

Günter Häfelinger¹⁾ und Andrew Streitwieser, Jr.

Lichtabsorptionsspektren der Cäsiumsalze von Carbanionen, I

Spektroskopische Auswirkungen von Methylsubstitutionen und unterschiedlichen *o.o'*-Ringverbrückungen bei Carbanionen des Diphenylmethyl- und Triphenylmethyl-Typs

Aus dem Department of Chemistry, University of California, Berkeley, USA

(Eingegangen am 21. August 1967)

Ringmethylsubstitution bewirkt bei Carbanionen der Di- und Triphenylmethyl-Reihe eine bathochrome Verschiebung des längswelligen Absorptionsmaximums um 3–8 μ . Die Gesamtintensität der Bande wird dabei nicht verändert. Methylsubstitution am Carbeniat-Zentrum bewirkt bei den *o.o'*-verbrückten Verbindungen 9.10.10-Trimethyl-9.10-dihydro-anthracenyl-(9)-cäsium (**8**) und 5-Methyl-10.11-dihydro-5*H*-dibenzo[*a.d*]cycloheptenyl-(5)-cäsium (**9**) eine bathochrome Verschiebung um $10 \pm 2 \mu$, wobei als Folge einer Bandenerweiterung die Gesamtintensität erhöht wird.

Der Vergleich der Spektren von Diphenylmethyl- bzw. Di-*o*-tolyl-methyl-cäsium (**1** bzw. **6**) mit dem in seiner geometrischen Lage weitgehend fixierten 10.11-Dihydro-5*H*-dibenzo[*a.d*]cycloheptenyl-(5)-cäsium (**4**) zeigt, daß bei der unverbrückten Struktur (**1** bzw. **6**) die beiden Phenylringe stärker planar zum Carbeniat-Zentrum angeordnet sind als bei **4**. Beim ebenfalls unverbrückten 1.1-Diphenyl-äthyl-cäsium liegt dagegen eine zu **4** vergleichbar verdrehte Anordnung vor. Die Störung der Planarität des chromophoren Systems bei Carbanionen ist von einer bathochromen Verschiebung begleitet.

Das Spektrum von 10.10-Dimethyl-9.10-dihydro-anthracenyl-(9)-cäsium (**3b**) zeigt eine Bande bei 444 μ mit auffallend geringer Intensität, die auf eine sterische und elektronische 9.10-Wechselwirkung der geminalen Methylgruppen mit dem Carbeniat-Zentrum schließen läßt.

Im Rahmen unserer Untersuchungen der Gleichgewichtsacidität von Kohlenwasserstoffen wurden die Lichtabsorptionsspektren einer Reihe neuer Carbanionen mit Cäsium als Gegen-Ion in Cyclohexylamin im sichtbaren Spektralbereich quantitativ bestimmt. Die Messungen der Carbanionen der Diphenylmethyl- und Triphenylmethyl-Struktur ordnen sich nach folgenden Gesichtspunkten:

1. Einfluß von Methylsubstituenten in verschiedenen Ringstellungen
2. Auswirkungen unterschiedlicher *o.o'*-Ringverknüpfungen bei Carbanionen vom Diphenylmethyl-Typ
3. Effekte von Methylgruppen, die direkt an das Carbanionen-Zentrum gebunden sind.

Ausgangspunkt dieser Arbeit ist die Frage nach der geometrischen Struktur des Diphenylmethyl-Anions, für das bisher keine direkte Strukturbestimmung durchgeführt wurde. Können die beiden Phenylringe und das Carbeniat-Kohlenstoffatom

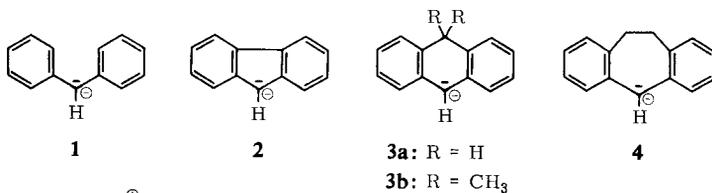
¹⁾ Als NATO-Stipendiat von August 1965 bis März 1967 in Berkeley, Kalifornien. Neue Anschrift: Chemisches Institut der Universität Tübingen.

in einer Ebene angeordnet sein? Diese Anordnung ist im Rahmen der π -Elektronentheorie die energetisch stabilste, denn bei Annahme eines sp^2 -hybridisierten Brückenkopfatoms wird das in einem p-Orbital befindliche Elektronenpaar durch Überlappung mit den π -Systemen der beiden Phenylringe maximal stabilisiert. Die Ausbildung der planaren Struktur wird jedoch durch die van der Waalsche Abstoßung zweier *o,o'*-Wasserstoffatome behindert.

Im Zusammenspiel beider Effekte kann die relativ energieärmste Struktur sowohl durch Verdrehung der Phenylringe des Diphenylmethyl-Anions um ihre Bindungen zum zentralen Kohlenstoffatom als auch durch Aufweitung des Winkels zwischen diesen Bindungen über den theoretischen sp^2 -Winkel von 120° hinaus ausgebildet werden. Oder beide Störungen der theoretisch planaren Struktur finden gleichzeitig statt.

Wenn nun die beiden Phenylringe durch *o,o'*-Verknüpfungen in relativ starre Ringsysteme eingebaut werden, können Verbindungen mit fixierter geometrischer Anordnung erhalten werden. Die Ringgröße des zentralen neugebildeten Ringes bestimmt das Ausmaß der Verdrillung zwischen der Ebene des sp^2 -Carbeniat-Kohlenstoffatoms und der Ebene der beiden Phenylringe. Gleichzeitig wird die in der nicht-überbrückten Struktur mögliche Freiheit zur Winkeldeformation durch die Starrheit des verknüpfenden Ringsystems aufgehoben.

Eine Aussage über die Planarität des Diphenylmethyl-cäsiums (**1**) sollte durch Vergleich der Spektren der nichtüberbrückten Verbindung **1** mit Verbindungen, deren Struktur durch einen zentralen Fünf-, Sechs- oder Siebenring bestimmt ist, möglich sein. Untersucht wurden deshalb die Spektren von Fluorenyl-(9)- (**2**), 9.10-Dihydroanthracenyl-(9)- (**3a**) bzw. 10.10-Dimethyl-9.10-dihydro-anthracenyl-(9)- (**3b**) und 10.11-Dihydro-5*H*-dibenzo[*a,d*]cycloheptenyl-(5)-cäsium (**4**).



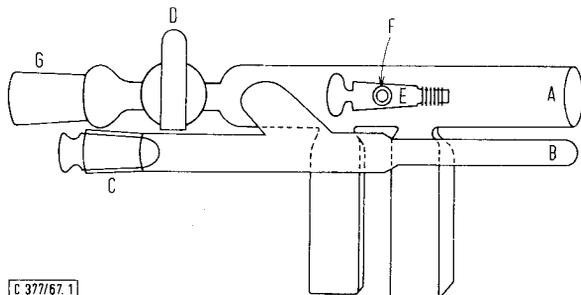
Die *o,o'*-Verknüpfung entspricht einer Substitution des Grundchromophors **1** durch Alkylgruppen. Deshalb wurde zunächst der spektroskopische Einfluß von Ringalkylsubstituenten untersucht.

