

## DER ELEKTROPHILE ANGRIFF AUF UNGESÄTTIGTE SYSTEME—VII<sup>1</sup>

### THEORETISCHE UNTERSUCHUNGEN ZUM EINFLUSS DES LÖSUNGSMITTELS AUF DIE STABILITÄT DER KATIONENSTRUKTUREN

D. HEIDRICH, U. GÖRING, W. FÖRSTER und C. WEISS  
Sektion Chemie der Karl-Marx-Universität Leipzig, DDR

(Received in Germany 20 April 1978)

**Zusammenfassung**—Mit der Erfassung elektrostatischer Wechselwirkungen auf der Basis des Solvatonen-Modells wird eine theoretische Abschätzung der Unterschiede in den Solvationsenergien klassischer und nichtklassischer Strukturen des protonierten Ethylens, Benzols, der Xylole und des Pyrrols vorgenommen. Die Methode wurde an der Wiedergabe einiger bekannter Solvationsenergien und Stabilisierungstrends geprüft und zur Interpretation sowie Vorhersage von Solvationseffekten auf H-Verschiebungen in den protonierten Spezies sowie auf die Positionselektivität beim elektrophilen Angriff herangezogen.

**Abstract**—An electrostatic procedure on the basis of the solvaton model is used for the theoretical estimation of the differences in solvation energies on classical and nonclassical structures of protonated ethylene, benzene, the xylenes and pyrrole. The method was tested by its ability to reproduce some experimental stabilization trends in solution and is applied for interpretations and predictions of solvent effects on H-shifts in the given series and positional selectivity of electrophilic attack as well.

Die bevorzugten Strukturen des protonierten Ethylens und der protonierten Aromaten sind am isolierten Ion gut untersucht (vgl. Zitate<sup>1-4</sup>). Im allgemeinen reduziert sich die Problemstellung dabei auf die Ermittlung der relativen Stabilitäten der offenen (Carbenium-Ionen oder  $\sigma$ -Komplexe) und bindungsüberbrückten (Carbonium-Ionen) Kationenstrukturen, da andere mögliche Anordnungen (z.B. die "face"-Form am Benzol) energetisch weit ungünstiger liegen. Während am Ethylen-H<sup>+</sup> die überbrückte Struktur mit fortgeschrittenen nichtempirischen quantenchemischen Methoden deutlich stabiler berechnet wird (eindeutige experimentelle Aussagen fehlen), liegen an den Aromaten entgegengesetzte Verhältnisse vor. Die Benzenium-Ionen ( $\sigma$ -Komplexe) ergeben sich als Strukturen niedrigster Energie auf der Potentialhyperfläche des Benzol-H<sup>+</sup>-Systems. An schwächer basischen Aromaten ist der Energieunterschied von (symmetrisch) überbrückten Strukturen und den  $\sigma$ -Komplexenergien am geringsten.<sup>5,6</sup> In jedem Falle wird der Einfluss eines Lösungsmittels (LM) und des Gegenions von wesentlicher Bedeutung für die Stabilitätsverhältnisse sein können. Beim Vergleich berechneter Größen mit entsprechenden experimentellen Werten ist der Einfluss des Tunneleffektes insbesondere beim Auftreten von symmetrischen Doppelminimumpotentialen<sup>7</sup> noch unsicher. Bei derartigen Vorhaben ist somit Vorsicht am Platze.

Es ist zu erwarten, dass elektrostatische Beiträge für die Differenz der freien Enthalpien der solvatisierten Ionen massgeblich sind.<sup>8</sup> Das ist quantitativ fassbar, wenn die Fragen so formuliert werden, dass sich die Gesamtheit der übrigen (bzw. nicht adäquat erfassten) Effekte auf beiden Seiten einer entsprechenden Reak-

tionsgleichung die Waage hält bzw. für eine Reaktionsreihe unverändert bleibt. Die Differenz der Solvatisierungsenergien  $\Delta E^{\text{solv}}$  von Reaktanten und Produkten lässt sich wie folgt formulieren

$$\Delta E^{\text{solv}} = \Delta E_{\text{cav}} + \Delta E_{\text{int}}, \quad (1)$$

$$E_{\text{int}} = \Delta E_{\text{spec}} + \Delta E_{\text{disp}} + \Delta E_{\text{el}} \quad (2)$$

- $E_{\text{cav}}$  Höhlenbildungsenergie
- $E_{\text{int}}$  gesamte Wechselwirkungsenergie Ion-LM
- $E_{\text{spec}}$  spezifische Wechselwirkungen
- $E_{\text{disp}}$  Dispersionsenergie (intermolekulare Korrelationsenergie)
- $E_{\text{el}}$  elektrostatische Beiträge.

