüber I und II energetisch ungünstiger. Er kann nur eine zusätzliche Bewegungsmöglichkeit bei erhöhter Temperatur darstellen.

Ein Substituent X möge die positive Ladung wesentlich besser stabilisieren als die übrigen ( $\sigma_X^+ \ll \sigma_Y^+, \sigma_Z^+$ ). Dann geht der betreffende Ring nicht durch die senkrechte Ebene. In diesem Fall sind zwei von den drei Umwandlungsmöglichkeiten mit dem Zwei-Ring-Flip blockiert und eine von dreien mit dem Ein-Ring-Flip. Unter der Voraussetzung, dass gleichzeitig beide Mechanismen schnell ablaufen, ergeben sich wiederum zwei nicht ineinander umwandelbare Isomerengruppen. Wenn das Phänomen der kinetischen Asymmetrie gefunden wird, muss also sorgfältig geprüft werden, welche der möglichen Ursachen vorliegt.

Bei gleichzeitigem Auftreten der Mechanismen I und II ist die Geschwindigkeit der Enantiomerenumwandlung gleich der Umwandlungsgeschwindigkeit der Diastereomere mit dem Zwei-Ring-Flip, wenn alle Geschwindigkeitskonstanten  $k_2$  gleich gross sind. Die Geschwindigkeitskonstanten sind bei ungleicher Substitution:  $X \neq Y, Z$  verschieden:  $k_{2X} \neq k_{2Y}, k_{2Z}$ . In diesem Fall kann niemals eine Enantiomerenumwandlung der schnellste Prozess sein.

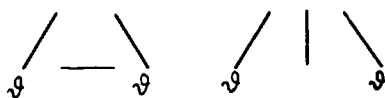
In einem Molekül mit nur zwei asymmetrischen Ringen werden je zwei Konformere aus A und B identisch. Die Umwandlung der Enantiomere ist jetzt bevorzugt, wenn (1) der Ein-Ring-Flip bevorzugt ist und (2) die asymmetrischen Ringe den Übergangszustand des Ein-Ring-Flips besser stabilisieren als der symmetrische Ring.

### *Die Energien der Übergangszustände*

Die Aktivierungsenergien der Umwandlungsprozesse setzen sich zusammen aus Änderungen der Resonanzenergien und der sterischen Energien zwischen den Grund- und Übergangszuständen. Als sterische Energien sollen alle potentiellen Energien bezeichnet werden, die durch Wechselwirkungen nicht direkt gebundener

Atome, durch Kompression von Bindungen und durch Deformation von Valenzwinkeln hervorgerufen werden.

Im Grundzustand führt die sterische Behinderung der *ortho*-Protonen zur gegenseitigen Verdrehung der Phenylringe. Der Abstand benachbarter *o*-Protonen im kristallisierten Triphenylmethylperchlorat beträgt  $d = 2.6 \text{ \AA}$ . Der doppelte Van der Waals Radius des Wasserstoffatoms beträgt  $d = 2.4 \text{ \AA}$ . Für den Zwei-Ring-Flip und den Drei-Ring-Flip lassen sich Wege angeben, auf denen die Protonen stets mehr als  $2.5 \text{ \AA}$  voneinander entfernt sind. Bei gleichzeitiger Bewegung aller Ringe können also beide Prozesse ohne merkliche sterische Spannung ablaufen. Die Übergangszustände unterscheiden sich nur in der Anordnung des dritten Rings:

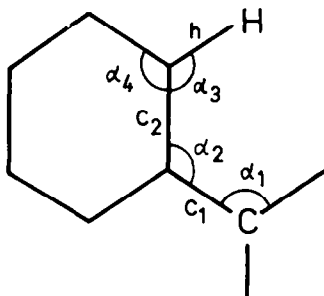


Der erreichbare Wert für den Torsionswinkel  $\vartheta$  hängt von der Geometrie des Moleküls und vom Abstand  $d_1$  der *o*-Protonen der um  $\vartheta$  aufgerichteten Ringe ab.\*

Offensichtlich ist der Zwei-Ring-Flip energetisch wesentlich günstiger als der Drei-Ring-Flip. Durch das Einschwenken des dritten Rings in die Ebene der zentralen Bindungen gewinnt das Molekül Resonanzenergie. Der Energiegewinn lässt sich durch HMO-Rechnung abschätzen. Mit den Daten der Geometrie 1 (s. Fussnote) berechneten wir eine Absenkung  $\Delta E = 0.58 \beta$  des Übergangszustands im Zwei-Ring-Flip gegenüber dem des Drei-Ring-Flips. Für die Abschätzung der Energien von elektronisch nicht angeregten Zuständen wurden  $\beta$ -Werte von  $\beta = 20$ – $40 \text{ kcal/Mol}$  verwendet.<sup>7,8</sup> Die berechnete Differenz der Energiebarrieren beträgt demnach etwa  $11$ – $22 \text{ kcal/Mol}$ .

