

- [5] *H. A. Kramers*, *Physica (Utrecht)* 1, 182 (1934).
 - [6] *R. Ritter, L. Jansen, E. Lombardi*, *Phys. Rev. B* 8, 2139 (1973).
 - [7] *L. Jansen, R. Ritter, E. Lombardi*, *Physica (Utrecht)* 71, 425 (1974).
 - [8] *R. Block, L. Jansen* in *J. L. Calais, J. Linderberg, O. Goscinski, Y. Ohn*: *Quantum Science: Methods and Structure*. Plenum, New York 1976, S. 123.
 - [9] *L. J. de Jongh, R. Block*, *Physica (Utrecht)* 79 B, 568 (1975).
 - [10] *E. Lombardi, R. Ritter, L. Jansen*, *Int. J. Quantum Chem.* 7, 155 (1973).
 - [11] *E. Lombardi, L. Pirola, G. Tarantini, L. Jansen, R. Ritter*, *Int. J. Quantum Chem.* 8, 335 (1974).
 - [12] Diese Berechnungen wurden in Genf mit Computerprogrammen für Gauß-Funktionen durchgeführt. Eine spätere Überprüfung mit anderen

Problemen ergab bei Verwendung von Slater-Funktionen keine qualitativen Unterschiede.

- [13] Siehe z. B. A. E. van Arkel, J. H. de Boer: Chemische Bindung als elektrostatische Erscheinung. Hirzel, Leipzig 1931.
 - [14] R. M. Pitzer, W. N. Lipscomb, J. Chem. Phys. 39, 1995 (1963).
 - [15] O. J. Sovers, C. W. Kern, R. M. Pitzer, M. Karplus, J. Chem. Phys. 49, 2592 (1968).
 - [16] C. W. Kern, R. M. Pitzer, O. J. Sovers, J. Chem. Phys. 60, 3538 (1974).
 - [17] E. Lombardi, G. Tarantini, L. Pirola, L. Jansen, R. Ritter, J. Chem. Phys. 61, 894 (1974).
 - [18] E. Lombardi, G. Tarantini, L. Pirola, R. Ritter, J. Chem. Phys. 63, 2553 (1975).

ZUSCHRIFTEN

Zuschriften sind kurze vorläufige Berichte über Forschungsergebnisse aus allen Gebieten der Chemie. Vom Inhalt der Arbeiten muß zu erwarten sein, daß er aufgrund seiner Bedeutung, Neuartigkeit oder weiten Anwendbarkeit bei sehr vielen Chemikern allgemeine Beachtung finden wird. Autoren von Zuschriften werden gebeten, bei Einsendung ihrer Manuskripte der Redaktion mitzuteilen, welche Gründe in diesem Sinne für eine dringliche Veröffentlichung sprechen. Die gleichen Gründe sollen im Manuskript deutlich zum Ausdruck kommen. Manuskripte, von denen sich bei eingehender Beratung in der Redaktion und mit auswärtigen Gutachtern herausstellt, daß sie diesen Voraussetzungen nicht entsprechen, werden den Autoren mit der Bitte zurückgesandt, sie in einer Spezialzeitschrift erscheinen zu lassen, die sich direkt an den Fachmann des behandelten Gebietes wendet.

ortho-*para*-Protonierung von Toluol und Ethylbenzol in Supersäuren

Von *Dan Farcasiu, M. T. Melchior und Lynne Craine* [*]

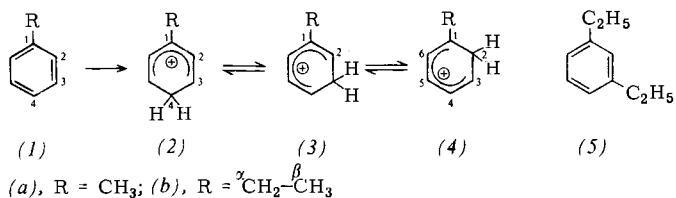
Aus Veröffentlichungen über die Protonierung von Monoalkylbenzolen (1) in Supersäuren geht eine überwältigende Bevorzugung der *para*-Protonierung zu (2) hervor^[1]. Der schnelle intramolekulare Austausch der aromatischen Wasserstoffatome bedingt jedoch eine kleine Gleichgewichtskonzentration der *meta*- und *ortho*-protonierten Isomere (2) \rightleftharpoons (3) \rightleftharpoons (4)^[1a, 2]. Beim Abkühlen unter -97°C wurde aber stets nur das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des *para*-protonierten Isomers „ausgefroren“^[1a, 1b]; nachweisbare Mengen der *ortho*-protonierten Spezies (4) im Gleichgewicht mit (2) fanden sich nicht. Andererseits deutete eine Untersuchung der Protonierung von Alkylbenzolen in der Gasphase an^[3], daß meßbare Mengen (4) in der Mischung vorhanden sein sollten. Wir

