

QUANTENCHEMISCHE UNTERSUCHUNGEN ZUM MECHANISMUS DER ELEKTROPHILEN SUBSTITUTION—III

ZUR STABILITÄT UND STRUKTUR VON $[H,CH_3]-\sigma$ -KOMPLEXEN (IPSO-ADDUKTEN) PROTONIERTER METHYLBENZOLE†

D. HEIDRICH,* M. GRIMMER und B. SOMMER
Sektion Chemie der Karl-Marx-Universität Leipzig, DDR

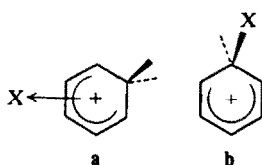
(Received in Germany 3 November 1975; received in the UK for publication 23 February 1976)

Zusammenfassung— $[H,CH_3]-\sigma$ -Komplexe des Toluols und der drei isomeren Xylole, die durch elektrophilen H^+ -Angriff auf substituierte Aromatenpositionen (ipso-Angriff) oder durch H-Verschiebungen aus den isomeren σ -Komplexen entstehen, werden mit der CNDO/2-FK-MO-Methode untersucht. Diese Komplexe (ipso-Addukte) erweisen sich dabei wie die $[H,H]-\sigma$ -Komplexe als Minima auf den Potentialhyperflächen der Aromaten/ H^+ -Systeme. Ihre geometrische Struktur und relativen Stabilitäten werden angegeben und verglichen mit experimentellen Daten in Lösung angestellt. Es finden sich Hinweise, dass die isomeren σ -Komplexe eines substituierten Benzols durch das Lösungsmittel unterschiedlich stabilisiert werden.

Abstract—The $[H,CH_3]-\sigma$ -complexes of toluene and the three isomeric xylenes formed by electrophilic H^+ -attack on substituted positions or by H-shifts from the isomeric σ -complexes are studied by the CNDO/2-FK MO method. These complexes (ipso-adducts) occur as minima on the energy surfaces in agreement with the results for $[H,H]-\sigma$ -complexes. Their geometrical structure and tendencies of formation are presented and a comparison with experimental results in solution is given. Suggestions for different stabilization of the isomeric σ -complexes of substituted benzene by solvent molecules are found.

EINLEITUNG

Vom Vergleich semiempirisch bestimmter Energien der Arenium-Ionen (Wheland-Intermediate) von Benzolderivaten (Strukturen a) sind wegen der Strukturanalogien



qualitativ wertvolle Ergebnisse zur Interpretation von Substrat- und Positionselektivitäten der Protonierung (Deuterierung, Protodeuterierung...) sowie der H-Verschiebungen in protonierten Aromaten zu erwarten. Die Erfahrung zeigt, dass die Protonierung auch zur qualitativen Kennzeichnung des Angriffsortes anderer elektrophiler Substitutionen herangezogen werden kann und damit einen einfachen Modellfall der elektrophilen Substitution darstellt. Die regionale Strukturgleichheit führt dabei zu einer weitgehenden Konstanz von Fehlern quantenchemischer Näherungen sowie häufig zu ähnlichen Entropie- und Lösungsmiteleinflüssen. Sie berechtigt so zur Annahme der Gültigkeit des Evans-Polanyi-Prinzips,² womit die Barrierenhöhe der (quan-

tenchemisch noch nicht erfassten)‡ Übergangszustände des elektrophilen Angriffs als proportional zu den jeweiligen σ -Komplexstabilitäten betrachtet werden kann. Bereits frühere Untersuchungen an einfachen σ -Komplexen kamen ohne Geometrieoptimierung im jeweiligen quantenchemischen Formalismus zu Resultaten, die mit dem Experiment gut übereinstimmen (über derartige Berechnungen an σ -Komplexen methylsubstituierter Aromaten vgl. Zitate³⁻⁶).

