

Reinhard Nast, Gerhard Wallenwein und Manfred Ohlinger

Alkalisalze des *o*-Diäthynylbenzols

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Hamburg

(Eingegangen am 1. August 1968)

Aus dem in flüssigem Ammoniak schwach sauren *o*-C₆H₄(C≡CH)₂ ($K_{S1} \approx 7 \cdot 10^{-6}$) werden durch die Neutralisationsreaktion (1) sowie die Verdrängungsreaktionen (2), (3) die Alkalisalze *o*-C₆H₄(C≡CM)₂ (M = Li bis Cs) rein dargestellt und ihre IR-Spektren diskutiert. Durch konduktometrische Titration in flüssigem Ammoniak wird die intermediäre Bildung der Monoalkalisalze bei der Neutralisationsreaktion (1) nachgewiesen.

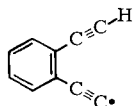
Das von *Deluchat*¹⁾ erstmals isolierte *o*-Diäthynylbenzol C₆H₄(C≡CH)₂ bildet mit Cu^I- und Ag^I-Ionen schwerlösliche Fällungen, von denen die Ag-Verbindung durch Metallanalyse als C₆H₄(C≡CAg)₂ identifiziert wurde¹⁾.

Das Ziel der vorliegenden Untersuchung war es, ammoniaklösliche Alkalisalze des *o*-Diäthynylbenzols (H₂ODB) vom Typ M₂ODB (M = Alkalimetall-Ion, ODB = *o*-C₆H₄(C≡C[⊖])₂) darzustellen.

Diese Verbindungen sollten als Ausgangsprodukte für weitere Umsetzungen in flüssigem Ammoniak dienen, mit dem Ziel der Darstellung chelatartiger Acetylide.

Zur Darstellung des *o*-Diäthynylbenzols wurde ein neueres Verfahren²⁾ benutzt, das ausgehend vom *o*-Xylol zum *o*-Divinylbenzol führt, aus dem durch Bromierung und anschließende HBr-Abspaltung schließlich H₂ODB gebildet wird. Gelegentlich wurde zur Darstellung des *o*-Divinylbenzols auch das vom Phthaldialdehyd ausgehende Verfahren von *Wittig* verwendet³⁾.

Das stets als farblose Flüssigkeit erhaltene *o*-Diäthynylbenzol, das den in der Literatur²⁾ angegebenen Brechungsindex besitzt, ist selbst bei -30° unter trockenem Stickstoff nur wenige Tage farblos haltbar. Bei Raumtemperatur färbt sich die Flüssigkeit innerhalb einiger Stunden intensiv rot. Im ESR-Spektrum tritt dann ein einziges Signal mit der Halbwertsbreite von 18.5 Gauß auf. In Analogie zu ähnlichen Befunden am 2.4.6-Triisopropylphenylacetylen⁴⁾ kann das Auftreten von Radikalen des Typs



angenommen werden.

¹⁾ *Deluchat*, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **192**, 1387 (1931).

²⁾ *O. M. Behr*, *G. Eglinton*, *A. R. Galbraith* und *R. A. Raphael*, J. chem. Soc. [London] **1960**, 3614.

³⁾ *G. Wittig*, *H. Eggers* und *P. Duffner*, Liebigs Ann. Chem. **619**, 10 (1958).

⁴⁾ *H. Tani*, *M. Tanabe* und *F. Toda*, Chem. and Ind. **1963**, 1589.

1. Elektrolytcharakter und Säurenatur des *o*-Diäthynylbenzols in flüssigem Ammoniak

Das H₂ODB erwies sich als leicht löslich in flüssigem Ammoniak, so daß Leitfähigkeitsmessungen in diesem Medium durchführbar waren.

Die in wäßriger Lösung extrem schwache Säurenatur terminaler Alkine wird in flüssigem Ammoniak durch zwei gegenläufig wirkende Faktoren beeinflusst. Einerseits wird durch die im Vergleich zum Solvens Wasser viel größere Protonenaffinität des Ammoniaks die Acidität potentieller Säuren stark vergrößert, wobei näherungsweise die Beziehung

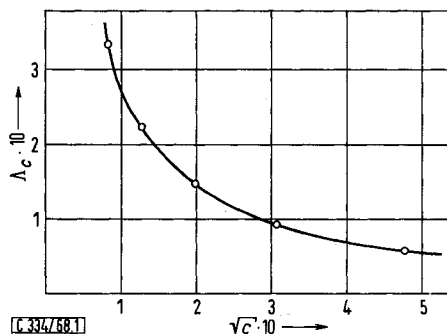
$$pK(\text{NH}_3) = pK(\text{H}_2\text{O}) - 12$$

gilt^{5,6)}.

