

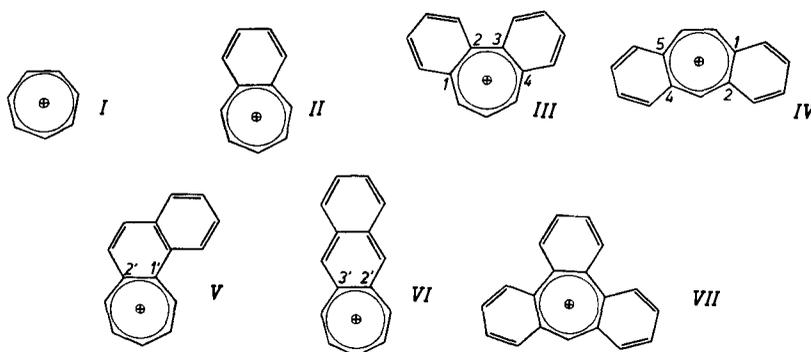
156. Untersuchungen in der Benzotropylium-Reihe XII.¹⁾ Absorptionsspektrum und Acidität benzologer Tropylium-Kationen

von G. Naville, Hansruedi Strauss und E. Heilbronner

(23. V. 60)

Im Teil VIII²⁾³⁾ der vorliegenden Reihe von Abhandlungen wurde über das Säure-Basen-Gleichgewicht zwischen einigen Benzologen des Tropylium-Kations (I) und ihren korrespondierenden Pseudobasen berichtet. Es wurde gezeigt, dass die scheinbaren pK -Werte (dort als « pK » bezeichnet) sich mittels der einfachen LCAO-MO-Theorie HÜCKEL'scher Näherung deuten lassen, wenn man für das Tribenzotropylium-Kation (VII)⁴⁾ jene Einschränkung in der Koplanarität berücksichtigt, welche durch sterische Wechselwirkungen zwischen den Wasserstoffatomen der Benzolkerne hervorgerufen wird³⁾⁴⁾ (vgl. Fig. 13). Ausserdem wurde die Lage der längstwelligsten Absorptionsbanden der einzelnen Kationen mit den aus den gleichen LCAO-MO-Modellen berechneten Anregungsenergien verglichen und ebenfalls eine befriedigende Übereinstimmung zwischen Theorie und experimentellen Daten gefunden.

In der vorliegenden Arbeit wird zunächst die Darstellung des bereits früher erwähnten²⁾ (1',2'-Naphtho)-tropylium-Kations (V) und zweier weiterer Vertreter der Reihe, nämlich des (2',3'-Naphtho)-tropylium-Kations (VI) und des 1,2;3,4-Dibenzotropylium-Kations (III) kurz beschrieben.



Damit liegen nun die sieben einfachsten Vertreter der benzologenen Tropylium-Kationen als geschlossene Reihe vor, so dass ein gemeinsamer Vergleich ihrer Spektren und ihrer « pK »-Werte angebracht scheint. Eine ununterbrochene Sequenz aromatischer Systeme, wie sie die Kationen I bis VII darstellen, ist vor allem vom

¹⁾ Teil XI: DORIS MEUCHE, W. SIMON & E. HEILBRONNER, *Helv.* 42, 452 (1959).

²⁾ DORIS MEUCHE, HANSRUEDI STRAUSS & E. HEILBRONNER, *Helv.* 41, 57 (1958).

³⁾ DORIS MEUCHE, HANSRUEDI STRAUSS & E. HEILBRONNER, *Helv.* 41, 414 (1958).

⁴⁾ M. STILES & A. J. LIBBEY, *J. org. Chemistry* 22, 1243 (1957).

Tabelle A. *Charakteristische Daten der Absorptionsspektren der Kationen I bis VII.*
(Eingeklammerte Zahlen beziehen sich auf Schulterstellen)

