

Günter Häfelinger¹⁾ und Andrew Streitwieser, Jr.

Lichtabsorptionsspektren der Cäsiumsalze von Carbanionen, II²⁾

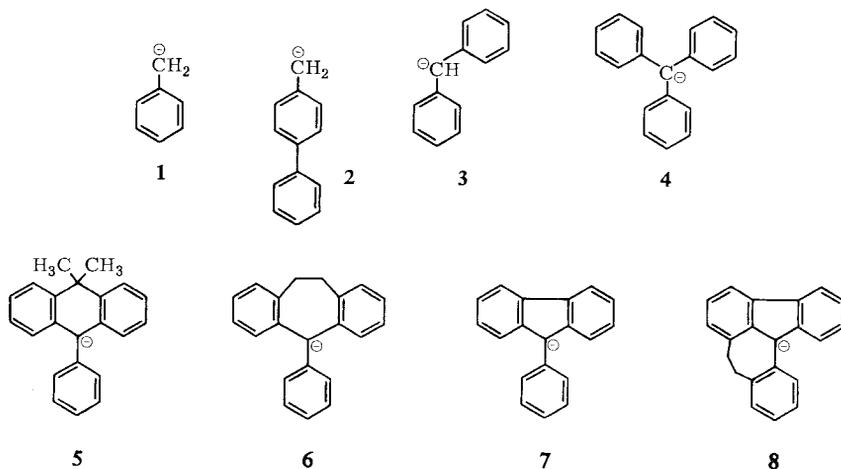
Spektroskopische Effekte von Phenylsubstitutionen am Benzyl-Anion

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

(Eingegangen am 26. August 1967)

Phenyl-Substitution in *p*-Stellung (2) ergibt eine geringere Auswirkung auf die Lichtabsorption des Benzyl-Anions (1) als die Phenyl-Substitution am Carbeniat-Zentrum (3). Dies deutet auf eine unterschiedliche Störung der Planarität der π -Konjugationssysteme von 2 und 3 hin. — Beim Triphenylmethyl-Anion (4) sind alle drei Phenyl-Ringe trotz verdrillter Anordnung an der Lichtabsorption beteiligt, da ein charakteristisches zweibandiges Spektrum erhalten wird, das bei Ring-Verbrückung zu 5 oder 6 in das einbandige Spektrum der entsprechenden Diphenylmethyl-Anionen übergeht. Der frei drehbare Phenyl-Rest ist daher am chromophoren System nicht mehr beteiligt. Dies ist jedoch nicht bei 5-Ring-Verbrückung zu 7 der Fall, da gegenüber dem Fluorenyl-(9)-cäsium eine neue Absorptionsbande beobachtet wird. Der Vergleich mit dem Spektrum und Modell des geometrisch fixierten Tribenzazulenyl-cäsiums 8 ergibt für die Verdrillung des 9-Phenyl-Substituenten bei 7 einen Winkel von ca. 25°.

In dieser Mitteilung soll dargestellt werden, wie ein zur Konjugation befähigter Phenylrest das Spektrum des Benzyl-Anions (1) verändert. Die Struktur von 1 wurde



Kation: Cs⁺

¹⁾ Als NATO-Stipendiat in Berkeley, Kalifornien. Neue Anschrift: Chemisches Institut der Universität Tübingen.

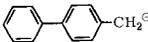
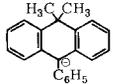
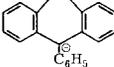
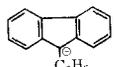
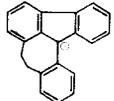
²⁾ I. Mittel.: G. Häfelinger und A. Streitwieser, Jr., Chem. Ber. 101, 657 (1968), vorstehend.

daher durch *p*-Phenylsubstitution zu **2** sowie durch Substitution am Carbeniat-Zentrum zum bereits beschriebenen²⁾ Diphenylmethyl- und Triphenylmethylcäsium (**3** und **4**) abgewandelt. Die Struktur **4** wurde dann durch *o,o'*-Verbrückungen zu **5**, **6**, **7** und **8** variiert, deren Spektren mit den in der I. Mitteilung²⁾ angegebenen Spektren der entsprechenden nicht phenylsubstituierten Derivate des Diphenylmethyl-Typs verglichen werden können.

Die experimentellen Methoden der Darstellung und Spektroskopie der Cäsiumsalze der Carbanionen in Cyclohexylamin (CHA) wurden bereits beschrieben²⁾.