Experimentelle Bestimmung der Carbanionen-Spektren

Die Carbanionen wurden in Cyclohexylamin (CHA) als Lösungsmittel durch Umsetzung der entsprechenden Kohlenwasserstoffe mit einem Überschuß an Cäsium-cyclohexylamid (CsCHA) erzeugt. Die Reaktion wurde unter Argon als Schutzgas bei extremem Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit durchgeführt. In Abbild. 1 ist das Reaktionsgefäß abgebildet, da die an anderer Stelle^{1a)} gegebene Beschreibung allein sich als nicht genügend erwies.

^{1a)} A. Streitwieser, Jr., J. H. Hammons, E. Cuiffarin und J. I. Brauman, J. Amer. chem. Soc. **89**, 59 (1966).

An den Hauptarm (A) sind zwei Küvetten aus Pyrexglas von 1 cm und 1 mm Schichtlänge sowie zwei Druckhähne (D und E) angeschmolzen, von denen einer eine Schliffhülse (G) trägt, die das Anschließen an eine Hochvakuumanordnung erlaubt. Der andere ist mit einer Gummikappe (F) gegen die Luft abgedichtet. Der Seitenarm (B) ist mit einer Schliffhülse und mit einem Schliffstopfen verschlossen.



Abbild. 1. Apparatur zur Messung der Carbanionen-Spektren

Vor Durchführung einer Messung wurde das Reaktionsgefäß 6 Stunden bei 140° ausgeheizt und im Exsikkator über Phosphorpentoxid unter Schutzgas abgekühlt. Danach wurde das Gefäß an der Hochvakuumanordnung für 6 bis 12 Stunden unter mehrmaligem Erwärmen auf weniger als 10^{-3} Torr evakuiert und anschließend mit Argon gefüllt. Schliffe und Hähne wurden mit Dow Hochvakuum-Silikonfett abgedichtet.

Reinigung und Trocknung des Lösungsmittels²⁾ sowie die Darstellung einer Vorratslösung von CsCHA ³⁾ wurden bereits beschrieben.

Um den zu messenden Kohlenwasserstoff (Mengen meist kleiner als 1 mg) abzuwägen und quantitativ in das Reaktionsgefäß zu überführen, wurden folgende Methoden angewandt:

A: Nichtflüchtige Festsubstanzen wurden nach Wägung auf einer „Cahn“ Mikroelektrowaage von der Wägefolie mittels Isooctan in den Seitenarm B des Reaktionsgefäßes übergeführt. Das Hilfslösungsmittel wurde dann durch Moleculardestillation im Hochvakuum entfernt.

B: Flüchtige oder nichtflüchtige Festsubstanzen wurden von der Wägefolie mittels einer bekannten Menge (gewöhnlich 0.25 ccm) Isooctan in den Seitenarm B gespült. Das Lösungsmittel wurde nicht entfernt. Da es sich volumenadditiv mit CHA mischt, wurde sein Volumen dem Gesamtlösungsmittelvolumen, das durch Wägung mittels der bekannten Dichte des CHA bestimmt wurde, zugerechnet.

C: Von einer Standardlösung des festen oder flüssigen Kohlenwasserstoffes in Isooctan wurde ein aliquoter Teil in den Seitenarm B übergeführt. Das Lösungsmittel wurde nicht entfernt.

D: Flüchtige Flüssigkeiten wurden in einer kleinen Kapillare eingewogen, eingeschmolzen und im Reaktionsgefäß mittels eines darüber befindlichen Rührmagnetskernes zertrümmert. Diese Methode ist nur bei größeren Einwaagen (> 10 mg) anwendbar.

E: Flüssigkeiten wurden aus einer Hamilton-Spritze in B eingeführt und die Menge durch Differenzwägung der Spritze bestimmt. Diese Methode ist ebenfalls nur für größere Einwaagen geeignet.

²⁾ A. Streitwieser, Jr., D. E. van Sickle und W. C. Langworthy, J. Amer. chem. Soc. **84**, 244 (1962).

³⁾ A. Streitwieser, Jr., E. Cuiffarin und J. H. Hammons, J. Amer. chem. Soc. **89**, 63 (1966).

Meßproben nach Methode B und C enthielten bis zu 1% Isooctan als zusätzliches Lösungsmittel. Wie Vergleichsbestimmungen nach den anderen Methoden zeigten, wurde selbst bei einem 10proz. Isooctangehalt keine Veränderung der Spektren beobachtet.

Das verwendete Isooctan (Aldrich, reagent grade) wurde an der Vakuumanordnung entgast und über Nacht über Linde Molekularsieb getrocknet, das vorher im Vakuum bis zur Druckkonstanz ausgeheizt worden war. Das getrocknete Isooctan wurde dann durch Molekulardestillation in einen Vorratskolben übergeführt und unter Argon aufbewahrt.

Die Messungen der Spektren wurden mit dem Spektrographen 202 von Perkin und Elmer im Bereich von 350 bis 750 $m\mu$ durchgeführt. Bei Verwendung der 1-cm-Küvette wurde gegen eine zugeschmolzene Küvette mit CHA im Vergleichsstrahl gemessen. Bestimmungen in der 1-mm-Küvette wurden ohne Vergleichslösung durchgeführt.

Eine Lösung von CsCHA in CHA besitzt eine gelbgrüne Farbe und zeigt eine auslaufende Endabsorption im Bereich von 350 bis 500 $m\mu$. Da für die quantitative Überführung der wenig aciden Kohlenwasserstoffe (mit pK_a -Werten um 30) in ihre Carbanionen ein etwa 100facher molarer Überschuß an CsCHA notwendig ist, mußten die beobachteten Spektren im Bereich unter 450 $m\mu$ für die Absorption des CsCHA korrigiert werden. Die zweiarmige Meßzelle ermöglichte die Korrektur bei folgender Arbeitsweise:

Das über Lithiumcyclohexylamid getrocknete CHA wurde durch Molekulardestillation in den Hauptarm A des Reaktionsgefäßes übergeführt. Der zu untersuchende Kohlenwasserstoff befand sich jedoch im Seitenarm B. Nun wurde die CsCHA-Lösung mittels einer Hamilton-Spritze durch die Gummikappe F und den Seitenhahn E in A zum Lösungsmittel eingespritzt und die Absorption dieser Lösung bestimmt. Danach wurde der Kohlenwasserstoff durch Schütteln mit der Basenlösung gemischt, dabei in sein Anion umgewandelt und das Gesamtspektrum aufgezeichnet. Die Subtraktion beider Spektren lieferte das korrigierte Spektrum.