Eine besondere, theoretisch bisher nicht systematisch untersuchte Rolle scheinen die $[H,X]-\sigma$ -Komplexe b ($X \neq H$) zu spielen, die entweder beim elektrophilen Angriff von H^+ auf ein substituententragendes Ringkohlenstoffatom (ipso-Angriff⁷) oder durch H-Verschiebungen im protonierten Aromaten entstehen.§

Ziel dieser Arbeit ist es, einen theoretischen Beitrag zur Stabilität, Struktur und dem Umlagerungsverhalten von $[H,X]-\sigma$ -Komplexen (ipso-Komplexen) am Beispiel von Methylaromaten ($X = CH_3$) zu leisten. Die Berechnungen erfolgen dabei mit der CNDO/2-FK-Methode,⁸ die auf der Benzol/ H^+ -Potentialfläche die σ -Komplexe als Minima und die Strukturen der starken π -Komplexe als Sattelpunkte von 1,2-Protonenverschiebungen berechnet, was nach neueren theoretischen und experimentellen Hinweisen nicht nur unter Lösungsbedingungen sondern auch für die Gasphase als sehr wahrscheinlich angenommen wird.⁹

Rechenmethoden und Startgeometrien


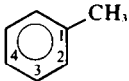
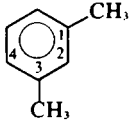
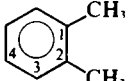
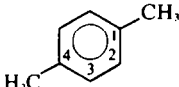
Adäquate Untersuchungen der σ -Komplexstabilitäten einschliesslich der von ipso-Addukten und ihres Umlagerungsverhaltens sind jetzt über die Anwendung totaler Geometrieoptimierung im gegebenen quantenchemischen Formalismus besser möglich. Wir benutzten

*II. Mitteilung: Zitat.¹

‡Die Übergangszustände (Sattelpunkte) des elektrophilen Angriffs haben nichts zu tun mit denen der 1,2-Protonenverschiebungen im Kation.^{1,9}

§Wir bezeichnen die $[H,X]-\sigma$ -Komplexe hier für beide Bildungsarten als ipso-Addukte.

Tabelle 1. σ -Komplexstabilitäten $\Delta E_r^{H^+} = E_r^{Aromat} - E_r^{Aromat/H^+}$ (in kcal/mol) auf der Grundlage geometrieoptimierter Strukturen (Position 1 ist der Ort für den ipso-Angriff)

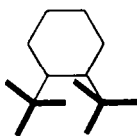
Verbindung	Protonierte Position r	Stabilitäten $\Delta E_r^{H^+}$ (CNDO/2-FK)	Relative Stabilitäten ^a
	1	-246.4 (-294.8) ^b	—
	1 2(6) 3(5) 4	-243.0 (-295.4) ^b -255.8 (-306,6) -248.2 (-296,5) -258.7 (-308,7)	15.7 (13.3) ^b 2.9 (2.2) 10.5 (12.2) 0 (0)
	1(3) 2 4(6) 5	-243.3 -262.3 -265.5 -248.2	22.2 3.2 0 17.3
	1(2) 3(6) 4(5)	-253.4 -256.5 -260.5	7.1 4.0 0
	1(4) 2(3,5,6)	-254.8 -258.1	3.3 0

^a Bezogen auf den jeweils stabilsten σ -Komplex einer Verbindung.

^b Die Klammerausdrücke liefern für Toluol (und Benzol) Vergleichswerte, die durch Optimierung nach dem CNDO/2-PSS-Verfahren gefunden wurden. Sie sind den von Isaacs⁵ unter Verwendung fixierter Geometrien mitgeteilten Werten recht ähnlich.

die von uns an anderer Stelle⁹ vorgestellten Optimierungsmethoden, die den Gradienten der Potentialenergie verwenden, und arbeiten im allgemeinen auf der Grundlage der für die Berechnung von Carbokationen bewährten CNDO/2-FK-Methode. Wenn nicht anders angegeben, beträgt die Optimierungsgenauigkeit $g_{max} < 0.002 \text{ Hartree} \times \text{Bohr}^{-1}$.

Die Optimierungen erfolgen aus der ebenen Ringgeometrie und symmetrischem H-C-X-Winkel als Startpunkt. Für die sterische Anordnung der CH₃-Gruppen in der Startgeometrie der vom *o*-Xylol (Tabelle 1) abgeleiteten einfachen Xylenium-Ionen wählten wir hier die Zahn-Lücke-Konformation.^{10†}



Für die anderen Xylolisomeren wurden ebenfalls H-ecliptische CH₃-Konformationen als Startgeometrie verwendet, während den ipso-Komplexen der Xylole die errechnete ipso-Anordnung am Toluol zugrunde gelegt wurde. Für die Spezies, bei denen die Ringebene in der Startgeometrie eine Symmetrieebene darstellt, erfolgt bei Verwendung der Gradientenverfahren keine "out of plane"-Variation.