In der Tab. sind die Ergebnisse der Messungen zusammengestellt (Erläuterungen s. I. Mitteil.²⁾, S. 658–660).

Lichtabsorptionsmaxima von Cäsiumsalzen von Carbanionen in Cyclohexylamin bei 30°

Verbindung	λ_{\max} [m μ]	ϵ_{\max}	Oszillatorenstärke f_A	Zahl der Best.	Methode
1a  Cs [⊖]	470	qualitativ		4	a)
1b  Na [⊖]	355 485	12000 1500	0.29 0.03		Lit. ³⁾
2 	474	21 400 ± 300	0.30	2	B
5 	445	33 600 ± 1000	0.52	2	Ab)
6 	462	39 200 ± 500	0.49	3	A
7 	371 398 455 485 516	19 720 23 170 1 728 2 144 1 667	0.26 0.18 0.035	1	A ^{c)}
8 	372 402 445 478 507	14 720 ± 125 24 000 ± 200 2 285 ± 30 2 600 ± 40 2 140 ± 50	0.11 0.21 0.044	4	A

a) Siehe S. 674.

b) Bestimmungen von Hammons⁴⁾. Nicht korrigiert für die Eigenabsorption des Cäsiumcyclohexylamids.

c) Bestimmung von Cuiffarin⁵⁾. Nicht korrigiert für die Absorption des CsCHA.

³⁾ R. Asami, M. Levi und M. Szwarc, J. chem. Soc. [London] **1962**, 361.

⁴⁾ A. Streitwieser, Jr., J. I. Braumann, J. H. Hammons und A. H. Pudjaatmaka, J. Amer. chem. Soc. **87**, 384 (1965).

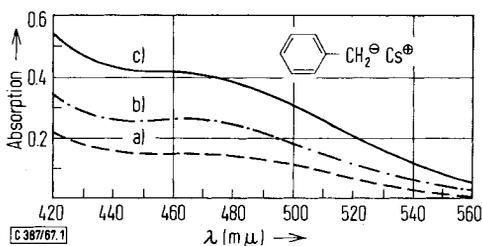
⁵⁾ A. Streitwieser, Jr., E. Cuiffarin und J. H. Hammons, J. Amer. chem. Soc. **89**, 63 (1967).

Diskussion

1. Benzyl-Anion

Eine Lösung von Toluol in CHA ergibt bei Zugabe von Cäsiumcyclohexylamid (CsCHA) eine orangerote Färbung, die dem Benzylcäsium (**1a**) zugeschrieben werden muß. Leider ist es nicht möglich, in CHA als Lösungsmittel ein quantitatives Spektrum von **1a** zu erhalten, da Toluol mit einem geschätzten pK -Wert um 40 bereits eine wesentlich schwächere Säure ist als das Lösungsmittel, dessen pK -Wert um 35 liegen sollte. Eine quantitative Überführung in **1a** könnte nur bei einer extrem hohen CsCHA-Konzentration möglich sein. Dann wird jedoch der kurzweilige Spektralbereich bis ca. 450 $m\mu$ infolge der Eigenabsorption des CsCHA undurchlässig.

Ein qualitatives Spektrum konnte bei folgender spezieller Arbeitsweise erhalten werden: In die wie beschrieben vorbereitete Meßzelle²⁾ wurde 1 ccm CsCHA-Lösung (Konzentration ca. 1 m) eingespritzt und deren Absorption in der 1-mm-Meßküvette bestimmt. Zu dieser Lösung wurden zweimal 5 μ l und dann 10 μ l über Molekularsieb getrocknetes und sauerstofffreies Toluol eingespritzt und jeweils nach Mischen das Spektrum aufgezeichnet. Nach Subtraktion erhält man die in Abbild. 1 angegebenen Kurven. **1a** besitzt im Sichtbaren eine schwache und wenig ausgeprägte Absorptionsbande, deren Maximum um 470 $m\mu$ liegt. Die Absorption im Maximum erhöht sich nicht proportional zur zugesetzten Toluolmenge (s. Abbild. 1), d. h. das Lambert-Beersche Gesetz ist nicht erfüllt, da die Umwandlung in das Carbanion nicht quantitativ ist.