Andererseits ist die Dissoziation einer Säure im flüssigen Ammoniak wegen der kleineren Dielektrizitätskonstanten dieses Lösungsmittels ($DK_{\text{NH}_3} \approx 23$, $DK_{\text{H}_2\text{O}} \approx 80$) geringer als in Wasser.

Leitfähigkeitsmessungen an Lösungen von H₂ODB in flüssigem Ammoniak bestätigten dies.

Die nach dem Kohlrauschschen Quadratwurzelgesetz in Abbild. 1 aufgetragenen Leitfähigkeiten weisen das *o*-Diäthynylbenzol in diesem Solvens als schwachen Elektrolyten aus.



Abbild. 1. Äquivalentleitfähigkeit von *o*-Diäthynylbenzol in fl. NH₃ bei -33.4°

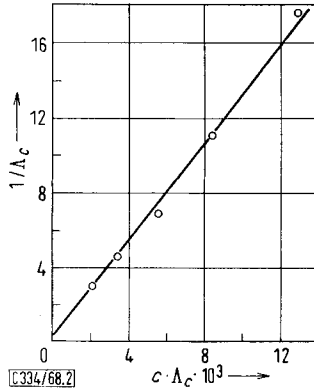
Es ist deshalb gerechtfertigt, das zweibasige H₂ODB in erster Näherung als *binären* Elektrolyten zu betrachten und die viel kleinere 2. Dissoziationsstufe zu vernachlässigen. Tatsächlich gehorchen die gemessenen Äquivalentleitfähigkeiten Λ_c dem für schwache binäre Elektrolyte in verdünnten Lösungen der jeweiligen Konzentration c gültigen Ostwaldschen Verdünnungsgesetz. Wie Abbild. 2 zeigt, liegen die Meßpunkte im $1/\Lambda_c/c \cdot \Lambda_c$ -Diagramm auf einer Geraden, wie es das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz in Form der Geradengleichung

$$\frac{1}{\Lambda_c} = \frac{1}{\Lambda_0} + \frac{\nu \cdot c}{K_c \cdot \Lambda_0^2}$$

⁵⁾ W. J. Jolly und C. J. Hallada, Liquid Ammonia, in Non-Aqueous Solvent Systems, S. 23, edited by T. C. Waddington, Academic Press, London and New York 1965.

⁶⁾ G. Jander, H. Spandau, C. C. Addison, Chemie in nichtwäßrigen Lösungsmitteln, B. I, Teilb. 1, S. 297, F. Vieweg und Sohn, Braunschweig 1966.

Abbild. 2. Äquivalentleitfähigkeit von *o*-Diäthynylbenzol in fl. NH₃ bei -33.4°



fordert. Aus dem Ordinatenabschnitt der Geraden ergibt sich $1/\Lambda_0 = 0.10$, somit für die Äquivalentleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung $\Lambda_0 = 10$. Die Steigung der Geraden liefert den Wert $1/K_c \Lambda_0^2 = 1.35 \cdot 10^3$, woraus sich die für die Acidität des *o*-Diäthynylbenzols maßgebende 1. Säurekonstante

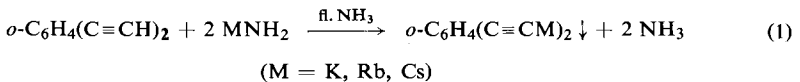
$$K_c = K_{S_1} = \frac{[\text{H}^+][\text{HODB}^-]}{[\text{H}_2\text{ODB}]} = 7.4 \cdot 10^{-6} \text{ (bei } -33.4^\circ\text{)}$$

errechnet. Diese konduktometrische Methode liefert naturgemäß nur einen *orientierenden* Wert für die Säurekonstante der Verbindung in flüssigem Ammoniak.

Eine Vergleichsmessung der Leitfähigkeit von Phenylacetylen in flüssigem Ammoniak ergibt keinen eindeutigen Kurvenverlauf, da die viel kleineren spezifischen Leitfähigkeiten schon in der Größenordnung der Eigenleitfähigkeit des flüssigen Ammoniaks liegen. Jedenfalls ist das *o*-Diäthynylbenzol in fl. NH₃ eine viel stärkere Säure als Phenylacetylen, was infolge der *o*-Stellung der beiden Äthynylgruppen auch zu erwarten ist.