Die Messungen jeder Lösung wurden mehrmals wiederholt, um die zeitliche Stabilität der Carbanionen zu prüfen. Die hier untersuchten Anionen waren bis auf 1,1-Diphenyl-äthyl-cäsium länger als 24 Stdn. haltbar und zeigten keine Veränderungen der Spektren. Falls kein genügender Überschuß an CsCHA vorhanden war, trat eine stetige Abnahme der beobachteten Absorption auf, da das aktive CsCHA langsam durch Reaktion mit dem gelösten Silikonfett zerstört wird.

Meßergebnisse

Für jede Verbindung wurden mindestens zwei unabhängige Bestimmungen durchgeführt. Durch Auftragen der beobachteten Absorption pro Schichtdicke gegen die Konzentration wurde jeweils die Erfüllung des Lambert-Beerschen Gesetzes geprüft. Die verschiedenen Messungen zeigten eine Reproduzierbarkeit der molaren Extinktionswerte innerhalb von 5–10%. Die Wellenlängenangaben der meist sehr breiten Maxima sind auf $\pm 2 m\mu$ genau.

In der Tabelle sind die Meßergebnisse als Mittelwerte aller Bestimmungen angegeben. Als Fehler der molaren Extinktionskoeffizienten ϵ ist das arithmetische Mittel der Abweichungen aller Messungen vom Mittelwert angegeben. Außerdem ist in der Tabelle der Näherungswert f'_A für die Oszillatorenstärke einer Absorptionsbande A angeführt, berechnet nach Beziehung (1).

$$f'_A = 4.59 \cdot 10^{-9} \cdot \epsilon_{\max} \cdot \Delta\tilde{\nu}_{1/2} \quad (1)$$

ϵ_{\max} = molarer Extinktionskoeffizient im Maximum

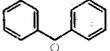
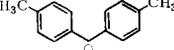
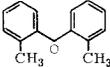
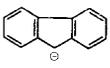
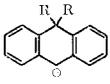
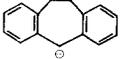
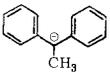
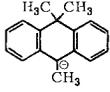
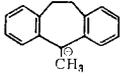
$\Delta\tilde{\nu}_{1/2}$ = Halbwertsbreite der Bande A in Wellenzahlen (cm^{-1})

Die Formel (1) entspricht der Integralformel (2), wenn die Bande A durch eine Gaußsche Normalverteilungsfunktion approximiert werden kann⁴⁾. Bei den intensiven symmetrischen Banden der Carbanionen ist diese Bedingung erfüllt.

$$f_A = 4.32 \cdot 10^{-9} \cdot \int_A \epsilon(\bar{\nu}) d\bar{\nu} \quad (2)$$

Die Genauigkeit der angegebenen f'_A -Werte beträgt $\pm 10\%$.

Absorptionsmaxima von Carbanionen (Cäsiumsalze in Cyclohexylamin bei 30°)

Verbindung	λ_{\max} [m μ]	ϵ_{\max}	f'_A	Zahl der Messungen	Methode *)
	443	47 100 \pm 1300	0.56	5	B, C
	446	44 000 \pm 900	0.54	3	C
	449	40 500 \pm 500	0.56	2	B, C
$(C_6H_5)_3C^\ominus$	422	13 600 \pm 1000	~ 0.2	4	A **)
	488	28 000 \pm 400	0.48		
$(H_3C-C_6H_4)_3C^\ominus$	445	19 300 \pm 1000	0.3	5	C
	496	27 500 \pm 700	0.47		
	367	10 450 \pm 200	0.08		
	425	560 \pm 30	0.02	2	A ***)
	452	950 \pm 20			
	476	1 200 \pm 5			
	508	870 \pm 2			
	447	qualitativ		2	B
a: R = H b: R = CH ₃	444	31 600 \pm 900	0.37	4	B, C
	460	37 500 \pm 1700	0.46	6	A, B, C
	477	30 700 \pm 900	0.48	3	C
	452	31 100 \pm 500	0.43	2	B
	472	36 900 \pm 1100	0.49	2	B

*) Wie auf Seite 659 und 660 erläutert.

***) Zwei der Bestimmungen wurden von J. H. Hammons durchgeführt.

****) Eine Bestimmung stammt von J. H. Hammons.

⁴⁾ R. S. Mulliken, J. chem. Physics 7, 14 (1939).

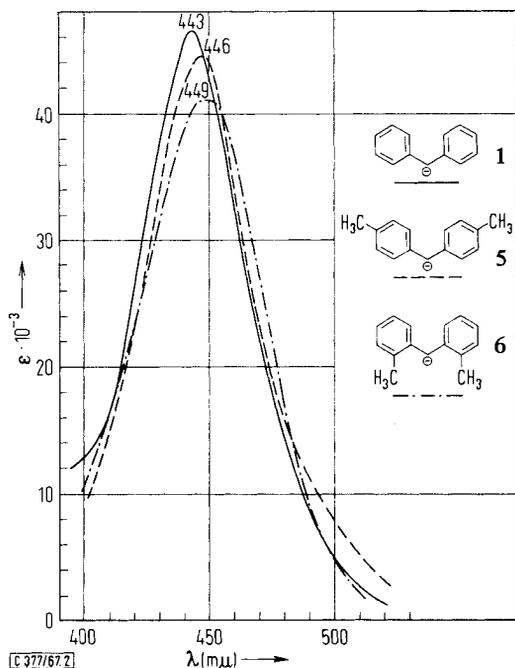
Diskussion

1. Effekt von Ringmethylsubstituenten

Das gelbe Diphenylmethyl-cäsium (**1**) besitzt eine intensive und scharfe Absorptionsbande bei $443 \text{ m}\mu$ mit $\epsilon = 47100$. Dieser Extinktionswert ist höher als der von Streitwieser, Jr. et al.⁵⁾ angegebene Wert von 37200, da bei den früheren Bestimmungen nach Methode A das Diphenylmethan bereits mit Isooctan flüchtig war, so daß in der Lösung eine geringere Konzentration an Kohlenwasserstoff als die eingewogene vorlag.

Die Spektren von Di-*p*- und -*o*-tolyl-methyl-cäsium (**5** und **6**, s. Abbild. 2*) zeigen, daß die Einführung von Ringmethylsubstituenten eine bathochrome Verschiebung und eine Abnahme der Extinktionswerte im Maximum bewirkt. Gleichzeitig wird jedoch die Bande verbreitert, so daß die Gesamtintensität der Bande, gemessen durch die Oszillatorenstärke f_{λ} , konstant bei 0.55 ± 0.01 bleibt und dieselbe ist wie in der unsubstituierten Verbindung.