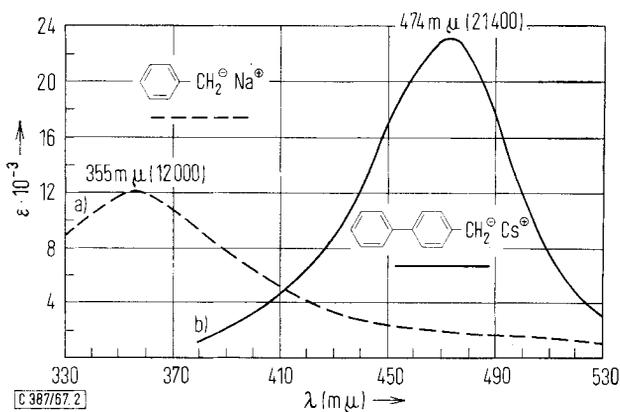
Abbild. 1. Qualitatives Lichtabsorptionsspektrum von Benzylcäsium (**1a**) in Cyclohexylamin (CHA)

- a) 1 ccm m Cäsiumcyclohexylamid (CsCHA) + 5 μ l Toluol (---)
- b) 1 ccm m CsCHA + 10 μ l Toluol (- · - ·)
- c) 1 ccm m CsCHA + 20 μ l Toluol (—)

Szwarc et al.³⁾ haben das Spektrum von Benzylnatrium (**1b**) in Tetrahydrofuran untersucht. Dieses protonenfreie Lösungsmittel erlaubt eine quantitative Bestimmung und ist bis in den UV-Bereich durchlässig. Bei **1b** ist einer starken Bande bei 355 $m\mu$ mit $\epsilon = 12000$ eine schwache und breite Schulter bei 485 $m\mu$ mit $\epsilon = 1500$ vorgelagert (s. Abbild. 2).

Da im Verlauf von 170 Stunden als Folge eines Polymerisationsvorganges eine neue Bande um $500\text{ m}\mu$ entsteht und die $355\text{ m}\mu$ -Bande entsprechend verschwindet, wurde die schwache langwellige Absorption im ursprünglichen Spektrum nicht dem Benzyl-Anion, sondern seinem anfangs in geringer Konzentration vorliegenden Polymerisationsprodukt zugeschrieben.

Die Ähnlichkeit der langwelligen Absorptionen, die die rote Lösungsfarbe verursachen, ist bei **1a** in CHA und **1b** in THF auffallend. In CHA entsteht die rote Färbung jedoch sofort nach Mischen der Komponenten, und bei zahllosen kinetischen Untersuchungen⁶⁾ wurde keine Polymerisation festgestellt. Deshalb kann aus der Kombination des qualitativen Spektrums von **1a** mit dem quantitativen Spektrum von **1b**, ungeachtet der durch unterschiedliches Lösungsmittel und Kation bedingten Variation, gefolgert werden, daß das Benzyl-Anion zwei Absorptionsbanden bei 355 und $470\text{ m}\mu$ im Intensitätsverhältnis $10 : 1$ besitzt.



Abbild. 2. Lichtabsorptionsspektren von

- a) Benzylnatrium (**1b**) in THF nach Szwarc et al.³⁾
(---)
b) *p*-Phenyl-benzylcäsium (**2**) in CHA
(—)

2. *p*-Phenyl-benzylcäsium (**2**)

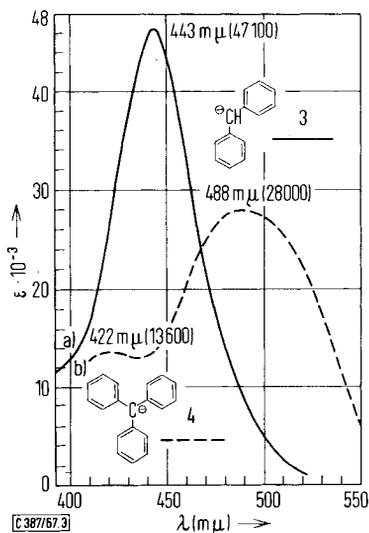
p-Phenylsubstitution führt zu einer asymmetrischen intensiven Absorptionsbande bei $474\text{ m}\mu$ mit $\epsilon = 21400$ (s. Abbild. 2). Diese kann entweder durch eine bathochrome Verschiebung aus der $355\text{ m}\mu$ -Bande oder durch eine Intensitätserhöhung aus der schwachen $470\text{ m}\mu$ -Bande des Benzyl-Anions entstanden sein.

