

# STABILE CARBENIUMIONEN—XXIV<sup>1</sup>

## MONOARYL-HALOGEN-CARBENIUMIONEN. UNTERSUCHUNGEN ÜBER DEN SUBSTITUENTENEINFLUSS VON CHLOR UND FLUOR

HEINRICH VOLZ<sup>†</sup> und HANS-JÜRGEN STREICHER

Institut für Organische Chemie der Universität Karlsruhe D-7500 Karlsruhe, Postfach 63 80, Germany

(Received in Germany 3 March 1977; Received in the UK for publication 11 July 1977)

**Zusammenfassung**—Die *p*-Fluorphenyl-methyl-fluor-, -chlor- und -brom-Carbeniumionen sowie die *p*-Fluorphenyl-difluor- und -dichlor-Carbeniumionen wurden in  $\text{SbF}_5/\text{SO}_2\text{ClF}$  bzw.  $\text{SbF}_5/\text{SO}_2$  erzeugt und mittels  $^1\text{H}$ - und  $^{19}\text{F}$ -Spektroskopie charakterisiert. Dabei zeigte sich, dass im Falle einer direkten Bindung der Halogene an das positive Zentrum Fluor nicht besser stabilisiert als Chlor.

**Abstract**—The *p*-Fluorephenyl-methyl-fluoro-, -chloro- and -bromo-carbenium ions as well as the *p*-Fluorophenyl-difluoro- and -dichloro-carbenium ions have been prepared in  $\text{SbF}_5/\text{SO}_2\text{ClF}$  respectively  $\text{SbF}_5/\text{SO}_2$  and characterized by  $^1\text{H}$ - and  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spectroscopy. It could be shown that in the case where the halogen is directly attached to the positive center fluorine does not stabilize better than chlorine.

Bisher galt allgemein, dass ein Fluorsubstituent ein positives Zentrum besser stabilisiert als ein Chlorsubstituent.<sup>2</sup> Wie wir jedoch in einer Untersuchung an Diarylcarbeniumionen zeigen konnten,<sup>3</sup> gilt diese Regel nur, wenn der Halogensubstituent mit dem Carbenium-C-Atom über ein  $\pi$ -Elektronensystem hinweg in Wechselwirkung tritt. Ist der Halogensubstituent dagegen direkt an das positive Zentrum gebunden, so stabilisiert im Diarylcarbeniumion Chlor besser als Fluor. Die unterschiedliche Substituentenwirkung von Chlor und Fluor in Abhängigkeit vom Abstand zum positiven Zentrum erklärt sich wie folgt: der Gesamteffekt der Halogensubstituenten ergibt sich aus der Summe von  $(-\text{I}\sigma^-)$ ,  $(+\text{I}\pi^-)$  und  $(+\text{E})$ -Effekt. Tritt das Fluor über ein  $\pi$ -System hinweg mit dem positiven Zentrum in Wechselwirkung, so ist die Summe  $\{(+\text{I}\pi^-) + (+\text{E})\}$  grösser als  $(-\text{I}\sigma^-)$  und Fluor wirkt insgesamt stabilisierend, während beim Chlor die Summe dieser elektronischen Effekte eine Destabilisierung ergibt. Das heisst  $(+\text{I}\pi^-)_{\text{F}} > (+\text{I}\pi^-)_{\text{Cl}}$ . Sind die Halogene Fluor und Chlor jedoch direkt an das positive Zentrum gebunden, so entfällt der  $(+\text{I}\pi^-)$ -Effekt und Fluor stabilisiert dann wegen seines grösseren  $(-\text{I}\delta^-)$ -Effektes und kleineren  $(+\text{E})$ -Effektes das positive Zentrum weniger gut als Chlor.