Da die beiden *p*-Methylgruppen bei **5** die räumliche Anordnung der Phenylringe sterisch nicht beeinflussen können und bei **6** dieselbe Gesamtintensität beobachtet wird, kann gefolgert werden, daß die geometrische Anordnung bei allen drei Verbindungen



Abbild. 2. Ringmethylsubstitution beim Diphenylmethyl-Anion-Chromophor*)

- = Diphenylmethyl-Anion (**1**)
- - - = Di-*p*-tolyl-methyl-Anion (**5**)
- · - · = Di-*o*-tolyl-methyl-Anion (**6**)

(Cäsiumsalze in Cyclohexylamin)

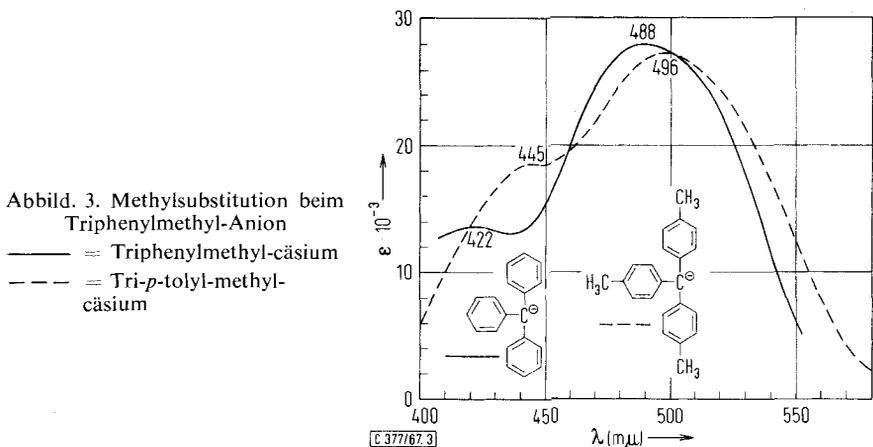
*) Den graphischen Darstellungen liegt jeweils die Bestimmung zugrunde, deren ϵ_{max} dem Mittelwert am nächsten kommt.

5) A. Streitwieser, Jr., J. I. Braumann, J. H. Hammons und A. H. Pudjaatmaka, J. Amer. chem. Soc. **87**, 384 (1965).

dieselbe ist. Somit kann **6** anstelle von **1** als nächstähnliche offenkettige Verbindung zum Vergleich mit den *o,o'*-verbrückten Verbindungen herangezogen werden.

Bemerkenswert ist, daß die *o,o'*-Dialkylsubstitution eine größere bathochrome Verschiebung bewirkt als die *p,p'*-Disubstitution.

Beim Triphenylmethyl-Anion bewirkt die *p*-Methylsubstitution ebenfalls eine bathochrome Verschiebung. Von den beiden Absorptionsbanden des Triphenylmethyl-Chromophors wird die kürzerwellige stärker als die langwellige verschoben (23 m μ gegenüber 8 m μ). Wie aus Abbild. 3 ersichtlich, wird dabei die Extinktion der ersten Bande erhöht, während die der zweiten geringfügig erniedrigt wird bei gleichbleibender Oszillatorenstärke im letzteren Fall. Die langwellige Bande verhält sich somit wie die Einzelbande des Diphenylmethyl-Chromophors.



2. Einfluß unterschiedlicher *o,o'*-Ringverbrückungen auf die Carbanionen-Spektren vom Diphenylmethyltyp

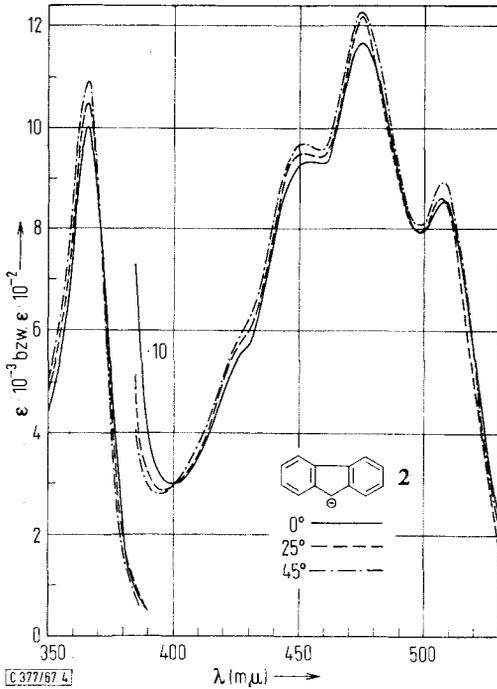
Die Cyclohexylaminlösung von **2** zeigt zwei Absorptionsbanden, eine wenig intensive Bandengruppe im Sichtbaren mit ausgeprägter Schwingungsstruktur von 1300/cm und ein intensives scharfes Maximum bei 367 m μ mit $\epsilon = 10450$ (s. Tab.), letzteres in Übereinstimmung mit dem Wert in Tetrahydrofuran⁶⁾ von 364 m μ , $\epsilon = 12000$.

Hogen-Esch und Smid⁶⁾ haben gezeigt, daß beim Fluorenyl-Anion in Abhängigkeit vom Gegen-Ion und Lösungsmittel ein temperaturabhängiges Gleichgewicht zwischen zwei verschiedenen Ionenpaaren spektroskopisch beobachtet werden kann. Bei tiefer Temperatur, kleinem Kationenradius und in gut solvatisierenden Lösungsmitteln wird das längerwellig absorbierende, durch Lösungsmittelmoleküle „getrennte Ionenpaar“ begünstigt, während bei höherer Temperatur und großem Kation das „Kontaktionenpaar“ die überwiegende Form stellt^{*)}. In THF erwies sich **2** als Prototyp des reinen Kontaktionenpaares⁶⁾.

^{*)} Freie solvatisierte Ionen wurden bei Lösungsmitteln mit geringer Dielektrizitätskonstante nicht beobachtet.

⁶⁾ T. E. Hogen-Esch und J. Smid, J. Amer. chem. Soc. **88**, 307 (1966).

Das Spektrum von **2** in CHA bei 0°, 25° und 45° (s. Abbild. 4) zeigt keine Bandenverschiebungen. Die Intensitätsänderung bei tiefer Temperatur wird durch die Dichteänderung verursacht.