Zur Stabilität und Umlagerung von [H,CH₃]- σ -Komplexen

Aus dem ipso-Produkt sind nach den oben genannten Stabilisierungsvarianten Verschiebungen beider Substituenten zu den Nachbarpositionen möglich. Die Wanderung der CH₃-Gruppe erfordert die Überwindung einer höheren Barriere (Sattelpunkt von der Struktur des starken CH₃⁺- π -Komplexe) als die Protonenverschiebungen, wie aus Untersuchungen in Supersäuremedien^{11,12} und aus theoretischen Berechnungen¹³ abzuleiten ist. Wir beschränken uns hier auf die Betrachtung der Protonenverschiebungen aus den ipso-Komplexen in die unmittelbaren Nachbarpositionen.

Mit dem genannten Vorgehen können wir zunächst prüfen, ob die in der Energie am höchsten liegenden Arenium-Ionen (hier die ipso-Addukte) bezüglich der beiden benachbarten Minima (σ -Komplexe) im Rahmen der verwendeten quantenchemischen Methode Sattelpunkte sein können. Abb. 1 zeigt die berechnete Potentialkurve (Minimum-Energie-Weg) der Protonenwanderung vom ipso- zum σ -Komplex der *o*-Position am Toluol. Unser Vorgehen zur näherungsweise Ermittlung derartiger Minimum-Energie-Wege über die Winkelparameter α - und α' haben wir in den vorangehenden Mitteilungen^{1,9} beschrieben. Wegen Konvergenzschwierigkeiten beschränken wir uns hier auf die Berechnung zweier Punkte zwischen den beiden σ -Komplexen, die jedoch eine ausreichende Abschätzung der Barrierenhöhe zulassen (vgl. Abb. 1). Der energetisch sehr ungünstige ipso-Komplex am Toluol bleibt ein lokales Minimum auf der Potentialhyperfläche des Toluol/H⁺-Systems ‡ Die Barriere der Protonenwanderung beträgt aber nur etwa 1/4 der umgekehrten

† Untersuchungen zur Konformation der CH₃-Gruppen bei benachbarter Komplexbildung wurden nicht vorgenommen.

‡ Der ipso-Komplex am *m*-Xylol wurde dann nicht mehr explizit untersucht.

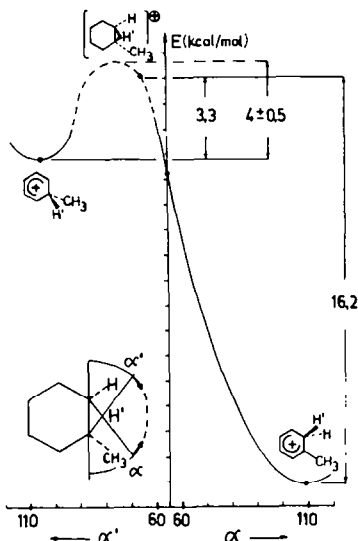


Abb. 1. Minimum-Energie-Weg der H-Wanderung bei der Umlagerung vom ipso- zum *o*-Toluenium- σ -Komplex (Optimierungsgenauigkeit der Punkte zwischen den σ -Komplexen: $g_{max} < 0.004$ at. E.)

Reaktion (4 zu 16 kcal/mol mit dem CNDO/2-FK-Verfahren) und ist damit niedriger als im protonierten Benzol.⁹ Das Vorziehen des Sattelpunktes der Umlagerung in Richtung auf den ipso-Komplex ist eine anschauliche Demonstration für die Gültigkeit des Hammond-Postulats.¹⁴ Dieser Verlauf der Potentialkurve macht deutlich, dass die Übernahme von Aronium-Ion-Geometrien symmetrisch substituierter Brückenstrukturen (vgl. z.B. Zitat¹⁵) für die Berechnung der Barriere von unsymmetrisch substituierten Brückenstrukturen zu erheblichen Fehlern führen kann (ein 10²-Schritt von α aus der zentralen H-Position (vgl. Abb. 1) ändert die Energie hier um den Betrag der Barriere: 4 kcal/mol!).

Am *p*-Xylol, wo die Energien vom ipso-Komplex und den σ -Komplexen beider Nachbarpositionen nicht wesentlich voneinander abweichen (Tabelle 1), weisen von uns vorgenommene orientierende Berechnungen wieder auf relativ hohe, den anderer Methylbenzole ähnliche H⁺-Barrieren hin (CNDO/2-FK: ≈ 10 kcal/mol). Damit ist den bisher untersuchten Elementarschritten (ohne Solvation) kein Hinweis für eine besonders leichte Umlagerung von H⁺-ipso-Komplexen mehrfach methylierter Benzole zu σ -Komplexen unsubstituierter Nachbarpositionen zu entnehmen.