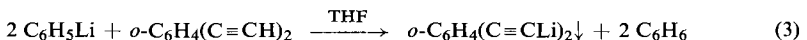
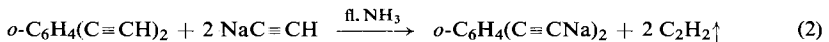
2. Darstellung und Eigenschaften der Alkalisalze des *o*-Diäthynylbenzols vom Typ M₂ODB

Die Darstellung der Dialkalisalze des *o*-Diäthynylbenzols wurde zunächst in flüssigem Ammoniak durch Neutralisation mit Alkalamiden nach Gleichung (1) versucht.



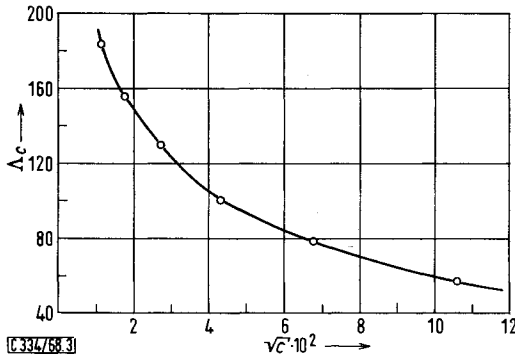
Dieses Verfahren erwies sich als anwendbar zur Darstellung der in fl. NH₃ ausfallenden K-, Rb- und Cs-Salze.

Das in fl. NH₃ leichtlösliche Dinatriumsalz wurde durch die Verdrängungsreaktion (2) rein erhalten, während das Dilithiumsalz aus Phenyllithium in absol. Tetrahydrofuran gemäß (3) gewonnen wurde.



Die so erhaltenen farblosen kristallinen Dialkalisalze des *o*-Diäthynylbenzols sind zwar thermisch stabiler als H₂ODB, zersetzen sich jedoch, auch in trockener N₂-Atmosphäre aufbewahrt, innerhalb einer Woche unter allmählicher Braunfärbung. Bei trockenem Erhitzen verpuffen sie unter Entflammung. Infolge der nur schwachen Säurenatur von H₂ODB werden dessen Salze von allen protonenaktiven Lösungsmitteln (H₂O, Methanol, Äthanol) rasch protolysiert. Die Hydrolyse mit Wasser verläuft dabei unter Feuererscheinung.

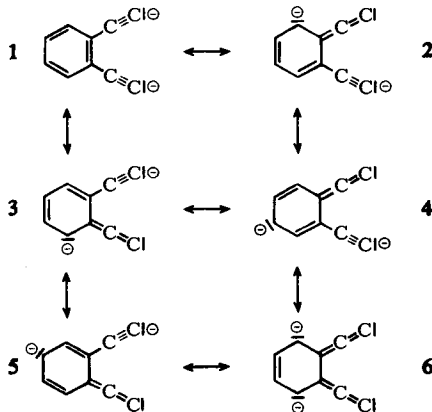
Leitfähigkeitsmessungen an dem in fl. NH₃ leichtlöslichen Na₂ODB und am mäßig löslichen K₂ODB (Abbild. 3) zeigen die schwache Elektrolytnatur dieser Verbindungen.



Abbild. 3. Äquivalentleitfähigkeit von *o*-C₆H₄(C≡C)₂ in fl. NH₃ bei -33,4°

Die Äquivalentleitfähigkeiten beider Salze unterscheiden sich praktisch nicht, sie liegen jedoch bei vergleichbaren Konzentrationen etwa um den Faktor 10² höher als die entsprechenden Λ_c -Werte des Dialkyls H₂ODB.

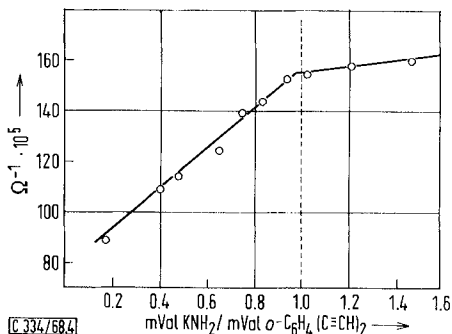
Die im Vergleich zum *o*-Diäthynylbenzol erhöhte thermische Stabilität seiner Dialkalisalze ist zweifellos auf die Mesomeriefähigkeit des ODB²⁻-Anions gemäß 1–6 zurückzuführen.



