

Alkalisalze des *p*-Diäthynylbenzols

Reinhard Nast* und Jürgen Moritz

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg,
D-2000 Hamburg 13, Papendamm 6

Eingegangen am 2. April 1974

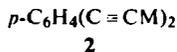
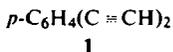
Leitfähigkeitsmessungen am *p*-Diäthynylbenzol in flüssigem Ammoniak (-34°C) zeigen, daß dessen Acidität vergleichbar ist mit der des *o*-Diäthynylbenzols. Die Dialkalisalze $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{(C}\equiv\text{CM)}$ ₂ (M = Na, K) werden aus den Hydrogenacetylidene MC = CH gemäß Gleichung (1) rein dargestellt und als schwache Elektrolyte charakterisiert. Ihre IR-Spektren werden diskutiert.

Alkali Salts of *p*-Diethynylbenzene

According to conductivity measurements *p*-diethynylbenzene is in liquid ammonia (-34°C) a weak acid like *o*-diethynylbenzene. The alkali salts $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{(C}\equiv\text{CM)}$ ₂ (M = Na, K) are prepared from MC = CH according to equation (1) and characterized as weak electrolytes. The i. r. spectra are discussed.

Von dem schon lange bekannten *p*-Diäthynylbenzol wurden erst in neuerer Zeit einige, meist schlecht charakterisierte Schwermetallderivate (Hg^{11} ¹⁾, Cu^{12} ²⁾, Ag^{12} ²⁾ und Cu^{13} ³⁾) beschrieben.

Das Ziel der vorliegenden Untersuchung war es, ammoniaklösliche Alkalisalze des *p*-Diäthynylbenzols (1) vom Typ 2 (M = Alkalimetall) darzustellen. Das Li-Salz⁴⁾ und das Na-Salz⁵⁾ sind bereits als Zwischenprodukte postuliert, jedoch nicht isoliert worden.



Zur Darstellung von 1 wurde ein neueres Verfahren benutzt, das vom *p*-Divinylbenzol ausgeht und über dessen Bromierung und anschließende HBr-Abspaltung zu 1 führt⁶⁾.

Das so als farbloser Festkörper erhaltene 1 ist lichtempfindlich (Verfärbung nach Dunkelgelb), jedoch luftbeständig und unter Lichtausschluß unbegrenzt haltbar.

1) *General Electric Co.*, Neth. Appl. 287.353 (25. Febr. 1965) [C. A. 64, 6848 b (1966)].

2) V. S. Myl'nikow und A. N. Terenin, Dokl. Akad. Nauk SSSR 153, 1381 (1963) [C. A. 60, 11480 h (1964)].

3) V. V. Korshak, A. M. Sladkov und Yu. P. Kudryavtsev, Vysokomol. Soed. 2, 1824 (1960) russ. [C. A. 55, 26522 b (1961)]; Polymer Science (USSR) 3, 503 (1962) engl.

4) L. K. Luneva, L. A. Kondratenko, A. M. Sladkov und V. V. Korshak, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 1967, 2095 russ. [C. A. 67, 117375 a (1967)]; Bull. Acad. Sc. USSR: Div. Chem. Sc. 1967, 2017 engl.

5) V. V. Korshak, A. M. Sladkov und L. K. Luneva, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 1962, 728 russ. [C. A. 57, 14970 i (1962)]; Bull. Acad. Sc. USSR: Div. Chem. Sc. 1962, 677 engl.

6) A. S. Hay, J. Org. Chem. 25, 638 (1960).

1. Elektrolytcharakter und Säurenatur des *p*-Diäthynylbenzols (1) in flüssigem Ammoniak

p-Diäthynylbenzol (1) erwies sich in flüssigem Ammoniak als leicht löslich (ca. 1.3 g/100 ml flüss. NH₃ bei -34°C), so daß Leitfähigkeitsmessungen in diesem Medium durchführbar waren.

Die nach dem *Kohlrausch*schen Quadratwurzelgesetz in Abb. 1 aufgetragenen Äquivalentleitfähigkeiten weisen 1 in diesem Solvens als schwachen, dem *o*-Diäthynylbenzol vergleichbaren⁷⁾ Elektrolyten aus.

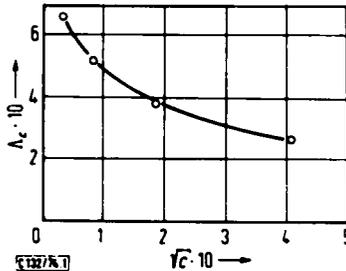


Abb. 1. Äquivalentleitfähigkeit [$\Omega^{-1} \text{Val}^{-1} \text{cm}^2$] von *p*-Diäthynylbenzol (1) in flüss. NH₃ bei -34°C

Die versuchsweise Anwendung des *Ostwald*schen Verdünnungsgesetzes für schwache binäre Elektrolyte in verdünnten Lösungen in Form der Geradengleichung

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

ergibt jedoch, wie Abb. 2 zeigt, keine Gerade.

