

Das 9-tert-Butylfluorenyliumion und seine Umwandlung in das 9,9,10-Trimethyl-9,10-dihydrophenanthrenyliumion durch zweifache Wagner-Meerwein-Umlagerung.¹⁾²⁾

Heinrich Volz , Gerd Zimmermann und Barbara Schelberger³⁾

Institut für Organische Chemie der Universität Karlsruhe

(Received in Germany 5 May 1970; received in UK for publication 18 May 1970)

Fluorenyliumionen sind weniger stabil als Diarylmethylkationen. Die Ursache hierfür ist der antiaromatische Charakter von Fluorenyliumionen. Im Rahmen unserer Untersuchungen über antiaromatische Verbindungen in der Cyclopentadienreihe interessierten uns in 9-Stellung alkylsubstituierte Fluorenyliumionen.

Die Umsetzung von 9-Chlor-9-tert-butylfluoren mit SbCl_5 in CCl_4 bei Raumtemperatur führt in 95 %iger Ausbeute zu einem purpurfarbenen Salz, dessen Sb- und Cl-Analyse der Bruttoformel $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{SbCl}_6$ entspricht. In CH_2Cl_2 gelöst zeigt dieses Salz im Elektronenspektrum eine langwellige Absorption bei λ_{max} 535 nm. Die Umsetzung des purpurfarbenen Salzes mit Tropiliden ergibt in quantitativer Ausbeute einen Kohlenwasserstoff, dessen NMR-Spektrum [aromat. Protonen: 7.63 (M, 2H), 7.1 (M, 6H). Methinproton: 2.53 (Q, 1H, $J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz). Methylprotonen: 1.35 (S, 3H), 1.02 (S, 3H), 0.93 (D, 3H, $J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz)] nicht mit der Struktur des 9-tert-Butylfluorens, sondern mit der Struktur des 9,9,10-Trimethyl-9,10-dihydrophenanthrens (5) zu vereinbaren ist. Die quantitative Bildung von (5) bei der Hydridübertragungsreaktion zeigt demnach, daß es sich bei dem purpurfarbenen Salz um das 9,9,10-Trimethyl-9,10-dihydrophenanthrenyliumion (4) handelt. Das bei der Carboniumionenerzeugung zunächst gebildete 9-tert-Butylfluorenyliumion (2) hat sich unter zweifacher Wagner-Meerwein-Umlagerung über das 2-(9-Methyl-9-fluorenyl)-propylkation (3)⁴⁾ in das Carboniumion (4) umgelagert.

Selbst bei -50°C lagert sich das primär gebildete 9-tert-Butylfluorenyliumion (2) noch quantitativ in (4) um. Dies zeigt die Um-

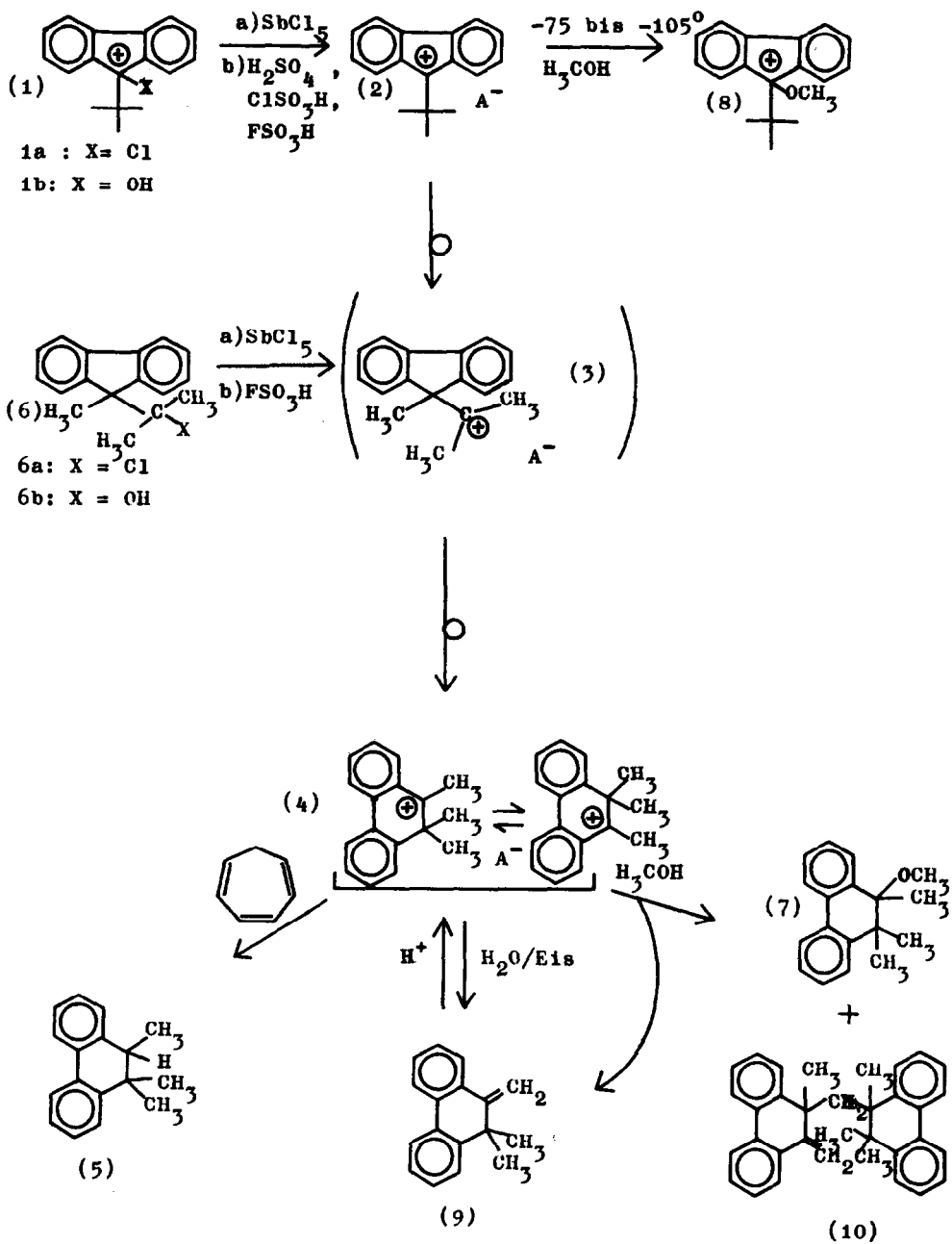
setzung des so erhaltenen Salzes mit Methanol bei -50°C . Als Reaktionsprodukt dieser Umsetzung erhielten wir in 72%iger Ausbeute den Äther (7) [NMR. aromat. Protonen: 7.67 (M), 7.24 (M). OCH_3 : 2.94 (S). CH_3 : 1.43 (S), 1.37 (S), 1.03 (S).].

