

cm^{-1} . Auch bei (4) konnten Triplett-Moleküle nachgewiesen werden. Das ESR-Spektrum der glasartig erstarrten toluolischen Lösung von (4) bei -120°C ist analog dem der Verbindung (2) aufgebaut. Die ermittelten

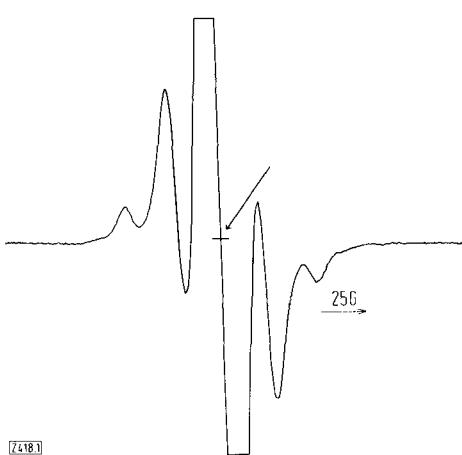


Abb. 1. ESR-Spektrum von 3,3'-Bis(diphenylmethyl)biphenyl (2) in glasartig erstarrtem Toluol bei -120°C . Pfeil: 3260 G.

Nullfeldaufspaltungsparameter betragen: $|D| = 0.0035 \text{ cm}^{-1}$, $|E| \leq 0.0002 \text{ cm}^{-1}$.

(Die Nullfeldaufspaltungsparameter beider Kohlenwasserstoffe sind schwach temperaturabhängig.) Das ($\Delta m = 2$)-Absorptionssignal wurde bei beiden Verbindungen nicht beobachtet.

Zur Klärung der Frage, ob es sich bei den registrierten Triplett-Molekülen von (2) und (4) um Moleküle im Triplett-Grundzustand oder um thermisch in den niedrigsten Triplettzustand angeregte Moleküle handelt, haben wir die Amplituden I der ($\Delta m = 1$)-Signale in Abhängigkeit von der Temperatur im Bereich von 153 bis 183°K gemessen. Die Auswertung erfolgte nach der Beziehung (1)^[11]:

$$I = \frac{C}{T} \frac{3 \cdot e^{-\Delta E/RT}}{1 + 3 \cdot e^{-\Delta E/RT}} \quad (1)$$

$\Delta E = E_{\text{Triplett}} - E_{\text{Singulett}}$, C = Konstante

Aus der temperaturbedingten Änderung der Signalamplituden berechnet sich nach Gl. (1) für (2) ein ΔE -Wert von $-0.30 \pm 0.15 \text{ kcal/mol}$ und für (4) ein ΔE -Wert von $0.9 \pm 0.3 \text{ kcal/mol}$.

Aus diesen Untersuchungen geht also hervor, daß (2) nicht, wie es nach den Berechnungen von Hückel möglich ge-

- [1] P. Baumgartner, E. Weltin, G. Wagnière u. E. Heilbronner, Helv. Chim. Acta 48, 751 (1965).
- [2] G. Kothe, K.-H. Denkel u. W. Sümmermann, Angew. Chem. 82, 935 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 906 (1970).
- [3] G. R. Luckhurst, persönliche Mitteilung.
- [4] E. Hückel, Z. Phys. Chem. (B) 34, 339 (1936).
- [5] E. Müller, A. Rieker, K. Scheffler u. A. Moosmayer, Angew. Chem. 78, 98 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 6 (1966).
- [6] H.-D. Brauer, H. Stieger u. H. Hartmann, Z. Phys. Chem. N. F. 63, 50 (1969).
- [7] F. Seel, Z. Elektrochem., Angew. Phys. Chem. 52, 182 (1948).
- [8] W. Schlenk u. M. Brauns, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48, 716 (1915).
- [9] E. Müller u. H. Pfanz, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 74, 1051 (1941). Die Chlorabspaltung wurde bei Raumtemperatur durchgeführt.
- [10] E. Wasserman, L. C. Snyder u. W. A. Yager, J. Chem. Phys. 41, 1763 (1964).
- [11] R. Breslow, R. Hill u. E. Wasserman, J. Amer. Chem. Soc. 86, 5349 (1964).

wesen wäre, einen Biradikal-Grundzustand, sondern einen Triplett-Grundzustand besitzt. Dieser ist nach unseren Messungen allerdings um ca. 0.3 kcal/mol stabiler als der niedrigste Singulettzustand. Der Müllersche Kohlenwasserstoff (4) besitzt dagegen, wie von der Theorie vorausgesagt, einen Singulett-Grundzustand. Die ermittelte Anregungsenergie in den niedrigsten Triplettzustand von ca. 1 kcal/mol steht im Einklang mit den Erwartungen der Theorie^[7].