3. Diphenylmethylcäsium (**3**) und Triphenylmethylcäsium (**4**)

Wird bei **1** der Phenylsubstituent direkt am Carbeniat-Zentrum eingeführt, so entsteht **3**, das im sichtbaren Bereich ebenfalls ein einbandiges Spektrum, jedoch mit hoher Intensität ($443\text{ m}\mu$, $\epsilon = 47100^2$), besitzt (s. Abbild. 3).

⁶⁾ A. Streitwieser, Jr., D. E. van Sickle und W. C. Langworthy, J. Amer. chem. Soc. **84**, 244 (1962).

Offensichtlich kann der *p*-Phenylsubstituent bei **2** weniger als eine Phenylgruppe am Carbeniat-Zentrum bei **3** zum größtmäßig vergleichbaren Chromophor beitragen. Dies deutet darauf hin, daß bei **2** der *p*-Phenylsubstituent gegen die Ebene des Benzylrestes stark verdreht ist.



Abbild. 3. Lichtabsorptionsspektren von
a) Diphenylmethylcäsium (**3**)¹⁾ in CHA (—)
b) Triphenylmethylcäsium (**4**)¹⁾ in CHA (---)

Die Einführung eines weiteren Phenylsubstituenten am Carbeniat-Zentrum führt mit **4** zu einer vollständigen Veränderung des Spektrentyps. Es werden zwei breite Banden bei 422 $m\mu$ ($\epsilon = 13600$) und 488 $m\mu$ ($\epsilon = 28000$)²⁾ mit gegenüber **3** verringerter Intensität und Oszillatorenstärke beobachtet (s. Abbild. 3).

Die sterische Behinderung der sechs *o,o'*-Wasserstoffatome führt zu einer wahrscheinlich propellerartigen Verdrehung der drei Phenylringe um ihre Bindung zum zentralen planaren Carbeniat-Kohlenstoffatom. Beim verwandten Triphenylmethylperchlorat z. B. ergab die Röntgenstrukturuntersuchung einen Verdrehungswinkel von 32°⁷⁾.

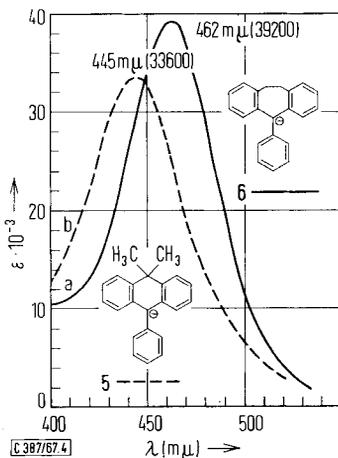
Trotz der nichtplanaren Anordnung sind alle drei Ringe an der Lichtabsorption beteiligt und ergeben die charakteristische Absorption des Triphenylmethyl-Anion-Chromophors.

4. 10.10-Dimethyl-9-phenyl-9.10-dihydro-anthracenyl-(9)-cäsium (**5**) und 5-Phenyl-10.11-dihydro-5*H*-dibenzo[*a,d*]cycloheptenyl-(5)-cäsium (**6**)

Wenn bei **4** zwei der Phenylringe durch eine *o,o'*-Verknüpfung in ihrer geometrischen Lage in Bezug auf das Carbeniat-Zentrum festgelegt sind und der dritte frei beweglich um seine Bindung zum sp^2 -Kohlenstoffatom ist, wie z. B. bei **5** und **6**, wird

⁷⁾ A. H. Gomes de Mesquita, C. H. Mac Gillavry und K. Eriks, Acta crystallogr. [Copenhagen] **18**, 437 (1965).

im Spektrum nur eine geringe Intensitätserhöhung und eine bathochrome Verschiebung um $2\text{ m}\mu$ (s. Abbild. 4) im Vergleich zu den Absorptionen der entsprechenden am Carbeniat-Zentrum unsubstituierten Verbindungen²⁾ beobachtet. Da sowohl bei **5** als auch bei **6** nur der Diphenylmethyl-Anion-Chromophor ausgebildet wird, kann der dritte Phenylring nur unwesentlich am Konjugationssystem beteiligt sein, d. h. die sterische Wechselwirkung zwischen den *o,o'*-Wasserstoffatomen und den *o*-Wasserstoffatomen des freien Phenylringes zwingt den letzteren in eine nahezu senkrechte Lage zur Ebene des Carbeniat-Kohlenstoffatoms. Dieses Verhalten ist analog zu der Absorption des 9.10-Diphenyl-anthracens⁸⁾, bei dem die Phenylsubstituenten ebenfalls aus sterischen Gründen keinen Beitrag zum π -Konjugationssystem leisten können.



