

Reaktionskinetische Untersuchungen zur Bildung von Carbeniumionen des Triphenylmethyl-Typs

Kinetic Investigations of the Formation of Carbenium Ions
of the Triphenylmethyl Type

MATTHIAS WALPER, HANS-DIETER BRAUER und HARTWIG KELM

Fachbereich Chemie der Universität Frankfurt am Main

(Z. Naturforsch. **30b**, 561-565 [1975]; eingegangen am 12. Mai 1975)

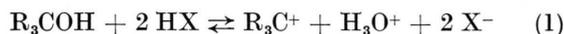
Carbenium Ions, Triphenylmethyl Ions, Kinetics

The rates of formation of three mono- and three dicarbenium ions of the triphenylmethyl type from the corresponding carbinols in trifluoroacetic acid – toluene mixtures were investigated using stopped flow techniques.

The reaction mechanisms are discussed in view of the obtained dependencies of the rate constants on acid concentration and temperature.

Langlebige Carbeniumionen vom Typ des Triphenylmethylkations wurden in der Vergangenheit häufiger beschrieben. Meist konzentrierte sich dabei das Interesse der Forscher auf Untersuchungen der Bildungsgleichgewichte¹⁻³ sowie auf die elektrochemischen^{4,5} und spektroskopischen^{6,7} Eigenschaften solcher Ionen in Abhängigkeit von ihrer Struktur.

Über Bildungsgeschwindigkeiten und -mechanismen solcher Carbeniumionen ist bis heute noch relativ wenig bekannt. Eine ihrer typischen Bildungsreaktionen ist die Umsetzung von Carbinolen mit starken Säuren:



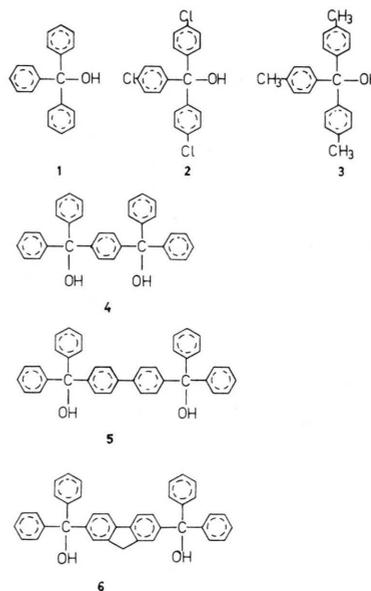
In der vorliegenden Arbeit wird über kinetische Untersuchungen der Carbeniumionenbildung aus je drei Mono- und Dicarbinolen (1) bis (6) in Trifluoressigsäure/Toluol berichtet.

Material und Methoden

Substanzen und Lösungen

Triphenylcarbinol (1) wurde durch Verseifen von Triphenylchloromethan hergestellt und aus absolutem Äthanol umkristallisiert (Schmp.: 162 °C). Tri-*p*-chlorphenylcarbinol (2) und Tri-*p*-tolylcarbinol (3) wurden aus den entsprechenden, in *para*-

Position substituierten Jodbenzolen und Benzoesäuremethylestern nach GRIGNARD synthetisiert². Zur Reinigung wurden die Rohprodukte mehrfach aus Ligroin umkristallisiert. (Schmp. (2): 98–99 °C; Schmp. (3): 92–93 °C).



- 1: Triphenylcarbinol,
2: Tri-*p*-chlorphenylcarbinol,
3: Tri-*p*-tolylcarbinol,
4: 1,4-Bis(*a*-hydroxybenzhydryl)benzol,
5: 4,4'-Bis(*a*-hydroxybenzhydryl)biphenyl,
6: 2,7-Bis(*a*-hydroxybenzhydryl)fluoren.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. KELM, Institut für Physikalische Chemie der Universität, D-6000 Frankfurt am Main 1, Robert-Mayer-Str. 11.

Die Dicarbinole (4) und (5) wurden durch Umsetzen der entsprechenden *para*-Dicarbonsäuredimethylester, das Dicarbinol (6) durch Umsetzen des 2.7-Dibenzoylfluorens mit Brombenzol nach GRIGNARD erhalten⁸⁻¹⁰.

Die Reinigung der Rohprodukte erfolgte durch mehrfaches Umkristallisieren aus Benzol (4) und (5) bzw. Xylol (6). (Schmp. (4): 171–172 °C; Schmp. (5): 178–180 °C; Schmp. (6): 216–218 °C).

