

Alle Verbindungen wurden durch vollständige Elementaranalyse, und spektroskopische Daten (MS, IR und Raman,  $^1\text{H}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR) identifiziert.

Eingegangen am 4. März 1980 [Z 616]

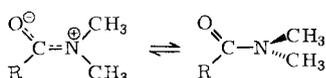
- [1] H. J. Backer, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas 49, 1107 (1930); vgl. auch die Kristallstrukturanalyse: J. R. Hall, R. A. Johnson, C. H. L. Kennard, G. Smith, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1980, 149.
- [2] Der Versuch einer quantitativen Bestimmung der Säurestärke von (1) in Eisessig anhand von  $^1\text{H}$ -NMR-Messungen nach B. U. Rode, A. Engelbrecht und J. Schanil [Z. Phys. Chem. (Leipzig) 253, 17 (1972)] ergab einen Wert, der viele Zehnerpotenzen größer ist als der von  $\text{HSO}_3\text{F}$ . Wir schließen daraus, daß diese Methode für so hoch mesomere Systeme nicht geeignet ist.
- [3] A. L. Allred, E. G. Rochow, J. Inorg. Nucl. Chem. 5, 269 (1958); J. Gasteiger, Nachr. Chem. Tech. Lab. 28, 17 (1980); J. Gasteiger, M. Marsili, unveröffentlicht; K. Seppelt, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.

### Einfluß ionischer und polarer Zusätze auf $\Delta G^\ddagger$ und $\Delta V^\ddagger$ der Amidrotation in wäßrigen Lösungen von Dimethylacetamid<sup>[\*\*]</sup>

Von Gerhard Völkel, Johann Hauer und Hans-Dietrich Lüdemann<sup>[\*]</sup>

Professor Ernst Ulrich Franck zum 60. Geburtstag gewidmet

Die freie Aktivierungsenthalpie der Rotation der Dimethylaminogruppe in Dimethylamiden wird durch den Substituenten an der Carbonylgruppe stark beeinflusst. Auch die Polarität des Lösungsmittels bewirkt signifikante Änderungen von  $\Delta G^\ddagger$ <sup>[1]</sup>.



Im Gegensatz dazu zeigt die Druckabhängigkeit von  $\Delta G^\ddagger$ , die durch das Aktivierungsvolumen  $\Delta V^\ddagger$  beschrieben wird

$$\left(\frac{\partial \Delta G^\ddagger}{\partial P}\right)_T = \Delta V^\ddagger$$

für die bisher untersuchten Substituenten ( $\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$ ) und Lösungsmittel ( $\text{CCl}_4, \text{C}_6\text{D}_6, (\text{CD}_3)_2\text{CO}, (\text{CD}_3)_2\text{SO}, \text{CD}_3\text{CN}, \text{CD}_3\text{OD}$ )<sup>[2]</sup> keine systematische Variation. Unabhängig von der Größe des Substituenten und der Polarität des Lösungsmittels beträgt  $\Delta V^\ddagger \approx 10 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ . Die einzige Ausnahme findet man bei verdünnten wäßrigen Lösungen ( $x_{\text{D}_2\text{O}} > 0.98$ ) der Dimethylamide. In den hochverdünnten Lösungen wird die Rotation der Dimethylaminogruppe praktisch druckunabhängig (z. B. Dimethylacetamid in  $\text{D}_2\text{O}, x_{\text{D}_2\text{O}} = 0.99, \Delta V^\ddagger = 0.3 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ )<sup>[3]</sup>.

Die vorläufige Erklärung dieses überraschenden Befundes ist, daß sich um die Dimethylaminogruppe im zeitlichen Mittel eine offene Hydrathülle bildet, in der die Amidrotation ablaufen kann, ohne daß die Wassermoleküle der Umgebung wesentlich umgeordnet werden müssen. Sollte dies zutreffen, müßte  $\Delta V^\ddagger$  durch polare oder ionische Zusätze zu den wäßrigen Lösungen, die die Wasserstruktur beeinflussen, sehr stark erhöht werden.

Bei ersten Messungen wurde Dimethylacetamid (5 Gew.-%) in wäßrigen Natriumbromid- und Harnstofflösungen untersucht. Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 1 und 2 dargestellt. Es zeigt sich, daß schon kleine Konzentrationen

von Natriumbromid  $\Delta V^\ddagger$  signifikant erhöhen. 5 Gew.-% Dimethylacetamid gelöst in einer 0.14 molalen NaBr-Lösung ergibt  $\Delta V^\ddagger = 5.6 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  und damit nur noch eine relativ geringe Abweichung vom Verhalten der üblichen Lösungsmittel. Daraus ist zu folgern, daß die mittlere Anordnung der Wassermoleküle in der Umgebung der Dimethylaminogruppe stark verändert wird, und daß die Besonderheiten der Struktur der binären wäßrigen Lösungen bereits durch geringe Zusätze von ionischen Substanzen weitgehend aufgehoben werden.