Abbild. 4. Fluorenyl-(9)-cäsium (**2**) in CHA

— = bei 0°
 - - - = bei 25°
 - · - · = bei 45°

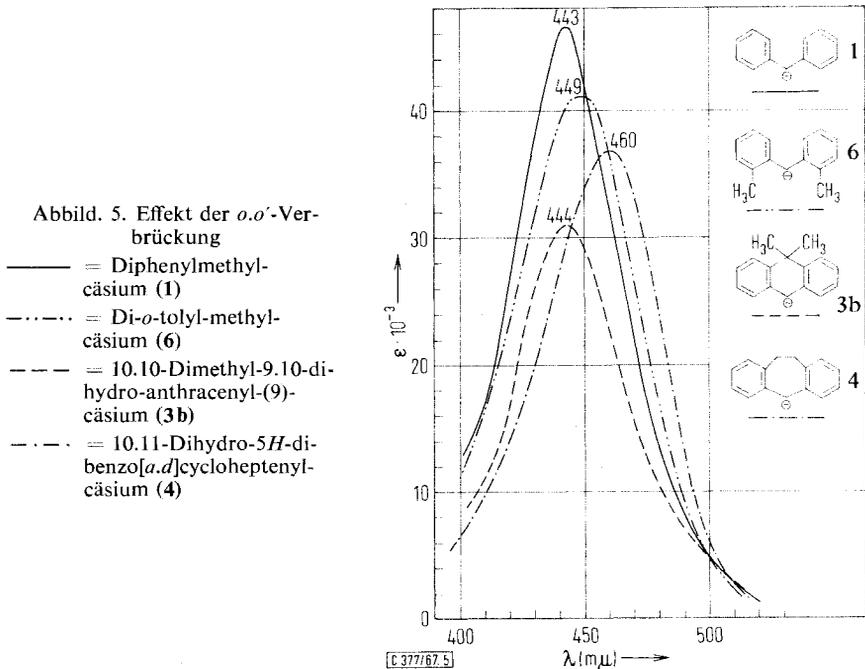
Das Temperaturverhalten sowie die Ähnlichkeit der Spektren von **2** in THF und in CHA zeigen, daß **2** in CHA bei Raumtemperatur ebenfalls nur als Kontaktionenpaar vorliegt. Dies wird vermutlich für alle hier untersuchten Cäsiumsalze in CHA der Fall sein, da keine Anzeichen für einen Übergang zum getrennten Ionenpaar, bedingt durch die Variation der Struktur, festgestellt wurden.

Im Fluorenyl-Anion sind die beiden Phenylringe zweifellos koplunar zum zentralen Carbeniat-Kohlenstoff angeordnet, aber die *o,o'*-Verknüpfungsbindung kann teilweise Doppelbindungscharakter annehmen. Dabei wird zusätzlich der Biphenylchromophor sowie das nach der Hückel-Regel aromatische 6 π -Elektronensystem des Cyclopentadienyl-Anions ausgebildet. Außerdem bewirkt die Verknüpfung über eine zur Konjugation befähigte Brücke den Übergang von dem alternierenden ungeraden π -Elektronensystem des Diphenylmethyl-Anions zu einem nichtalternierenden π -System. Dies entspricht einer völlig verschiedenen Anordnung der π -Elektronenniveaus⁷⁾ und damit einem anderen Spektrentyp. Somit ist aus dem Vergleich der Spektren von **1** und **2** keine Aussage über die geometrische Struktur von **1** möglich.

9.10-Dihydro-anthracen ergibt in CHA bei Zugabe von wenig CsCHA eine gelbe Lösung mit einer breiten Bande bei 447 $m\mu$ und einer Bandengruppe zwischen 600

⁷⁾ G. Häfelinger und A. Streitwieser, Jr., III. Mitteil., in Vorbereitung.

und 750 m μ . Mit mehr CsCHA entsteht eine grüne bzw. blaue Lösung. Dabei verschwindet die 447 m μ -Bande des Monoanions **3a**, und die langwellige Absorption wird intensiviert. Letztere ist dem Dianion oder Radikal-Anion zuzuschreiben. Da es nicht möglich war, ein quantitatives Spektrum von **3a** zu erhalten, wendeten wir uns dem monofunktionellen **3b** zu. Dessen Spektrum (s. Abbild. 5) zeigt nur eine Bande bei 444 m μ mit auffallend geringer Intensität ($\epsilon = 31\,600$).



Die Siebenringverbindung **4** besitzt eine gegenüber der Referenzverbindung **6** bathochrom verschobene Bande bei 460 m μ mit $\epsilon = 37\,500$ (s. Abbild. 5).

Aus den Molekülmodellen (nach Dreiding und Stuart-Briegleb) ergibt sich sowohl für **3a** und **b** als auch für **4** eine nicht ebene Anordnung der Ebenen der Phenylringe zum zentralen sp²-hybridisierten Carbeniat-Kohlenstoffatom. Der Verdrillungswinkel zwischen Phenyl- π -elektronensystem und dem Carbeniat-*p*-Elektronenpaar beträgt bei **3** etwa 20° und bei **4** etwa 55°.

Experimentell wurde die nichtplanare Struktur der 9.10-Dihydro-anthracenyl-Anionen von *Nicholls* und *Szwarc*⁸⁾ mittels Kernresonanz-Untersuchungen bewiesen.

Bei Lichtabsorptionsspektren macht sich die sterische Behinderung der Planarität eines π -Konjugationssystems durch Verdrillung um eine Bindung in einer Intensitätsverminderung bemerkbar^{9,10)}. Je nach untersuchter Verbindungsklasse wird dabei

⁸⁾ *D. Nicholls* und *M. Szwarc*, *J. Amer. chem. Soc.* **88**, 5757 (1966).

⁹⁾ *H. A. Staab*, Einführung in die theoretische organische Chemie, 2. Aufl., S. 376 ff, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1960.

¹⁰⁾ *H. H. Jaffé* und *M. Orchin*, Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy, 15. Kapitel, J. Wiley & Sons, New York 1962.

eine hypsochrome, keine oder eine bathochrome Verschiebung der Absorptionsmaxima beobachtet¹⁰⁻¹³). Zwischen dem Verhältnis der Oszillatorenstärken¹⁴) oder der molaren Extinktionskoeffizienten¹¹) und dem Verdrillungswinkel der π -Teilsysteme um eine formelle Einfachbindung wurde bei sterisch behinderten Derivaten von aromatischen Aldehyden und Ketonen¹⁵), Styrol¹⁶), Biphenyl¹⁷) sowie *N,N*-Dimethyl-anilin¹⁴) die Beziehung (3) gefunden.

$$\frac{f^\Theta}{f^\circ} = \cos^2 \Theta \quad (3)$$

f^Θ = Oszillatorenstärke der Verbindung mit Verdrillungswinkel Θ

f° = Oszillatorenstärke der Bezugssubstanz mit ebenem Konjugationssystem

Da in der Diphenylmethyl-Anionenreihe keine Verbindung mit ebenem Konjugationssystem vorliegt, wählten wir **4** mit dem aus den Dreiding-Modell abgeleiteten Verdrillungswinkel von etwa 55° als Bezugssubstanz. Bei Anwendung *) von (3) folgt daraus für die Struktur **1** bzw. **6** eine nichtplanare Anordnung mit einem Verdrillungswinkel von 30° . Diese grobe Abschätzung ist mit allen Unsicherheiten bezüglich der Struktur der Bezugssubstanz **4** behaftet. Mit Sicherheit kann jedoch gefolgert werden, daß **1** bzw. **6** weniger in der Planarität gestört sind als **4**.

Eine bathochrome Verschiebung bei zunehmender sterischer Behinderung der Planarität wurde ebenfalls bei den isoelektronischen Anilinen beobachtet¹⁴).