Bei der Neutralisation des zweibasigen $o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{C}\equiv\text{CH})_2$ mit Alkalamiden nach Gl. (1) konnten stets nur die Dialkalisalze isoliert werden. Konduktometrische Titrations von H_2ODB in fl. NH_3 mit Lösungen der Metallamide MNH_2 ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) im gleichen Solvens zeigen jedoch, daß die Neutralisation stufenweise erfolgt und zunächst nach der Gleichung

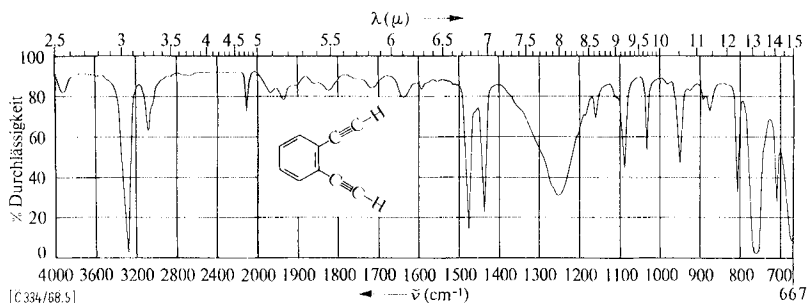


die in fl. NH_3 leichtlöslichen Monoalkalisalze gebildet werden. Abbild. 4 zeigt eine hierfür typische Titrationskurve.



Abbild. 4. Konduktometrische Titration von *o*-Diäthynylbenzol mit KNH_2

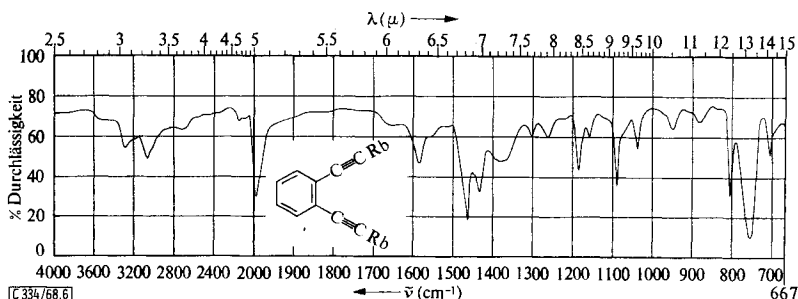
IR-Spektren: Für Vergleichszwecke wurde zunächst das IR-Spektrum von reinem flüssigen $\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}\equiv\text{CH})_2$ vermessen (Abbild. 5), das an einem weniger reinen Präparat schon früher einmal aufgenommen worden war²⁾.



Abbild. 5. IR-Spektrum des *o*-Diäthynylbenzols (rein, flüssig)

Die in diesem Zusammenhang besonders interessierenden $\nu_{\text{C-H}}$ - und $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ -Frequenzen liegen bei 3268 und 2112/cm. Die zahlreichen unterhalb 2000/cm auftretenden Absorptionen sind durch Schwingungen der Phenylengruppe verursacht. So treten zwischen 1950 und 1550/cm die sog. „Benzolfinger“ auf. Die Banden bei 1472 und 1438/cm sind den $\omega_{\text{C-C}}$ -Schwingungen zuzuordnen, während die breite bei 760/cm liegende $\Gamma_{\text{C-H}}$ -Frequenz charakteristisch für orthosubstituierte Benzol-derivate ist.

Die IR-Spektren der Dialkalisalze M_2ODB , beispielsweise das der Rb-Verbindung (Abbild. 6), stimmen hinsichtlich der Lage ihrer durch die Ringschwingungen verursachten Banden praktisch mit dem von H_2ODB überein, wobei die schwache ν_{C-H} -Frequenz durch oberflächliche Hydrolyse der Preßlinge verursacht ist.



Abbild. 6. IR-Spektrum von $o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{C}\equiv\text{CRb})_2$ (KBr-Preßling)

Dagegen sind die $\nu_{C\equiv C}$ -Frequenzen der Dialkalisalze um so mehr in den langwelligeren Teil des Spektrums verschoben, je größer der elektropositive Charakter des Metalls ist (Tab.).