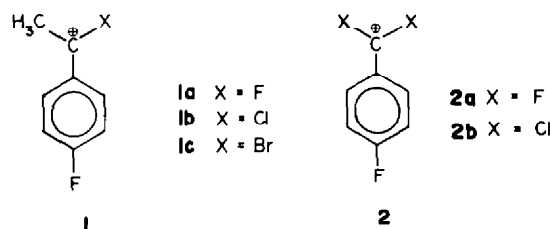
Diese Ergebnisse aus Untersuchungen an stabilen Carbeniumionen in Lösung stehen in Einklang mit Solvolyseversuchen,<sup>4</sup> Gasphasenreaktionen<sup>5</sup> und neuesten ab initio Berechnungen.<sup>6</sup> Dagegen kommen Olah, Mo und Halpern<sup>7</sup> im Rahmen einer  $^{13}\text{C}$ -NMR-Studie an Halogen-dimethyl-carbeniumionen zu dem Ergebnis, dass Fluor besser stabilisiert als Chlor. Das widersprechende Ergebnis dieser Autoren beruht nach unserer Ansicht auf der Tatsache, dass sie nicht direkt korrelierbare Modelle verwendet haben.

In Fortsetzung unserer Untersuchungen haben wir im Rahmen dieser Arbeit den Substituenteneinfluss von Halogenen in Monoaryl-halogen-carbeniumionen studiert.

### Carbeniumionen

Die Carbeniumionen (1a–1c) wurden aus den entsprechenden Dihalogeniden bei  $-90^\circ\text{C}$  in  $\text{SbF}_5/\text{SO}_2\text{ClF}$

und die Kationen (2a–2b) aus den entsprechenden Trihalogeniden bei  $-30^\circ\text{C}$  bzw.  $-78^\circ\text{C}$  in  $\text{SbF}_5/\text{SO}_2\text{ClF}$  bzw.  $\text{SbF}_5/\text{SO}_2$  erzeugt.<sup>8</sup>



Wie Betrachtungen an Stuart-Briegleb-Kalotten zeigen, ist in den Kationen 1a, 1b, 2a und 2b eine vollkommen ebene Anordnung aller drei Liganden am positiven Zentrum möglich. Im Kation 1c dürfte dagegen eine leichte Verdrillung des *p*-Fluorphenylringes vorliegen.

### NMR-Spektren

Ein Vergleich der chemischen Verschiebungen der Protonen der Carbeniumionen mit denen der ungeladenen Ausgangshalogenide ergibt für die *ortho*-Protonen beim Übergang vom ladungsneutralen Molekül zum Ion eine durchschnittliche Verschiebung um 1.5 ppm (1a–1c) bzw. 1.3 ppm (2a–2b) und für die *meta*-Protonen um 0.7 ppm (1a–1c und 2a–2b) nach tieferem Feld. Beim Vergleich der  $\phi$ -Werte der *p*-Fluorsubstituenten von Ausgangshalogenid und Carbeniumion finden wir  $\Delta\phi$ -Werte von  $\sim 58$  ppm (1a–1c) bzw.  $\sim 50$  ppm (2a–2b). Noch grösser ist die Verschiebung der  $^{19}\text{F}$ -Signale, der direkt am reaktiven Zentrum sitzenden Fluorkerne nach tieferem Feld beim Übergang von Ausgangshalogenid zum Kation. (Difluorid  $\rightarrow$  1a, 130 ppm; Trifluorid  $\rightarrow$  2a, 73 ppm). Die  $^{19}\text{F}$ -NMR-Methode hat den Vorteil, dass sie am empfindlichsten die Entschirmung bzw. Abschirmung des Zentrums, an das das Fluor gebunden ist, anzeigt,<sup>9</sup> und dass sie praktisch unempfindlich gegenüber Anisotropieeffekten benachbarter Gruppen ist.<sup>10</sup> Die starke

Entschirmung sowohl der Protonen als auch der Fluorkerne in den Ionen **1a–1c** und **2a–2b** ist ein Beweis für das Verliegen dieser Carbeniumionen.