Die Absorption der Sechsringverbindung **3b** verhält sich dagegen anomal. Die Bande ist gegenüber **6** um 5μ hypsochrom verschoben und besitzt eine geringere Intensität als bei **6** oder **4**, während **3a**, dessen Absorptionsintensität nicht bestimmt werden konnte, in der Lage des Absorptionsmaximums mit **6** nahezu übereinstimmt. Nach dem Dreiding-Modell und obiger Ableitung sollten **3a** bzw. **b** und **6** jedoch vergleichbare Verdrillungswinkel und damit gleiche Oszillatorenstärken besitzen.

Wahrscheinlich ist das unerwartete Verhalten von **3b** einem sterischen und elektronischen Effekt der verknüpfenden Isopropyliden-Gruppe zuzuschreiben. Ersterer kann bewirken, daß durch die sterische 9.10-Wechselwirkung das getrennte Ionenpaar anstelle des Kontaktionenpaares begünstigt wird. Dieser Effekt kann durch eine Inversionsschwingung der Isopropylgruppe und eine dadurch bedingte Schwingung des Kations verstärkt werden¹⁸).

Nicholls und *Szwarc*¹⁸) haben durch Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Absorptionsspektren gezeigt, daß bei Natriumsalzen von **3a** und dessen 10-

*) Hierbei wird die Verdrillung beider Phenylring- π -systeme zum zentralen Carbeniat-p-Orbital als symmetrisch betrachtet und in ihrer spektroskopischen Auswirkung der Verdrillung zweier Teilchromophore um eine formelle Einfachbindung gleichgesetzt.

¹¹) E. A. Braude, *Experientia* [Basel] **11**, 457 (1955).

¹²) E. Heilbronner und R. Gerdil, *Helv. chim. Acta* **39**, 1997 (1956).

¹³) H. Suzuki, *Bull. chem. Soc. Japan* **32**, 1340, 1350 (1959).

¹⁴) H. B. Klevens und J. R. Platt, *J. Amer. chem. Soc.* **71**, 1714 (1949).

¹⁵) E. A. Braude und F. Sondheimer, *J. chem. Soc. [London]* **1955**, 3754.

¹⁶) E. A. Braude und F. Sondheimer, *J. chem. Soc. [London]* **1955**, 3773.

¹⁷) E. A. Braude und W. F. Forbes, *J. chem. Soc. [London]* **1955**, 3776.

¹⁸) D. Nicholls und M. Szwarc, *J. Amer. chem. Soc.*, im Druck. Wir danken Herrn Prof. M. Szwarc für die Zusendung eines Manuskriptes.

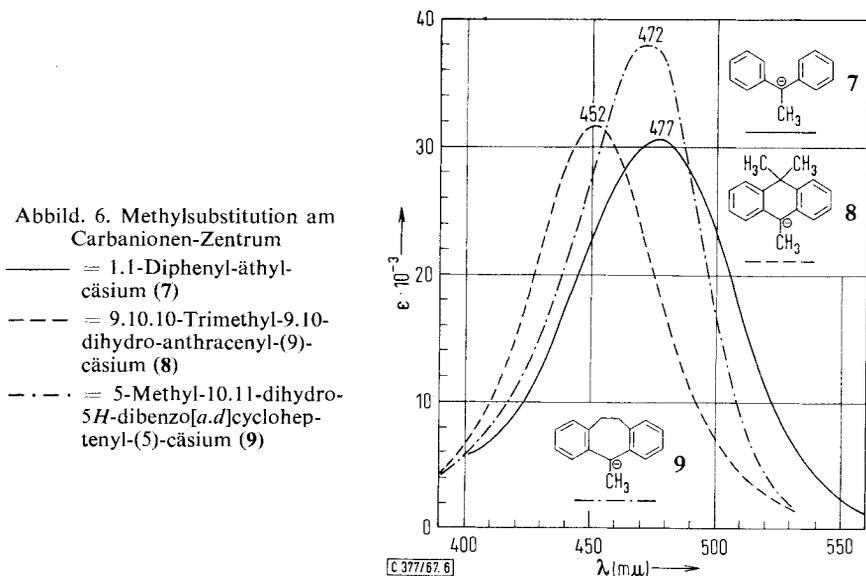
Äthylderivat das statische Modell der getrennten und in Kontakt befindlichen Ionenpaare mit streng definierten Potentialminima besser durch ein dynamisches Modell mit stufenlos variierbaren Entfernungen innerhalb des Ionenpaares ersetzt wird.

Diese Erklärung des überraschenden Spektralverhaltens von **3b** sollte durch Messungen bei verschiedenen Temperaturen nachprüfbar sein.

Elektronisch könnte die Isopropyliden-Gruppe durch einen Dipoleffekt auf das π -System einwirken. Wie aus dem Modell ersichtlich ist, steht in der um etwa 20° verdrehten dachförmigen Anordnung eine Methylgruppe nahezu parallel zum π -System, das durch den $\text{CH}_3 \rightarrow \text{C}$ -Dipol polarisiert werden kann. Dieser Effekt könnte zwar zu einer Verringerung der Intensität führen, bedarf jedoch einer Stütze durch die Untersuchung der Spektren geeigneter Vergleichsverbindungen.

3. Spektroskopische Auswirkung der Methylsubstitution am Carbanionen-Zentrum

Der Ersatz eines Wasserstoffatoms gegen eine Methylgruppe direkt am zentralen Carbeniat-Kohlenstoffatom bewirkt bei allen drei Verbindungen **7**, **8** und **9** (s. Tab. und Abbild. 6) eine bathochrome Verschiebung wie bei der Ringsubstitution. Im Falle der ringverbrückten Verbindungen **8** und **9** beträgt diese $10 \pm 2 \text{ m}\mu$. Ihre Extinktionen sind geringfügig erniedrigt, während die Oszillatorenstärken infolge der Bandenverbreiterung größer sind als bei den unsubstituierten Verbindungen **3b** und **4**.

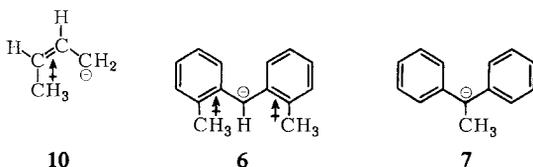


Auffallend ist das unterschiedliche Verhalten der unverbrückten Verbindung **7**. Die bathochrome Verschiebung gegenüber **1** beträgt $34 \text{ m}\mu$, und sowohl die molare Extinktion als auch die Oszillatorenstärke sind stark erniedrigt. Dies läßt vermuten, daß die Einführung einer zentralen Methylgruppe die Geometrie der Struktur des Diphenylmethyl-Anions verändert.

Die Oszillatorenstärken von **7**, **9** und **4** liegen alle bei 0.475 ± 0.015 . Wenn wir nach S. 666 diese Größe als Maß für die Verdrillung des π -Systems nehmen, folgt daraus eine nahezu gleiche geometrische Anordnung des Konjugationssystems der drei Verbindungen. Neben der Intensitätsverminderung ist die Verdrillung auch von einer bathochromen Verschiebung begleitet (beim Übergang von **6** zu **4** beträgt diese 11 $m\mu$). Bei Berücksichtigung dieser Verschiebung und des Effektes des Substituenten an der Carbeniat-Brücke berechnet sich die Lage des Absorptionsmaximums von **7** zu ca. 464 $m\mu$. Da der beobachtete Wert mit 477 $m\mu$ noch längerwellig liegt, könnte bei **7** sogar eine etwas stärkere Verdrillung als bei den Siebenringverbindungen **4** und **9** vorliegen.