Kation	Bande bzw. Maximum	$\tilde{\nu}_{\max}$ (cm^{-1})	λ_{\max} ($\text{m}\mu$)	ϵ_{\max}	$\log \epsilon_{\max}$
I	1	(34 700)	(288)	(1 860)	(3,27)
	2	36 500	274	4 500	3,65
	3	46 100	217	4 100	4,60
II	1	23 500	425	1 650	3,25
	2	29 600	338	3 150	3,50
	3	35 500	282	50 000	4,70
	4	42 700	234	17 800	4,25
III	1	21 900	457	13 200	4,10
	2	31 550	317	17 400	4,25
	3	33 300	300	31 000	4,50
	4	35 600	281	41 800	4,60
	5	40 300	248	15 800	4,20
IV	1	18 500	540	3 250	3,50
	2	19 700	508	3 250	3,50
	3	25 200	397	8 700	3,95
	4	26 400	379	10 200	4,00
	5	(30 200)	(331)	(9 000)	(3,95)
	6	32 700	306	123 000	5,10
	7	37 200	269	6 610	3,81
V	1	(39 400)	(254)	(7 610)	(3,87)
	2	42 200	237	14 800	4,15
	3	(45 050)	(222)	(12 900)	(4,11)
	4	21 850	458	3 050	3,50
	5	29 700	337	29 200	4,45
VI	6	33 900	295	14 400	4,15
	7	39 100	256	23 600	4,35
	8	43 500	230	20 900	4,32
	9	16 450	608	1 100	3,05
	10	25 200	397	4 200	3,60
	11	30 200	331	16 600	4,20
VII	12	(32 250)	(310)	(16 200)	(4,20)
	13	33 200	301	20 300	4,31
	14	39 400	254	19 950	4,30
	15	43 700	229	21 600	4,34
	16	17 850	560	2 100	3,30
	17	(20 000)	(500)	(1 400)	(3,15)
VIII	18	24 400	410	9 100	3,95
	19	(34 500)	(290)	(21 000)	(4,32)
	20	40 000	250	40 700	4,61
	21				

theoretisch-chemischen Standpunkt aus betrachtet von einigem Interesse, da sie, gleich der Reihe der benzenoiden Kohlenwasserstoffe Benzol, Naphtalin, Anthracen, Phenanthren, ... erlaubt, die Evolution physikalisch-chemischer Kenngrößen, hier vor allem der Absorptionsspektren, in Abhängigkeit der Ausdehnung und der Verknüpfungsart des π -Elektronensystems zu studieren und so wertvolle Einblicke in die Elektronen-Feinstruktur solcher Systeme zu gewinnen.

In diesem Sinne werden in den nachfolgenden Abschnitten neben den neuen auch bereits anderweitig veröffentlichte Daten mitberücksichtigt, so dass eine Übersicht über das gesamte nun vorliegende Material erhalten wird.

Experimentelle Resultate

In diesem Abschnitt sollen für jedes der Kationen I bis VII die Darstellung, das Absorptionsspektrum, der scheinbare « pK »-Wert und einige Eigenschaften von Verbindungen, die mit den Kationen verwandt sind, kurz beschrieben werden. Bei letzteren handelt es sich hauptsächlich um das Absorptionsspektrum und die Carbonylfrequenz des IR.-Spektrums der entsprechenden benzoligen Tropone.

Die Fig. 1 bis 7 stellen die im gleichen Maßstab aufgetragenen Absorptionsspektren der Kationen I bis VII dar. Die Abszisse ist linear in Wellenzahlen $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}), während als Ordinate der Extinktionskoeffizient ϵ aufgetragen ist. Lösungsmittel ist in allen Fällen Schwefelsäure

UV.-Absorptionsspektren der benzoligen Tropylium-Kationen I bis VII

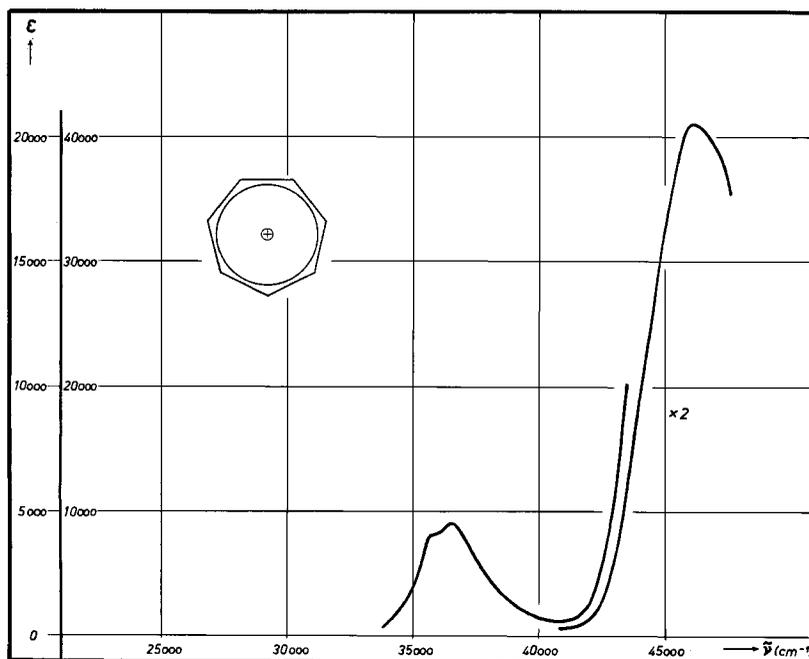


Fig. 1. Tropylium-Kation (I)⁹. Lösungsmittel: konz. Schwefelsäure.