Käufliche Trifluoressigsäure (Merck) wurde zur Trocknung mit Essigsäureanhydrid unter Rückfluß gekocht und dann abdestilliert (Sdp. 72,5 °C).

Die Trocknung des Lösungsmittels Toluol (Merck) erfolgte durch Destillation über Natrium.

Sämtliche angegebenen Konzentrationen beziehen sich auf die Reaktionslösungen nach dem Mischen.

Meßmethode

Das Entstehen der Mono- bzw. Dikationen wurde spektralphotometrisch verfolgt. Während die Carbinole im sichtbaren Bereich nicht absorbieren, sind die Carbeniumionen intensiv farbig. Zur Verfolgung der Bildungsreaktionen wurde die jeweils längstwellige Absorptionsbande des Kations herangezogen. Alle diese Banden liegen zwischen 400 und 600 nm und sind bereits in der Literatur beschrieben.

Da die Kationenbildung im Millisekundenbereich abläuft, wurde zu ihrer Messung eine Stopped-Flow-Apparatur benutzt, die im wesentlichen aus einem Mischkammersystem (Firma Aminco), einer Lichtquelle sowie einem Monochromator (Firma Zeiss), einem Galvanometerverstärker (Firma A. Steiger), einem Speicher (Firma Biomation) und einem Schreiber besteht. Die Totzeit der Apparatur liegt bei 4–6 msec.

Die einzelnen Reaktandenlösungen wurden vor Beginn der Versuche in den Vorratsspritzen des Mischsystems für längere Zeit thermostatisiert. Die Reaktionstemperatur betrug für alle Messungen 15 °C, ausgenommen bei der Untersuchung der Temperaturabhängigkeit.

Alle kinetischen Versuche wurden unter Bedingungen pseudoerster Ordnung ausgeführt, d.h. die Trifluoressigsäure lag im Vergleich zum Carbinol in großem Überschuß vor. Die angegebenen Werte der Geschwindigkeitskonstanten sind Mittelwerte aus mindestens fünf Meßreihen.

Ergebnisse

Die Bildungsreaktionen der Carbeniumionen wurden jeweils im Bereich der unvollständigen Kationenbildung untersucht, um anhand einer Variation der Säure- und Carbinolkonzentration das Zeitgesetz zu ermitteln. Für vier der untersuchten Carbeniumionenbildungen (1)–(3) und (5) wurde ein Zeitgesetz zweiter Ordnung gefunden, in das die Carbinol- und Säurekonzentration je mit der ersten

Ordnung eingehen. Für die Reaktionen der Carbinole (4) und (6) wurde eine Säurekonzentrationsabhängigkeit höheren Grades bestimmt.

Die Geschwindigkeitskonstanten pseudoerster Ordnung für die Ermittlung der Säurekonzentrationsabhängigkeit sind in den Tabellen I und II aufgeführt, zusammen mit den daraus errechneten Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung.

Tab. I. Geschwindigkeitskonstanten pseudoerster Ordnung der Carbeniumionenbildung in Abhängigkeit von der Säurekonzentration ($T = 15$ °C).

[CF ₃ COOH]	k _{beob.} [sec ⁻¹] (Carbinol)		
× 10 ² M	1	2	3
1,96	—	—	3,9 ± 0,1
3,26	—	—	6,5 ± 0,2
4,24	—	—	8,6 ± 0,3
6,53	—	—	15,9 ± 0,9
13,1	3,1 ± 0,1	—	—
16,3	4,2 ± 0,4	0,067 ± 0,002	—
26,1	5,5 ± 0,3	—	—
32,6	9,4 ± 0,5	0,114 ± 0,009	—
40,8	11,9 ± 0,3	—	—
49,0	11,4 ± 0,9	0,153 ± 0,011	—
52,3	14,2 ± 0,6	—	—
57,1	15,2 ± 1,2	—	—
65,3	17,9 ± 1,1	0,249 ± 0,009	—
k [M ⁻¹ sec ⁻¹]	25,9 ± 2,1	3,7 ± 0,3	212,3 ± 15,8
λ _{beob.} [nm]	430	466	470

Tab. II. Geschwindigkeitskonstanten pseudoerster Ordnung der Carbeniumionenbildung in Abhängigkeit von der Säurekonzentration ($T = 15$ °C).