Dieser Effekt des Substituenten am Carbeniat-Kohlenstoffatom der offenen Form deutet darauf hin, daß bei **1** die ziemlich planare Anordnung unter Aufweitung des Winkels am zentralen Kohlenstoffatom erfolgt. Der Substituent am Brückenkopf kann diese Aufweitung sterisch behindern.

Warum wird nun derselbe Effekt nicht bei der Einführung zweier Methylgruppen in *o*- und *o'*-Stellung beobachtet? Eine Erklärung*) bietet die von Bank^{19,20}) gedeutete thermodynamische Stabilität methylsubstituierter *cis*-Allyl-Anionen gegenüber den *trans*-Anionen.



Das Allyl-Anion **10** wird in der *cis*-Form durch elektrostatische Dipol-Ladungsanziehung stabilisiert. Diese verringert sich bei Verdrillung, da dabei die Entfernung zwischen Dipol und Ladung vergrößert wird.

Bei **6**, das wahrscheinlich in der *cis*-Konfiguration vorliegt, kann eine möglichst planare Form zusätzlich zum Gewinn an Konjugationsenergie von der Dipol-Ladungsstabilisierung profitieren. Diese Stabilisierungsmöglichkeit entfällt für **7** weitgehend, da die Ladungsdichte in den *o*-Stellungen viel geringer ist als am Brückenkopfatom.

Dem Deutschen Akademischen Austauschdienst wird herzlich für die Gewährung eines NATO-Forschungsstipendiums gedankt.

Die vorliegende Arbeit wurde mit Mitteln des Air Force Office of Scientific Research, United States Air Force, und des Petroleum Research Fund of the American Chemical Society unterstützt.

*) Wir danken Herrn Dr. E. Dart für den Hinweis auf diese Erklärungsmöglichkeit.

19) S. Bank, A. Schriesheim und C. A. Rowe, Jr., J. Amer. chem. Soc. **87**, 3244 (1965).

20) S. Bank, J. Amer. chem. Soc. **87**, 3245 (1965).

Beschreibung der Versuche*)

Im Handel erhältlich sind: *Diphenylmethan*, Sdp._{0,78} 78.5–79.5°; Schmp. 25–26° (Lit.²¹): 25.1°); *Di-p-tolylmethan*, n_D^{20} 1.5616; *Triphenylmethan*, Schmp. 93.5–94° (Lit.²²): 93.6°); *Fluoren*, Schmp. 115–116° (Lit.²³): 116.5–117.5°); *9.10-Dihydro-anthracen*, Schmp. 108.5 bis 109.5° (Lit.²⁴): 108–109°) und *10.11-Dihydro-5H-dibenzo[a,d]cyclohepten*, Schmp. 74.5 bis 75.5° (Lit.²⁵): 75°). Die Kohlenwasserstoffe wurden durch fraktionierte Destillation oder Umkristallisieren aus Methanol bis zur gaschromatischen Einheitlichkeit gereinigt. *1.1-Diphenyl-äthan* (Eastman Kodak Company) wurde durch zweimalige präparative Gaschromatographie an verschiedenen stationären Phasen (1. Dow 710 auf Ziegelmehl, 10 Fuß analyt. Säule bei 205°, 2. SE 30 auf Ziegelmehl, 5 Fuß analyt. Säule bei 150°, He als Trägergas, Aerograph 1520 von Wilkens) gereinigt.

2.2-Dimethyl-benzhydrol wurde durch Grignard-Reaktion von *o-Tolylmagnesiumbromid* mit *o-Toluyaldehyd* in absol. Äther dargestellt. Ausb. 90% nach Umkristallisieren aus Isooctan. Schmp. 122–123° (Lit.²⁶): 119.5°).

Di-o-tolylmethan: 9.6 g *2.2-Dimethyl-benzhydrol* wurden in 200 ccm absol. Methanol mit 1 g Katalysator (10% Palladium auf Aktivkohle) in Gegenwart von 1 ccm 70proz. Perchlorsäure 4 Stdn. bei 35 psi hydriert. Nach Neutralisieren mit ca. 1 g festem K_2CO_3 wurde filtriert, das Lösungsmittel abgezogen, das zurückbleibende Öl in Pentan gelöst, vom restlichen Kaliumchlorid-Niederschlag abfiltriert und an 100 g basischem Aluminiumoxid (Woelm, Aktivitätsstufe I) chromatographiert. Ausb. 7.4 g (84%) farbloses Öl, das beim Kühlen kristallisiert. Farblose Kristalle aus Methanol, Schmp. 31–32°.

$C_{15}H_{16}$ (196.3) Ber. C 91.78 H 8.22 Gef. C 91.81 H 7.95

UV (Isooctan): λ_{max} in $m\mu$ (ϵ): 271 (417), 267 (443), 262.5 (532), 257 (437).

NMR (in Substanz, TMS äußerer Standard): $m\delta = 6.45$ ppm (8H), $s\ 3.2$ (2H), $s\ 1.6$ (6H).

Tri-p-tolylmethan wurde nach *Kovache*²⁷) durch Reduktion von *Tri-p-tolylcarbinol* (Schmp. 92–93°, Lit.²⁸): 96°) mit konz. *Ameisensäure* dargestellt; Schmp. 60–62° (Lit.²⁷): 63°).

9.9-Dimethyl-9.10-dihydro-anthracen: 2.2 g *10.10-Dimethyl-anthron* (dargestellt nach *Curtin et al.*²⁹), Schmp. 102–103°) wurden mit 1.7 g *Kaliumhydroxid* und 8 ccm 85proz. *Hydrazinhydrat* in 80 ccm Äthylenglykol 3 Stdn. unter Stickstoff und Rückfluß erhitzt. Danach wurde der Kühler durch einen Dephlegmator ersetzt und das Reaktionswasser abdestilliert. Die Temperatur wurde dann langsam erhöht, bis 190° als Destillationstemp. erreicht wurden. Nach 6 Stdn. weiteren Erhitzens bei dieser Temperatur kühlte man die Lösung ab und fällte durch Zugabe von 100 ccm Wasser ein gelbes Öl aus. Nach Ausäthern und Trocknen der Ätherextrakte über Natriumsulfat wurde das Lösungsmittel abgezogen, das zurückbleibende

*) Die Schmelz- und Siedepunkte sind nicht korrigiert. Die Analysen wurden im Mikroanalytischen Laboratorium der University of California, Berkeley, ausgeführt. Abkürzungen: m = Multipllett, s = Singulett, d = Dublett, q = Quartett, sh = Schulter.