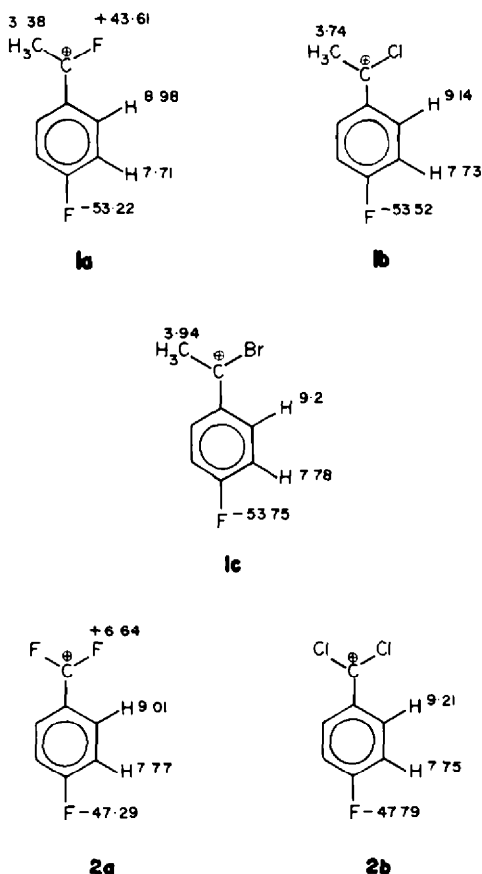


Abb. 1.  $^1\text{H}$ -chem. Verschiebungen  $\delta$  in ppm rel. zu TMS ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) als innerer Standard umgerechnet auf TMS und  $^{19}\text{F}$ -chem. Verschiebungen  $\phi$  in ppm rel. zu  $\text{CCl}_3\text{F}$  ext. der Carbeniumionen **1a–1c** und **2a–2b**.

Wie ein Vergleich der  $^{19}\text{F}$ -chem. Verschiebungen des *para*-Fluorsubstituenten von **1a**, **1b** und **1c** einerseits und **2a** und **2b** andererseits zeigt, stabilisiert auch bei Monoaryl-halogen-carbeniumionen der Fluorsubstituent am positiven Zentrum nicht besser als der Chlorsubstituent. Die Unterschiede in den  $^{19}\text{F}$ -chem. Verschiebungen liegen bei diesen Kationen zwar im Bereich der Fehlergrenzen, aber dennoch lässt sich in den beiden Gruppen von Carbeniumionen eine schwache Zunahme der Stabilisierung beim Übergang von Fluor zu Chlor als Substituent erkennen. Beim Kation **1c** lässt sich nicht entscheiden, in welchem Masse die Stabilisierung durch elektronische und sterische Effekte des Bromsubstituenten bedingt ist.

**Danksagungen**—Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gilt unser besonderer Dank für die Unterstützung dieser Arbeit.

## EXPERIMENTELLER TEIL

Die IR-Spektren wurden mit dem Beckmann-Gerät IR 8 und die H- und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren mit einem Varian-Gerät A 56/60 A aufgenommen. Zur Gaschromatographie dienten für analytische Untersuchungen die Geräte Perkin Elmer 900 und F6 und für präparative Trennungen die Geräte Aerograph A 700 und A 90–P3.