Abbild. 4. Lichtabsorptionsspektren von

- a) **6** in CHA (—) —
 b) **5** in CHA (---)

5. 9-Phenyl-fluorenyl-(9)-cäsium (**7**)

Die fünftringverbrückte Verbindung **7** zeigt dagegen ein anderes Verhalten. Beim Fluorenyl-(9)-cäsium²⁾ ist die Einführung eines 9-Phenylsubstituenten am Auftreten einer neuen intensiven Bande bei $398\text{ m}\mu$ mit $\epsilon = 23200$ zu erkennen (s. Abbild. 5). Beim planaren Fluorenyl-Anion in **7** sind als Folge der Geometrie des verbrückenden Fünfringes die *o,o'*-Wasserstoffatome weiter voneinander und vom beweglichen Phenylsubstituenten entfernt als bei den Verbindungen **5** und **6**. Deshalb kann dieser eine weniger verdrillte Lage einnehmen und zum chromophoren System beitragen.

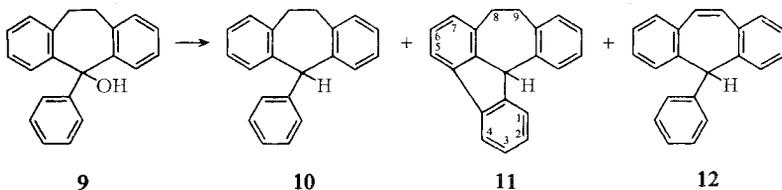
6. 8.9-Dihydro-13bH-tribenz[*a.cd.h*]azulenyl-(13b)-cäsium (**8**)

Bei der Umsetzung von 5-Hydroxy-5-phenyl-10.11-dihydro-5*H*-dibenzo[*a.d*]cyclohepten (**9**) mit wasserfreier Ameisensäure wurden nach chromatographischer Trennung drei Kohlenwasserstoffe isoliert.

Neben dem erwarteten Reduktionsprodukt 5-Phenyl-10.11-dihydro-5*H*-dibenzo[*a.d*]cyclohepten (**10**) entstand durch innermolekulare elektrophile Substitution das

⁸⁾ R. N. Jones, J. Amer. chem. Soc. **67**, 2127 (1945).

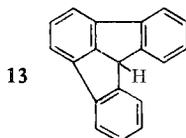
Tribenzazulen **11** und durch innermolekulare 1,4-Hydridverschiebung das auch auf unabhängigen Wege synthetisierte 5-Phenyl-5*H*-dibenzo[*a,d*]cyclohepten (**12**).



Die Struktur der sehr interessanten Verbindung **11** ist durch Analyse, Molekulargewichtsbestimmung und spektroskopische Daten gesichert. Neben dem NMR-Spektrum, das ein Singulett des tertiären Protons bei $\delta = 5.55$ ppm und ein asymmetrisches Multipllett der 4 aliphatischen Protonen bei $\delta = 3.2$ ppm zeigt, ist das UV-Spektrum beweisend, da es mit dem des 9-Phenyl-fluorens⁹⁾ weitgehend übereinstimmt. Die Bildung von **11** bei dieser intermediär über das entsprechende Carboanion verlaufenden Synthese ist nicht ungewöhnlich, da 9-Phenyl-fluoren z. B. aus Triphenylmethylcarbinol durch Erhitzen mit kristalliner Phosphorsäure erhalten werden kann¹⁰⁾.

Bei Reduktion von **9** in Gegenwart von Natriumformiat wird die Bildung von **11**, jedoch nicht die von **12** unterbunden.

11 vereinigt in sich die Strukturmerkmale der Verbindung **10** und des 9-Phenyl-fluorens und ist dem von *Rapport* und *Smolinsky*¹¹⁾ synthetisierten hochaciden Fluoraden (**13**) verwandt.