Zur Erfassung der elektrostatischen Wechselwirkungen  $\Delta E_{\text{el}}$  (und damit  $\Delta E^{\text{solv}}$ ) benutzen wir den im Sinne des Solvaton-Modells von Klopman<sup>9</sup> interpretierbaren Ansatz von Hoijtink<sup>10</sup> (Gl. 3)

$$E_{\text{el}} = -0.5(1 - 1/D) \left[ \sum_A \frac{Q_A^2}{r_A} + 2 \sum_A \sum_B \frac{Q_A Q_B}{r_{AB}} \right] \quad (3)$$

- Q Nettoladungen an den atomaren Zentren
- $r_A$  effektiver Radius des Atoms A
- $r_{AB}$  intramolekularer Abstand zwischen A und B
- D Dielektrizitätskonstante (Parameter).

Hier wird das LM durch fiktive Teilchen, die Solvatonen, modelliert. Die Solvatonen sind jeweils einem atomaren Zentrum zugeordnet und tragen dessen Ladung mit umgekehrten Vorzeichen. Sterische Hinderung der Solvation wird nicht erfasst. In einer von Jano<sup>11</sup> vorgeschlagenen Formel wird  $1/r$  durch das entsprechende Elektronenwechselwirkungintegral ersetzt.

<sup>1</sup>Bereits für Wechselwirkungen zwischen (polaren) Neutralmolekülen ergeben sich auf elektrostatischer Basis bedeutsame Interpretationsmöglichkeiten.<sup>8</sup>

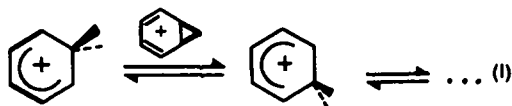
Mit derartigen Ansätzen wird die von der Modellwahl her genauere Supermolekülbehandlung umgangen, bei der die Solvathülle explizit in die quantenchemische Rechnung einbezogen wird. Die dadurch z.B. an Aromaten entstehenden Systeme hoher Dimension sind nur schwierig quantenchemisch zu behandeln<sup>9</sup> und lassen mit den gegenwärtig anwendbaren Methoden für schwache Wechselwirkungen kaum einen Gewinn an Genauigkeit erwarten.

Die Zielstellung der vorliegenden Arbeit besteht somit in der Anwendung der modifizierten elektrostatischen Rechenvorschriften zur Erfassung des LM-Einflusses auf protonierte ungesättigte Verbindungen, vor allem Aromaten. Der Rechenaufwand ist dabei vernachlässigbar klein.

### 1. Prüfung des Verfahrens

Da die angegebenen Ansätze einige Willkür in der Parameterwahl enthalten, führen wir zunächst eine Anzahl von Rechnungen an Beispielen durch, wo sowohl geeignete Energiedifferenzen für die Gasphase als auch experimentelle Angaben für Lösungsbedingungen vorliegen. Das von uns zur Bestimmung der Ladungsverteilungen bevorzugte quantenchemische Verfahren ist die Fischer-Kollmar-Parametrisierung<sup>13</sup> der CNDO/2-Methode, die wir wegen ihrer Qualitäten bei der Berechnung von Kationen<sup>1,3</sup> verwenden.<sup>c</sup>

Zur Prüfung der elektrostatischen Ansätze ziehen wir den Unterschied in  $E^{\text{olv}}$  der offenen und bindungsüberbrückten Strukturen am protonierten Benzol sowie am protonierten Ethylen heran, betrachten also die H-Verchiebungen



und



In(I) ist nach neueren theoretischen Untersuchungen eine Potentialbarriere ( $E_{\text{Benzocikum}} - E_{\text{Benzocikum}}$ ) von etwa 15–30 kJ/mol wahrscheinlich gemacht worden.<sup>14</sup> Die Differenz der Nullpunktenergien wird noch niedriger liegen.<sup>14</sup> Aus experimentellen Untersuchungen in Supersäure wurde eine Arrhenius-Aktivierungsenergie von 42 kJ/mol abgeleitet.<sup>15</sup> Der grössere Wert sollte im wesentlichen auf eine stärkere Stabilisierung der klas-

sischen Struktur durch das LM zurückzuführen sein (die Kationenstabilisierung in Supersäuremedien ist dabei noch als relativ gering anzusehen).