\* Als Beispiele haben wir  $\vartheta$  für zwei verschiedene Geometrien berechnet:

- (1) Mit den Röntgenstrukturdaten:<sup>1</sup> Länge der zentralen C—Arylbindung  $c_1 = 1.454 \text{ \AA}$ , Länge der C—C-Bindung im Benzolring  $c_2 = 1.408 \text{ \AA}$ , Winkel am zentralen C-Atom  $\alpha_1 = 120^\circ$ , Winkel zwischen der zentralen Bindung und dem Benzolring  $\alpha_2 = 122.5^\circ$ , Winkel zwischen C—C und C—H-Bindung  $\alpha_3 = 119^\circ$ .  $\alpha_3$  ist der halbe Restwinkel zu dem in der Röntgenstruktur enthaltenen Winkel  $\alpha_4$ . Mit einer C—H-Bindungslänge  $h = 1.08 \text{ \AA}$  und vorgegebenem  $d_1 = 2.4 \text{ \AA}$  ergibt sich  $\vartheta = 76^\circ$ . Der Abstand  $d_2$  zwischen den benachbarten Protonen eines aufgerichteten und des ebenen Rings beträgt dann  $d_2 = 2.95 \text{ \AA}$ , der Abstand  $d_3$  zwischen einem auf  $\vartheta$  aufgerichteten und dem auf  $90^\circ$  aufgerichteten Ring beträgt  $d_3 = 2.7 \text{ \AA}$ .
- (2) Der Abstand  $d_2$  wurde auf  $c_2 = 1.397 \text{ \AA}$  verkürzt und alle Bindungswinkel wurden zu  $120^\circ$  angenommen. Mit  $d_1 = 2.6 \text{ \AA}$  erhält man  $\vartheta = 85^\circ$  und  $d_2 = 3.17 \text{ \AA}$ .



Die Energiebarrieren der Umwandlungsprozesse hängen von den Differenzen der Resonanzenergien im Grund- und Übergangszustand ab. Die Resonanzenergie eines Propellermoleküls ist eine empfindliche Funktion des Torsionswinkels  $\vartheta$  (Abb. 4). Im kristallisierten Triphenylmethylperchlorat liegt der Torsionswinkel bei  $32^\circ$ . Bei mehreren Derivaten des Triphenylmethylkations wurden ebenfalls Propellerwinkel um  $30^\circ$  und nur geringe Abweichungen von der dreizähligen Symmetrie gefunden.

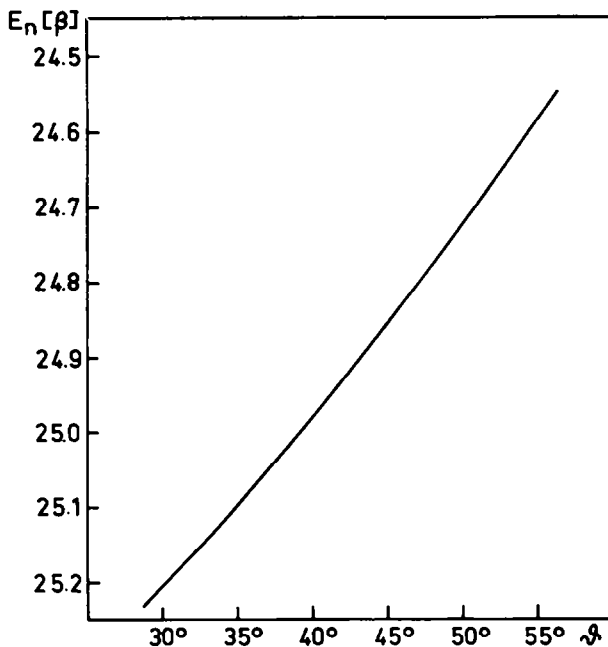


ABB 4. Abhängigkeit der Gesamt- $\pi$ -Elektronenenergie  $E_n$  in HMO-Näherung vom Torsionswinkel  $\vartheta$

