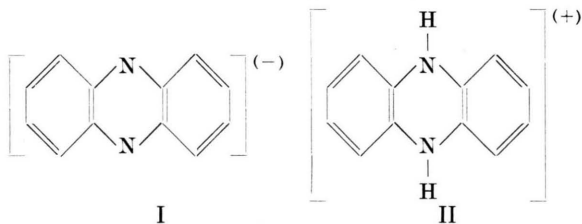


ten Stickstoffkernen bzw. mit den beiden Gruppen von je 4 äquivalenten Protonen beschreiben. Das Intensitätsverhältnis steht in Übereinstimmung mit dem für $J_N = 4,80$ Gauß, $J_{P_1} = 1,60$ Gauß und $J_{P_2} = 0,16$ Gauß zu erwartenden von 1:4:6:9:12:11:14:18:14... Aus dem Meßergebnis geht allerdings nicht direkt hervor, welchen Protonen die größere Kopplungskonstante zukommt.

Nur die mittlere Gruppe weist die für 4 äquivalente Protonen zu erwartende Symmetrie und Intensitätsverhältnisse auf. Dies könnte darauf beruhen, daß die beiden Kopplungskonstanten J_N und J_{P_1} sich nicht genau um den Faktor 3 unterscheiden. Da dieselbe Erscheinung jedoch auch bei WURSTERS Blau⁶ beobachtet wurde, wo eine entsprechende Erklärung nicht in Frage kommt, wurde eine Deutung vorläufig zurückgestellt.

Die Herstellung des positiven Phenazin-Radikal-Ions auf polarographischem Wege gelang nicht, jedoch bildet sich in saurer Lösung unter Anlagerung von zwei Protonen das Phenazinium-diperchlorat.



Das sehr beständige Phenazylium-Kation II erhält man ausgehend vom doppelt positiv geladenen, diamagnetischen Phenazinium-diperchlorat durch Reduktion und ausgehend vom Dihydrophenazin durch Oxydation. Die Halbwellenpotentiale betragen 0,11 Volt bzw. 0,52 Volt.

Das ESR-Spektrum von II ist in Abb. 3 a dargestellt,

in Abb. 3 b ist der mittlere Teil bei höherer Verstärkung und Auflösung aufgetragen, um die einzelnen Linien im Gebiet der Überlappung der Hauptgruppen deutlicher erkennbar zu machen.

Die 7 Hauptgruppen kommen dadurch zustande, daß die Kopplungskonstanten der beiden äquivalenten Stickstoff-Atome und der beiden an diese gebundenen Protonen zufällig fast gleich sind; dem entspricht auch das Intensitätsverhältnis von 1 : 4 : 8 : 10 : 8 : 4 : 1. Das ganze Spektrum läßt sich vollständig durch die 4 Kopplungskonstanten $J_N = 5,75$ G, $J_{P_N} = 6,30$ G, $J_{P_1} = 1,65$ G und $J_{P_2} = 0,55$ G beschreiben. Lage und Intensitätsverhältnis der danach zu erwartenden 127 HFS-Komponenten sind in Tab. 1 angegeben. Das gemessene Spektrum stimmt mit dem berechneten sehr gut überein.

ΔH_0 GAUSS	Inten- sität	ΔH_0 GAUSS	Inten- sität	ΔH_0 GAUSS	Inten- sität	ΔH_0 GAUSS	Inten- sität
0,00	328	4,70	188	9,95	82	15,45	20
0,55	284	4,95	2	10,20	16	15,75	17
0,85	1	5,25	214	10,50	92	16,00	10
1,10	236	5,80	256	10,75	3	16,30	24
1,40	8	6,35	242	11,05	100	16,55	2
1,65	222	6,90	196	11,60	128	16,85	22
1,95	25	7,20	2	12,15	128	17,40	28
2,20	174	7,45	179	12,70	100	17,95	36
2,50	44	7,75	10	13,25	92	18,50	28
2,75	94	8,00	148	13,55	1	19,05	22
3,05	67	8,30	20	13,80	82	19,60	24
3,30	60	8,55	89	14,10	4	20,15	17
3,60	116	8,85	28	14,35	50	20,70	8
3,85	38	9,10	52	14,65	6	21,25	6
4,15	169	9,40	50	14,90	28	21,80	4
4,40	14	9,65	35	15,20	8	22,35	1

Tab. 1. ESR-Spektrum des Phenazylium Kations II. Abstand vom Mittelpunkt ΔH_0 in GAUSS und relative Intensität, normiert auf Intensität 1 der schwächsten HFS-Komponente.