Analoge LM-Effekte werden beim Vergleich verschiedener experimenteller Daten<sup>16,17</sup> mit nichtempirischen Rechenergebnissen<sup>2</sup> am protonierten Ethylen sowie beidseitig methylierten Ethylenen nahegelegt. Die mit der Nukleophilie der LM abnehmende Stereoselektivität bei der elektrophilen Halogenierung von Ethylen ist auch über die wachsende Stabilisierung der offenen Struktur zu erklären.<sup>18</sup> Eine solche stärkere Stabilisierung der offenen Strukturen ist nach qualitativen elektrostatischen Gesichtspunkten auch einleuchtend, da sie an alternierenden ungesättigten Systemen eine starke Ladungsaufrennung an den Hauptatomen im Gegensatz zur Ladungsvermischung an den entsprechenden überbrückten Strukturtypen aufweisen (vgl. Zitate<sup>1,3</sup>).

Eine adäquate Wiedergabe dieses Sachverhaltes ist jedoch mit Gl.(3) unter Verwendung der von Germer<sup>19</sup> vorgeschlagenen van-der-Waals-Radien am protonierten Benzol und Ethylen nicht zu erreichen. Es resultiert im Gegenteil eine z.T. beträchtliche stärkere Stabilisierung der überbrückten Strukturen. Die Ursachen hierfür liegen in der offensichtlich fehlerhaften Wichtung der Ein- und Zweizentrenterme in (3). Vergleicht man die van-der-Waals-Radien mit den Bindungslängen, so wird deutlich, dass ein atomares Zentrum mit dem ihm zugeordneten Solvaton schwächer wechselwirkt als mit demjenigen des Nachbaratoms. Das kann nun durch eine geeignete explizite Verlängerung des Solvaton-Zentrum-Abstandes in den Zweizentrentermen um den Radius  $r_A$  korrigiert werden; Gl.(3) modifiziert sich damit zu

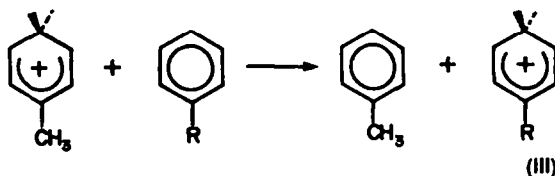
$$E^{\text{olv}} = -0.5(1 - 1/D) \left[ \sum_A \frac{Q_A^2}{r_A} + \sum_{A \neq B} \sum \frac{Q_A Q_B}{r_{AB} + r_A} + \sum_{A \neq B} \sum \frac{Q_A Q_B}{r_{AB} + r_B} \right] \quad (4)$$

Zur grössenmässigen Anpassung an experimentelle Werte behandeln wir  $r_A$  als empirischen Parameter (hier als effektiven Einheitsradius  $r_A^{\text{eff}}$ ),<sup>d</sup> der bei Kationen zur Nukleophilie des LM in Beziehung stehen sollte:

$$E^{\text{olv}} = -0.5(1 - 1/D) \left[ \sum_A \frac{Q_A^2}{r_A^{\text{eff}}} + \sum_{A \neq B} \sum \frac{Q_A Q_B}{r_{AB} + r_A^{\text{eff}}} \right] \quad (5)$$

Nach (5) erhalten wir am protonierten Benzol bei unterschiedlichen  $r_A^{\text{eff}}$  eine bedeutend grössere LM-Stabilisierung der offenen Struktur (Tabelle 1). Für ein grosses D erhalten wir mit  $r_A^{\text{eff}} = 1$  und für ein kleines D (etwa 2 bis 4) bei  $r_A^{\text{eff}} = 0.7 \text{ \AA}$  ungefähr die in Lösung (Supersäure) gefundene Aktivierungsbarriere bei der H-Verchiebung am protonierten Benzol (Reaktion I), d.h.  $\sim 30 \text{ kJ/mol}$  geringere LM-Stabilisierung der überbrückten Struktur bei einer wahrscheinlichen Aktivierungsbarriere von etwa 15 kJ/mol (0K) im nackten Kation.

Zur weiteren Prüfung der angegebenen Gleichung berechnen wir den Einfluss des LM auf die isodesmische Reaktion



<sup>a</sup> Am Ethylikation sind derartige Untersuchungen vom Rechenaufwand her gut möglich. Es ist interessant, dass die kürzlich in der MINDO/3-Näherung erzielten Ergebnisse zur LM-Stabilisierung der offenen und überbrückten Strukturen des Ethylikations in der Supermolekülbehandlung<sup>12</sup> mit den Resultaten der elektrostatischen Abschätzung grundsätzlich übereinstimmen.