Die Abweichungen lassen sich auf Kristalleffekte zurückführen.<sup>9</sup> In Lösung kommen, da die Rotationen angeregt sind, alle Winkel zwischen  $0^\circ$  und  $90^\circ$  vor. Polarographische Messungen haben gezeigt, dass der mittlere Torsionswinkel in Verbindungen mit einem elektronenliefernden Substituenten in *p*-Stellung geringer ist als im unsubstituierten Triphenylmethylkation.<sup>10</sup> Die Gleichgewichtskonformation ist also substituentenabhängig. Bei einem Winkel von  $\vartheta = 35^\circ$  beträgt die Aktivierungsenergie des Zwei-Ring-Flips in HMO-Näherung  $\Delta E = 0.43 \beta$ . Das sind  $\Delta E = 9\text{--}18$  kcal/Mol, in guter Übereinstimmung mit den an substituierten Verbindungen gemessenen Werten  $\Delta U^\ddagger = 8.6\text{--}16.3$  kcal/Mol.

Beim Ein-Ring-Flip müssen zwei Ringe die Ebene der zentralen Bindungen passieren. Hierbei tritt eine vergrößerte Van der Waals Abstoßung zwischen zwei *o*-Protonen dieser Ringe auf. Um eine Vorstellung von der Größe dieses Effektes zu gewinnen, haben wir nach dem Verfahren von Westheimer die sterische Energie im ungünstigsten möglichen Übergangszustand mit zwei Ringen in der  $0^\circ$  Ebene abgeschätzt.<sup>11</sup> Das Verfahren kann bei unserem Problem nur einen Näherungswert

der sterischen Energie liefern, da zwischen dem Gleichgewichts- und dem Übergangszustand relativ grosse Winkeldeformationen auftreten und da der Verlauf des Van der Waals Potentials nicht genau bekannt ist. Aus Rechnungen mit zwei verschiedenen Potentialansätzen ergibt sich, dass das Triphenylmethylkation durch Zufuhr einer Energie  $E_{st}$  von ca 7–12 kcal/Mol in eine Konformation mit zwei Ringen in einer Ebene überführt werden kann. Die Parameter und Einzelheiten der Rechnung sind im Anhang zusammengestellt.

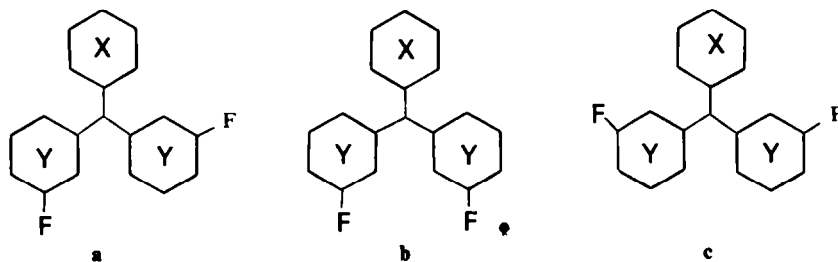
Die berechnete sterische Energie liegt im gleichen Grössenbereich wie die bisher gemessenen Aktivierungsenergien der Umwandlung. Die Resonanzenergie im Übergangszustand ist in HMO-Näherung gleich gross wie die des symmetrischen Propellers mit drei um  $\vartheta = 35^\circ$  gedrehten Ringen. Gegenüber dem des Zwei-Ring-Flips ist der Übergangszustand um  $\Delta E = 0.43 \beta$ , d.h.  $\Delta E = 9 \leftarrow 18$  kcal/Mol, besser resonanzstabilisiert.

Im Rahmen der verwendeten Näherungen sind die Aktivierungsenergien beider Umwandlungen ungefähr gleich gross. Eine genauere Abschätzung, die eine Unterscheidung zwischen beiden Mechanismen erlauben würde, ist zur Zeit nicht möglich.

Das experimentelle Material lässt ebenfalls noch keine Unterscheidung zwischen den Mechanismen I und II zu. Es ist zu erwarten, dass bei Verbindungen mit zwei gut stabilisierenden Substituenten die Umwandlung vor allem über den Ein-Ring-Flip verläuft, während bei Verbindungen mit einem stabilisierenden Substituenten der Zwei-Ring-Flip bevorzugt sein sollte.