Zur Struktur der ipso-Komplexe ([H,X]- σ -Komplexe)

Die Struktur der angeführten ipso-Addukte soll am Beispiel des ipso-Toluenium-Komplexes diskutiert werden: Abb. 2 liefert die geometrischen Daten, die aus der angegebenen quantenchemischen Methode resultieren und für die Gasphase gelten. Charakteristisch ist das trotz der unsymmetrischen Substitution nahezu eben bleibende Benzolgerüst und das Wegdrücken des Wasserstoffatoms in eine pseudoaxiale Lage durch die am gleichen Kohlenstoffatom befindliche CH₃-Gruppe (der Winkel zwischen der Benzolebene und der Substituenten- bzw. Wasserstoffbindung beträgt etwa 136° bzw. 118°). Eine ähnliche Charakteristik erhalten wir für alle der hier angeführten ipso-Komplexe.

Die ebenfalls ermittelte CNDO/2-PSS-Geometrie des

ipso-Toluenium-Ions weicht in ihren wesentlichen Charakteristika nicht vom in Abb. 2 mitgeteilten CNDO/2-FK-Ergebnis ab. Die im Benzolgerüst errechneten Torsionen betragen weniger als 2° in der CNDO/2-FK- und weniger als 5° im CNDO/2-PSS-Parametrisierung.

Zur Prüfung der Verallgemeinerungsfähigkeit der Ergebnisse durchgeführte Untersuchungen am H⁺-ipso-Addukt des Fluorbenzols ergeben gegenüber Toluol mit dem CNDO/2-FK-Verfahren eine deutlichere Deformation des Benzolgerüsts (Abb. 3), wobei aber interessanterweise die konformationellen Anordnungen an der Substituentenstelle nahezu identisch sind (vgl. Abbn. 2 und 3). Das CNDO/2-PSS-Verfahren errechnet für den ipso-Komplex des Fluorbenzols allerdings eine abweichende Struktur. Die oben festgestellte Tendenz des Substituenten, in der ursprünglichen Molekülebene zu verbleiben, wird durch die CNDO/2-PSS-Methode noch viel stärker ausgeprägt, so dass das Proton mit der Fläche des angrenzenden "Benzoldreiecks" einen Winkel von $\approx 70^\circ$ bildet, also rückwärts zum Ring gerichtet ist. Verursacht durch die Eigenschaft der CNDO/2-PSS-Parametrisierung, verbrückte Anordnungen an Kationen übermäßig zu stabilisieren, wird aus der üblichen σ -Komplex- eine offenbar "pathologische" π -Komplex-

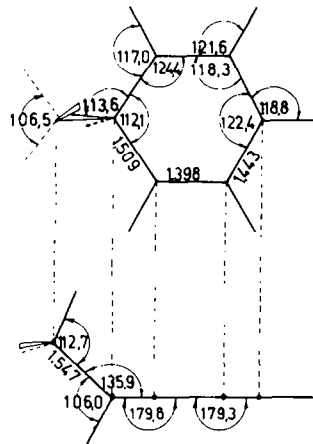


Abb. 2. Die geometrische Struktur des ipso-Toluenium-Ions: Bindungslängen ($R \pm 0.003$ Å), Bindungswinkel ($BW \pm 0.5^\circ$) und Winkel im Molekülschnitt längs der Symmetrieebene (die Angaben für die Ringfaltung sind nach der Optimierung als Mindestauslenkungen zu betrachten).

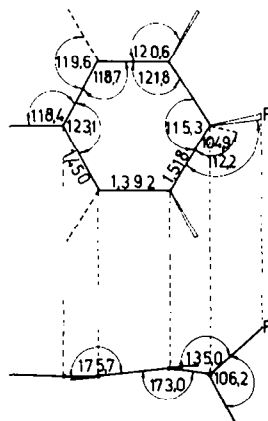
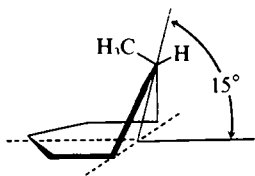


Abb. 3. Die geometrische Struktur des ipso-Fluorbenzenium-Ions (Genauigkeit vgl. Abb. 2).