<sup>c</sup> Das Einzelergebnis hängt beträchtlich von der zur Bestimmung der Ladungsverteilungen verwendeten Methode ab (über deren Einfluss auf die Dichteverteilung vgl. Zitate<sup>1,3</sup>). Unsere Justierung ist allein auf die CNDO/2-FK-Ladungsverteilungen bezogen.

<sup>d</sup> Die empirische Gleichsetzung der Einzentrenradien von Haupt- und Wasserstoffatomen sollte auch im Lichte der in quantenchemischen Verfahren sehr unterschiedlich errechneten Ladungsaufteilung zwischen Wasserstoff- und Kohlenstoffatomen (vgl. Zitate<sup>1,3</sup>) gesehen werden.

Tabelle 1. Relative Kationen-Solvatisierungsenergien  $\Delta E^{\text{solv}}$  (Gl. 5) in kJ/mol:  $\Delta E^{\text{solv}} = E_{\text{überbrückt}}^{\text{solv}} - E_{\text{offen}}^{\text{solv}}$ 

Verbindung	$r_A^{\text{eff}} = 0.7 \text{ \AA}^a$	$(1 - 1/D) = 1$			$(1 - 1/D) = 0.61$
		$r_A = 0.8$	$r_A = 0.9$	$r_A = 1.0$	$r_A = 0.7$
	53	43	35.5	30	32.5
	32.5	26.5	22	19	20
	19 <sup>b</sup> -1 <sup>c</sup>	15 -1	12 -2	10 -2	11.5 0
	33	27	22	19	20

<sup>a</sup>Ein kleiner Radius  $r_A$  kann bei Kationen mit einer grossen Nukleophilie des LM in Zusammenhang gebracht werden.

<sup>b</sup>Bezogen auf den  $\sigma_A$ -Komplex.

<sup>c</sup>Bezogen auf den  $\sigma_B$ -Komplex.

(mit R = Methyl-, Ethyl-, Isopropyl- und *t*-Butyl), von der angenommen werden kann, dass Konstanz der Beiträge ausser  $E_{\text{el}}$  auf beiden Seiten der Reaktionsgleichung existiert bzw. Abweichungen davon klein bleiben im Vergleich zu den Unterschieden in  $E_{\text{el}}$  (zur Frage der sterischen Hinderung der Solvataion vgl. unter 2.2.). In der quantenchemischen Berechnung verwenden wir hier Standardgeometrien<sup>20</sup> und die von Motell *et al.*<sup>21</sup> angegebenen stabilsten Alkylgruppenkonformationen (dabei liefern die Rechnungen die zunehmende Kationensolubilisierung durch Alkylgruppen wachsender Grösse und Verzweigung in sehr guter Korrelation mit experimentellen und theoretischen Gasphasenwerten<sup>22</sup>).

Das Auftragen der berechneten relativen Solvatisierungsenergien nach (5) gegen experimentelle Ergebnisse (in Supersäure)<sup>23</sup> liefert sehr gute Korrelationskoeffizienten (0.99) für die lineare Regression (Abb. 1), die durch Variation der Radien  $r_A$  in den Einzentrentermen nur unwesentlich beeinflusst werden.

Schliesslich erwies sich der Ansatz (5) bei der theoretischen Berechnung der  $pK_a$ -Werte von Aminen, Alkoholen und Carbonsäuren für wässrige Lösungen als sehr erfolgreich.<sup>24</sup>

Die Gln.(4) und (5) liefern auch die Grösse der LM-Stabilisierung des Einzelsystems (Ions)—z.B. des  $\sigma$ -Komplexes—in begründeter Übereinstimmung mit anderen Abschätzungen.<sup>25</sup>

Der Vorfaktor  $(1 - 1/D)$  kann für eine Versuchsreihe und ein LM aus dem Anstieg einer Geraden ermittelt werden, die beim Auftragen experimenteller gegen theoretische Daten gefunden wird (Abb. 1). Er nimmt Unzulänglichkeiten des Modells in sich auf. Wir verwenden 2 Werte für  $(1 - 1/D)$ : den Wert 1 (formal einer grossen Dielektrizitätskonstante entsprechend) und 0.61