Mit CsCHA in CHA ergibt **11** eine sehr stabile gelbe Lösung von **8**, deren Spektrum in Abbild. 5 wiedergegeben ist. Dieses zeigt eine sehr große Ähnlichkeit mit dem der Verbindung **7**¹²⁾.

Von den durch charakteristische Absorptionen unterschiedenen Teilchromophoren **6** und **7** erweist sich letzteres als dominierend.

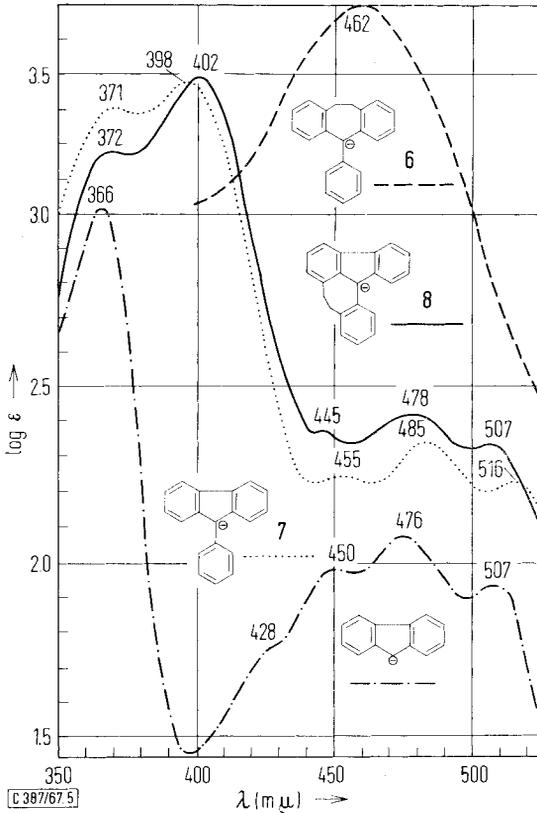
Aus dem Dreiding-Modell von **8** kann man einen Verdrillungswinkel von ca. 25° zwischen der Ebene des siebenringverbrückten Phenylringes und der des planaren Fluorenylrestes ablesen. Die große Ähnlichkeit der Spektren von **7** und **8** legt den Schluß nahe, daß der frei bewegliche Phenylring in **7** eine vergleichbare Verdrillung wie der fixierte bei **8** aufweist.

⁹⁾ R. A. Friedel und M. Orchin, Ultraviolet Spectra of Aromatic Compounds, No. 318, John Wiley & Sons, Inc., New York 1951.

¹⁰⁾ A. Kliegl, Ber. dtsch. chem. Ges. **38**, 287 (1905).

¹¹⁾ H. Rapport und G. Smolinsky, J. Amer. chem. Soc. **82**, 934 (1960).

¹²⁾ Im kurzwelligen Spektralbereich ist ein quantitativer Vergleich schwierig, da bei **7** keine Korrektur für die Absorption von CsCHA durchgeführt wurde.



Abbild. 5. Lichtabsorptionsspektren von

- a) 7 (.....), b) 8 (———),
 c) 6 (---) und
 d) Fluorenyl-(9)-cäsium (-·-·-)

Dem *Deutschen Akademischen Austauschdienst* wird herzlich für die Gewährung eines NATO-Forschungstipendiums 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.

Beschreibung der Versuche¹³⁾

Toluol wurde entgast, über ausgeheiztem Linde-Molekularsieb getrocknet und unter Argon aufbewahrt.

4-Phenyl-toluol (Aldrich) wurde aus Methanol umkristallisiert, Schmp. 48–49° (Lit.¹⁴⁾: 47–48°).

¹³⁾ Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert. Die Analysen wurden im Mikroanalytischen Laboratorium der University of California, Berkeley, ausgeführt. Abkürzungen: m = Multiplett, s = Singulett.

¹⁴⁾ E. Ghigi, Chem. Ber. **70**, 2469 (1937).