Hingegen haben gleiche Harnstoff-Konzentrationen einen deutlich geringeren Effekt auf  $\Delta V^\ddagger$ . Dies ist qualitativ dadurch zu erklären, daß die Harnstoffmoleküle in das Wasserstoffbrückennetzwerk eingebaut werden und die mittlere Ordnung der Lösungen nur lokal stören können, während die elektrischen Ladungen der Natrium- und Bromidionen die Wasserstruktur in größeren Bereichen verändern.

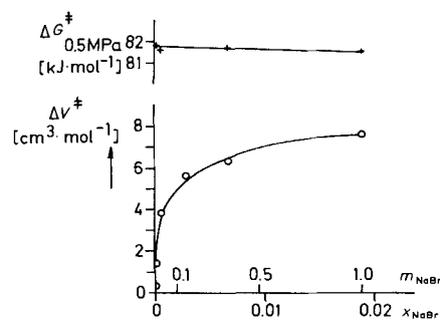


Abb. 1.  $\Delta G^\ddagger$  und  $\Delta V^\ddagger$  der Amidrotation in wäßrigen Lösungen von Dimethylacetamid (DMA),  $x_{\text{DMA}} = 0.012$  ( $\approx 5$  Gew.-% DMA), als Funktion der Natriumbromid-Konzentration. (In reinem DMA beträgt  $\Delta V^\ddagger 7.6 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ).

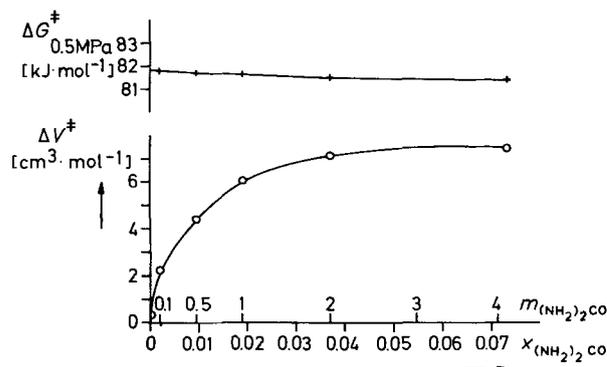


Abb. 2.  $\Delta G^\ddagger$  und  $\Delta V^\ddagger$  der Amidrotation in wäßrigen Lösungen von Dimethylacetamid (DMA),  $x_{\text{DMA}} = 0.012$  ( $\approx 5$  Gew.-% DMA), als Funktion der Harnstoff-Konzentration. (In reinem DMA beträgt  $\Delta V^\ddagger 7.6 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ).

Aus unseren Befunden läßt sich ableiten, daß die hydrophobe Solvation apolarer Molekülteile schon durch verhältnismäßig geringe Zusätze von Ionen sehr stark beeinflusst wird und daß die Bestimmung von  $\Delta V^\ddagger$  für die Rotation der Dimethylaminogruppe eine empfindliche Sonde für strukturelle Änderungen der Hydratstruktur ist.

Die stärkste Zunahme von  $\Delta V^\ddagger$  findet man bei den Natriumbromidlösungen, in denen das Ionen/DMA-Verhältnis kleiner als etwa 1:6 ist. Es ist daher unwahrscheinlich, daß die hier gefundenen Effekte von einer selektiven Anreicherung der Ionen in der Nähe der DMA-Moleküle herrühren könnten. Diese Annahme wird auch dadurch gestützt, daß das Aktivierungsvolumen von  $\Delta V^\ddagger = 3.8 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ , das in Lösungen mit  $x_{\text{DMA}} = 0.0120$  und  $x_{\text{NaBr}} = 0.0003$  gemessen wird, durch eine Verringerung der DMA-Konzentration auf  $x_{\text{DMA}} = 0.0024$  nicht geändert wird.