NOTIZEN

Der kinetische Lösungsmittel-Isotopeneffekt bei der säurekatalytischen Wasseranlagerung an Olefine. Anwendung einer einfachen Berechnungsmethode für die Schwingungsfrequenzen von Molekeln und Übergangszuständen

Von A. V. WILLI *

Organisch-Chemisches Institut der Universität Bern, Schweiz
(Z. Naturforsch. 16 a, 838—839 [1961]; eingegangen am 10. Juni 1961)

Eine statistische Berechnung unter der Annahme eines linearen Übergangszustandes ergibt für den Lösungsmittel-Isotopeneffekt bei Reaktionen mit langsamer H^+ -Übertragung von H_3O^+ auf ein Substrat

* Neubrückstr. 92, Bern, Schweiz.

¹ A. V. WILLI, Z. Naturforsch. 16 a, 162 [1961]. Dort weitere Referenzen.

$k_H/k_D \geq 1,60$ bei 25 °C¹. Ein Teil der bekannten experimentellen Daten liegt erwartungsgemäß oberhalb dieser unteren Grenze im Bereich von 1,7—3,6. Andererseits liegt jedoch k_H/k_D in der Nähe von 1,0—1,2 bei der Keton-Bildung aus Enolat-Ion + H_3O^+ , bei der Nitroalkan-Bildung aus einem aci-Nitro-Anion + H_3O^+ sowie bei der säurekatalytischen Wasseranlagerung an 2-Methylbuten-2 und an 1-Methylcyclopenten-1. (Im Falle der zuletzt genannten Reaktion konnte zwischen einem Mechanismus mit vorgelagertem π -Komplex-Gleichgewicht einerseits und der geschwindigkeitsbestimmenden H^+ -Anlagerung andererseits nicht eindeutig entschieden werden².)

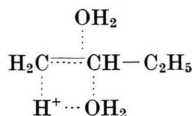
Wir hatten kurz auf die Möglichkeit hingewiesen, diese beobachteten kleinen Isotopeneffekte durch Über-

² E. L. PURLEE u. R. W. TAFT JR., J. Amer. Chem. Soc. 78, 5807 [1956]. — R. H. BOYD, R. W. TAFT JR., A. P. WOLF u. D. R. CHRISTMAN, J. Amer. Chem. Soc. 82, 4729 [1960].



gangszustände zu deuten, die aus irgendwelchen besonderen Gründen nicht mehr linear sind^{1, 3}.

Überraschenderweise konnte kürzlich (vollkommen unabhängig von diesen Spekulationen) ein Vierzentren-Mechanismus für die H₂O-Anlagerung an Buten-1 experimentell gut begründet werden. MANASSEN und KLEIN⁴ gelangten mit Hilfe kinetischer Messungen unter Anwendung der ¹⁴C- und ¹⁸O-Markierungsmethoden zu dem folgenden Bild für den Übergangszustand:



Für eine Berechnung des kinetischen Isotopeneffektes (bei Ersatz von H⁺·OH₂ durch D⁺·OD₂) werden die Frequenzen der Bewegungen des übergehenden Protons (Deuterons) orthogonal zur Reaktionskoordinate in diesem Übergangszustand benötigt. Derartige Schwingungsfrequenzen haben wir jetzt auf Grund eines Vier-Massen-Modelles⁵ durch Lösung der Säkulargleichung mit Hilfe einer elektronischen Rechenanlage Bull, Gamma AET-3B berechnet⁶. Bei Anwendung kartesischer Verrückungskordinaten erhält man durch eine einfache Umformung der Säkularmatrix eine symmetrische Matrix, deren Eigenwerte sich nach dem Verfahren von HEILBRONNER, RUTISHAUSER und GERSON⁷ bestimmen lassen, wenn man mit einer hinreichend starken Nullpunktverschiebung zur negativen Seite hin beginnt. Die Bull-Maschine benötigt 20 bis 30 Minuten für die Berechnung aller Eigenwerte einer Matrix mit 8 × 8 Elementen, die den Bewegungen in der Ebene entsprechen. Bei Benutzung dieses schnell arbeitenden Eigenwert-Programmes kann zumindest bei nicht allzu großen Modellen auf die Transformation von kartesischen in Symmetriekoordinaten und die damit verbundene Möglichkeit der Faktorisierung der Säkulardeterminante verzichtet werden. Die Methode eignet sich sowohl für Übergangszustände mit einem negativen Eigenwert (imaginäre Frequenz, der Bewegung über den Sattelpunkt der Potentialfläche entspre-