hoher Konzentration (siehe weiter unten). Die den Diagrammen 1 bis 7 entnommenen charakteristischen Daten [Lage (λ_{max} , $\tilde{\nu}_{\text{max}}$) und Intensität (ϵ_{max})] der einzelnen Maxima sind in der Tab. A zusammengestellt worden. Die Numerierung der einzelnen Banden ist willkürlich und soll keinerlei Zuordnung einzelner Banden, die in den Spektren verschiedener Kationen die gleiche Ziffer tragen, zueinander bedeuten.

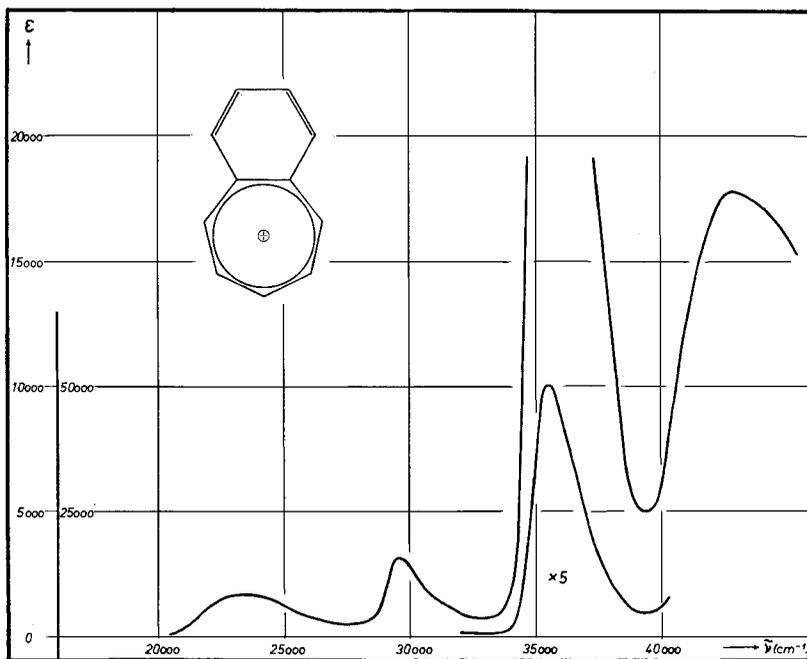


Fig. 2. Benzotropylium-Kation (II). Lösungsmittel: 60-proz. Schwefelsäure.

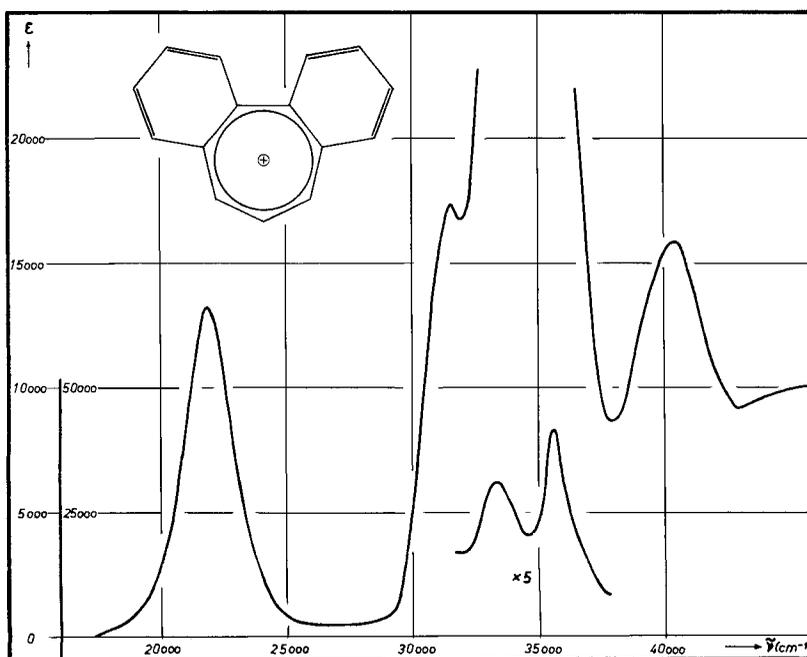


Fig. 3. 1,2;3,4-Dibenzotropylium-Kation (III). Lösungsmittel: konz. Schwefelsäure.