$\Delta G^\ddagger$  (Abb. 1 und Abb. 2) wird durch die Zusätze praktisch nicht verändert. Dies ist ein weiteres Beispiel dafür, daß

[\*] Prof. Dr. H.-D. Lüdemann, Dr. G. Völkel, Dipl.-Phys. J. Hauer  
Institut für Biophysik und Physikalische Biochemie der Universität  
Postfach 397, D-8400 Regensburg

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

die Bestimmung von  $\Delta V^\ddagger$  durch Hochdruckuntersuchungen Informationen zur Solvatstruktur liefern kann, die aus den übrigen Aktivierungsparametern nicht ableitbar sind.

### Experimentelles

$\Delta V^\ddagger$  wurde aus der Druckabhängigkeit der  $^1\text{H-NMR-Signale}$  der  $\text{NCH}_3$ -Gruppen zwischen 0,1 und 150 MPa abgeleitet. Die Umklappgeschwindigkeit wurde durch Computersimulation der austauschverbreiterten Spektren im Bereich der Koaleszenztemperatur  $T_c$  bestimmt ( $T_c$ : 370–380 K), Meßfrequenz: 100,1 MHz. Details der Hochdruckanordnung und des Auswertverfahrens sind in früheren Publikationen angegeben<sup>[2,3]</sup>.

Eingegangen am 4. Dezember 1979 [Z 620]  
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

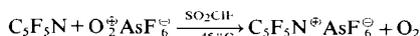
- [1] L. M. Jackman in L. M. Jackman, F. A. Cotton: Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. Academic Press, New York 1975.  
[2] R. Rauchschalbe, G. Völkel, E. Lang, H.-D. Lüdemann, J. Chem. Res. (S) 448, (M) 5325 (1978).  
[3] G. Völkel, E. Lang, H.-D. Lüdemann, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 83, 722 (1979).

## Das Pentafluorpyridin-Kation $\text{C}_5\text{F}_5\text{N}^{+}$

Von Klaus Züchner, Thomas J. Richardson, Oskar Glemser und Neil Bartlett<sup>[\*]</sup>

Professor Fritz Seel zum 65. Geburtstag gewidmet

Salze des Hexafluorbenzol-Kations  $\text{C}_6\text{F}_6^\oplus$  wurden durch Einelektronenoxidation von  $\text{C}_6\text{F}_6$  mit  $\text{O}_2^\oplus\text{X}^\ominus$  ( $\text{X}^\ominus = \text{AsF}_6^\ominus$ ,  $\text{SbF}_6^\ominus$ ,  $\text{Sb}_2\text{F}_{11}^\ominus$ ) in  $\text{WF}_6$  erhalten<sup>[1]</sup>. Obschon viele Radikalkationen aromatischer Moleküle in Lösung spektroskopisch nachgewiesen worden waren, gelang somit erstmalig die Isolierung einer solchen paramagnetischen Spezies. Wir konnten jetzt auch Pentafluorpyridin als ersten Heterocyclus mit  $\text{O}_2^\oplus\text{AsF}_6^\ominus$  in  $\text{SO}_2\text{ClF}$  als Lösungsmittel und Moderator oxidieren:



Das in feuchtem Zustand tiefblaue suspendierte Produkt ist in  $\text{SO}_2\text{ClF}$  nur wenig löslich. Sein ESR-Spektrum in  $\text{SO}_2\text{ClF}$  zeigt ein breites Singulett bei  $g = 2,0032$ . Beim Abziehen des Lösungsmittels sowie des unverbrauchten  $\text{C}_5\text{F}_5\text{N}$  bei  $-22^\circ\text{C}$  bleibt ein blaßblaues Pulver zurück. Dieses zersetzt sich bei  $0^\circ\text{C}$ , und es entsteht eine weiße kristalline Substanz, deren physikalische Eigenschaften, insbesondere Raman- und Massenspektrum, von einer 1:1-Mischung der molekularen Addukte  $\text{C}_5\text{F}_5\text{N} \cdot \text{AsF}_5$ <sup>[2]</sup> und  $\text{C}_5\text{F}_7\text{N} \cdot \text{AsF}_5$  herrühren (vgl. Tabelle 1)<sup>[3]</sup>, entsprechend der Disproportionierung



Mit Acetonitril lassen sich die heterocyclischen Komponenten aus dem Adduktgemisch freisetzen:



[\*] Prof. Dr. O. Glemser, Dr. K. Züchner  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

Prof. Dr. N. Bartlett, Dr. T. J. Richardson  
Department of Chemistry, University of California  
Material and Molecular Research Division, Lawrence Berkeley Laboratory  
Berkeley, Calif. 94720 (USA)

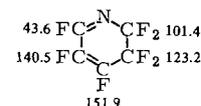
[\*\*] Diese Arbeit wurde vom U.S. Department of Energy, Office of Basic Energy Sciences, unterstützt. N. B. dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für den U.S. Senior Scientist Award. Prof. R. D. Chambers danken wir für Perfluorpyridin und Prof. A. Weller für Hilfe bei der Aufnahme der ESR-Spektren.