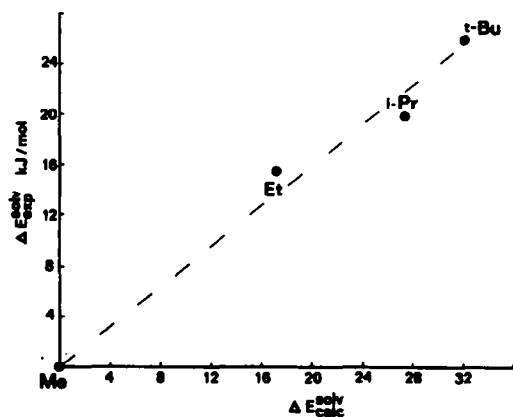


Abb. 1. Korrelation experimenteller<sup>22</sup> ( $\Delta E^{\text{solv}} = \Delta H^{\text{solv}}_{\text{exp}} - \Delta H^{\text{gas}}_{\text{exp}}$ ) und theoretischer ( $r_A^{\text{eff}} = 1$ ) Werte für den LM-einfluss  $\Delta E^{\text{solv}}$  auf Reaktion III.

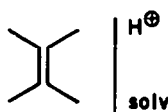
(formal einer kleinen Dielektrizitätskonstante entsprechend). Dabei wird der  $r_A$ -Parameter in einer gewissen Breite variiert, um dessen Einfluss auf die Resultate zu ermitteln.

## 2. Interpretation der Ergebnisse und Versuch von Vorhersagen

**2.1 Das Ethylkation.** Justieren wir die Wahl der Atomradien  $r_A^{\text{eff}}$  in (5) an der Höhe der Aktivierungsenergie bei der H-Verschiebung im protonierten Benzol (d.h.  $\Delta E^{\text{solv}}$  zwischen Benzenium- und Benzonium-Ion etwa 30 kJ/mol), dann erhalten wir am Ethylkation eine ähnliche, wenn auch etwas kleinere Differenz der Solvatisierungsenergien der entsprechenden offenen und überbrückten Kationen ( $\approx 17$  kJ/mol). Legt man die Ergebnisse fortgeschrittener quantenchemischer Untersuchungen am nackten Ethylkation<sup>2</sup> zugrunde (in Gl.II ist dabei die überbrückte Struktur gegenüber der offenen etwa 30 kJ/mol stabiler),<sup>6</sup> so wird deutlich, dass im

<sup>6</sup>Aus der Betrachtung von  $\Delta G^\ddagger$  (Einfluss der statistischen Faktoren und der Nullpunktsenergie) sowie einem eventuellen Tunneleffekt resultiert eine weitere Erniedrigung des Reaktionswiderstandes.

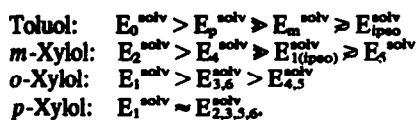
schwach bis mässig nukleophilen LM der Energieunterschied von offener und überbrückter Struktur nicht gross ist oder verschwinden kann (das gilt für eine stärkere Stabilisierung der offenen Struktur durch das LM über einen Bereich von etwa 15–40 kJ/mol!). Als Konsequenz dieser Abschätzung lässt sich das Intermediat der Protonierung des Ethylens in einem derartigen LM (A-S<sub>B</sub>2-Mechanismus) in der Regel nicht sinnvoll mit konkreten Strukturvorstellungen wie "offen" (klassisch) oder "überbrückt" (nichtklassisch) belegen. Wir schlagen deshalb für solche Fälle eine allgemeinere Schreibweise<sup>1</sup>



vor. Sie soll zum Ausdruck bringen, dass unter gewählten Lösungsbedingungen eine Vielzahl von Ionen-Strukturen etwa gleicher Energie existieren können, die sowohl klassischen als auch nichtklassischen Typen entsprechen und mehr oder weniger barriereelos ineinander übergehen. Das Ergebnis unserer Abschätzung ist konsistent mit experimentellen Beobachtungen im Supersäuremedium, aus denen man keinen nennenswerten Energieunterschied zwischen beiden Strukturtypen ableiten kann.<sup>16</sup> Stark nukleophile LM könnten allerdings zu einer weit stärkeren Bevorzugung der offenen Struktur führen (vgl. auch Zitat<sup>12</sup>). Die "innere" Solvataion durch Überbrückung erhält dann übermächtige Konkurrenz durch das LM.