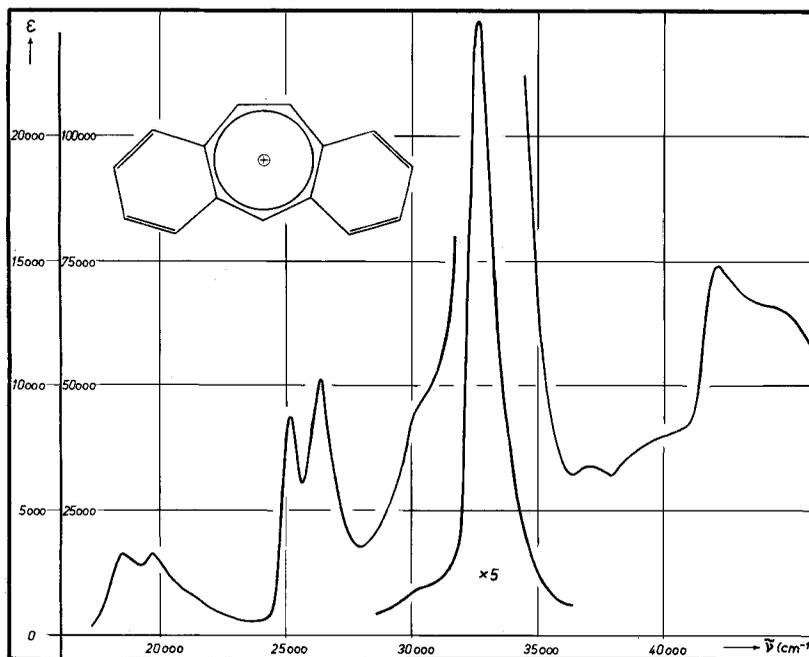


Fig. 4. 1,2,4,5-Dibenzotropylium-Kation (IV)²⁰. Lösungsmittel: konz. Schwefelsäure.

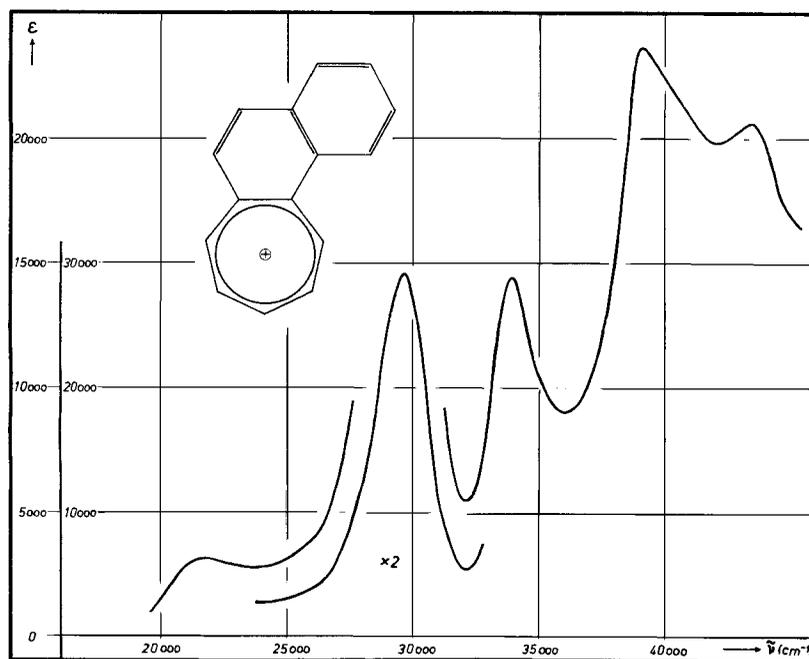


Fig. 5. (1',2'-Naphtho)trophylium-Kation (V). Lösungsmittel: 60-proz. Schwefelsäure.