### Ausgangshalogenide

(a) 4-Fluor- $\alpha,\alpha$ -difluoräthylbenzol wurde analog der Vorschrift zur Darstellung von  $\alpha,\alpha$ -Difluoräthylbenzol<sup>11</sup> hergestellt. Die gaschromatographische Reinigung erfolgte über eine Polyäthylenglycol-Säule (6 m, Säulentemp.  $110^\circ\text{C}$ ). IR ( $\text{CCl}_4$ ): 3050, 3005, 2940, 1900, 1610, 1515, 1440, 1410, 1385, 1295, 1240, 1235, 1175, 1160, 1095, 1085, 1015, 930, 915, 835,  $680\text{ cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CCl}_4$ ; TMSi):  $\delta = 7.48$  (d d; 2H;  $J_{\text{H-H}} = 8.5\text{ Hz}$ ;  $J_{\text{H-F}} = 5.5\text{ Hz}$ ) 7.05 (t; 2H;  $J_{\text{H-H}} = J_{\text{H-F}} = 8.5\text{ Hz}$ ); 1.88 (t; 3H;  $J_{\text{H-F}} = 18\text{ Hz}$ ).  $^{19}\text{F}$ -NMR ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CCl}_3\text{F}$  ex):  $\phi = -86.54$  (q; 2F;  $J_{\text{H-F}} = 18\text{ Hz}$ )  $-110.21$  (m; 1F).  $\text{C}_8\text{H}_7\text{F}_3$  (160.1) Ber.: C, 60.0, H, 4.4, Gef.: C, 60.1, H, 4.5%.

(b) 4-Fluor- $\alpha,\alpha$ -dichloräthylbenzol wurde analog der Vorschrift zur Darstellung von  $\alpha,\alpha$ -Dichloräthylbenzol hergestellt.<sup>12</sup> Sdp.  $72^\circ\text{C}/2\text{ Torr}$ . IR (Film): 3070, 2990, 2930, 1890, 1605, 1505, 1440, 1405, 1375, 1300, 1235, 1165, 1110, 1070, 1060, 1010, 835, 760, 725,  $660\text{ cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CCl}_4$ ; TMSi):  $\delta = 7.73$  (dd; 2H;  $J_{\text{H-H}} = 8.5\text{ Hz}$ ;  $J_{\text{H-F}} = 5.5\text{ Hz}$ ); 6.89 (t; 2H;  $J_{\text{H-H}} = J_{\text{H-F}} = 8.5\text{ Hz}$ ); 2.47 (s. 3H).  $^{19}\text{F}$ -NMR:  $\phi = -111.5$  (n; 1F;  $J_{\text{H-F}} = 8.5\text{ Hz}$ ;  $J_{\text{H-F}} = 5.5\text{ Hz}$ ).  $\text{C}_8\text{H}_7\text{Cl}_2\text{F}$  (193.1) Ber.: C, 49.8; H, 3.7; Cl, 36.7. Gef.: C, 49.8; H, 3.7; Cl, 36.4.

(c) 4-Fluor- $\alpha,\alpha$ -dibromäthylbenzol wurde analog der Vorschrift zur Darstellung von  $\alpha,\alpha$ -Dibromäthylbenzol hergestellt.<sup>12a</sup> Destillative Reinigung: Badtemp.  $30^\circ\text{C}/0.005\text{ Torr}$ . IR (Film): 3060, 2990, 2970, 2920, 1890, 1605, 1595, 1505, 1440, 1405, 1375, 1300, 1285, 1230, 1160, 1110, 1065, 1050, 1010, 935, 830, 740, 715,  $615\text{ cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CCl}_4$ ; TMSi):  $\delta = 7.7$  (dd; 2H;  $J_{\text{H-H}} = 8.5\text{ Hz}$ ;  $J_{\text{H-F}} = 5.5\text{ Hz}$ ); 7.0 (t; 2H;  $J_{\text{H-H}} = J_{\text{H-F}} = 8.5\text{ Hz}$ ); 2.95 (s; 3H).  $^{19}\text{F}$ -NMR ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CCl}_3\text{F}$  ex):  $\phi = -110.87$  (n; 1F;  $J_{\text{H-F}} = 8.5\text{ Hz}$ ;  $J_{\text{H-F}} = 5.5\text{ Hz}$ ). Wegen der Zersetzlichkeit der Substanz bei Raumtemp. empfiehlt sich die Aufbewahrung bei tiefer Temperatur unter Feuchtigkeitsausschluss.