[CF ₃ COOH]	k _{beob.} [sec ⁻¹] (Carbinol)		
× 10 ² M	4	5	6
7,8	—	—	4,1 ± 0,2
13,1	3,4 ± 0,1	5,2 ± 0,3	8,2 ± 0,3
19,6	4,8 ± 0,3	6,9 ± 0,4	16,8 ± 0,7
26,1	7,4 ± 0,2	10,2 ± 0,4	26,2 ± 1,5
32,7	10,3 ± 0,3	11,8 ± 0,5	39,4 ± 1,6
39,2	—	—	49,4 ± 3,4
40,8	11,9 ± 0,4	16,3 ± 1,1	—
52,3	17,6 ± 0,4	18,8 ± 0,9	—
65,3	24,5 ± 1,7	26,7 ± 0,9	—
k [M ⁻¹ sec ⁻¹]	—	38,1 ± 2,1	—
λ _{beob.} [nm]	460	540	570

Zur Ermittlung der Aktivierungsparameter ΔH^\ddagger und ΔS^\ddagger wurden die genannten Reaktionen bei einer konstanten Säurekonzentration und jeweils fünf verschiedenen Temperaturen vermessen. Die erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten pseudoerster Ordnung und die ermittelten Aktivierungsparameter sind in Tab. III zusammengefaßt.

Tab. III. Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten pseudoerster Ordnung der Carbeniumionbildung. (Säurekonzentration: $3,26 \times 10^{-1}$ M.)

Temp. [°C]	Carbinol					
	1	2	3	4	5	6
5	—	—	—	—	—	24,5 ± 1,0
10	5,8 ± 0,2	0,082 ± 0,009	57,6 ± 1,4	7,5 ± 0,3	7,1 ± 0,3	31,2 ± 1,2
15*	8,8 ± 0,5	0,114 ± 0,009	65,0 ± 1,5	9,8 ± 0,5	11,8 ± 0,5	37,5 ± 1,5
20	12,2 ± 0,5	0,159 ± 0,012	72,8 ± 2,4	12,0 ± 0,3	14,6 ± 1,3	45,8 ± 1,6
25	17,4 ± 0,5	0,188 ± 0,008	82,6 ± 4,6	13,7 ± 0,3	21,2 ± 0,9	53,1 ± 1,7
30	21,1 ± 0,5	0,265 ± 0,006	95,1 ± 3,1	16,5 ± 0,6	27,5 ± 1,2	—
ΔH^\ddagger kcal/Mol	10,48 ± 0,50	9,14 ± 0,50	3,65 ± 0,14	5,92 ± 0,40	10,66 ± 0,75	5,8 ± 0,3
ΔS^\ddagger cal/Mol Grad	-17,8 ± 1,5	-31,1 ± 1,8	-37,5 ± 1	-33,4 ± 1,3	-16,7 ± 2,5	-31,1 ± 1

* Die Werte für 15 °C sind den Ausgleichsrechnungen für die Variation der Trifluoressigsäurekonzentration entnommen.

Um den Einfluß von Wasser auf die Geschwindigkeit der Kationenbildung zu ermitteln, wurde zu Beginn der Untersuchungen die Reaktion unter sonst gleichen Bedingungen ($T = 15$ °C, [Carbinol] = 1×10^{-4} M) in unbehandeltem Toluol (Wassergehalt maximal 0,03%) und wassergesättigtem Toluol (0,05%) als Funktion der Säurekonzentration untersucht. Die Ergebnisse sind in Tab. IV zusammengefaßt:

Tab. IV. Geschwindigkeitskonstanten pseudoerster Ordnung der Carbeniumionbildung: Einfluß des Wassergehaltes des Lösungsmittels auf die Kationenbildung aus **1** ($T = 15$ °C).

[CF ₃ COOH] × 10 ² M	getrocknetes	k _{beob.} [sec ⁻¹] unbehandeltes Toluol	wassergesättigtes
13,1	3,1 ± 0,1	4,8 ± 0,2	—
16,3	4,2 ± 0,4	—	—
19,6	—	7,3 ± 0,4	—
26,1	5,5 ± 0,3	10,7 ± 0,4	13,7 ± 0,3
32,6	9,4 ± 0,5	12,4 ± 1,4	—
40,8	11,9 ± 0,3	14,9 ± 1,0	19,2 ± 1,0
49,0	11,4 ± 0,9	19,7 ± 0,4	21,6 ± 1,0
57,1	15,2 ± 1,2	22,9 ± 0,8	25,1 ± 1,3
65,3	17,9 ± 1,1	23,5 ± 0,8	29,3 ± 2,1
k [M ⁻¹ sec ⁻¹]	25,9 ± 2,1	38,1 ± 1,7	46,4 ± 2,3