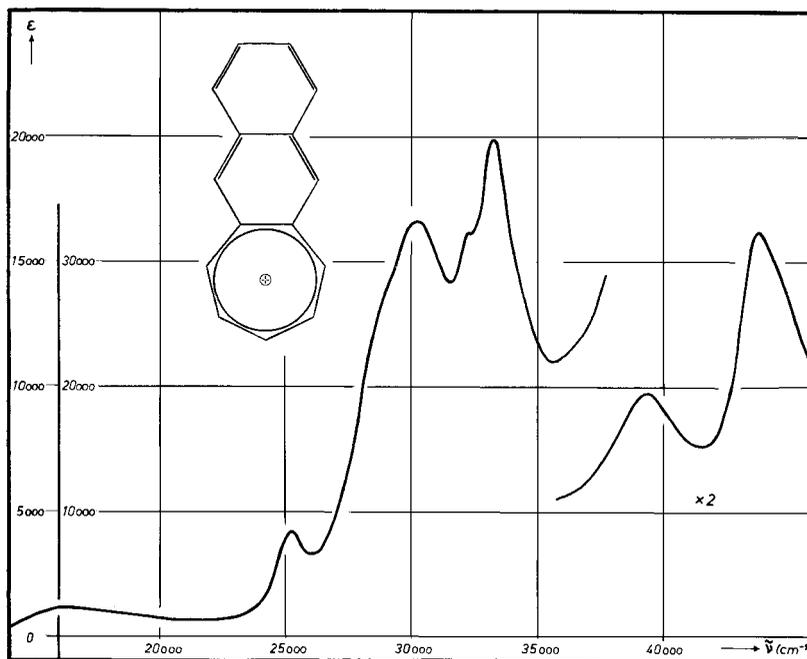


Fig. 6. (2',3'-Naphtho)-tropylium-Kation (VI). Lösungsmittel: 70-proz. Schwefelsäure.

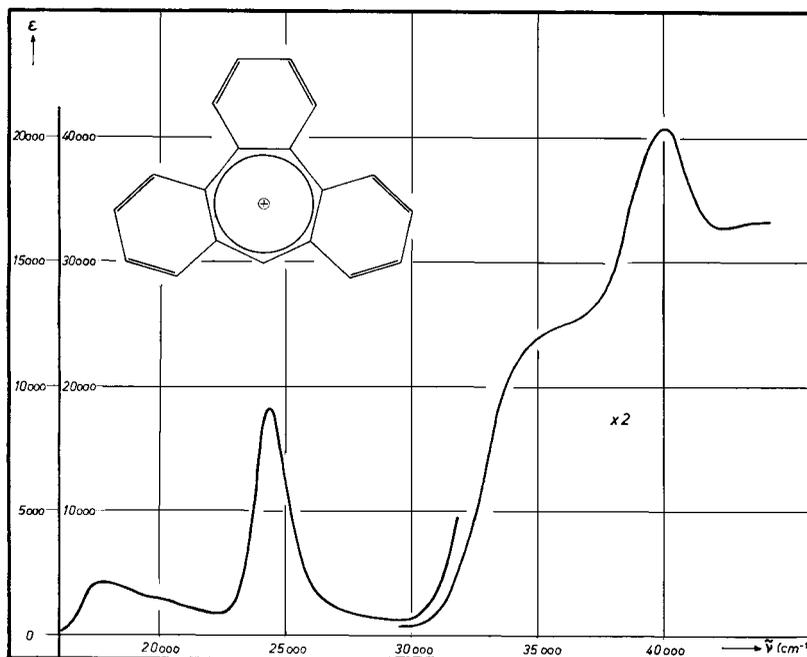


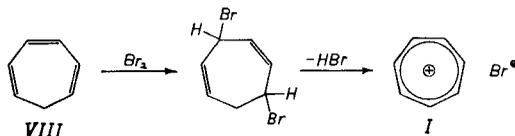
Fig. 7. Tribenzotropylium-Kation (VII)⁴. Lösungsmittel: konz. Schwefelsäure.

Die Tab. B enthält die « pK »-Werte der Kationen I bis VII. Was ihre Bestimmung betrifft, so sei auf den Teil VIII²⁾ dieser Reihe verwiesen, in dem die experimentelle Methode der potentiometrischen Messung im Detail beschrieben wurde. Dort findet sich auch die für die Umrechnung von $pK_{R^{\oplus}}$ in « pK » notwendige Regression angegeben.

