

## CHRISTIAN JUTZ

Über Carbonium-Ionen, III<sup>1)</sup>[ $\beta$ -Aryl-vinyl]-tropylium-Ionen

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule München

(Eingegangen am 11. Dezember 1963)

[ $\beta$ -Aryl-vinyl]-tropyliumperchlorate mit Naphthalin, Phenanthren, Anthracen und Pyren als Aryl werden beschrieben und  $pK$ -Werte sowie Spektren diskutiert.

In der vorhergehenden Mitteilung<sup>1)</sup> wurde über Styryltropylium-Salze berichtet, die wir durch Kondensation von Methyltropyliumperchlorat mit substituierten Benzaldehyden erhielten. Der Einsatz von Naphthaldehyd-(1) und -(2), Phenanthrenaldehyd-(9), Anthracenaldehyd-(9) und Pyrenaldehyd-(3) führte bei dieser Synthese zu Tropylium-Verbindungen, deren Donorteil ein mehrkernig kondensiertes Aromaten-System repräsentiert.

 $pK$ -WERTE

Die Messung der  $pK_s$ -Werte zur Ermittlung der relativen Stabilität der Ionen erfordert eine hinreichende Löslichkeit der Salze und auch der während der Titration gebildeten Carbinolbasen im verwendeten Gemisch (Acetonitril/Wasser 1 : 1 bei 25°). Diese Voraussetzung war nur für die Verbindungen Nr. 1, 2, 3 und 7 (Tabb. 1 und 2) gegeben.

Mit zunehmender Größe des angegliederten  $\pi$ -Elektronensystems — vom Phenyl- über das Naphthyl- zum Anthryl-vinyltropylium-Ion — sollte ganz in Analogie zu den eingesetzten Aldehyden<sup>2)</sup> die Stabilität und damit auch die Basizität anwachsen. Dies ergibt auch ein Ansatz nach der einfachen HMO-Berechnung, wonach unter Vernachlässigung von Solvatationsunterschieden der  $pK$ -Wert in Korrelation zur Differenz der  $\pi$ -Elektronen-Delokalisationsenergie von Kation und korrespondierender Carbinolbase steht:  $\Delta E_\pi = a + b \cdot pK_s$ , falls die Anzahl der  $\pi$ -Elektronen in beiden gleich groß ist. Dem am stärksten basischen Aldehyd der Reihe, dem Anthracenaldehyd-(9), entspricht aber das sauerste Tropyliumsalz. Beim Übergang der Carbinolbase zum Kation bleibt zwar, wie gefordert, die Anzahl der  $\pi$ -Elektronen konstant, jedoch ändert sich im Gegensatz zum Aldehyd und seiner korrespondierenden Säure (protonierter Aldehyd) hier die Zahl der  $p_\pi$ -Zentren. Beim Wechsel wird ein  $sp^3$ - in ein  $sp^2$ -hybridisiertes C-Atom unter Ausbildung des cyclischen, nichtalternierenden Tropyliumsystems umgewandelt. Dies bleibt in der einfachen Rechnung unberücksichtigt.

<sup>1)</sup> II. Mitteil.: C. JUTZ und F. VOITHENLEITNER, Chem. Ber. 97, 1337 [1964], vorstehend.

<sup>2)</sup> G. CULBERTSON und R. PETTIT, J. Amer. chem. Soc. 85, 741 [1963].

Tab. 1. Absorptionsmaxima der  $[\beta\text{-Aryl-vinyl}]\text{-tropyliumperchlorate}$   
in Acetonitril und Methylenchlorid, sowie solvatochrome Verschiebungen