### Beispiele

Das von Schuster, Colter und Kurland untersuchte 3,3'-Difluortriphenylmethylkation (I) hat nur drei verschiedene Isomere a-c:



(I).

Bei  $-70^\circ$  wurden vier Fluor-Kernresonanzen gleicher Intensität gefunden, die zwischen  $-69^\circ$  und  $-38^\circ$  zusammenfallen. Den beiden Fluoratomen in dem mit doppelter Häufigkeit auftretenden Isomeren a wurden ungleiche chemische Verschiebungen zugeordnet. Mit dieser Zuordnung erhielten die Autoren die folgende Beziehung zwischen den Geschwindigkeitskonstanten der verschiedenen Mechanismen:

$$10(k_1 + k_2) = k_2 + k_3 \quad (1)$$

Daraus folgt:  $k_3 > k_2$ .

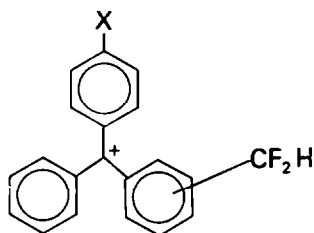


Wir übernehmen die Analyse der Autoren mit dem Unterschied, dass wir für die Mechanismen I und II je zwei verschiedene Umwandlungsprozesse postulieren. Die Übergangszustände mit senkrecht gestelltem Ring X bzw. mit senkrechtem Y haben verschiedene Energie. Die zugehörigen Geschwindigkeitskonstanten sind  $k_{2Y}$ ,  $k_{2X}$  und  $k_{1YY}$ ,  $k_{1XY}$ . Die Geschwindigkeitskonstante des Zwei-Ring-Flips, bei dem der unsubstituierte Ring durch die  $0^\circ$  Ebene geht, ist  $k_{2X}$ . Gleichung (1) erhält jetzt folgende Gestalt:

$$10(k_{1YY} + k_{2Y}) = k_{2X} + k_3 \quad (2)$$

Wir sehen jetzt, dass der Drei-Ring-Flip keine Rolle zu spielen braucht. Aus Gleichung (2) ergibt sich, dass ein unsubstituierter Benzolring häufiger die  $0^\circ$  Ebene passiert als ein in *m*-Stellung mit einem Fluoratom substituierter. Da der unsubstituierte Ring besser stabilisierend wirkt als ein elektronegativ substituierter, stimmt das Ergebnis mit der Erfahrung überein, dass der stabilste Übergangszustand am häufigsten durchlaufen wird. Der Prozess, bei dem zwei elektronegativ substituierte Ringe die  $0^\circ$  Ebene passieren und der unsubstituierte die senkrechte, kann nur eine untergeordnete Rolle spielen (Ein-Ring-Flip mit  $k_{1YY}$ ).

Rakshys *et al.* untersuchten folgende Systeme:



X = H,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{OCH}_3$

mit der diastereotopen  $\text{CF}_2\text{H}$ -Gruppe in *m*- und *p*-Stellung. Die freie Aktivierungsenergie der Umwandlung ist bei diesen Verbindungen umso geringer, je besser ein Übergangszustand mit mindestens einem Ring in der  $0^\circ$  Ebene durch Substituenten stabilisiert wird (Tab. 1). Die untersuchten Systeme bieten jedoch keine Möglichkeit, zu erkennen, ob in den am häufigsten vorkommenden Prozessen einer oder zwei

TABELLE 1. AKTIVIERUNGSPARAMETER DER KONFORMERENUMWANDLUNG  
SUBSTITUIERTER TRIPHENYLMETHYLKATIONEN<sup>a</sup>

$-\text{CF}_2\text{H}$	X	$\Delta F_{2,3}^\ddagger$	$\Delta S_{2,3}^\ddagger$	$T_c, ^\circ\text{C}$
<i>meta</i>	H	12.7	-6.2	0
<i>meta</i>	$\text{CH}_3$	11.6	-0.7	-14, -48 <sup>b</sup>
<i>meta</i>	$\text{OCH}_3$			-80
<i>para</i>	H	12.3	13.3	-2
<i>para</i>	$\text{CH}_3$	(10.4) <sup>c</sup>		-30
<i>para</i>	$\text{OCH}_3$	(8.7) <sup>c</sup>		-85

<sup>a</sup> Aus: <sup>5</sup>.

<sup>b</sup> Koaleszenztemperatur der Diastereomerenumwandlung.