Eingegangen am 24. März 1971 [Z 418]

Berechnung von Zwischenstufen und Übergangszustand der elektrophilen aromatischen Substitution^[1]

Von Werner Jakubetz und Peter Schuster^[*]

Herrn Professor Matthias Pailer zum 60. Geburtstag gewidmet

Das Kation $[\text{C}_6\text{H}_7]^+$ wird seit langem als Zwischenstufe beim elektrophilen Wasserstoffaustausch am Benzol postuliert und stellt den einfachsten Übergangszustand beim Ablauf von elektrophilen aromatischen Substitutionen dar^[2]. Vor kurzem gelang der Nachweis von $[\text{C}_6\text{H}_7]^+$ in Lösung mit $[\text{SbF}_6]^-$ als Gegenion^[3]. Zur Untersuchung der Struktur dieser Zwischenstufe wurde die Energiefäche für die Wechselwirkung von Benzol mit H^+ punktweise berechnet. Wir wählten die semiempirische LCAO-MO-SCF-Methode von Pople et al.^[4] – CNDO/2 – aus, da wir mit diesem Rechenverfahren bei der Beschreibung von Wasserstoffbrücken^[5] und schwachen π -Komplexen^[1] gute Ergebnisse erzielten. Im Energieminimum und im Übergangszustand wurden alle Bindungslängen (mit Ausnahme der CH-Abstände für die am Austausch nicht beteiligten Protonen) und die wichtigsten Winkel optimiert.

Das Energieminimum entspricht einem π -Komplex nach Dewar^[6]. Das siebente Proton befindet sich außerhalb der Ringebene, genau über der Mitte einer CC-Bindung. Die restlichen Bindungslängen im Ring alternieren; das gesamte Kation ist längs der Verbindungsline $\text{C}^3—\text{C}^6$ gefaltet (Diederwinkel $\alpha = 178.6^\circ$). Das Überschußproton weist die geringste Elektronendichte auf ($q_{\text{H}} = +0.27$). Interessanterweise tragen die Brückenprotonen in B_2H_6 eine ähnliche Ladung ($q_{\text{H}} = +0.20$). Die restliche Ladung des Kations verteilt sich ziemlich gleichmäßig über alle anderen Atome. CNDO/2-Minimumsgeometrien und Ladungsverteilungen zeigt Abbildung 1.

Aus unseren Rechnungen geht hervor, daß der Sattelpunkt der Energiefäche und somit der Übergangszustand der Substitutionsreaktion mit dem optimisierten σ -Komplex identisch ist. Die Bindungslängen entsprechen der Erwartung. Die positive Ladung verteilt sich auf die sieben H-Atome und auf die C-Atome 2,4 und 6 in der für geladene π -Elektronensysteme typischen alternierenden Art (Abb. 1).

Wie die CNDO-Rechnung ergibt, erfordert der Übergang des π -Komplexes in den σ -Komplex einen Energieaufwand von $\approx 20 \text{ kcal/mol}$. Wird ein π -Komplex in einen gleichwertigen überführt, ohne daß dabei Protonenaustausch stattfindet, muß nur eine Energie von $\approx 15 \text{ kcal/mol}$ aufgebracht werden. Solche Energiedifferenzen sind zwar

[*] Doz. Dr. P. Schuster und cand. chem. W. Jakubetz
Institut für Theoretische Chemie der Universität
A-1090 Wien, Währingerstraße 38 (Österreich)

mit einigen methodischen Fehlern behaftet, als relatives Maß sind sie dennoch sehr gut geeignet^[1, 5]. Für π -Komplexe und verwandte Strukturen werden sie stets zu groß errechnet; daher erwarten wir, daß sich bei Raumtemperatur die sechs gleichwertigen π -Komplexe rasch umlagern.