Struktur, in der sich das Proton über den drei in Frage kommenden Kohlenstoffatomen befindet.[†]

Zur methodischen Absicherung der ermittelten $[H_3C]_3\text{-}\sigma\text{-Komplex-Strukturen}$ methylsubstituierter Aromaten und zur Beurteilung der Ringbeweglichkeit in $\sigma\text{-Komplexen}$ optimierten wir das ipso-Toluenium-Ion in der CNDO/2-FK-Version aus der folgenden anderen Startgeometrie.

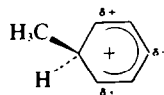


Das tetrakoordinierte Kohlenstoffatom ist hier um 15° aus der Ebene der restlichen ausgelekt. Die Rückwanderung des ausgelekteten Atoms stoppt in der Geometrieoptimierung bei $\approx 13^\circ$ (Auslenkung relativ zur Ebene der mittleren 4 C-Atome). Die Energie dieser Struktur liegt um 2.3 kcal/mol über der aus der Ebene heraus optimierten Konformation von Abb. 2.[‡] Diese relativ geringe Deformationsenergie lässt permanente Schwingungen des tetrakoordinierten C-Atoms um die stabilste Lage bei Zimmertemperatur bzw. unter Lösungsmiteleinfluss (besonders im Fall von stärker polaren Substituenten) erhebliche Strukturbeeinflussungen erwarten.

Der ipso-Angriff mit H^+

Beim intermolekularen Vergleich der relativen ipso-Komplex-Stabilitäten (Tabelle 1) wird sofort sichtbar, dass die ungünstigste Situation für den H^+ -ipso-Angriff am Toluol und *m*-Xylol, die günstigere dagegen am *p*- und *o*-Xylol zu finden ist. Dabei errechnet sich ein deutlicher Unterschied in den relativen Stabilitäten der ipso-Komplexe von *o*- und *p*-Xylol: das *p*-Xylol sollte danach einen grösseren Anteil ipso-Angriff aufweisen als *o*-Xylol (bzw. die entsprechenden *o*-dialkylierten Verbindungen). Diese Aussagen sind in Übereinstimmung mit dem Ergebnis der in der organischen Chemie gebräuchlichen Konzeption für die Erklärung des Ortes der Zweitsubstitution über bestmöglichen Ladungsausgleich im $\sigma\text{-Komplex}$ durch einen bereits vorhandenen Substituenten (CH_3 -Gruppe). Die aus einer qualitativen Mesomeriebe-

schreibung des Arenium-Ions resultierende Ladungsverteilung



genügt so bereits für eine Abschätzung der relativen ipso-Addukt-Stabilitäten der mehrfach methylsubstituierten Verbindungen. Die entsprechende Differenzierung der *o*- und *p*-Position erreicht man hier über die quantenchemisch berechnete Ladungsverteilung im Arenium-Ion (Abb. 4), die mit der des in gleicher Weise berechneten Benzenium-Ions⁹ auffallend übereinstimmt (wenn man von dem Positivierungseffekt auf das methylgruppentragende C-Atom des Ringes abieht, der an neutralen Molekülen wie Kationen auftritt).

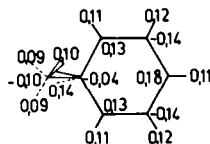


Abb. 4. Die Ladungsverteilung im ipso-Toluenium-Ion.

Aussagen über das Ausmass des ipso-Angriffes an den einzelnen Molekülen (quantitative Abschätzung der Positionsselektivität) aus $\sigma\text{-Komplexstabilitäten}$ scheinen wegen der strukturellen Besonderheiten von ipso-gegenüber einfachen $\sigma\text{-Komplexen}$ nicht so zuverlässig (mögliche Beeinflussung der Fehlerkompensation in den Energiedifferenzen, mögliche Beeinträchtigung der LFE-Beziehungen). Unabhängig davon soll im folgenden aus den $\sigma\text{-Komplexstabilitäten}$ eine Abschätzung der Positionsselektivitäten für den elektrophilen H^+ -Angriff in der Gasphase gewonnen werden.[§]