²¹) G. S. Parks, T. J. West, B. F. Naylor, P. S. Fujii und L. A. McClaine, J. Amer. chem. Soc. **68**, 2524 (1946).

²²) F. A. Askew, J. chem. Soc. [London] **1935**, 512.

²³) M. E. Krahl, J. Amer. chem. Soc. **54**, 1256 (1932).

²⁴) K. C. Bass, Org. Syntheses **42**, 48 (1962).

²⁵) J. Cologne, J. Sibeud und P. Boisdé, Bull. Soc. chim. France **1953**, 767.

²⁶) H. H. Hatt, J. chem. Soc. [London] **1929**, 1631.

²⁷) A. Kovache, Ann. Chimie **10**, 193 (1918).

²⁸) A. Mothwurf, Ber. dtsh. chem. Ges. **37**, 3153 (1904).

²⁹) D. Y. Curtin, R. C. Tuities und D. H. Dybrig, J. org. Chemistry **25**, 155 (1960).

gelbliche Öl in Cyclohexan gelöst und an 100 g basischem Aluminiumoxid (Aktivitätstufe I) chromatographiert. Ausb. 1.3 g (63%) farbloses Öl, Sdp.₁₇ 183–185°. Nach längerem Stehenlassen im Kühlschrank trat Kristallisation ein. Farblose Kristalle aus Methanol, Schmp. 51.5–52° (Lit.³⁰⁾ 56°).

C₁₆H₁₆ (208.3) Ber. C 92.26 H 7.74 Gef. C 91.90 H 7.69

UV (Methanol): λ_{\max} in m μ (log ϵ): 270.5 (2.92), 263 (2.92), 257 (2.75) sh, 250 (2.48) sh.

NMR (in Substanz, TMS äußerer Standard): m δ = 7.2 ppm (2H), m 6.95 (6H), s 3.75 (2H), s 1.20 (6H).

Die Struktur von 9,9-Dimethyl-9,10-dihydro-anthracen ist durch Syntheseweg, Analyse und spektrale Daten gesichert. Das UV-Spektrum stimmt mit dem des 9,10-Dihydro-anthracens nahezu überein³¹.

Hallgarten³⁰ hatte den Kohlenwasserstoff durch Reduktion von 10,10-Dimethyl-anthron mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor dargestellt. Jedoch liefert seine Darstellungsmethode von 10,10-Dimethyl-anthron dieses nur in Spuren oder gar nicht^{29,32,33}.

9-Hydroxy-9,10,10-trimethyl-9,10-dihydro-anthracen: 0.95 g 10,10-Dimethyl-anthron wurden unter Stickstoff in 20 ccm absol. Äther gelöst. 6 ccm einer äther. Lösung von Methylithium (5.2 Gew.-%, Foote Chem. Comp.) wurde durch eine Gummikappe in einen Tropftrichter injiziert. Während 5 Min. wurde diese Lösung (Überschuß) unter Rühren bei Raumtemp. zur Lösung des Ketons getropft, wobei ein gelber Niederschlag entstand. Nach einer Stde. wurden 15 ccm einer Lösung von 0.6 ccm Eisessig in 20 ccm Wasser zugegeben. Nach Ausäthern, Neutralisieren der Extrakte mit NaHCO₃ und Trocknen über MgSO₄ ergab das Abdampfen des Äthers 1.0 g (98%) gelbliche Kristalle. Aus Cyclohexan farblose Kristalle, Schmp. 177–178°, die mit konz. Schwefelsäure eine intensiv gelbe Lösung geben. Das IR-Spektrum (KBr) zeigt eine starke OH-Bande bei 3500/cm an. Das UV-Spektrum (qualitativ in Isooctan) besitzt Maxima bei 264 und 271.5 m μ .

9,9,10-Trimethyl-9,10-dihydro-anthracen: 0.95 g des vorstehenden rohen Carbinols wurden in 200 ccm Methanol, wie auf S. 669 beschrieben, katalytisch hydriert. Nach Chromatographie wurden 0.8 g (90%) farblose Kristalle erhalten, Schmp. 78–79° (aus Methanol).

C₁₇H₁₈ (222.3) Ber. C 91.84 H 8.16 Gef. C 92.05 H 8.16

UV (Isooctan): λ_{\max} in m μ (ϵ): 271.5 (793), 264 (830), 258 (575), 252 (360) sh.

NMR (CCl₄, TMS innerer Standard, Varian HA 100): m δ = 7.1 ppm (2H), m 6.8 (6H), q 3.74 (1H) (J = 4 Hz), d 1.38 (6H) (J = 1 Hz), d 1.20 (3H) (J = 4 Hz).

5-Hydroxy-5-methyl-10,11-dihydro-5H-dibenzo[a,d]cyclohepten wurde wie etwas weiter oben aus 4.12 g 10,11-Dihydro-5H-dibenzo[a,d]cycloheptenon-(5) (Aldrich) und 25 ccm Methylithium in Äther (5.2% Überschuß) dargestellt. Rohausb. 4.3 g (97%) gelbe Kristalle. Aus Isooctan schwach gelbliche Kristalle, Schmp. 147–148°.

C₁₆H₁₆O (224.3) Ber. C 85.68 H 7.19 Gef. C 85.59 H 6.85

UV (qualitativ in Methanol): λ_{\max} (m μ) 273; 266; 262.5; 256.

NMR (CCl₄, TMS äußerer Standard): m δ = 7.8 ppm (2H), m 7.0 (6H), m 3.1 (4H), s 1.8 (3H).

³⁰ F. Hallgarten, Ber. dtsch. chem. Ges. **21**, 2508 (1888).

³¹ R. A. Friedel und M. Orchin, Ultraviolet Spectra of Aromatic Compounds, Nr. 114, John Wiley & Sons, Inc., New York 1951.

³² K. H. Meyer und H. Schlösser, Liebigs Ann. Chem. **420**, 130 (1920).

³³ H. Heymann und L. Trowbridge, J. Amer. chem. Soc. **72**, 84 (1950).

5-Methyl-10.11-dihydro-5H-dibenzo[a,d]cyclohepten wurde durch katalytische Hydrierung von 2.0 g rohem *5-Hydroxy-5-methyl-10.11-dihydro-5H-dibenzo[a,d]cyclohepten* in Gegenwart von Säure dargestellt. Ausb. nach Chromatographie: 1.45 g (79%) farbloses Öl, das im Kühlschrank erstarrte. Aus Methanol farblose Kristalle, Schmp. 22–24°.

C₁₆H₁₆ (208.3) Ber. C 92.26 H 7.74 Gef. C 92.07 H 7.67

UV (Isooctan): λ_{max} in mμ (ε): 273 (430), 270.5 (484), 266 (550), 264 (555).

NMR (CCl₄, TMS innerer Standard, Varian HA 100): m δ = 6.6 ppm (8H), q 3.9 (1H) (*J* = 3.5 Hz), 2.9 (4H) (*J* = 1 Hz), d 1.3 (3H) (*J* = 3.5 Hz).

[377/67]