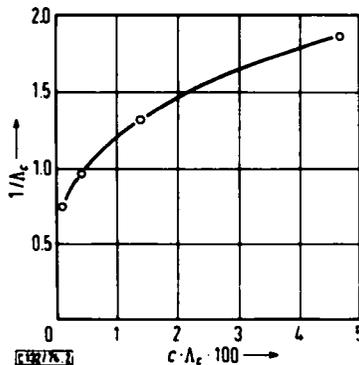


Abb. 2. Äquivalentleitfähigkeit von *p*-Diäthynylbenzol (1) nach dem *Ostwald*schen Verdünnungsgesetz für binäre Elektrolyte

⁷⁾ R. Nast, G. Wallenwein und M. Ohlinger, Chem. Ber. 102, 435 (1969).

Von allen protonenaktiven Lösungsmitteln (H_2O , Alkohole, Aceton) sowie von feuchter Luft werden die Verbindungen mehr oder weniger rasch protolysiert, mit verdünnten Säuren verläuft die Zersetzung unter Flammerscheinung. In allen anderen untersuchten Lösungsmitteln (Äther, THF, Diglyme und Benzol) sind sie unlöslich.

Leitfähigkeitsmessungen an den beiden Salzen in flüssigem NH_3 (Abb. 3) zeigen die im Vergleich zu **1** stärkere, jedoch immer noch schwache Elektrolytnatur beider Salze.

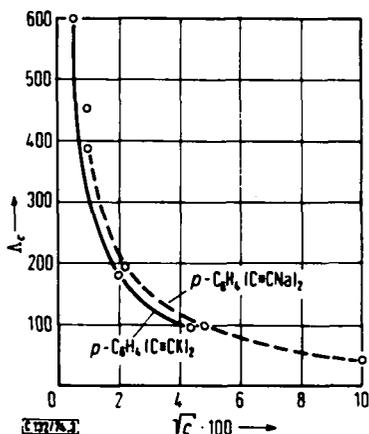


Abb. 3. Äquivalentleitfähigkeit von *p*- $\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}\equiv\text{CM})_2$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}$) in flüss. NH_3 bei -34°C

IR-Spektren: In dem in der Literatur bereits mitgeteilten IR-Spektrum von **1**⁹⁾ tritt bei 3270 cm^{-1} die sehr intensive $\nu_{\text{C}\equiv\text{H}}$ -Schwingung, bei 640 und 705 cm^{-1} Deformationsschwingungsbanden der $\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ -Gruppe sowie bei 2100 cm^{-1} in sehr geringer Intensität die antisymmetrische $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ -Frequenz auf. Die symmetrische $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ -Frequenz erscheint mit großer Intensität an gleicher Stelle im Raman-Spektrum der Verbindung (Abb. 4).

Im IR-Spektrum der Alkalisalze, z. B. von **2b** (Abb. 5) fehlt erwartungsgemäß die $\nu_{\text{C}\equiv\text{H}}$ -Frequenz, während die durch Ringschwingungen verursachten Absorptionen, z. B. bei 1490 und 1100 cm^{-1} , die für *para*-substituierte Verbindungen typische $\gamma_{\text{C}-\text{H}}$ -Frequenz bei 835 cm^{-1} sowie die „Benzolfinger“ zwischen 1650 und 2000 cm^{-1} unverändert auch im Anion 12^\ominus vorhanden sind.

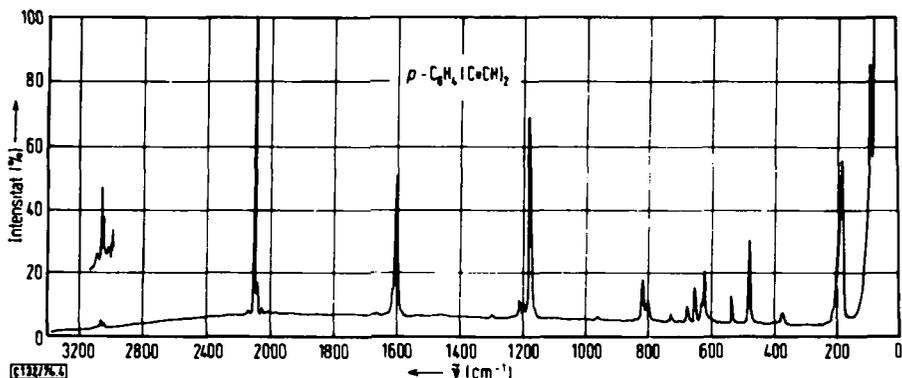
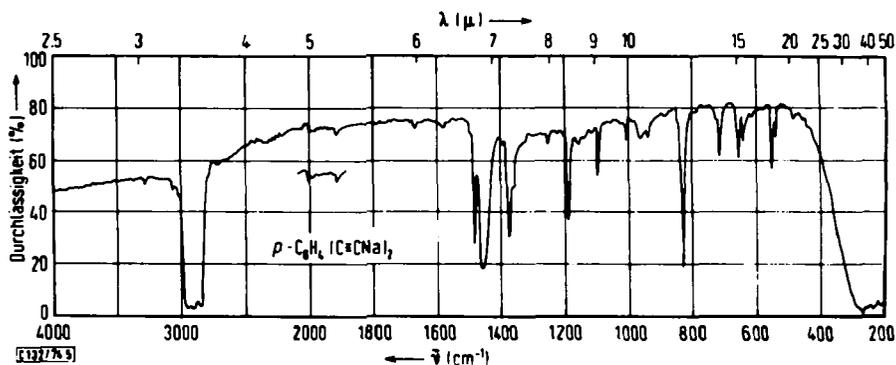
Die intensitätsschwachen $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ -Frequenzen verschieben sich hier, wie bei allen bisher untersuchten salzartigen Acetylenen^{7,10)}, mit abnehmender Elektronegativität der Kationen nach kleineren Wellenzahlen (Tab.).