Bei -70°C Reaktionstemperatur isolierten wir schließlich ein rotbraunes Salz, dessen Umsetzung mit Methanol (-75°C) in 75%iger Ausbeute ein Äthergemisch, bestehend aus 72% 9-tert-Butyl-9-methoxyfluoren (8) [NMR aromat. Protonen: 7.3 (M). OCH_3 : 2.80 (S). tert.-Butylgruppe: 0.95 (S)] und 28% (7), ergab. Und bei -105°C Reaktionstemperatur erhielten wir ein Äthergemisch bestehend aus 83% (8) und 17% (7). Unterhalb -70°C ist demnach das 9-tert-Butylfluorenyliumion, wenn es als kristallines Salz ausgefällt wird, stabil.

Das Isopropylchlorid (6a) reagiert mit SbCl_5 bei Raumtemperatur sofort zu Carboniumion (4), aus dem bei der Umsetzung mit Tropiliden in 91%iger Ausbeute (5) erhalten wird. Herabsetzen der Reaktionstemperatur auf -50°C und -75°C führt bei der Umsetzung von (6a) mit SbCl_5 zu keiner Änderung der Reaktionsprodukte. Die Umsetzung der gefällten Carboniumsalze mit Methanol ergibt in diesen Experimenten 82% bzw. 85% (7).

Beim Auflösen der Verbindungen (1b), (6b) und (9) in starken Säuren (konz. H_2SO_4 , ClSO_3H , FSO_3H) bildet sich jeweils nur das Carboniumion (4), wie die NMR-spektroskopische Untersuchung dieser Lösungen zeigt [NMR bei $+40^{\circ}\text{C}$ in FSO_3H : aromat. Protonen 8.2 (M) Methylprotonen 2.3 (S)]. Das Aufgießen einer Lösung von (1b) in konz. H_2SO_4 auf feinstgestossenes Eis ergibt nach der Aufarbeitung in 70%iger Ausbeute das Olefin (9). Eintropfen einer bei -60°C hergestellten Lösung von (1b) in FSO_3H in eine $\text{H}_3\text{COH}/\text{NaOCH}_3$ -Lösung von -70°C ergibt in 80%iger Ausbeute ein Reaktionsgemisch bestehend aus 39% (9), 35% (7), 12% 9,9,10-Trimethyl-10-hydroxy-9,10-dihydrophenanthren und 11% Verbindung (10).

Im NMR-Spektrum des Carboniumions (4) beobachtet man bei 40°C nur ein Signal für die Methylprotonen bei δ 2.3 ppm. Bei dieser Temperatur liegt demnach ein schneller Austausch der Methylgruppen vor⁵⁾. Abkühlen der NMR-Proben von (1b) und (6b) in FSO_3H führt bei -41° bzw. -45°C zur Koaleszenz ($k_c \sim 238 \text{ sec}^{-1}$. $\Delta G_c^{\ddagger} \sim 11 \text{ kcal/Mol}$). Bei -80°C ist der Austausch der Methylgruppen so langsam, daß man das NMR-



Spektrum des statischen Carboniumions (4) [aromat. Protonen: 8.7 (M), 7.9 (M), Methylprotonen: 3.42 (S, 3H), 1.65 (S, 6H)] beobachten kann. Eine bei -70°C bereitete Lösung von (1b) in FSO_3H zeigt nur das Tieftemperatur-NMR-Spektrum von (4) und keine Andeutung von Carboniumion (2). In FSO_3H erfolgt demnach selbst bei -70°C eine schnelle Umlagerung von (2) über (3) nach (4). Das Carboniumion (2) ist, wie diese Untersuchungen zeigen, nur dann stabil, wenn es schnell aus der Lösung bei -70°C ausgefällt wird.

Literaturzitate

- 1) 13. Mitteilung über stabile Carboniumionen
- 2) Eine kürzlich von V.G. Shubin, D.V. Korcegina und V.A. Koptug, Izv. Akad. SSSR 1969, 1201 erschienene Mitteilung, die sich mit dem gleichen Problemenkreis beschäftigt, veranlaßt uns über die von uns bereits ausgeführten Untersuchungen zu berichten.
- 3) Teil der Dissertation Barbara Schelberger, Karlsruhe 1969.
- 4) F.A.L. Anet und P.M.G. Bavin, Can. J. Chem. 36, 763 (1958)
- 5) V.G. Shubin, D.V. Korchagina, A.Z. Rezvukhin und V.A. Koptug, Doklady Chemistry, 179, 212 (1968).