**2.2 Die  $\sigma$ -Komplexe *p*-alkylsubstituierter Benzole (Reaktion III).** Die experimentellen Werte zum Solvataionseinfluss auf unterschiedlich *p*-alkylsubstituierte  $\sigma$ -Komplexe<sup>9</sup> lassen sich durch Berücksichtigung allein elektrostatischer Terme theoretisch interpretieren (vgl. Abb. 1). Die zunehmende sterische Hinderung bei Anwesenheit voluminöser Alkylgruppen, die für die abnehmende Solvataion verantwortlich gemacht wurde (vgl. Zitate<sup>21,22</sup>), ist hier nicht erfasst.

**2.3  $\sigma$ -Komplexe am Toluol und den Xylole.** Bisher wurde meist vorausgesetzt, dass auf Grund der strukturellen Ähnlichkeiten die  $\sigma$ -Komplexe eines aromatischen Systems etwa gleich solvatisiert werden und die Stabilitätsrelationen (und damit die Positionselektivitäten des elektrophilen Angriffs, vgl. Zitat<sup>26</sup>) durch die Gasphasenverhältnisse etwa feststehen. Die vorliegenden Rechnungen ergeben folgende Rangfolge in der LM-Stabilisierung (Tabelle 2)



Es fällt auf, dass Protonierung in *m*-Stellung zu CH<sub>3</sub>-Gruppen durch LM-Effekte nach Gl.(5) allgemein benachteiligt wird. Besonders deutlich wird das am Toluol und *m*-Xylol. Die quantenchemisch errechnete bzw. Gasphasendifferenzierung<sup>26,27</sup> der Ringpositionen

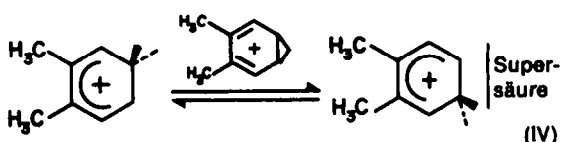
Tabelle 2. Relative  $\sigma$ -Komplex-Solvatisierungsenergien  $-\Delta E^{solv}$  (bezogen auf den am wenigsten solvatisierten Komplex) nach Gl.(5) mit  $(1 - 1/D = 1)$  in kJ/mol

Verbindung	protonierte Position	$r_A = 0.7$	$r_A = 1.0$
	1	7	4
	2(6)	48	27
	3(5)	0	0
	4	39	21
	1	13	8
	3(6)	4.5	3.5
	4(5)	0	0
	1(3)	7	4
	2	102	57
	4(6)	87	50
	5	0	0
	1(4)	0	0
	2(3, 5, 6)	0	0
	1(2)	0	0
	2(5)	35	21
	3(4)	15	5

wird dadurch weiter verstärkt. Dies gilt auch für die Benachteiligung der ipso-Positionen an diesen beiden Verbindungen. Auffällig ist hier die Stärke der berechneten Bevorzugung der 2- und 4-Positionen.

Am *p*-Xylol fehlt jede Differenzierung und am *o*-Xylol ist die ipso-Position leicht begünstigt. Am *o*- und *p*-Xylol sollten so quantenchemisch berechnete und experimentelle Gasphasendaten am ehesten mit Lösungsdaten korrelieren können.

**2.3 Die H-Verschiebung am *o*-Xylol.** Für die Reaktion



wird aus nmr-spektroskopischen Untersuchungen in supersaurer Lösung eine Aktivierungsenergie von nur 22 kJ/mol abgeleitet<sup>28</sup> (nahezu 20 kJ/mol weniger als beim protonierten Benzol), während die quantenchemische Berechnung (Gasphase) umgekehrt eine etwas grössere Barriere der H-Verschiebung gegenüber Benzol anzeigt.

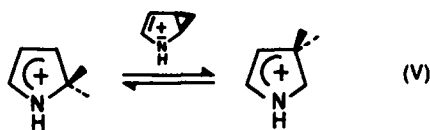
Unser Ansatz zur Solvataion liefert in der Tat eine weit geringere relative Stabilisierung der  $\sigma$ -Komplexe des *o*-Xylole im Vergleich zum protonierten Benzol (Tabelle 1), allerdings keine absolute Bevorzugung der  $\pi$ -Komplexstruktur. Die Interpretation der niedrigen experimentell abgeleiteten Barriere am *o*-Xylol bleibt eine Frage, die sowohl bezüglich der Aufarbeitung des experimentellen Materials, der Zuverlässigkeit der quantenchemischen Rechnungen als auch der Abschätzung des Lösungsmittelinflusses weiterer Untersuchungen bedarf. Die LM-Stabilisierung der  $\sigma$ -Komplexe am *p*-Xylol ist gegenüber den überbrückten Strukturen nach den vorliegenden Rechnungen mit den Ergebnissen am Benzol vergleichbar.