Tabelle 1. Raman-Daten [ $\text{cm}^{-1}$ ] von  $\text{C}_5\text{F}_5\text{N}$  und seinen Derivaten.

Schwingung [a]	$\text{C}_5\text{F}_5\text{N}$ [a]	$\text{C}_5\text{F}_5\text{N} \cdot \text{AsF}_5$ [b]	$\text{C}_5\text{F}_5\text{NH}^\oplus\text{AsF}_6^\ominus$ [c]
C-F def.	174 w		
	224 w	225 w	219 (1)
	273 (2)	285 (1)	270 (1)
	310 (1)	304 (1)	
		353 (6)	349 (1)
			354 (1)
Ring (?)			370 (1) [d]
	428 (7)	409 (3)	410 (2)
	457 (7)	453 (4)	446 (3)
	476 (7)	490 (2)	478 (2)
			527 (1)
	593 (9)	596 (10)	593 (10)
	620 (3)	643 (2)	
		668 (6)	
		673 (1)	673 (3)
		706 (3)	713 (3) [e]
C-F def.	706 (3)	720 (2)	738 (3)
C—C twist	736 (2)	754 (1) [f]	
comb.	857 (1)		812 (3)
C—F str.	1154 (2)		
	1172 (5)		
comb.	1243 (1)		1217 (1)
C—F str.	1285 (5)		1290 (1)
	1420 (5)		
comb.	1473 (1)		
Ring str.	1492 (1)		
	1529 (4)		
	1650 (4)		
N—H str.			3002 (1)

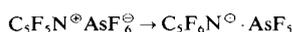
[a] Zuordnung nach [5]; [b] Festkörperspektrum; [c] Herstellung nach der Methode von Chambers et al. [6]; [d]  $\nu_5$  ( $\text{AsF}_6^-$ ); [e]  $\nu$  ( $\text{AsF}_5$ ); [f]  $\nu$  ( $\text{AsF}_5$ ).

Das  $^{19}\text{F-NMR-Spektrum}$  zeigt, daß  $\text{C}_5\text{F}_7\text{N}$  allein aus dem Heptafluor-1-aza-1,3-cyclohexadien<sup>[4]</sup>

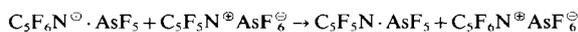


besteht ( $\delta$ -Werte rel.  $\text{CCl}_3\text{F}$  int.).

Warum die Thermolyse von  $\text{C}_5\text{F}_5\text{N}^\oplus\text{AsF}_6^\ominus$  nur das Addukt des 1,3-Diens  $\text{C}_5\text{F}_7\text{N}$  und nicht das des 1,4-Diens ergibt, erklären wir wie folgt: Da die Disproportionierung im festen Zustand und bei relativ niedriger Temperatur abläuft, sollte eine geringe Aktivierungsenergie erforderlich sein und die Verteilung der Moleküle im Festkörper die möglichen Reaktionsprodukte einschränken. Wahrscheinlich ist der erste Schritt ein  $\text{F}^\ominus$ -Transfer vom Anion zum Kation, der mit einer Verschiebung des einsamen Elektronenpaares vom N- zum As-Atom einhergeht:



Trifft dies zu, dann lassen die Ladungsdichtewerte nach Chambers et al.<sup>[4a]</sup> es als möglich erscheinen, daß das zum  $\text{C}_5\text{F}_5\text{N}^\oplus$  übertragene  $\text{F}^\ominus$  an ein Kohlenstoffatom gebunden wird, das dem Stickstoffatom benachbart ist. Eine Redoxreaktion mit dem noch vorhandenen Salz



könnte der nächste Schritt sein.

Auf analoge Weise könnte die Bildung von  $\text{C}_5\text{F}_7\text{N}$  aus  $\text{C}_5\text{F}_6\text{N}^\ominus$  durch eine geringfügige Verschiebung von  $\text{F}^\ominus$  aus  $\text{AsF}_6^\ominus$  initiiert werden, gekoppelt mit einer Säure-Base-Wechselwirkung, welche das Addukt  $\text{C}_5\text{NF}_7 \cdot \text{AsF}_5$  erzeugt.