<sup>c</sup> Berechnet aus der Geschwindigkeit bei der Koaleszenztemperatur  $T_c$  und  $\Delta S^\ddagger$ , das für die *p*- $\text{CF}_2\text{H}$ , H Verbindung berechnet wurde.  $\Delta F_{2,3}^\ddagger$  Werte in kcal/Mol und  $\Delta S_{2,3}^\ddagger$  in Entropieeinheiten.

Ringe die  $0^\circ$  Ebene durchlaufen. Diese Unterscheidung kann nur an Systemen mit mindestens zwei asymmetrischen Ringen getroffen werden.

Die Entscheidung darüber, ob der Ein-Ring- oder der Zwei-Ring-Flip der bevorzugte Mechanismus für die konformative Umwandlung der Triphenylmethylkationen ist, steht deshalb noch aus.

### Anhang

*Berechnung der sterischen Energie.* Die sterische Energie ist nach Westheimer die Energiedifferenz zwischen dem gespannten und einem hypothetischen spannungsfreien Molekül. Es wird vorausgesetzt, dass beide Moleküle im übrigen in jeder Beziehung identisch sind und insbesondere gleiche Resonanzenergie besitzen.  $E(d)$  lässt sich als Summe der potentiellen Energien von Deformationen (Streckung und Scherung) und der Van der Waals Abstoßung  $V(d)$  ansetzen:

$$E(d) = \sum_i \frac{1}{2} k_i q_i^2 + V(d) \quad (1)$$

$d$  ist der Abstand der  $o$ -Protonen im Übergangszustand. Die Variablen  $q_i$  sind die Auslenkungsamplituden der Atome in Normalkoordinaten. Die  $k_i$  sind die zu den Schwingungen gehörenden Kraftkonstanten. Die Summe in Gleichung (1) ist über alle Koordinaten zu erstrecken, deren Änderung den Abstand  $d$  ändert. Mit einem kleineren Satz von Koordinaten wird die sterische Energie überschätzt.

Nun müssen die Werte der Auslenkungen  $q_i$  so gewählt werden, dass  $E(d)$  ein Minimum wird. Die Proportionalitätsfaktoren  $b_i$  zwischen dem Abstand  $d$  und den Auslenkungen  $q_i$ :

$$d = d_0 + \sum_i b_i q_i \quad (2)$$

lassen sich aus einer geometrischen Betrachtung gewinnen.  $d_0$  ist der Abstand der  $o$ -Protonen im hypothetischen Molekül. Da  $d$  im Energieminimum einen festen Wert annimmt, ermöglicht Gleichung (2) die Variationsrechnung für  $E(d)$ .

Das Verfahren ist von vielen Autoren mit grossem Erfolg zur Konformationsanalyse von Alkanen, Cycloalkanen und Steroiden herangezogen worden.<sup>12-16</sup> Für die Berechnung von Gleichgewichtszuständen wurden die Normalkoordinaten durch interne Koordinaten ersetzt. Bei der Berechnung der Energien von Übergangszuständen ist demgegenüber von der Voraussetzung auszugehen, dass die Deformationen, die zum Übergangszustand führen, durch Überlagerung von Normalschwingungen hervorgerufen werden.

Wir verwendeten als Ausgangspunkt der Rechnung die Bindungswinkel und -längen der Geometrie (2) (s. Fussnote auf S. 1920). Bei dieser Anordnung nähern sich die  $o$ -Protonen zweier Benzolringe in der  $0^\circ$  Ebene auf  $d_0 = 0.6478 \text{ \AA}$ .

Die Schwingungen des Triphenylmethylkations können in guter Näherung mit einem  $C_3C$ -Modell berechnet werden.<sup>17</sup> Wir verwendeten ein  $XY_3$ -Modell mit  $X = C$ ,  $Y = \text{Phenyl}$ . Aus den bei Herzberg angegebenen Symmetriekoordinaten  $S_1-S_4$  des ebenen  $XY_3$ -Systems wurden mit den Kraftkonstanten  $k_1 = 5.5 \text{ mdyn/\AA}$  und  $k_c = 0.6 \text{ mdyn/\AA}$  folgende Normalkoordinaten gebildet:<sup>18</sup>

$$\begin{aligned} q_1 &= S_1 \text{ symmetrische Streckschwingung der C-Arylbindungen} \\ q_3 &= S_4 + 2.172 S_3 \\ q_4 &= S_4 + 0.03 S_3 \end{aligned} \left. \begin{array}{l} \text{Kombinationen der entarteten in-plane-Deformations-} \\ \text{schwingungen.} \end{array} \right\}$$