<sup>1</sup>Die Ergänzung chemischer Reaktionsgleichungen durch Hinweise über das Reaktionsmedium durch geeignete Vereinbarungen scheint beim gegenwärtigen Stand experimenteller und theoretischer Gasphasenuntersuchungen unumgänglich.

<sup>2</sup>Entgegen dem Stabilisierungseffekt durch Alkylgruppen wachsender Grösse in der Gasphase vermindert sich die Stabilität der Ionen in Lösung in dieser Reihenfolge.

2.5 *Das protonierte Pyrrol.* An benzoiden (alternierenden) Systemen gilt offenbar die Regel, dass offene (klassische) Strukturen mit starker Ladungstrennung und entsprechend stärkerer Solvatisierung einhergehen, während (symmetrisch) bindungsüberbrückte Kationen mit verschmierter Ladungsverteilung und schwächerer Solvatisierung verbunden sind.

An nichtalternierenden Systemen—z.B. Heteroaromaten wie den 5-Ringheterocyclen vom Pyrroltyp—sind derartige Unterschiede nicht die Regel, da die überbrückten Strukturen ebenfalls durch starke Ladungstrennungen charakterisiert sein können. Die Bestimmung der elektrostatischen Wechselwirkungen des LM mit protoniertem Pyrrol weist das nach (Tabelle 2). Sichtbar ist auch eine etwas stärkere Solvatisierung der  $\alpha$ -gegenüber der  $\beta$ -protonierten Form. Die H-Ver-schiebung



bleibt nach diesen Rechnungen somit weniger durch LM beeinflussbar und sollte bereits durch die Energiedifferenzen aus den Gasphasenwerten gut charakterisiert sein (nach CNDO/2-FK: 53 kJ/mol über der  $\sigma$ -Komplexenergie der  $\alpha$ - und 33 kJ/mol über der  $\beta$ -Position).<sup>29</sup>

2.6 *Solvatisierung und Molekülgröße.* Bei den Neutalmolekülen nimmt mit wachsender Molekülgröße in den berechneten Beispielen die Solvatisierung zu. Die Ionen werden dagegen im allgemeinen mit wachsender Größe schlechter solvatisiert (vgl. Zitat<sup>30</sup>). Die Ausnahme beim protonierten *t*-Butylbenzol zeigt,<sup>31</sup> dass eine starke bzw. zunehmende Ladungstrennung an größeren ionischen Systemen nicht auszuschließen ist, und die obige Trendaussage kann durchbrochen werden.

### 3. Schlussfolgerungen

Die Berechnungen zum Lösungsmittel einfluss mittels eines empirisch justierten Solvatonenmodells liefern weitere Anhaltspunkte, dass offene Kationenstrukturen alternierender ungesättigter Systeme gegenüber den bindungsüberbrückten durch (nukleophile) LM-Effekte stärker stabilisiert werden (vgl. unsere früheren qualitativen Feststellungen<sup>3</sup>). Der angegebene Trend führt am Ethylkation (in Übereinstimmung mit Ergebnissen anderer Untersuchungen<sup>12</sup>) zu einem Ausgleich oder der Umkehr des Stabilitätsverhältnisses "klassisch-nichtklassisch" und zu dessen Vertiefung gegenüber der Gasphasen-Energiedifferenz am protonierten Benzol. Am (nichtalternierenden) Heteroaromaten Pyrrol sind derartige typische Unterschiede zwischen den beiden Strukturtypen nicht zu erkennen. Die abnehmende LM-Stabilisierung der  $\sigma$ -Komplexe von Aromaten mit der Größe eines *p*-Alkylsubstituenten kann auf rein elektrostatischer Grundlage erklärt werden.

*m*-Protonierung zu Methylgruppen (sichtbar vor allem an Toluol und *m*-Xylol) errechnet sich in Verstärkung der Gasphasenrelationen gegenüber den anderen Komplexen weit weniger durch LM stabilisiert. Die Positionsselektivitäten von *o*- und *p*-Xylol in Lösung sollten am ehesten mit Gasphasendaten korrelieren können. Am *o*-Xylol erhält man dabei eine leichte Bevorzugung der ipso-Anordnung, während am *p*-Xylol keinerlei Differenzierung der Positionen durch die im vorgestellten Modell erfassten Beiträge festgestellt werden kann.