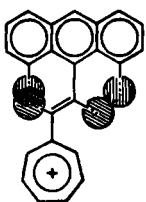
Nr. der Verb.	Aryl	$\lambda_{\max}^{\text{CH}_3\text{CN}} [\text{m}\mu]$ ( $\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ])	$\log \epsilon$ (in $\text{CH}_3\text{CN}$ )	$\lambda_{\max}^{\text{CH}_2\text{Cl}_2} [\text{m}\mu]$ ( $\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ])	$\Delta\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]
1	Phenyl	440 (22 730)	4.53	466 (21 460)	1 270
		277.5 (36 040)	4.19	280.5 (35 650)	390
		244 (40 980)	4.17	252.5 (39 600)	1 380
2	Naphthyl-(2)	477 (20 960)	4.55	518 (19 310)	1 650
		311 sh (32 150)	3.55	440 sh (22 730)	
		285 sh (35 090)	4.14	290 sh (34 480)	610
		263.5 (37 950)	4.44	269.5 (37 110)	840
		223.5 (44 740)	4.56		
3	Naphthyl-(1)	495 (20 200)	4.38	541 (18 480)	1 720
		346 (28 900)	3.90	361 (27 700)	1 200
		290 sh (34 480)	3.86		
		270 (37 040)	4.29	278.5 (35 910)	1 130
		225.5 (44 350)	4.76		
4	[4-Methoxy-naphthyl-(1)]	568 (17 610)	4.55	627 (15 950)	1 660
		347 (28 820)	3.83	365 (27 400)	1 420
		295 sh (33 900)	3.89	300 sh (33 330)	570
		260 (38 460)	4.17	265 sh (37 740)	720
		238 (42 020)	4.45		
5	[2-Methoxy-naphthyl-(1)]	552 (18 120)	4.45	600 (16 670)	1 450
		349 (28 650)	3.91	364 (27 470)	1 180
		270 (37 040)	4.22	277 (36 100)	940
		235 (42 550)	4.70		
6	Phenanthryl-(9)	500 (20 000)	4.40	556 (17 990)	2 010
		335 (29 850)	3.69	360 (27 780)	
		298.5 (33 450)	3.68	340 sh (29 410)	440
		244 (40 980)	4.65	300 sh (33 330)	120
		240 (41 670)	4.65	270 sh (37 040)	
		224 sh (44 640)	4.50	253 (39 530)	1 450
7	Anthryl-(9)	586 (17 060)	4.08	671 (14 900)	2 160
		385 sh (25 970)	3.89	390 sh (25 640)	330
		365 sh (27 400)	4.12	369 (27 100)	300
		351 (28 490)	4.16	259 (27 860)	630
		254.5 (39 290)	5.13		
		222.5 (44 940)	4.52		
8	Pyrenyl-(3)	581 (17 210)	4.53	666 (15 020)	2 190
		430 (23 260)	3.99	470 (21 280)	1 980
		345.5 (28 940)	4.23	382 sh (26 180)	
		330 sh (30 300)	4.10	350 (28 570)	370
		274.5 (36 430)	4.49	335 sh (29 850)	550
		234 (41 150)	4.65	279 (35 840)	590

Eine Betrachtung am Stuart-Briegleb-Kalottenmodell zeigt ferner, daß sterische Effekte bei den Ionen nicht außer acht gelassen werden dürfen. Im Naphthyl-(1),