Alle H^+ -ipso-Komplexe eines Moleküls errechnen sich bezüglich der potentiellen Energie (Bindungsenergie) instabiler als die übrigen $\sigma\text{-Komplexe}$ (vgl. Tabelle 1). Am Toluol und *m*-Xylol ist auf Grund der berechneten Abstufung der $\sigma\text{-Komplexstabilitäten}$ an den einzelnen Positionen ipso-Angriff kaum anzunehmen. Beim *p*-Xylol entspricht dagegen der Stabilitätsunterschied formal der berechneten *ortho-para*-Energiedifferenz am Toluol und lässt so den Angriff auf eine ipso-Position vom Umfange des Angriffs auf eine *o*-Position am Toluol möglich erscheinen. Am *o*-Xylol errechnet sich immerhin noch eine grössere Wahrscheinlichkeit für den Angriff auf eine ein zelte substituierte Position als für eine *m*-Position am Toluol. Die zum Vergleich für das Toluol mit der CNDO/2-PSS-Methode berechneten Werte (Tabelle 1) deuten darauf hin, dass mit dieser Methode der H^+ -ipso-Angriff gegenüber dem *o*-, *m*- oder *p*-Angriff noch ausgeprägter errechnet wird.

Vergleich mit experimentellen Ergebnissen in Lösung — der Lösungsmiteleinfluss

Ausführlichere Untersuchungen liegen für die Protonierung und Nitrierung von Alkylbenzolen vor.

Die von Brouwer¹¹ aus experimentellen Daten für die Xylolisomerisierung in stark sauren Medium ($HF\text{-}SbF_5$) abgeleiteten Unterschiede in den Bildungswärmen (und freien Energien) für die $\sigma\text{-Komplexe}$ der Xylole stimmen interessanterweise qualitativ mit den hier angegebenen Gasphasenergebnissen ($0^\circ K$) überein. Die teils beträchtlichen quantitativen Unterschiede sind in Abb. 5

[†]In Analogie zu den Berechnungen am Benzenium-Ion^{9,16} ist anzunehmen, dass der angegebene stationäre Punkt ein Sattelpunkt auf der CNDO/2-PSS-Potentialfläche ist.

[‡]Über den Charakter des aus der deformierten Ringstruktur errechneten Punktes auf der Hyperfläche haben wir keine weiteren Untersuchungen angestellt. Es ist aber zu vermuten, dass kein stationärer Punkt vorliegt (Punkt am flachen Hang der Potentialmulde), da die im verwendeten Gradientenverfahren vorliegende gleiche Wichtung von Torsions- und Valenzkräften durch den Schrittweiteparameter unabhängig von der Optimierungsgenauigkeit zu einem Rauschpegel in den Kräften führt, der über der Grösse schwacher Torsionskräfte liegt und sie überdeckt, so dass diesen nicht zum Minimum gefolgt wird. Damit wird gleichzeitig die grössere Fehlerbreite bei der Bestimmung der Torsionswinkel und die mögliche Bedeutung der Angabe der Startgeometrie für derartige Aussagen deutlich.

[§]Hat man dabei die Ionen-Molekül-Reaktion in der Gasphase im Auge, so werden gegenwärtig für die Interpretation experimenteller Selektivitäten noch besondere Eigenheiten des Reaktionsablaufs diskutiert (vgl. z.B. Zitat¹⁷).

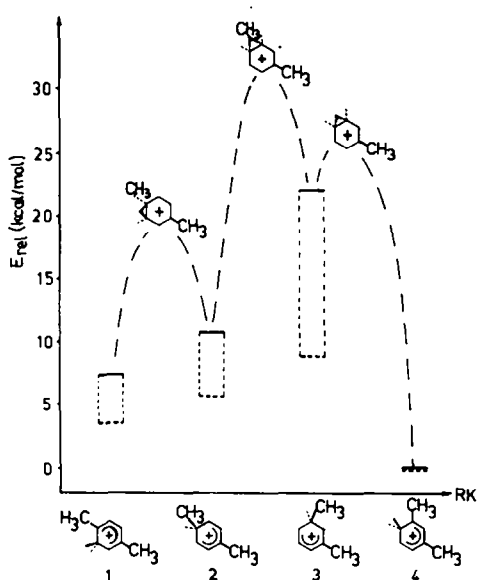
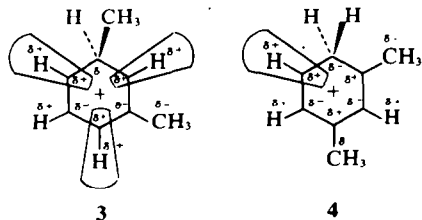


Abb. 5. Relative σ -Komplex-Stabilitäten (E_{rel}) in der Isomerisierung des protonierten *p*-Xylois zum stabilsten σ -Komplex des *m*-Xylois nach theoretischen Daten (Gasphase) und experimentellen Ergebnissen in Lösung (ΔH , gestrichelte untere Linien; die Energie von (4) wurde willkürlich als gemeinsamer Nullpunkt gewählt).