Die out-of-plane Deformationsschwingung  $S_2$  wurde vernachlässigt, da sie in erster Näherung den Abstand der Protonen nicht ändert. Zusätzlich wurden folgende Schwingungen berücksichtigt: (I) die Deformationen der Winkel  $\alpha_2$  zwischen den zentralen und den Ring-Bindungen, (II) die Kompression der C—H-Bindungen und (III) die Deformationen der Winkel  $\alpha_3$  zwischen den Ring-Bindungen und den C—H-Bindungen. Die Schwingungen der Benzolringe und die out-of-plane Schwingungen wurden vernachlässigt.

Die Kraftkonstanten für die Streckung der C—Aryl- bzw. der C—H-Bindungen wurden Arbeiten von Westheimer entnommen.<sup>11, 19</sup> Die Kraftkonstante  $k_\delta$  für die in-plane Deformation des Winkels  $\alpha_1$  am zentralen Kohlenstoffatom übernahmen wir aus dem  $C_3C$ -Modell.<sup>17</sup> Diese Konstanten haben auf das Ergebnis nur geringen Einfluss. Die Winkel  $\alpha_2$  und  $\alpha_3$  werden im Übergangszustand so stark aufgeweitet, dass das Hookesche Gesetz seine Gültigkeit verliert.<sup>12</sup> Zur Anpassung von Experiment und Theorie sind in der Literatur Funktionen mit mehreren Parametern vorgeschlagen worden.<sup>15, 16</sup> Eine Alternative besteht darin, die Gültigkeit des Hookeschen Gesetzes auch für grosse Winkeldeformationen anzunehmen und die effektive Kraftkonstante zu verkleinern.<sup>13, 14</sup> Wir haben die letztere Prozedur vorgezogen und  $k_I = k_{III} = 0.6 \cdot 10^{-11}$  erg/rad<sup>2</sup> = 86.3 kcal/Mol·rad<sup>2</sup> gesetzt. Für die C—C—C-Bendingschwingung in Alkanen wurden Kraftkonstanten von 60–90 kcal/Mol·rad<sup>2</sup> angegeben. Bei Verdoppelung des Wertes für die Kraftkonstanten  $k_I$  und  $k_{III}$  liegen die Werte von  $E(d)$  um etwa 50% höher als die unten angegebenen.

Eine grosse Anzahl von Funktionen, die das Van der Waals Potential der  $H \cdots H$  Abstossung beschreiben sollen, sind veröffentlicht worden. Fast alle haben die Form:

$$V(d) = A \cdot e^{-B \cdot d} - \frac{C}{d^6}$$

A, B, C sind verschiedene Konstanten. Die Funktionen lassen sich in eine "weiche" und eine "harte" Gruppe einteilen, je nachdem, ob eine Abstossungsenergie von 1 kcal/Mol im Bereich  $d = 1.6\text{--}1.8 \text{ \AA}$  oder  $d = 2.2\text{--}2.5 \text{ \AA}$  erreicht wird.<sup>12</sup> Wir

TABELLE 2. PARAMETER UND ERGEBNISSE DER RECHNUNGEN MIT DEN POTENTIALFUNKTIONEN 1 UND 2

Schwingung	Kraftkonstante	Auslenkung		Energie	
		1	2	1	2
$q_1$	2373.6 kcal/Mol $\text{\AA}^2$	0.01	0.01	0.06	0.1
$q_{3a}$	$3.9 \times 10^6$ kcal/Mol $\text{\AA}^2$	0.0	0.0	0.0	0.0
$q_{3b}$	$3.9 \times 10^6$ kcal/Mol $\text{\AA}^2$	0.0	0.0	0.0	0.0
$q_{4a}$	4149 kcal/Mol $\text{\AA}^2$	0.0	0.0	0.0	0.0
$q_{4b}$	4149 kcal/Mol $\text{\AA}^2$	$3.6 \times 10^{-3}$	$4.7 \times 10^{-3}$	0.026	0.05
$q_I$	86.3 kcal/Molrad <sup>2</sup>	12.23°	17.06°	3.94	7.65
$q_{II}$	791.2 kcal/Mol $\text{\AA}^2$	0.01	0.016	0.12	0.21
$q_{III}$	86.3 kcal/Molrad <sup>2</sup>	6.44°	8.53°	1.09	1.91
Van der Waals Potential				1.68	1.75
Sterische Energie $E(d)$				6.92	11.67