Diskussion

Die hier untersuchte Carbeniumionbildung läßt sich nur insofern mit einer nukleophilen Substitutionsreaktion, die nach einem S_N1-Mechanismus verläuft, vergleichen, als das stabile Endprodukt der Kationenbildung dem, bei dem unimolekularen Substitutionsprozeß geforderten Zwischenprodukt

entspricht. Zur Bildung der stabilen Carbeniumionen wird im Unterschied zur Vorstellung über den S_N1-Mechanismus eine starke Säure in relativ hoher Konzentration benötigt, die vermutlich im Rahmen eines schnellen, vorgelagerten Gleichgewichts mitwirkt. Die Aufgabe der Mineral- oder Carbonsäure, HX, kann auch von Lewissäuren, etwa SbX₅, übernommen werden⁷. Es liegt daher nahe, im Fall HX das Proton als aktives Agenz anzusehen, jedoch ist auch eine gewisse Überträgerfunktion der undissoziierten Säure denkbar.

Aus Leitfähigkeitsmessungen läßt sich nämlich zeigen, daß die Trifluoressigsäure in wasserfreiem Toluol nahezu undissoziiert ist. Bei zunehmendem Wassergehalt des Lösungsmittels steigt der Dissoziationsgrad der Säure an. Damit dürfte die beobachtete Erhöhung der Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung für die Carbeniumionbildung mit steigendem Wassergehalt erklärlich werden. Eine solche Zunahme läßt sich jedoch nur innerhalb eines kleinen Intervalls an Wasserkonzentration verfolgen, da mit steigendem Wassergehalt die Rückreaktion des Schemas 1 erheblich zunimmt und das Gleichgewicht nach links verschoben wird.

Das benützte System bestehend aus wasserfreiem Toluol und Trifluoressigsäure im Konzentrationsbereich von 0,07 bis 0,7 M ist also in erster Näherung als Lewis-Säure anzusehen, dessen aktive Spezies bezüglich der Carbeniumionbildung in diesem Bereich der analytischen Konzentration der Trifluoressigsäure proportional ist.

Die auf diese Weise vorstellbare Protonierung der Hydroxylgruppe des Carbinols führt schließlich zur

Ablösung eines Wassermoleküls, das seinerseits dann wiederum von einem weiteren Säuremolekül protoniert wird, um insgesamt gemäß Gleichung (1) zu der Teilchenzahlvermehrung zu führen, die durch eine Messung der Gefrierpunktserniedrigung solcher Systeme nachgewiesen wurde^{11,12}.

Geht man von diesen Voraussetzungen aus, so können die Ergebnisse für die drei Triphenylcarbinole direkt diskutiert werden. Man erkennt, daß eine *p*-Methylierung der Phenylgruppen des Carbinols eine Erhöhung der Geschwindigkeitskonstante der Kationenbildung auf den etwa achtfachen Betrag, verglichen mit dem unsubstituierten Carbinol, ergibt. Eine *p*-Chlorierung dagegen läßt die Geschwindigkeitskonstante auf etwa ein Siebentel absinken. Dies entspricht dem allgemeinen Verhalten, wie es für Relativbeziehungen der freien Aktivierungsenthalpien bei intermediärer Kationenbildung im aromatischen Ring oder an einer durch Konjugation damit verbundenen Stelle einer Seitenkette gefunden wurde¹³.

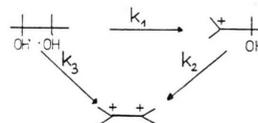
Bei einer Betrachtung der Aktivierungsparameter erkennt man, daß die Beschleunigung der Reaktion durch die *p*-Methylierung auf eine erhebliche Erniedrigung der Aktivierungsenthalpien zurückzuführen ist, die auch durch eine dem Betrag nach verdoppelte negative Aktivierungsentropie nicht kompensiert wird. Die durch die Einführung des *p*-Chlorsubstituenten bewirkte Verzögerung der Reaktionsgeschwindigkeit läßt sich hauptsächlich auf die ebenfalls stark negative Aktivierungsentropie zurückführen.

Das Dicarbinol (5) zeigt ebenfalls eine direkte Proportionalität der Kationenbildung mit der Säurekonzentration. Der berechnete *k*-Wert zweiter Ordnung liegt um etwa 50% höher als derjenige des einfachen Triphenylcarbinols. Die ermittelten ΔH^\ddagger - und ΔS^\ddagger -Werte sind denen des einfachen Carbinols (1) vergleichbar.