Tab. 2. Dargestellte  $[\beta$ -Aryl-vinyl]-tropyliumpchlorate

Nr. der Verb.	Aryl	Eigenschaften	Schmp. °C	Ausb. % d. Th.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysen Ber. Gef.	pK-Wert CH <sub>3</sub> CN/ Wasser
2	Naphthyl-(2)	hellrote, feine Nadeln	259	65	C <sub>19</sub> H <sub>13</sub> ]ClO <sub>4</sub> (342.8)	C 66.58 66.32 H 4.41 4.20	4.03 4.04
3	Naphthyl-(1)	dunkelrote, glänzende Nadeln	258	61	C <sub>19</sub> H <sub>13</sub> ]ClO <sub>4</sub> (342.8)	C 66.58 66.55 H 4.41 4.14	3.84 3.86
4	[4-Methoxy-naphthyl-(1)]	braunschwarze, graphitglänzende Rhomben; sehr schwer löslich	268	98	C <sub>20</sub> H <sub>17</sub> O]ClO <sub>4</sub> (372.8)	C 64.43 64.67 H 4.60 4.68	
5	[2-Methoxy-naphthyl-(1)]	schwarze, blaugrünglänzende Nadeln; sehr schwer löslich	241	96	C <sub>20</sub> H <sub>17</sub> O]ClO <sub>4</sub> (372.8)	C 64.43 64.31 H 4.60 4.51	
6	Phenanthryl-(9)	braunrote, feine Nadeln; sehr schwer löslich	236—236.5	60	C <sub>23</sub> H <sub>17</sub> ]ClO <sub>4</sub> (392.8)	C 70.32 69.96 H 4.36 4.13	
7	Anthryl-(9)	dunkle, messingglänzende Nadeln	223	93	C <sub>23</sub> H <sub>17</sub> ]ClO <sub>4</sub> (392.8)	C 70.32 70.12 H 4.36 4.39	3.74 3.74
8	Pyrenyl-(9)-	dunkle, olivglänzende Nadeln; sehr schwer löslich	292	98	C <sub>25</sub> H <sub>17</sub> ]ClO <sub>4</sub> (416.8)	C 72.03 71.95 H 4.11 4.26	

Phenanthryl-(9) und Anthryl-(9)-Derivat (Nr. 3, 6 und 7) interferieren das  $\alpha$ -Vinyl- und zum Teil auch das  $\beta$ -Vinyl-Wasserstoffatom mit Wasserstoffatomen der an kondensierten Aromatenringe (Abbild. 1).

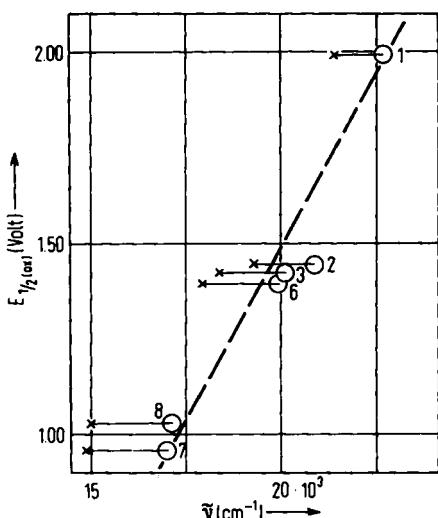


Abbild. 1  
Modell des  
[ $\beta$ -Anthryl-(9)-vinyl]-  
tropylium-Ions  
(schematisch)

Dies dürfte auch die Ursache des Basizitätsunterschiedes der beiden Naphthyl-vinyltropylium-Salze sein. Im Modell der 9-Anthryl-Verbindung stehen die Ebenen des Anthracen- und Tropylium-Systems mit ca. 70 bis 90° fast senkrecht aufeinander.

#### ELEKTRONENSPEKTREN

Die längstwellige Absorptionsbande der [ $\beta$ -Aryl-vinyl]-tropylium-Ionen entspricht wiederum<sup>1)</sup> der Elektronenüberführungsenergie eines „innermolekularen“ Charge Transfer-Komplexes. Die Abhängigkeit dieses Überganges von der Ionisierungsenergie  $I_D$  des aromatischen Donorteiles lässt sich an Hand polarographischer Oxydations-Potentiale belegen (Abbild. 2). E. S. PASH und N. C. YANG<sup>3)</sup> haben folgende Halbwellenpotentiale  $E_{1/2}(\text{ox})$  für die aromatischen Kohlenwasserstoffe an der Platin-Elektrode gegen die Kalomelzelle gemessen: Benzol 2.30, Naphthalin 1.54, Phenanthren 1.50, Pyren 1.16 und Anthracen 1.09 Volt.



Abbild. 2. Polarographische Halbwellenpotentiale  $E_{1/2}(\text{ox})$  in Volt von Toluol (1), 2-Methyl-naphthalin (2), 1-Methyl-naphthalin (3), 9-Methyl-phenanthren (6), 9-Methyl-anthracen (7) und 3-Methyl-pyren (8) gegen die längstwellige Absorption ( $\tilde{\nu}$  in  $\text{cm}^{-1}$ ) entsprechender Tropylium-Ionen in Acetonitril (o) und Methylenchlorid (x) aufgetragen (in Klammern Nr. des Tropylium-Salzes aus Tab. 1; die Nr. dient gleichzeitig zur Kennzeichnung in der Abbild.)