Tabelle B. « pK »-Werte der Kationen I bis VII

Kation		$Kp_{R^{\oplus}}$	« pK »
Nr.	Name		
I	Tropylium-Kation.		+4,7
II	Benzotropylium-Kation.		+1,7 ± 0,1
III	1,2;3,4-Dibenzotropylium-Kation .	-5,8	-2,9 ± 0,3
IV	1,2;4,5-Dibenzotropylium-Kation .	-3,7 ¹⁸⁾	-1,9 ± 0,1
V	(1',2'-Naphtho)-tropylium-Kation .		+2,2 ± 0,1
IV	(2',3'-Naphtho)-tropylium-Kation .		+0,3 ± 0,2
VII	Tribenzotropylium-Kation	ca. -15 ⁴⁾	-7,4

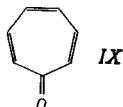
Tropylium-Kation (I). Das Bromid des Tropylium-Kations (I) wurde von DOERING & KNOX⁵⁾ durch Bromierung von Tropyliiden (VIII) und anschließende Bromwasserstoff-Abspaltung erhalten, eine Reaktionsfolge, die bereits 1891 von MERLING⁶⁾ beschrieben worden war, ohne dass die sich bildenden Tropyliumbromid-Kristalle



damals als solche hätten erkannt werden können. Eine andere elegante Synthese des Kations I haben DEWAR & PETTIT⁷⁾ veröffentlicht.

Das in Fig. 1 dargestellte Spektrum des in konz. Schwefelsäure gelösten Tropyliumperchlorates wurde uns in freundlicher Weise von Prof. Dr. A. DREIDING zur Verfügung gestellt⁸⁾. Das Spektrum kommt dem Tropylium-Kation (I) zu und stimmt, was die Lage des langwelligigen Maximums betrifft, mit einem Spektrum des Tropylium-Bromids in H₂O (pH = 1,0), das uns von Dr. R. PETTIT überlassen wurde, überein, sowie mit den ursprünglichen Angaben von DOERING & KNOX⁵⁾. Die letztgenannten Autoren haben auch, nach einem nicht näher spezifizierten Verfahren, die scheinbare Azidität des Kations I gemessen: « pK » (I) = +4,7⁵⁾.

Für das Tropon (IX) fanden DOERING & DETERT⁹⁾ im Gebiete der Carbonylfrequenzen des IR.-Spektrums Banden bei $\tilde{\nu} = 1638$ und 1582 cm^{-1} .



⁵⁾ W. v. E. DOERING & L. H. KNOX, J. Amer. chem. Soc. 76, 3203 (1954).

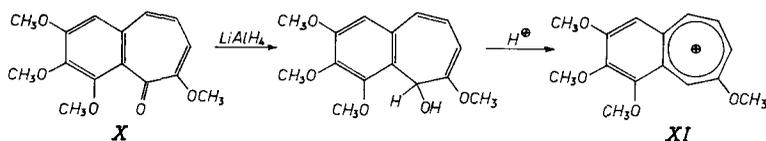
⁶⁾ G. MERLING, Ber. deutsch. chem. Ges. 24, 3108 (1891).

⁷⁾ M. J. S. DEWAR & R. PETTIT, J. chem. Soc. 1956, 2021, 2026.

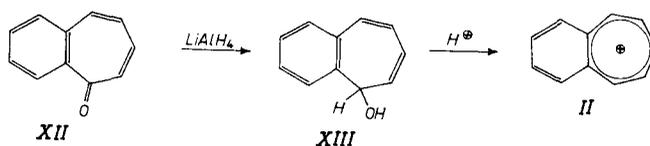
⁸⁾ A. DREIDING, private Mitteilung.

⁹⁾ W. v. E. DOERING & F. L. DETERT, J. Amer. chem. Soc. 73, 876 (1951).