Alle Energien sind in kcal/Mol angegeben, die Auslenkungen, soweit nichts anderes vermerkt, in  $\text{\AA}$ .

haben die Berechnungen mit zwei repräsentativen Potentialfunktionen (1) und (2) durchgeführt:

$$(1) \quad V(d) = 10^4 \cdot e^{-4 \cdot 6d} - \frac{49 \cdot 2^{14}}{d^6} \quad V(2 \text{ \AA}) = 0.34 \text{ kcal/Mol}$$

$$(2) \quad V(d) = 8.28 \times 10^4 e^{-4 \cdot 68d} - \frac{20.9^{16}}{d^6}$$

$$V(2 \text{ \AA}) = 6.79 \text{ kcal/Mol}$$

Die Ergebnisse sind, zusammen mit den verwendeten Kraftkonstanten, in Tabelle 2 zusammengefasst. Mit der Funktion 1 ergibt sich für die sterische Energie ein Wert  $E(d) = 6.92 \text{ kcal/Mol}$ , mit Funktion 2 erhielten wir  $E(d) = 11.67 \text{ kcal/Mol}$ .

*Danksagung*—Herrn Prof. H. Zimmermann danke ich für die Diskussion und Korrektur des Manuskripts. Herrn Dipl. Phys. E. Ady danke ich für seine Hilfe bei der Aufstellung eines Programms zur Berechnung der Protonenabstände. Herrn Dipl. Phys. E. Schulte Steinberg danke ich für die Überlassung seines HMO-Programms. Dem Rechenzentrum der Universität Freiburg bin ich für die Gewährung von Rechenzeit zu Dank verpflichtet.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- <sup>1</sup> A. H. Gomes de Mesquita, C. H. MacGillavry und K. Eriks, *Acta Crystallogr.* **18**, 437 (1965)
- <sup>2</sup> R. B. Moodie, T. M. Connor und R. Stewart, *Canad. J. Chem.* **37**, 1402 (1959)
- <sup>3</sup> R. Dehl, W. R. Vaughan und R. S. Berry, *J. Org. Chem.* **24**, 1616 (1959)
- <sup>4</sup> I. I. Schuster, A. K. Colter und R. J. Kurland, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 4679 (1968)
- <sup>5</sup> J. W. Rakshys, Jr., S. V. McKinley und H. H. Freedman, *Ibid.* **92**, 3518 (1970)
- <sup>6</sup> K. Mislow und M. Raban, *Top. Stereochem.* **1**, 1 (1967)
- <sup>7</sup> E. Heilbronner und H. Bock, *Das HMO-Modell und seine Anwendung I*, S. 283. Verl. Chemie, Weinheim (1968)
- <sup>8</sup> H. O. Pritchard und F. H. Sumner, *J. Chem. Soc.* 1041 (1955)
- <sup>9</sup> J. S. McKechnie und J. C. Paul, *Ibid.* B 918 (1971)
- <sup>10</sup> F. Strohbusch, Veröffentlichung in Vorbereitung
- <sup>11</sup> F. H. Westheimer, *Steric Effects in Organic Chemistry* (Herausgeber: M. S. Newman) Wiley New York (1956)
- <sup>12</sup> Kritischer Review: J. E. Williams, P. J. Stang und P. von R. Schleyer, *Annual Review of Physical Chemistry* **19**, 531 (1968)
- <sup>13</sup> J. B. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 4537 (1961)
- <sup>14</sup> M. Bixon und S. Lifson, *Tetrahedron* **23**, 769 (1967)
- <sup>15</sup> N. L. Allinger, J. A. Hirsch, M. A. Miller, I. Tyminski und F. A. Van Catledge, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 1199 (1968)
- <sup>16</sup> N. C. Cohen, *Tetrahedron* **27**, 789 (1971)
- <sup>17</sup> A. J. Kresge, N. N. Lichtin, K. N. Rao und R. E. Weston, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 437 (1965)
- <sup>18</sup> G. Herzberg *Infrared and Raman Spectra* S. 155, 162, 175ff. Van Norstrand. New York (1945)
- <sup>19</sup> F. H. Westheimer, *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 21 (1950)