$\nu_{C\equiv C}$ -Frequenzen [cm^{-1}] von o -Diäthynylbenzol (H_2ODB) und dessen Alkalisalzen M_2ODB

H_2ODB	Li_2ODB	Na_2ODB	K_2ODB	Rb_2ODB	Cs_2ODB
2112	2032	2012	1998	1996	1992

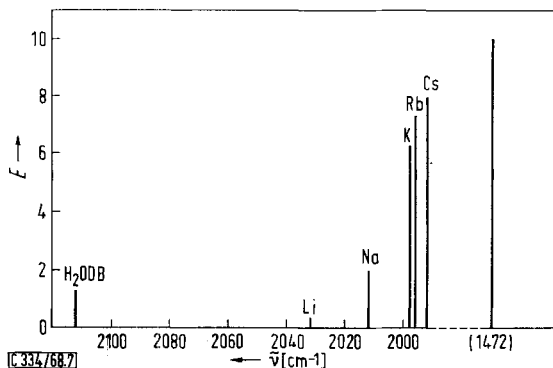
Die gleiche Abhängigkeit der $\nu_{C\equiv C}$ -Frequenzen vom Ionencharakter wurde auch in den IR-Spektren anderer Alkaliacetylide $MC\equiv C-R$ ($R = H, CH_3, C_6H_5$) beobachtet⁷⁾. Auch die Intensitäten der $\nu_{C\equiv C}$ -Frequenzen erweisen sich als abhängig von der Elektronegativität des Metalls. Bezieht man die Extinktion E der $\nu_{C\equiv C}$ -Frequenzen auf die Extinktion der bei $1472/\text{cm}$ auftretenden ω_{C-C} -Frequenz als inneren Standard, so nehmen die Verhältnisse $E(\nu_{C\equiv C}) : E(\omega_{C-C})$ in Richtung auf die Cs-Verbindung zu, wobei willkürlich $E(\omega_{C-C}) = 10$ gesetzt ist (Abbild. 7).

Zur Deutung dieser IR-spektroskopischen Befunde muß man annehmen, daß das höchste besetzte σ -Molekülorbital im freien ungestörten Acetylid-Ion $R-C\equiv C|\ominus$ schwach antibindenden Charakter besitzt. Mit steigender Elektronegativität des Metalls, also vom Cs zum H, wird vorzugsweise das in diesem Orbital befindliche Elektronenpaar für die σ -Bindung zum Metall beansprucht. Die hierdurch bedingte zunehmende Entleerung des schwach antibindenden Molekülorbitals führt zu einer Vergrößerung der $C\equiv C$ -Kraftkonstanten und damit zur beobachteten Frequenzerhöhung.

Mit zunehmender Ausbildung einer σ -Bindung zwischen dem Metall und dem freien $R-C\equiv C|\ominus$ -Ion wird die in letzterem vorliegende maximale Ladungsunsymmetrie abgebaut, wodurch sich der Abfall der Extinktionen der $\nu_{C\equiv C}$ -Schwingungen von der Cs- zur H-Verbindung erklärt⁸⁾.

⁷⁾ R. Nast und J. Gremm, Z. anorg. allg. Chem. **325**, 62 (1963).

⁸⁾ Den Herren Dr. R. Kramolowsky und Dr. K. Lottes danken wir für ihre Hilfe bei der Interpretation der IR-Spektren.



Abbild. 7. Lage und relative Extinktion der $\nu_{C\equiv C}$ -Frequenzen der Dialkalisalze des *o*-Diäthynylbenzols (H_2ODB)

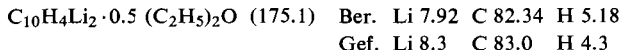
Für die Unterstützung dieser Arbeit danken wir der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, dem *Verband der Chemischen Industrie* sowie der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG*, Ludwigshafen.

Beschreibung der Versuche

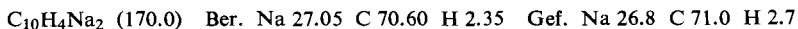
Alle im folgenden beschriebenen Umsetzungen wurden in geschlossenen Apparaturen unter absolut wasserfreien Bedingungen durchgeführt.

Die C- und H-Werte wurden durch Halbmikro-Elementaranalyse ermittelt. Die quantitative Bestimmung der Alkalimetall-Ionen führten wir flammenphotometrisch durch, nachdem die Analysenprobe mit Wasser zersetzt und die organische Komponente durch Abrauchen mit einem Gemisch von konz. Schwefelsäure/Perhydrol zerstört worden war.