Die gefundene Abhängigkeit der Carbeniumionenbildung von der Säurekonzentration steht im Einklang mit der Annahme einer relativ langsamen Abspaltung der ersten OH-Gruppe gefolgt von einer wesentlich schnelleren Bildung des Dikations. Die

beobachtete Erhöhung des *k*-Werts für die geschwindigkeitsbestimmende Monokationenbildung von 5 gegenüber der des Triphenylcarbinols wäre dann auf einen Substituenteneffekt über einen Benzolkern zurückzuführen. Dabei ist die zweite Triphenylcarbinolgruppierung als geschwindigkeitsfördernder Substituent anzusehen.

Anders liegen die Verhältnisse bei den Dicarbinolen (4) und (6). Während für 4 eine leichte Tendenz einer höheren Säurekonzentrationsabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit zu erkennen ist, zeigt sich diese bei der Verbindung 6 deutlich ausgeprägt. Beide Verbindungen weisen außerdem untereinander vergleichbare, aber deutlich niedrigere ΔH^\ddagger - und wesentlich negativere ΔS^\ddagger -Werte als das Dicarbinol (5) auf. In diesen Fällen ist im Gegensatz zu 5 wegen des gemeinsamen Benzolkerns (4) bzw. der Einebnung der konjugierten Ringe durch die Methylenbrücke (6) eine stärkere Wechselwirkung der beiden Trityl-Reaktionszentren anzunehmen¹⁴⁻¹⁶. Diese könnte zu einer Kopplung und einer zeitlich relativ dichten Folge der beiden Carbeniumbildungen führen, d.h. daß k_1 (siehe Reaktionsschema) in der Größenordnung von k_2 liegt oder zu einer simultanen Bildung beider Carbeniumionenzentren, wie dies durch k_3 angedeutet wird.



Im Säurekonzentrationsbereich, wie in der vorliegenden Studie angewandt, ist eine Konsekutivreaktion mit größenordnungsmäßig ähnlich schnellen Teilschritten oder eine Kombination derselben mit einer simultanen Bildung des Dikations denkbar. Die apparativen Grenzen erlaubten es nicht, den Säurekonzentrationsbereich zu erweitern, um eventuell mehr Informationen zur Lösung dieser Frage zu erhalten.

Der Max-Buchner-Forschungsstiftung und dem Fonds der Chemischen Industrie wird für die Unterstützung der Arbeit gedankt.

¹ A. HANTZSCH, Z. Phys. Chem. **61**, 257 [1907].

² A. G. EVANS, J. A. G. JONES und G. O. OSBORNE, Trans. Faraday Soc. **50**, 16 [1954].

³ H. HART, T. SULZBERG und R. R. RAFOS, J. Amer. Chem. Soc. **85**, 1800 [1963].

⁴ W. SÜMMERMANN, G. KOTHE, H. BAUMGÄRTEL und H. ZIMMERMANN, Tetrahedron Letters **1969**, 3807.

⁵ G. KOTHE, W. SÜMMERMANN, H. BAUMGÄRTEL und H. ZIMMERMANN, Tetrahedron Letters **1969**, 2185.

- ⁶ H. HART, T. SULZBERG, R. H. SCHWENDEMAN und R. H. YOUNG, *Tetrahedron Letters* **1967**, 1337.
- ⁷ G. KOTHE, N. FLIEGEN, E. SCHULTE STEINBERG, J. HEINZE und H. ZIMMERMANN, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **74**, 977 [1970].
- ⁸ J. THIELE und H. BALHORN, *Ber. Deut. Chem. Ges.* **37**, 1463 [1904].
- ⁹ W. SCHLENK und M. BRAUNS, *Ber. Deut. Chem. Ges.* **48**, 716 [1915].
- ¹⁰ R. K. WARING (Jr.) und G. J. SLOAN, *J. Chem. Phys.* **40**, 772 [1964].
- ¹¹ L. P. HAMMETT und A. J. DEYRUP, *J. Amer. Chem. Soc.* **55**, 1900 [1933].
- ¹² M. S. NEUMANN und N. C. DENO, *J. Amer. Chem. Soc.* **73**, 3644 [1951].
- ¹³ J. L. LEFFLER und E. GRUNWALD, "Rates and Equilibria of Organic Reactions", John Wiley and Sons, New York, 1963.
- ¹⁴ H. VOLZ und M. J. VOLZ DE LECEA, *Tetrahedron Letters* **1966**, 4675, 4886.
- ¹⁵ H. SUZUKI, *Bull. Chem. Soc. Japan* **32**, 1340, 1357 [1959].
- ¹⁶ H. VOLZ und M. J. VOLZ DE LECEA, *Tetrahedron Letters* **1964**, 1871.