Die Ionisierungsenergien, entsprechend die Oxydationspotentiale der methyl-substituierten Kohlenwasserstoffe, dürften als Bezugsgrößen die strukturspezifischen Ein-

<sup>3)</sup> J. Amer. chem. Soc. 85, 2124 [1963].

flüsse der Aromatensysteme in den Tropylium-Salzen besser berücksichtigen. PYSH und YANG<sup>3)</sup> geben für Toluol 1.98, 2-Methyl-naphthalin 1.45, 1-Methyl-naphthalin 1.43 und 9-Methyl-anthracen 0.96 Volt an. Für das Methylphenanthren und Methylpyren fehlen leider Meßwerte. Da die vergleichbaren Methylderivate allgemein um etwa 0.09 bis 0.13 Volt niedrigere Oxydationspotentiale als die betreffenden Grundkohlenwasserstoffe aufweisen — eine Ausnahme macht das Paar Benzol/Toluol mit 0.32 Volt — haben wir als Schätzwerte für 9-Methyl-phenanthren 1.40 und für 3-Methyl-pyren 1.03 Volt verwendet.

Die so erhaltenen Punkte (o) der Abbild. 2 liegen nahe bei oder auf einer Regressionsgeraden. Außerdem veranschaulichen die horizontalen Verbindungslinien eines Punktpaares (o — X) die Größe der solvatochromen Verschiebung beim Wechsel von Acetonitril zu Methylenchlorid. Diese wächst recht genau mit der Anzahl der  $\pi$ -Elektronen im Aromatenrest der Ionen an. Sie ist beim Pyrenyl-Derivat (16  $\pi$ -Elektronen) trotz etwas kürzerwelliger Absorption größer als bei der Anthryl-Verbindung (14  $\pi$ -Elektronen).

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE sowie Herrn Prof. Dr. F. WEYGAND sei für die Unterstützung der Arbeit gedankt.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

$pK_s$ -Werte und Spektren wurden wie in der vorhergehenden Arbeit<sup>1)</sup> gemessen.

[ $\beta$ -Aryl-vinyl]-tropylium-perchlorate: Die Kondensation der betreffenden Aldehyde mit Methyltropyliumperchlorat zu den Tropylium-Salzen (Tab. 2) erfolgte in Eisessig durch Erhitzen auf dem Wasserbad, wie in der II. Mitteil.<sup>1)</sup> beschrieben.

Naphthaldehyd-(1) und -(2) wurden nach dem SOMMELETSCHEN Verfahren aus den Brommethylnapthalinen dargestellt<sup>4,5)</sup>.

Phenanthren-aldehyd-(9) gewannen wir über die Magnesium-Verbindung des 9-Brom-phenanthrens durch Umsetzung mit Äthoxymethylenanilin<sup>6)</sup>, Anthracen-aldehyd-(9) durch VILSMEIER-Formylierung von Anthracen<sup>7)</sup>, ebenso Pyren-aldehyd-(3)<sup>8)</sup> aus Pyren.

4) S. J. ANGYAL und Mitarbb., J. chem. Soc. [London] **1950**, 2141, und zwar S. 2143.

5) F. MAYER und A. SIEGLITZ, Ber. dtsh. chem. Ges. **55**, 1857 [1922].

6) L. I. SMITH und J. NICHOLS, J. org. Chemistry **6**, 494 [1941]; F. BERGMANN und S. ISRAELASHWILI, J. Amer. chem. Soc. **67**, 1955 [1945].

7) L. F. FIESER, J. L. HARTWELL und J. E. JONES, Org. Syntheses, Coll. Vol. **III**, S. 98, John Wiley and Sons, New York 1955.

8) H. VOLLMANN und Mitarbb., Liebigs Ann. Chem. **531**, 107 [1937].