Die Rolle einer Ladungsumverteilung bei Wechselwirkung mit dem LM wird nicht erfasst. Einflüsse spezifischer Anordnungen, z.B. grosser LM-Moleküle über den Benzenium-Ionen<sup>31</sup> und anderer sterischer Anforderungen, sind mit dem angegebenen Modell nicht untersuchbar.

### LITERATUR

- <sup>1</sup>VI. Mittell.: D. Heidrich, M. Grimmer und H.-J. Köhler, *Tetrahedron* **32**, 1193 (1976).
- <sup>2</sup>H.-J. Köhler, D. Heidrich und H. Lischka, *Z. Chem.* **17**, 67 (1977).
- <sup>3</sup>D. Heidrich und M. Grimmer, *Int. J. Quantum Chem.* **9**, 923 (1975).
- <sup>4</sup>D. Heidrich, P. Hobza, P. Čarsky und R. Zahradnik, *Collect. Czech. Chem. Commun.* im Druck.
- <sup>5</sup>M. Grimmer und D. Heidrich, *Z. Chem.* **14**, 481 (1974).
- <sup>6</sup>D. Heidrich und M. Grimmer, *Tetrahedron Letters* **3565** (1977).
- <sup>7</sup>J. H. Busch, J. R. de la Vega, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 2397 (1977).
- <sup>8</sup>P. Kollman, *Ibid.* **99**, 4875 (1977).
- <sup>9</sup>G. Klopman, *Chem. Phys. Letters* **1**, 200 (1967).
- <sup>10</sup>G. J. Hoijtjinc, E. de Boer, P. H. van der Meij und W. P. Weijland, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **75**, 487 (1956).
- <sup>11</sup>M. I. Jano, *C. R. Acad. Sci. Paris* **261**, 103 (1965).
- <sup>12</sup>W. L. Jorgensen und J. E. Munroe, *Tetrahedron Letters* **581** (1977).
- <sup>13</sup>H. Fischer und H. Kollmar, *Theoret. Chim. Acta* **13**, 213 (1969).
- <sup>14</sup>D. Heidrich und M. Stromeyer, *Z. Chem.* **16**, 152 (1976).
- <sup>15</sup>G. A. Olah, R. H. Schlosberg, R. D. Porter, Y. K. Mo, D. P. Kelly und G. D. Mateescu, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 2034 (1972).
- <sup>16</sup>J. H. Vorachek, G. G. Meisels, R. A. Geanangel und R. H. Emmel, *Ibid.* **95**, 4078 (1973).
- <sup>17</sup>G. A. Olah, "Carbokationen und elektrophile Reaktionen", S. 77 ff. Verlag Chemie, Weinheim/Bergstrasse (1974).
- <sup>18</sup>McManus und D. W. Ware, *Tetrahedron Letters* **4271** (1974).
- <sup>19</sup>H. A. Germer, Jr., *Theoret. Chim. Acta* **34**, 145 (1974).
- <sup>20</sup>J. A. Pople und M. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 4253 (1967).
- <sup>21</sup>E. L. Motell, W. H. Fink und J. L. Dallas, *Tetrahedron* **29**, 2503 (1973).
- <sup>22</sup>W. J. Hehre, R. T. McIver, Jr., J. A. Pople und P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 7162 (1974).
- <sup>23</sup>E. M. Arnett und J.-L. M. Abboud, *Ibid.* **97**, 3865 (1975).
- <sup>24</sup>W. Förster, D. Nicht und C. Weiss, in Vorbereitung.
- <sup>25</sup>V. Gold, *J. C. S. Faraday Trans. I* **68**, 1611 (1972).
- <sup>26</sup>D. Heidrich, M. Grimmer und B. Sommer, *Tetrahedron* **32**, 2027 (1976).
- <sup>27</sup>J. L. Devlin, III, J. F. Wolf, R. W. Taft und W. J. Hehre, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 1990 (1976).
- <sup>28</sup>G. A. Olah und Y. K. Mo, *Ibid.* **94**, 9241 (1972).
- <sup>29</sup>D. Heidrich und M. Grimmer, unveröffentlicht.
- <sup>30</sup>R. H. Staley, R. D. Wieting und J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 5964 (1977).
- <sup>31</sup>J. C. Ravez und J. J. Dannenberg, *Tetrahedron Letters* **671** (1977).

<sup>3</sup>CNDO/2-Ladungen aus der Originalparametrisierung liefern diese Ausnahme nicht.