chend) als auch für stabile Molekeln. Beispielsweise kann man die Frequenzen der Gerüstschwingungen des Acetons berechnen.

Für den hier diskutierten Übergangszustand wurde die Abhängigkeit der potentiellen Energie von der Reaktionskoordinate in prinzipiell der gleichen Weise formuliert wie bei BIGELEISEN und WOLFSBERG⁸. Bisher wurden Rechnungen für 7 verschiedene Sätze von Kraftkonstanten durchgeführt. Aus einem Satz von Werten in der Mitte der Bereiche ergaben sich für den H-Fall die Frequenzen: (1849 i), 216, 281, 1064, 2352 und (⊥ Ebene) 1200 cm⁻¹, sowie für den D-Fall: (1360 i), 204, 273, 1064, 1695 und (⊥ Ebene) 870 cm⁻¹. Bei gleicher Behandlung der H₂O-Gruppierung wie in der vorhergehenden Arbeit¹ (klassisches Verhalten der Librations-Bewegungen) ergab die statistische Berechnung des Isotopeneffektes 0,86 für k_H/k_D. Durch den Tunneleffekt⁹ käme noch ein Faktor von etwa 1,2 bis 1,5 hinzu. Wir fanden, daß der genaue Zahlenwert der für den Isotopeneffekt wichtigsten Frequenz (hier bei 2352 bzw. 1695 cm⁻¹) praktisch nur von den eingesetzten Valenzkraftkonstanten für die C···H⁺- und O···H⁺-Bindungen im Übergangszustand abhängt. Auf diese Weise konnte gezeigt werden, daß dann Werte für k_H/k_D zwischen 1,0 und 1,2 (einschließlich Tunneleffekt) möglich sind, wenn die betreffenden Kraftkonstanten in der Größenordnung der halben Werte für C-H- und O-H-Bindungen in stabilen Molekeln liegen. Somit bildet der Vierzentren-Übergangszustand eine plausible Erklärung für die beobachteten kleinen Isotopeneffekte. Andererseits kann man jedoch allein auf Grund dieser Abschätzungen von Isotopeneffekten nicht den π-Komplex-Mechanismus ausschließen.

Herrn Prof. Dr. W. NEF und Herrn Dr. R. HÜSSER, Institut für Angewandte Mathematik der Universität Bern, sei für die Möglichkeit der Benutzung der Rechenanlage und für ihre Hilfe bei den Programmierungsproblemen bestens gedankt.

An m. b. d. K o r r.: In Fortsetzung dieser Arbeit werden jetzt auch die Schwingungsfrequenzen für Übergangszustände von S_N²-Reaktionen berechnet.

³ A. V. WILLI, *Chimia* **14**, 20 [1960].

⁴ J. MANASSEN u. F. S. KLEIN, *J. Chem. Soc.* **1960**, 4203.

⁵ Die nur sehr locker gebundene, zweite H₂O-Molekel außerhalb des Ringes wurde nicht berücksichtigt, da ihre Bewegungen kaum mit den anderen Schwingungen gekoppelt sind.

⁶ Schwingungsfrequenzen für den Übergangszustand der Reaktion eines CH₃-Radikals mit H₂ wurden von H. S. JOHN-

STON unter Anwendung der FG-Matrix-Methode berechnet (*Science* **128**, 1145 [1958]).

⁷ E. HEILBRONNER, H. RUTISHAUSER u. F. GERSON, *Helv. Chim. Acta* **42**, 2285 [1959].

⁸ J. BIGELEISEN u. M. WOLFSBERG, *J. Chem. Phys.* **21**, 1972 [1953], Gln. (6) und (8).

⁹ R. P. BELL, *The Proton in Chemistry*. Cornell University Press, Ithaca, N.Y. 1959.