(d) 4-Fluorbenzotrifluorid wurde nach Booth, Elsey und Burchfield<sup>13</sup> dargestellt. Sdp.  $92\text{--}93^\circ\text{C}/17\text{ Torr}$ ,  $n_D^{30} = 1.5298$  (Lit.: 1.5301). GC-Reinheit (Fluorosiliconsäule, Säulentemp.  $100^\circ\text{C}$ ): 99.8%. IR (Film): 2990, 1895, 1600, 1500, 1410, 1305, 1240, 1085, 1065, 1110, 1050, 1015, 940, 875, 845, 800, 755, 695,  $630\text{ cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CCl}_4$ ; TMSi):  $\delta = 7.90$  (dd; 2H;  $J_{\text{H-H}} = 8.5\text{ Hz}$ ;  $J_{\text{H-F}} = 5.5$ ); 7.05 (t; 2H;  $J_{\text{H-H}} = J_{\text{H-F}} = 8.5\text{ Hz}$ ).  $^{19}\text{F}$ -NMR ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CCl}_3\text{F}$  ex):  $\phi = -109.26$  (n; 1F;  $J_{\text{H-F}} = 8.5\text{ Hz}$ ;  $J_{\text{H-F}} = 5.5\text{ Hz}$ ).

(e) 4-Fluorbenzotrifluorid wurde nach Booth, Elsey und Burchfield<sup>11</sup> dargestellt. Sdp.  $102^\circ\text{C}/760\text{ Torr}$ ,  $n_D^{22} = 1.3998$  (Lit.  $n_D^{22} = 1.3996$ ). GC-Reinheit (Carbowax 20 M/2-Nitroterephthalsäure-Säule; Säulentemp.  $70^\circ\text{C}$ ): 99.2%. IR ( $\text{CCl}_4$ ): 1900, 1655, 1610, 1605, 1515, 1505, 1415, 1400, 1340, 1320, 1240, 1165, 1160, 1130, 1095, 1065, 1015,  $840\text{ cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CCl}_4$ ; TMSi):  $\delta = 7.66$  (dd; 2H;  $J_{\text{H-H}} = 8.5\text{ Hz}$ ;  $J_{\text{H-F}} = 5\text{ Hz}$ ); 7.13 (t; 2H;  $J_{\text{H-H}} = J_{\text{H-F}} = 8.5\text{ Hz}$ ).  $^{19}\text{F}$ -NMR ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CFCl}_3$  ex):  $\phi = -62.66$  (s; 3F),  $-108.05$  (m; 1F).

Tabelle 1. Kopplungskonstanten  $J$  (in Hz) der Carbeniumionen **1a**, **1b**, **1c**, **2a** und **2b**

Carbeniumion	$F_{\text{aliph}}/\text{CH}_3$	$F_{\text{arom}}/\text{CH}_3$	$F_{\text{aliph}}/F_{\text{arom}}$	$F_{\text{arom}}/H_m$	$F_{\text{arom}}/H_0$	$H_0/H_m$
<b>1a</b>	22.5	1.6	20	8.5	5	8.5
<b>1b</b>	—	2	—	8.5	5	8.5
<b>1c</b>	—	—	—	8.5	5	8.5
<b>2a</b>	—	—	20	8.5	5	8.5
<b>2b</b>	—	—	—	8.0	5	9.2

*Darstellung der 4 - Fluorphenyl - methyl - halogen - carbeniumionen* (allgemein). Alle Arbeiten wurden unter strengem Feuchtigkeitsausschluss und leichtem Stickstoffüberdruck durchgeführt. Zu einer auf  $-100^{\circ}$  bis  $-90^{\circ}\text{C}$  abgekühlten Mischung von 1 ml Sulfurylchlorfluorid und 0.2 ml (2.8 mmol) Antimonpentafluorid wurden 0.55 mmol des Ausgangshalogenids gegeben, 30 Min. durchgerührt, bei  $-90^{\circ}\text{C}$  in ein NMR-Rohr übergedrückt und bei  $-80^{\circ}\text{C}$  NMR-Spektren gemessen.