[*] Dr. D. Farcașiu [+], Dipl.-Chem. L. Craine
Corporate Research Laboratories
Exxon Research and Engineering Company
P.O. Box 45, Linden, N. J. 07036 (USA)

Dr. M. T. Melchior
Analytical and Information Division
Exxon Research and Engineering Company

[+] Korrespondenzautor.

berichten hier über eine Neuuntersuchung der Protonierung von Toluol (*1a*) und Ethylbenzol (*1b*) in zwei supersauren Medien [Säure A: HF-SbF₅ (1:1) mit SO₂FCl; Säure B: HF-TaF₅ (30:1)] mit Hilfe der ¹³C-NMR-Spektroskopie^[4].



Lösungen von Ethylbenzol (*1b*) in beiden Säuren zeigten bei niedriger Temperatur das für *para*-Protonierung zu (*2b*) erwartete Spektrum^[1a, 1c]. Das Spektrum in Säure A enthielt jedoch zusätzlich Signale des *ortho*-protonierten Ethylbenzols (*4b*) an den Stellen, die aufgrund der Spektren von (*2b*) und protoniertem *m*-Diethylbenzol (*5*)^[1c] zu erwarten waren (Tabelle 1 und Abb. 1).

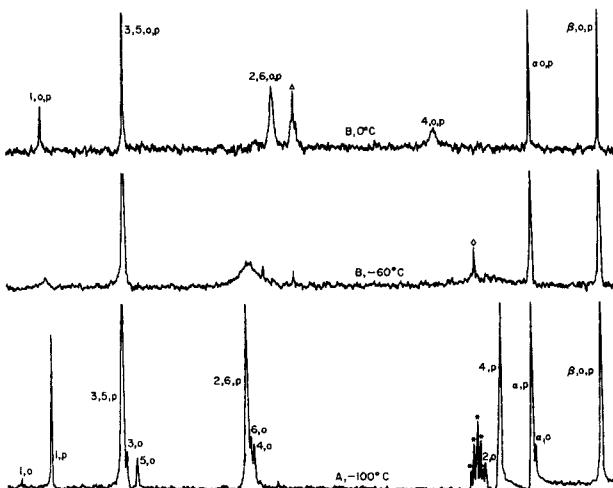


Abb. 1. ^{13}C -NMR-Spektren der protonierten Ethylbenzole. A: Säure A; B: Säure B. Externer Standard: • CD_2Cl_2 ; $\diamond \text{CH}_2\text{Cl}_2$; $\triangle \text{CD}_3\text{CN}$. Die Zahlen an den Signalen bedeuten Kohlenstoffatome, o und p kennzeichnen *ortho*- (4b) bzw. *para*-protoniertes Isomer (2b).

Charakteristische Änderungen des Spektrums wurden beim Erwärmen der Lösungen von (1b) in beiden Säuren beobachtet. Durch das Änderungsmuster und den Befund, daß bei

Tabelle 1. Chemische Verschiebungen in den ^{13}C -NMR-Spektren von Alkylbenzolen in Supersäuren [4]. Die Kohlenstoffatome sind wie in den Formeln numeriert. br. = breit.