am Beispiel der bei der Isomerisierung des protonierten *p*-Xylois zu durchlaufenden Komplexe verdeutlicht.[†] Ein entsprechender Vergleich der bei der Umlagerung des *o*-Xylois auftretenden σ -Komplexe weist die gleichen Merkmale auf. Da wir in der theoretischen Behandlung die Energiedifferenzen identischer bzw. ähnlicher Typen stationärer Punkte auf der Potentialhyperfläche betrachten und diese andererseits von den Energieunterschieden in Lösung signifikant abweichen, könnte ihnen auch in der quantitativen Charakteristik reale Bedeutung zukommen. Setzt man dies voraus, so zeigt sich, dass die Energieunterschiede durch den Lösungsmiteleinfluss stark abgebaut werden. Weiter wäre die Stabilisierung isomerer σ -Komplexe der Xylole durch das Lösungsmittel sehr unterschiedlich. Parallel dazu zeigt das Bild der Ladungsverteilungen charakteristische Unterschiede: Am stark stabilisierten ipso-Komplex (3) kommt es zur Ausbildung dreier sterisch unbehinderter, stark positiv geladener C-H-Bereiche, im schwach stabilisierten Komplex (4) dagegen nur zur Ausbildung einer solchen Zone. Es bietet sich an, die Zahl dieser positiven Bereiche mit der Grösse der Stabilisierung durch die Wechselwirkung mit den anionischen bzw. nucleophilen Lösungsmittelmolekülen in Verbindung zu bringen.[‡]



[†]Die überbrückten Strukturen symbolisieren die Übergangszustände.

[‡]Konsequenterweise würde man dann auch für den σ -Komplex in der *m*-Position des Toluols stärkere Stabilisierung durch das Lösungsmittel gegenüber den *o*- und *p*-Komplexen erwarten.

Die präparativ bedeutungsvollsten ipso-Angriffe wurden zur Deutung experimenteller Ergebnisse der Nitrierung von dialkylierten Benzolen in Lösung postuliert (der Nachweis der Existenz stabiler $[\text{NO}_2, \text{CH}_3]\text{-}\sigma$ -Komplexe ist im Supersäuremedium erbracht worden).¹⁸ Ein so gebildetes ipso-Addukt kann sich u.a. stabilisieren durch (a) Dealkylierung und (b) intramolekulare Verschiebung der NO_2 -Gruppe aus der ipso-Struktur in die Nachbarposition, gefolgt von Deprotonierung. Die Stabilisierung nach (b) wurde erst in jüngster Zeit nachgewiesen,¹⁹ da die NO_2 -Verschiebung den ipso-Angriff maskiert. Die Aufklärung dieser Reaktion führte zur Neubestimmung von Positionsselektivitäten unter Einschluss des ipso-Angriffes für Lösungsbedingungen.^{19,20} In Übereinstimmung mit unserer theoretischen Bestimmung der Wahrscheinlichkeit des ipso-Angriffes bei der Protonierung sind am Toluol und *m*-Xylol bisher keine ipso-Angriffe beobachtet worden, dagegen am *o*- und noch stärker am *p*-dialkylierten Benzol. Am *o*-Xylol ermittelte Myhre¹⁹ einen ipso-ASgriff von 20% an einer substituierten Position; am *p*-Isopropyltoluol fanden Hahn und Strack²⁰ dagegen bereits 41% ipso-Angriff an der CH_3 -substituierten Position. Hier wird sich zusätzlich zu der von uns errechneten relativen Bevorzugung des ipso-Angriffes am *p*-Xylol gegenüber *o*-Xylol die stärker stabilisierende Wirkung der Isopropylgruppe auf die σ -Komplexbildung bemerkbar machen (vgl. Untersuchungen an Kationen in der Gasphase^{6,21}).

Offen bleiben jedoch die Fragen, warum die experimentellen Untersuchungen an *o*- und *p*-dialkylierten Benzolen für den NO_2^+ -Angriff eine solche grössere (absolute) Bevorzugung des ipso-Angriffes gegenüber dem auf andere Positionen ausweisen und warum die beobachteten Umlagerungen der NO_2 -Gruppe aus dem ipso-Addukt so leicht erfolgen. Da die Wechselwirkung der NO_2 -Gruppe mit dem aromatischen Ring (vgl. z.B. Zitat²²) bisher nicht ausreichend untersucht worden ist, fällt eine Beantwortung dieser Frage z.Z. schwer. Zusätzlich sind die Solvatationseinflüsse auf die zahlreichen möglichen NO_2^+ -Addukt-Strukturen bzw. die entsprechenden Übergangszustände der Elementarreaktionen sowie deren unterschiedliches Entropieverhalten weit schwieriger als an den H^+ -Addukten zu überschauen und abzuschätzen.