1. *Dilithiumsalz von o-Diäthynylbenzol*, $o-C_6H_4(C\equiv CLi)_2 \cdot 0.5 (C_2H_5)_2O$: In einem Schlenkrohr wurde zu 25 ccm absol. Tetrahydrofuran eine äther. Lösung von 16 mMol *Phenyllithium* gegeben und hierzu im N_2 -Gegenstrom unter Rühren bei -40° 4 mMol *o-Diäthynylbenzol* pipettiert. Nach einigen Sekunden trat ein farbloser Niederschlag auf, der nach 15 Min. über eine G4-Fritte abfiltriert, 3 mal mit je 10 ccm absol. Äther gewaschen und 1 Stde. bei Raumtemp. i. Hochvak. getrocknet wurde. Ausb. 80–90%.



2. *Dinatriumsalz von o-Diäthynylbenzol*, $o-C_6H_4(C\equiv CNa)_2$: Zu einer filtrierten Lösung von 573 mg (11.9 mMol) NaC_2H in 50 ccm siedendem Ammoniak wurden im NH_3 -Gegenstrom 753 mg (6.0 mMol) *o-Diäthynylbenzol* pipettiert und die Lösung auf $1/3$ des ursprünglichen Volumens eingengt. Nach Zugabe von 30 ccm absol. Äther fiel sofort ein farbloser Niederschlag aus, der filtriert und mit 20 ccm absol. Äther gewaschen wurde. Nach 2stdg. Abpumpen i. Hochvak. bei Raumtemp. wurde das *Dinatriumsalz* in 60proz. Ausb. erhalten.



3. *Dikaliumsalz von o-Diäthynylbenzol*, $o-C_6H_4(C\equiv CK)_2$: Zu einer Lösung von 1.019 g (15.9 mMol) KC_2H in 50 ccm fl. NH_3 wurde im N_2 -Gegenstrom 1.0 g (7.9 mMol) *o-Diäthynylbenzol* gegeben. Aus der klaren Lösung fiel nach etwa 10 Min. ein farbloser Niederschlag aus,

der bei -70° filtriert und zweimal mit je 30 ccm NH_3 gewaschen wurde. Das kristalline Produkt wurde nach 4stdg. Trocknen i. Hochvak. bei Raumtemp. in ca. 70proz. Ausb. erhalten.

$\text{C}_{10}\text{H}_4\text{K}_2$ (202.3) Ber. K 38.67 C 59.35 H 1.98 Gef. K 38.8 C 59.2 H 2.05

Dieses Verfahren führt zu reineren Produkten als die Neutralisationsreaktion (1).

4. *Dirubidiums*salz von *o*-Diäthynylbenzol, $\text{o-C}_6\text{H}_4(\text{C}\equiv\text{CRb})_2$: Zu einer Lösung von 1.26 g (12.3 mMol) RbNH_2 in 50 ccm siedendem NH_3 wurden 0.775 g (6.15 mMol) *o*-Diäthynylbenzol gefügt. Der nach wenigen Sekunden ausfallende farblose Niederschlag wurde 2 mal mit je 30 ccm fl. NH_3 gewaschen und i. Hochvak. bei Raumtemp. trockengepumpt. Ausb. 85%.

$\text{C}_{10}\text{H}_4\text{Rb}_2$ (295.1) Ber. Rb 57.95 C 40.70 H 1.35 Gef. Rb 57.1 C 41.1 H 1.8

5. *Dicäsiums*salz von *o*-Diäthynylbenzol, $\text{o-C}_6\text{H}_4(\text{C}\equiv\text{CCs})_2$: Analog 4. aus 1.18 g (7.9 mMol) CsNH_2 und 500 mg (4 mMol) *o*-Diäthynylbenzol. Ausb. 85%.

$\text{C}_{10}\text{H}_4\text{Cs}_2$ (390.0) Ber. Cs 68.20 C 30.80 H 1.03 Gef. Cs 66.3 C 30.8 H 1.4

Die *Leitfähigkeitsmessungen* wurden in einer früher beschriebenen geschlossenen Apparatur⁹⁾ bei -33.4° vorgenommen.

Bei den *konduktometrischen Titrationsen* wurde eine etwa 0.02 molare Lösung von *o*-Diäthynylbenzol in fl. NH_3 vorgelegt und mit einer etwa 0.2 molaren Lösung der Amide von K, Rb und Cs im gleichen Solvens bei konstant -50° titriert.

Zur Aufnahme der *IR-Spektren* wurden von den frisch dargestellten Dialkalisalzen KBr-Preßlinge unter trockener N_2 -Atmosphäre hergestellt. Die Aufnahmen wurden mit einem Doppelstrahl-Ultraschall-Spektrometer von Perkin-Elmer (Modell 221) vorgenommen.

⁹⁾ R. Nast und K. Vester, Z. anorg. allg. Chem. **279**, 146 (1955).