

CHRISTIAN JUTZ

Über Carbonium-Ionen, III¹⁾**[β -Aryl-vinyl]-tropylium-Ionen**

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule München

(Eingegangen am 11. Dezember 1963)

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

In der vorhergehenden Mitteilung¹⁾ 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 Aromatensystem 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 π -Elektronensystems — vom Phenyl- über das Naphthyl- zum Anthryl-vinyltropylium-Ion — sollte ganz in Analogie zu den eingesetzten Aldehyden²⁾ 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 π -Elektronen-Delokalisationsenergie von Kation und korrespondierenden Carbinolbase steht: $\Delta E_\pi = a + b \cdot pK_s$, falls die Anzahl der π -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 π -Elektronen konstant, jedoch ändert sich im Gegensatz zum Aldehyd und seiner korrespondierenden Säure (protonierter Aldehyd) hier die Zahl der p_π -Zentren. Beim Wechsel wird ein sp^3 - in ein sp^2 -hybridisiertes C-Atom unter Ausbildung des cyclischen, nichtalterierenden Tropyliumsystems umgewandelt. Dies bleibt in der einfachen Rechnung unberücksichtigt.

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

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

Tab. 1. Absorptionsmaxima der [β -Aryl-vinyl]-tropyliumperchlorate in Acetonitril und Methylenchlorid, sowie solvatochrome Verschiebungen

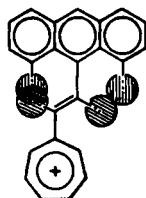
Nr. der Verb.	Aryl	$\lambda_{\max}^{\text{CH}_3\text{CN}}$ [m μ] ($\bar{\nu}$ [cm $^{-1}$])	log ϵ (in CH $_3$ CN)	$\lambda_{\max}^{\text{CH}_2\text{Cl}_2}$ [m μ] ($\bar{\nu}$ [cm $^{-1}$])	$\Delta\bar{\nu}$ [cm $^{-1}$]
1	Phenyl	440 (22 730) 277.5 (36 040) 244 (40 980)	4.53 4.19 4.17	466 (21 460) 280.5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

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]-tropyliumperchlorate

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

Phenanthryl-(9) und Anthryl-(9)-Derivat (Nr. 3, 6 und 7) interferieren das α -Vinyl- und zum Teil auch das β -Vinyl-Wasserstoffatom mit Wasserstoffatomen der ankondensierten Aromatenringe (Abbild. 1).

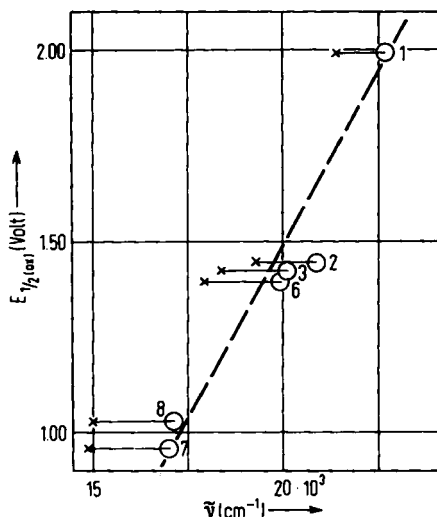


Abbild. 1
Modell des
[β -Anthryl-(9)-vinyl]-
tropylium-Ions
(schematisch)

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 [β -Aryl-vinyl]-tropylium-Ionen entspricht wiederum¹⁾ 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. PYSH und N. C. YANG³⁾ haben folgende Halbwellenpotentiale $E_{1/2(ox)}$ für die aromatischen Kohlenwasserstoffe an der Platinelektrode 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 $E_{1/2(ox)}$ in Volt von Toluol (1), 2-Methylnaphthalin (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 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-

³⁾ J. Amer. chem. Soc. 85, 2124 [1963].

flüsse der Aromatensysteme in den Tropylium-Salzen besser berücksichtigen. PYSH und YANG³⁾ 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 Methyl-derivate 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 Punktepaares (o—X) die Größe der solvatochromen Verschiebung beim Wechsel von Acetonitril zu Methylenchlorid. Diese wächst recht genau mit der Anzahl der π -Elektronen im Aromatenrest der Ionen an. Sie ist beim Pyrenyl-Derivat (16 π -Elektronen) trotz etwas kürzerwelliger Absorption größer als bei der Anthryl-Verbindung (14 π -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 Arbeit¹⁾ gemessen.

[β -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.¹⁾ beschrieben.

Naphthaldehyd-(1) und -(2) wurden nach dem SOMMELETschen Verfahren aus den Brommethylnaphthalinen dargestellt^{4,5)}.

Phenanthren-aldehyd-(9) gewannen wir über die Magnesium-Verbindung des 9-Brom-phenanthrens durch Umsetzung mit Äthoxymethylenanilin⁶⁾, Anthracen-aldehyd-(9) durch VILSMEIER-Formylierung von Anthracen⁷⁾, ebenso Pyren-aldehyd-(3)⁸⁾ 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. dtsch. 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. FESER, 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].