Die Darstellung der **5** und **7** entsprechenden Carbinole und Kohlenwasserstoffe s. l. c. 4.⁵⁾

5-Phenyl-10.11-dihydro-5H-dibenzo[a,d]cyclohepten (**10**): 0.7 g *5-Hydroxy-5-phenyl-10.11-dihydro-5H-dibenzo[a,d]cyclohepten* (**9**) (dargestellt nach Treibs und Klinkhamer¹⁵⁾, Schmp. 154–155°, Lit.¹⁵⁾: 151°) wurden in 200 ccm absol. Methanol unter Zugabe von 5 Tropfen 70proz. Perchlorsäure bei Raumtemp. und 35 psi *Wasserstoff* in 4 Stdn. katalytisch hydriert (0.3 g Pd auf Aktivkohle, 10proz.). Nach Neutralisieren mit KHCO₃, Filtrieren und Eindampfen der Lösung wurden farblose Kristalle erhalten, Schmp. 98–105°. Dreimaliges Umkristallisieren aus Methanol ergab 0.4 g (60%) vom Schmp. 114–115°.

C₂₁H₁₈ (270.4) Ber. C 93.29 H 6.71 Gef. C 93.41 H 6.75

UV (Isooctan): λ_{max} in mμ (ε): 273.5 (723), 271 (915), 266 (940), 263.5 (976), 260 (839), 257.5 (767).

NMR (CCl₄, TMS äußerer Standard): m δ = 7.35 ppm (11 H), \int m \bar{c} 7.1 (2H), \int s \bar{c} 5.46 (1 H), m 3.15 (4H).

5-Phenyl-5H-dibenzo[a,d]cyclohepten (**12**) wurde aus *5-Hydroxy-5-phenyl-5H-dibenzo[a,d]cyclohepten*¹⁵⁾ (Schmp. 153–154°, Lit.¹⁵⁾: 150°) durch Rückflußkochen¹⁶⁾ mit konz. *Ameisensäure* erhalten. Aus Methanol farblose Kristalle, Schmp. 141.5–142.5°, die sich gaschromatographisch (Aerograph 1520, analyt. Säule SE 30 auf Chromosorb, 5 Fuß, 1/4 Inch, 250°, 10 ccm He/12 Sek.) als einheitlich erwiesen.

C₂₁H₁₆ (268.4) Ber. C 93.99 H 5.51 Gef. C 93.80 H 5.76

UV (Methanol): λ_{max} 289 mμ (ε = 13180).

NMR (CCl₄, TMS innerer Standard): m δ = 7.42 ppm (8H), m 7.10 (3H), s 6.8 (2H), m 6.56 (2H), s 5.35 (1H).

8.9-Dihydro-13bH-tribenz[a.cd.h]azulen (**11**): 4.4 g **9**¹⁵⁾ wurden in 150 ccm 98–100proz. *Ameisensäure* 48 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Durch Zugabe von 200 ccm Wasser wurde ein gelbes Harz erhalten, das nach Neutralisation mit Natriumhydroxid ausgeäthert wurde. Die Ätherlösung ergab nach Waschen mit Natriumhydrogencarbonatlösung, Trocknen über Natriumsulfat und Abziehen des Lösungsmittels einen gelben, zähen Sirup. Chromatographie an basischem Aluminiumoxid mit Methylcyclohexan ergab 2.4 g eines langsam kristallisierenden Öles, das aus drei Hauptkomponenten bestand. Fraktionierte Kristallisation aus Methanol ergab 800 mg farblose Nadeln der am schwersten löslichen Verbindung **11** mit Schmp. 161–162°.

Die Mutterlauge enthält außer **11** noch **10** und **12** (gaschromatographischer Test, Bedingungen s. oben), die auch durch sorgfältige Chromatographie nur teilweise trennbar sind.

C₂₁H₁₆ (268.4) Ber. C 93.99 H 6.01 Gef. C 93.94 H 5.87

Mol.-Gew. 271 (osmometr. in Dioxan)

UV (Methanol): λ_{max} in mμ (log ε): 302.5 (3.86), 291 (3.75), 281 (4.06), 275 (4.14), 269 (4.27), 264 (4.23), 259 (4.18).

Vergleichsspektrum von 9-Phenyl-fluoren in Äthanol⁹⁾: λ_{max} in mμ (log ε): 303 (3.86), 292 (3.72), 274 (4.10), 268 (4.25), 258 (4.16).

NMR (CCl₄, TMS innerer Standard): m δ = 7.8 ppm (2H), m 7.4 (2H), m 7.0 (7H), s 5.55 (1H), m 3.2 (4H).

¹⁵⁾ W. Treibs und H. J. Klinkhamer, Chem. Ber. **84**, 671 (1951).

¹⁶⁾ A. Kovache, Ann. Chimie **10**, 184 (1918).