Vorläufer	Solvans [a]	T [°C]	C-1	C-2	^{13}C -NMR (δ -Werte in ppm) [b]				
					C-3	C-4	C-5	C-6	C- α
Toluol (1a)	A	– 70	200.9 [1a]	136.5	178.0	46.4			27.9
	A	– 10	br.	128.9	178.0	66.6			28.6
	A	10	br.	126.6	176.8	66.0			27.2
	B	0	202.4	126.4	177.7	67.5			27.2
Ethylbenzol (1b)	A	– 100	204.6 [c]	136.0	179.4	47.3			36.0 11.7
			215.0 [d]	52.1	177.9 [e]	133.2 [f]	173.9 [e]	134.3 [f]	34.4 11.7
	A	0	br.	126.9	178.3	br.			36.2 (11.7) [g]
	A	10	207.8 br.	125.9	178.4	68.0 br.			36.5 (11.7) [g]
	B	– 75	204.2 [c]	135.6	179.1	47.0			35.6 11.1
			214 br. [d]						
	B	– 60	204.5 br.	135.5 br.	177.9	br.			35.1 10.9
	B	– 30	206.7 br.	126.6 br.	178.1	66.6 br.			35.3 (11.1) [g]
	B	0	207.3	125.4	178.3	69.0			35.2 (11.1) [g]
	B	10	207.6	124.4	178.5	70.5			35.2 (11.1) [g]
m-Diethylbenzol (5)	A [1c]	– 65	200.5	133.5 [f]	207.0	48.5	172.8	133.9 [f]	35.1 12.0
									34.4 12.4

[a] Säure A: HF/SbF₅/ArH, 7/7/1, mit 1.5 Vol. SO₂FCl pro Vol. Säure; Säure B: HF/TaF₅/ArH, 30/1/0.33. [b] Bezogen auf externes (coaxiales) TMS. [c] Werte für (2b). [d] Werte für (4b). [e] Zugeordnet aufgrund der Beobachtung, daß Signale der Ring-C-Atome in *ortho*-Stellung zur CH₂-Gruppe gewöhnlich bei tieferem Feld als Signale von Ring-C-Atomen in *para*-Stellung zur CH₂-Gruppe auftreten. [f] Die Zuordnung ist eventuell zu vertauschen. [g] Die bei höherer Temperatur aufgenommenen Spektren wurden unter der Annahme einer konstanten Lage des Signals für C- β ausgewertet.

gleichen Temperaturen in den beiden signifikant verschieden starken Säuren^[5] sehr ähnliche chemische Verschiebungen auftreten, wird bewiesen, daß der beobachtete Austauschprozeß auf der gegenseitigen Umwandlung des *para*- (2b) und des *ortho*-protonierten Isomers (4b) beruht; er ist beim Abkühlen reversibel. In der schwächeren Säure B sind die Signale bei den tiefsten erreichbaren Temperaturen (–75°C)^[6] zwar etwas verbreitert, doch konnte das Signal für C-1 von (4b) erkannt werden (Tabelle 1). In dieser Säure verschwinden die Signale für C-2 und C-4 bei etwa –50°C; die koaleszierten Signale können oberhalb –30°C beobachtet werden. Interessanterweise liegt die Koaleszenztemperatur in Säure A etwa 30°C höher^[7]; dies zeigt, daß die gegenseitige Umwandlung der Isomere (2b) ⇌ (4b) in der schwächeren Säure schneller verläuft. Die intramolekulare Wasserstoffverschiebung (2) ⇌ (3) ⇌ (4) sollte in beiden Fällen die gleiche Geschwindigkeit haben. Andererseits zeigte die veröffentlichte ¹H-NMR-Untersuchung von Toluol (1a) in DF-SbF₅-SO₂FCl^[1a], daß der gleichzeitige Protonenaustausch mit dem Lösungsmittel in diesem System langsam ist. Es scheint demnach, daß bei der Isomerisierung (2) ⇌ (4) ein intermolekularer Protonenübergang vom protonierten auf das unprotonierte Alkylbenzol stattfindet [z. B. (1) + (2) ⇌ (4) + (1)]^[2a, 2c]. Die Alternative wäre, daß die Protonen in beiden Medien nach verschiedenen Mechanismen ausgetauscht werden: Intramolekular in Säure A und intermolekular in Säure B. Es sei aber angemerkt, daß die Protonierung innerhalb der Nachweisgrenzen der ¹³C-NMR-Methode auch beim HF-TaF₅-System (Säure B) praktisch vollständig ist. Dies läßt es möglich erscheinen, daß der Austauschprozeß bei einem protonierten aromatischen Substrat, das schwächer basisch als (1) ist (z. B. Benzol^[1a, 2e]), sogar in HF-SbF₅ intermolekular abläuft.