*Darstellung der 4 - Fluorphenyl - dihalogen - carbeniumionen* geschah analog der Darstellung der 4 - Fluorphenylmethyl - halogen - carbeniumionen. 4 - Fluorphenyl - dichlorcarbeniumion wurde bei  $-78^{\circ}\text{C}$ , 4-Fluorphenyldifluorcarbeniumion bei  $-30^{\circ}\text{C}$  bis  $-40^{\circ}\text{C}$  sowohl in  $\text{SbF}_5/\text{SO}_2\text{ClF}$  als auch in  $\text{SbF}_5/\text{SO}_2$  erzeugt.

## LITERATUR

- <sup>1</sup>XXIII, Mitteilung: H. Volz, H. Hettel und R. Miess, *Tetrahedron Letters* 2407 (1975).
- <sup>2a</sup>K. B. Wiberg, *Physical Organic Chemistry*, S. 410, Wiley, New York (1963); <sup>b</sup>A. Streitwieser, *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists*, S. 125, Wiley, New York (1961).
- <sup>3</sup>H. Volz und W. D. Mayer, *Liebigs Ann Chem.* 835 (1975).
- <sup>4a</sup>S. C. J. Olivier und A. P. Weber, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 53, 869 (1934); <sup>b</sup>J. Hine und D. E. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* 73, 22 (1951); <sup>c</sup>B. Bensley und G. Kohnstamm, *J. Chem. Soc.* 287 (1956); <sup>d</sup>B. Bensley und G. Kohnstamm, *Ibid.* 3408 (1956); <sup>e</sup>J. Hine und D. E. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* 74, 3182 (1952).
- <sup>5</sup>R. W. Taft, R. H. Martin und F. W. Lampe, *Ibid.* 87, 2490 (1956).
- <sup>6</sup>F. Bernardi, I. G. Csizmadia und N. D. Epiotis, *Tetrahedron*, 31 3085 (1975).
- <sup>7</sup>G. A. Olah, Y. K. Mo und Y. Halpern, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 3551 (1972).
- <sup>8</sup>Das Kation 2a wurde bereits von Olah und Mitarbeitern hergestellt (vgl. G. A. Olah und Y. K. Mo, *J. Org. Chem.* 38, 2686 (1973)). Der von uns gefundene Wert für die chem. Verschiebung des p-F-Signals von  $-47.29$  ppm und des m-H-Signals von  $7.77$  ppm stimmt nicht mit den von den obigen Autoren mitgeteilten Werten von  $-40.41$  ppm bzw.  $8.96$  ppm überein.
- <sup>9a</sup>R. W. Taft und L. D. McKeever, *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 2489 (1965). <sup>b</sup>R. W. Taft und J. W. Rakshys, *Ibid.* 87, 4387 (1965). <sup>c</sup>C. S. Giam und R. W. Taft, *Ibid.* 89, 2397 (1967). <sup>d</sup>R. G. Pews, Y. Tsuno und R. W. Taft, *Ibid.* 89, 2391 (1967). <sup>e</sup>R. W. Taft, D. Gurka, L. Jovis, P. v. R. Schleyer und J. W. Rakshys, *Ibid.* 91, 4801 (1969).
- <sup>10</sup>H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, S. 342, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1973.
- <sup>11</sup>K. Matsuda, J. A. Dedlak, J. S. Noland und E. C. Glocker, *J. Org. Chem.* 27, 4018 (1962).
- <sup>12a</sup>G. A. Olah und M. B. Comisarow, *J. Am. Chem. Soc.* 91, 2955 (1969). <sup>b</sup>W. Taylor, *J. Chem. Soc.* 304 (1935).
- <sup>13</sup>H. S. Booth, H. M. Elsey und P. E. Burchfield, *J. Am. Chem. Soc.* 57, 2066 (1935).