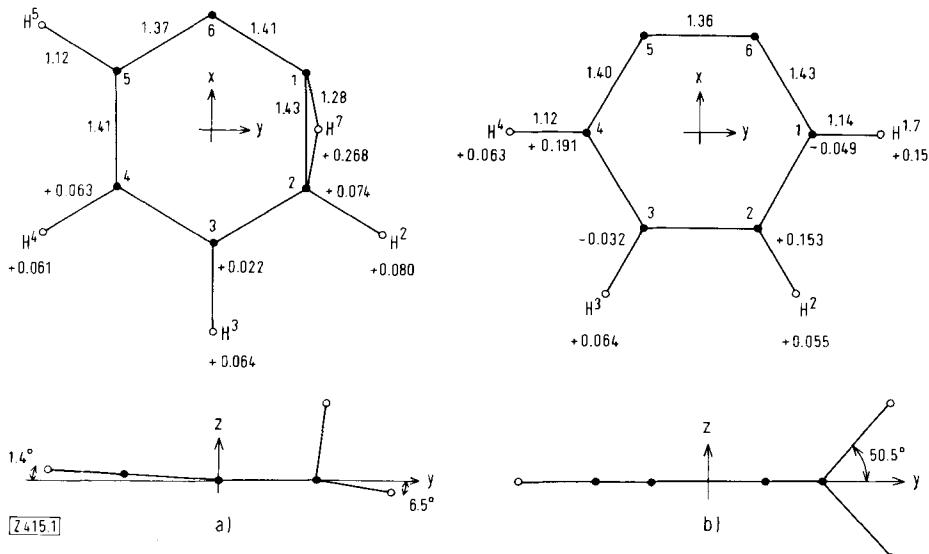


Abb. 1. Struktur und Ladungsverteilung von a) Zwischenstufe (π -Komplex) und b) Übergangszustand (σ -Komplex) der Reaktion $C_6H_6 + H^+$ (Bindungslängen in Å; alle C—H-Abstände in der Ringebene wurden mit 1.12 Å wie im CNDO/2-Energieminimum des Benzols angenommen).

Zum Vergleich: C_6H_6 : $R_{CC} = 1.38$, $R_{CH} = 1.12$ Å; $q_C = +0.011$, $q_H = -0.011$. — B_2H_6 : $R_{BB} = 1.60$, R_{BH} (Brücke) = 1.33, $R_{BH}(\text{ext.}) = 1.16$ Å; $q_B = -0.065$, $q_H(\text{Brücke}) = +0.196$, $q_H(\text{ext.}) = -0.065$.

Um die Natur der Bindung des siebten Protons im Komplex $[C_6H_7]^+$ besser erklären zu können, wurden die kanonischen SCF-Molekülorbitale nach der Methode von Boys^[7] lokalisiert. Das Proton bildet zusammen mit den beiden nächsten C-Atomen eine dreizentrische Bindung, welche zwei Elektronen aufnimmt und erstaunlich große Ähnlichkeit mit den „Hydridbrücken“ in Diboran, B_2H_6 , aufweist (Tabelle). Im Falle von B_2H_6 ist ein Vergleich von CNDO/2- und ab-initio-Berechnungen möglich^[8], welcher die Verlässlichkeit der gewählten Näherung zeigt.

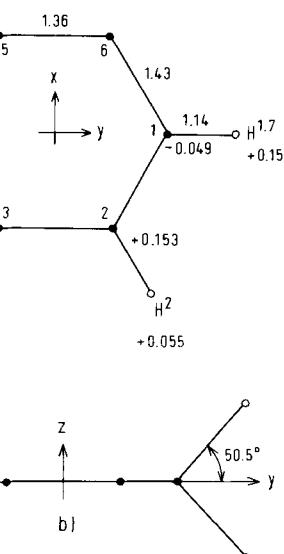
Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Kations $[C_6H_7]^+$ finden Olah et al.^[3] bei Raumtemperatur ein einziges Signal, welches bei tieferer Temperatur aufspaltet. Er ordnet dem solvatisierten Kation die Struktur eines σ -Komplexes zu.