Das Gleichgewichtsverhältnis (2b)/(4b) konnte durch Integration der Tieftemperaturspektren bestimmt werden [ca. 6 % (4b) in Säure A bei –100°C, 14 % (4b) in Säure B bei –75°C], außerdem aus den chemischen Verschiebungen für C-2 und C-4 im Temperaturgebiet des starken Austausches (0 bis 10°C für Säure A^[7], –30 bis 10°C für Säure B); es ergaben sich $\Delta H^0 = -1.3$ kcal/mol und $\Delta S^0 = 2.7$ cal K^{–1} mol^{–1}. Die aus der Regressionsgerade berechnete Gleichgewichtskonstante bei 0°C beträgt 3.0 [25 % (4b)]. Alle Werte sind approximativ im Hinblick auf Fehler bei der Messung der chemischen Verschiebungen und speziell bei der Bestim-

mung und Konstanthaltung der Temperatur während der langen Intervalle, die für die Akkumulation der Spektren erforderlich sind. (Wenn man den bei –100°C erhaltenen Meßwert verwirft, erhält man $\Delta H^0 = -0.9$ kcal/mol und $\Delta S^0 = -1.0$ cal K^{–1} mol^{–1}.) Auf jeden Fall liegt der ΔH^0 -Wert sehr nahe beim Wert für Toluol [(2a) ⇌ (4a)] in der Gasphase^[3] und etwas niedriger als das Ergebnis von ab-initio-Rechnungen^[13].

Bei protoniertem Toluol wurde das gleiche Verhalten beobachtet (Tabelle 1); die schlechtere Löslichkeit in Säure B schränkte jedoch den Untersuchungsbereich ein. Immerhin konnte die Gleichgewichtskonstante für die *para*/*ortho*-Protonierung (2a)/(4a) aufgrund der chemischen Verschiebungen von C-2 und C-4 zwischen –10 und +10°C^[6, 7] abgeschätzt werden. Dazu wurden chemische Verschiebungen für das *ortho*-protonierte Isomer (4a) verwendet, die aus den Verschiebungen für (4b) und (2a) berechnet worden waren. Der Wert [20 bis 25 % (4a) in der Mischung bei 0°C] ist dem für Ethylbenzol erhaltenen Wert sehr ähnlich.

Eingegangen am 6. Dezember 1976,
in gekürzter Form am 14. Januar 1977 [Z 650]

CAS-Registry-Nummern:

(1a): 108-88-3 / (1b): 100-41-4 / (2b): 36510-22-2 / (4b): 61650-32-6 / (5): 141-93-5.

[1] a) G. A. Olah, R. H. Schlosberg, R. D. Porter, Y. K. Mo, D. P. Kelly, G. D. Mateescu, J. Am. Chem. Soc. 94, 2034 (1972); b) I. B. Repinskaya, A. I. Rezvukhin, V. A. Koptyug, Zh. Org. Khim. 8, 1965 (1972); c) G. A. Olah, R. J. Spear, G. Messina, P. W. Westerman, J. Am. Chem. Soc. 97, 4051 (1975).

[2] a) C. MacLean, E. L. Mackor, Discuss. Faraday Soc. 34, 165 (1962); b) E. L. Mackor, C. MacLean, Pure Appl. Chem. 8, 393 (1964); c) D. M. Brouwer, C. MacLean, E. L. Mackor, Discuss. Faraday Soc. 39, 121 (1965); d) T. Birchall, R. J. Gillespie, Can. J. Chem. 42, 502 (1964); e) G. A. Olah, R. H. Schlosberg, D. P. Kelly, G. D. Mateescu, J. Am. Chem. Soc. 92, 2546 (1970).

[3] J. L. Devlin, III, J. F. Wolf, R. W. Taft, W. J. Hehre, J. Am. Chem. Soc. 98, 1990 (1976). In dieser Arbeit wurde die Additivität der Effekte der Alkylsubstituenten vorausgesetzt.

[4] Es handelt sich um 25.2-MHz-Fourier-Transform-¹³C-NMR-Spektren, die mit einem Varian-XL-100-Gerät mit variabler Temperatureinstellung aufgenommen wurden.

[5] Säure A ist mehr als 10³mal stärker als Säure B.

[6] Die Lösung in Säure B erstarrte bei tieferer Temperatur zum Teil.

[7] Die Signale in Säure A sind bei +10°C immer noch breit.