SCHLUSSFOLGERUNGEN

In der Energie hochliegende $[\text{H}, \text{CH}_3]\text{-}\sigma$ -Komplexe (ipso-Addukte) sind nach CNDO/2-FK-Rechnungen am protonierten Toluol gleichfalls Minima auf den Aromaten/ H^+ -Potentialhyperflächen.

Der H^+ -ipso-Angriff auf substituierte Positionen von *o*- und *p*-Xylol erweist sich nach diesen Rechnungen als relativ stark.

Bei grösseren Energiedifferenzen zwischen benachbarten σ -Komplexen ist der Ort über der Bindungsmittelnicht als Modell für die Lage des Übergangszustandes geeignet.

Die errechnete Struktur der $[\text{H}, \text{CH}_3]\text{-ipso}$ -Komplexe zeigt ein nahezu ebenes Ringgerüst, wobei am Angriffsort das H-Atom in eine pseudoaxiale gelangt (analoge $[\text{H}, \text{F}]\text{-Komplexe}$ zeigen eine deutlichere Ringfaltung).

Es kann auf eine starke "out of plane"-Beweglichkeit des tetrakoordinierten C-Atoms in den σ -Komplexen geschlossen werden.

Vergleiche mit experimentellen Daten zur Protonierung in Lösung lassen unterschiedliche Solvatation für isomere σ -Komplexe an substituierten Benzolen vermuten.

Die Protonierung widerspiegelt die Wahrscheinlichkeit des ipso-Angriffes auf verschieden methylsubstituierte Aromaten in Übereinstimmung mit vorhandenen experimentellen Resultaten zur Nitrierung in Lösung.

LITERATUR

- ¹M. Grimmer und D. Heidrich, *Z. Chem.* **14**, 481 (1974).
²M. G. Evans und M. Polanyi, *Trans. Faraday Soc.* **34**, 22 (1938).
³A. Streitwieser, Jr., P. C. Mowery, R. G. Jesaitis und A. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 6529 (1970).
⁴G. R. Howe, *Chem. Commun.* 868 (1970).
⁵N. S. Isaacs und D. Cvitas, *Tetrahedron* **27**, 4139 (1971).
⁶E. L. Motell, W. H. Fink und J. L. Dallas, *Tetrahedron* **29**, 3503 (1973).
⁷G. L. Perrin und G. A. Skinner, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 3389 (1971).
⁸H. Fischer und H. Kollmar, *Theoret. Chim. Acta* **13**, 213 (1969).
⁹D. Heidrich und M. Grimmer, *Int. J. Quantum Chem.* **9**, 923 (1975).
¹⁰D. Heidrich, Th. Weller und B. Sommer, in Vorbereitung.
¹¹D. M. Brouwer, *Rec. Trav. Chim.* **87**, 611 (1968).
¹²V. A. Koptug, V. G. Shubin und A. I. Rezvukhin, *Izv. Akad. Nauk (SSSR), Ser. Khim.* 201 (1965).
¹³B. Sommer, M. Grimmer und D. Heidrich, unveröffentlichte Resultate.
¹⁴G. S. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 334 (1955).
¹⁵W. J. Hehre und P. C. Hiberty, *Ibid.* **96**, 7163 (1974).
¹⁶W. Jakubetz und P. Schuster, *Angew. Chem.* **83**, 499 (1971).
¹⁷F. Cacace, R. Cipollini und G. Occhiucci, *J. Chem. Soc. Perkin II* **1**, 84 (1972).
¹⁸G. A. Olah, H. C. Lin und Y. K. Mo, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 3667 (1972).
¹⁹P. C. Myhre, *Ibid.* **94**, 7921 (1972).
²⁰R. C. Hahn und D. L. Strack, *Ibid.* **96**, 4335 (1974).
²¹W. J. Hehre, R. T. McIver, Jr., J. A. Pople und P. v. R. Schleyer, *Ibid.* **96**, 7162 (1974).
²²F. Bernardi und W. J. Hehre, *Ibid.* **95**, 3078 (1973).