Tabelle. Lokalisierte dreizentrische Molekülorbitale.

Atom	Funktion	Linearkombinationskoeffizienten		
		$[C_6H_7]^+$	B_2H_6	B_2H_6 , ab initio [8] [a]
C^1, B^1	2 s	0.2419	0.2701	0.1569
	$2 p_x$	0.2595	0.3069	0.1995
	$2 p_y$	0.0404	0	0
	$2 p_z$	0.4208	0.3632	0.2143
H	1 s	0.5980	0.6315	0.5600
C^2, B^2	2 s	0.2419	0.2701	0.1569
	$2 p_x$	-0.2595	-0.3069	-0.1995
	$2 p_y$	0.0404	0	0
	$2 p_z$	0.4208	0.3632	0.2143
Lokalisierte Anteil (%)		96.7	99.7	

[a] Die Linearkombinationskoeffizienten von CNDO-Rechnungen beziehen sich auf orthogonalisierte (Löwdin-)Atomorbitale und sind deshalb in bindenden Molekülorbitalen ihrem Absolutbetrag nach größer als die entsprechenden Koeffizienten bei „ab-initio“-Rechnungen, welche sich auf gewöhnliche, nicht orthogonale Atomorbitale beziehen.

Nach unseren Rechnungen sollte in der Gasphase der π -Komplex stabiler sein. Dies muß kein Widerspruch sein, da sich σ - und π -Komplex hinsichtlich ihrer Solvatisierungsenergien und der Wechselwirkung mit dem Gegenion beträchtlich unterscheiden können.



Kürzlich erschien eine Arbeit von Helgstrand mit CNDO/2-Rechnungen über den σ -Komplex von $[C_6H_7]^+$ ^[9]. Seine Ergebnisse, insbesondere Bindungswinkel und CH-Abstände am C^1 , stimmen mit unseren Ergebnissen gut überein.

Eingegangen am 8. Februar 1971 [Z 415]

- [1] 2. Mitteilung über LCAO-MO-Berechnung chemischer Reaktionsabläufe. — 1. Mitteilung: W. Jakubetz u. P. Schuster, Tetrahedron 27, 101 (1971).
- [2] Vgl. E. Berliner, Progr. Phys. Org. Chem. 2, 253 (1964).
- [3] G. A. Olah, R. H. Schlosberg, D. P. Kelly u. G. D. Mateescu, J. Amer. Chem. Soc. 92, 2546 (1970).
- [4] J. A. Pople, D. P. Santry u. G. A. Segal, J. Chem. Phys. 43, S 129 (1965); J. A. Pople u. G. A. Segal, ibid. 43, S 136 (1965); 44, 3289 (1966).
- [5] P. Schuster, Theoret. Chim. Acta 19, 212 (1970).
- [6] M. J. S. Dewar in P. de Mayo: Molecular Rearrangements. Interscience, New York 1963, Bd. 1, Kap. 5.
- [7] S. F. Boys, Rev. Modern Phys. 32, 296 (1960); J. M. Foster u. S. F. Boys, ibid. 32, 300 (1960).
- [8] E. Switkes, R. M. Stevens, W. N. Lipscomb u. M. D. Newton, J. Chem. Phys. 51, 2085 (1969).
- [9] E. Helgstrand, Acta Chem. Scand. 24, 3687 (1970).

Si-Fluorierte Carbosilane

Von Gerhard Fritz und Malte Berndt^[*]

Im Zusammenhang mit der Untersuchung perchlorierter „Carbosilane“^[1–4] berichten wir nun über die Bildung und Eigenschaften Si-fluorierter Verbindungen dieses Typs.

Die SiCl-Gruppe in Carbosilanen mit unsubstituierter CH_2 -Brücke läßt sich mit ZnF_2 in die SiF-Gruppe über-

[*] Prof. Dr. G. Fritz und Dipl.-Chem. M. Berndt
Institut für Anorganische Chemie der Universität (TH)
75 Karlsruhe 1, Englerstraße 11