$\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ -Frequenzen (cm^{-1}) von **1** und dessen Alkalisalzen **2a–c**

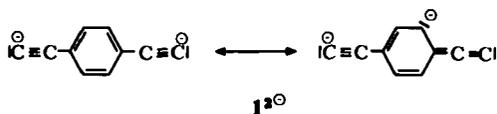
| 1 | 2a | 2b | 2c |
|----------|-----------|-----------|--------------------------------|
| 2100 | 2030 | 2009 | 2004; 1986 (Gitteraufspaltung) |

⁹⁾ G. N. Gorshkova, M. A. Chubarova, A. M. Sladkov, L. Yu. Ukhin und V. I. Kasotochkin, Zh. Fiz. Khim. **38**, 2516 (1964) russ. [C. A. **62**, 3538 a (1965)]; Russian Journal of Phys. Chem. **38**, 1365 (1964) engl.

¹⁰⁾ R. Nast und J. Gremm, Z. Anorg. Allg. Chem. **325**, 62 (1963).

Abb. 4. Raman-Spektrum des *p*-Diäthynylbenzols (fest)Abb. 5. IR-Spektrum von *p*-C₆H₄(C≡CNa)₂ (2b) (Nujol)

Eine Deutung dieser Erscheinung nach der MO-Theorie wurde früher schon gegeben⁷⁾; auch nach der VB-Theorie ist eine Verringerung der Bindungsordnung der C≡C-Bindung durch Mesomerie



zu erwarten, da mit abnehmender Elektronegativität in der Reihe H – Li – Na – K die Delokalisierung der Ladung im Anion 1^{2⊖} begünstigt wird.

Dem *Verband der Chemischen Industrie* danken wir für die Förderung dieser Arbeit, insbesondere für die Gewährung eines Forschungs- und Doktorandenstipendiums an den einen von uns (J. M.).

Experimenteller Teil

Alle im folgenden beschriebenen Umsetzungen wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit durchgeführt.

Die *Leitfähigkeitsmessungen* wurden in einer früher beschriebenen geschlossenen Apparatur¹¹⁾ bei -33.4°C vorgenommen.

Zur Aufnahme der IR-Spektren wurden von den frisch dargestellten Dialkalisalzen Nujol-Suspensionen unter trockener N_2 -Atmosphäre hergestellt. Die Aufnahmen erfolgten mit einem Doppelstrahl-Infrarot-Spektrometer von Perkin-Elmer (Modell 221).

Das Raman-Spektrum von **1** wurde mit dem Laser-Ramangerät Cary 82 (ausgestattet mit einem Krypton-Laser Mod. 165 der Firma Spectra Physics) an einer kapillaren Probe der Substanz aufgenommen.

1. *Dilithiumsalz von p-Diäthynylbenzol, 2a*·*x NH*₃: Durch Einleiten von Acetylen in eine Lösung von 70.8 mg (10.2 mmol) Lithium in 80 ml flüss. NH_3 wurde eine Lösung von Lithiumhydrogenacetylid hergestellt, zu der unter Rühren 620 mg (4.9 mmol) *p*-Diäthynylbenzol gegeben wurden. Aus der klaren, gelben Lösung fiel beim Einengen auf ca. 20 ml ein farbloser Niederschlag aus, der fünfmal mit je 10 ml flüss. NH_3 gewaschen und 5 h bei Raumtemp. i. Hochvak. getrocknet wurde. Ausb. 90%.



2. *Dinatriumsalz von p-Diäthynylbenzol (2b)*: In eine filtrierte Lösung von 394 mg (8.2 mmol) NaC_2H in 80 ml flüss. NH_3 wurden 492 mg (3.9 mmol) *p*-Diäthynylbenzol gegeben. Aus der gelbrot gefärbten Lösung fiel im Verlauf einiger Minuten ein fast farbloser Niederschlag aus. Es wurde auf ca. 30 ml eingengt und filtriert. Nach dreimaligem Waschen mit je 10 ml flüss. NH_3 und 5stdg. Trocknen i. Hochvak. bei Raumtemp. wurde **2b** in 85proz. Ausb. erhalten.



3. *Dikaliumsalz von p-Diäthynylbenzol (2c)*: Analog 2. aus 700 mg (11.2 mmol) KC_2H und 720 mg (5.55 mmol) *p*-Diäthynylbenzol. Ausb. 90%.



¹¹⁾ R. Nast und K. Vester, Z. Anorg. Allg. Chem. **279**, 146 (1955).