Benzropylium-Kation(II). Die Bildung eines substituierten Benzropylium-Kations XI wurde erstmals von ESCHENMOSER & RENNHARD¹⁰⁾ bei der Reduktion von Purpurogallin-tetramethyläther (X) vermutet, da sich das Reduktionsprodukt

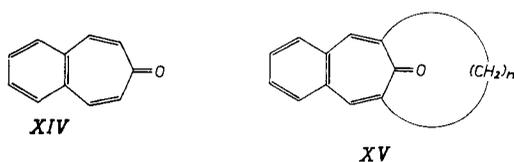


von X bereits in verdünnten Mineralsäuren mit Leichtigkeit löste, wobei tief rot gefärbte Lösungen entstanden. Später gelang es, Salze des Kations XI zu isolieren und die Struktur dieses Teilchens zu sichern¹¹⁾. Gleichzeitig gelang es auch, durch Reduktion des 2,3-Benztropons (XII)¹²⁾ mit Lithiumaluminiumhydrid und Lösen des sich bildenden Benztropols XIII in starken Mineralsäuren, Lösungen und aus ihnen stabile Salze des Benzropylium-Kations (II) darzustellen¹³⁾. Diese Befunde konnten von DEWAR & PETTIT bestätigt werden¹⁴⁾.



In Fig. 2 ist das Spektrum des Kations II, aufgenommen an Hand einer Lösung der Pseudobase XIII in 60-proz. Schwefelsäure, dargestellt. Für den «*pK*» des Kations II wurde nach einer potentiometrischen Methode²⁾ der Wert + 1,7 erhalten¹³⁾.

Ein eindeutiger Entscheid, welche der beiden, im Gebiete um 1600 cm^{-1} des IR.-Spektrums beobachtbaren Absorptionsbanden des 2,3-Benztropons (XII) und des 4,5-Benztropons (XIV) der Carbonylfrequenz zuzuordnen ist, lässt sich nur schwer fällen. Selbst die Untersuchung der Abhängigkeit der Lage der beiden Banden in der homologen Reihe der 2,7-Polymethylen-4,5-benzotroponen XV von der Zahl *n* der Methylengruppen führt zu keinem eindeutigen Entscheid, obschon sie der Zuordnung



¹⁰⁾ A. ESCHENMOSER & H. H. RENNHARD, *Helv.* 36, 290 (1953).

¹¹⁾ W. H. SCHAEPPI, R. W. SCHMID, E. HEILBRONNER & A. ESCHENMOSER, *Helv.* 38, 1874 (1955).

¹²⁾ G. L. BUCHANAN, *J. chem. Soc.* 1954, 1060; G. L. BUCHANAN & J. K. SUTHERLAND, *ibid.* 1956, 2620.

¹³⁾ H. H. RENNHARD, E. HEILBRONNER & A. ESCHENMOSER, *Chemistry & Ind.* 1955, 415; H. H. RENNHARD, G. DI MODICA, W. SIMON, E. HEILBRONNER & A. ESCHENMOSER, *Helv.* 40, 957 (1957).

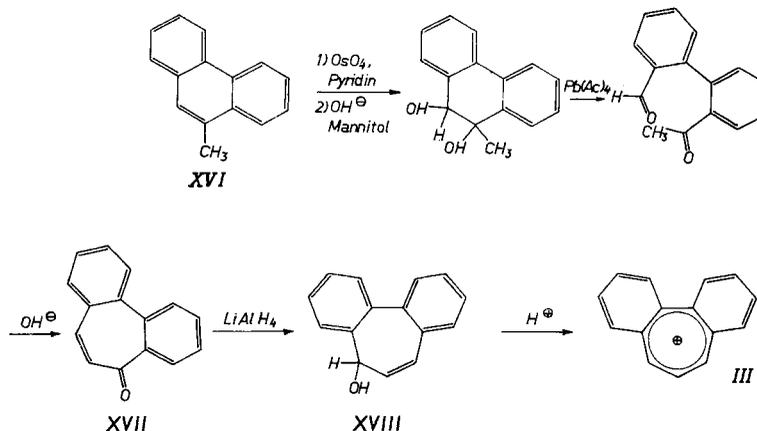
¹⁴⁾ M. J. S. DEWAR & R. PETTIT, *Chemistry & Ind.* 1955, 199.

¹⁵⁾ ELSE KLOSTER-JENSEN, N. TARKÖY, A. ESCHENMOSER & E. HEILBRONNER, *Helv.* 39, 786 (1956).

¹⁶⁾ J. W. COOK, G. T. DICKSON & J. D. LOUDON, *J. chem. Soc.* 1957, 746.

der niedrigerfrequenten Bande bei 1590 cm^{-1} der Verbindung XIV zur CO-Schwingung den Vorzug zu geben scheint¹⁵). In Anbetracht der Proximität der beiden zur Diskussion stehenden Banden des 2,3-Benztropons (XII) ist dort eine Zuordnung noch schwerer zu treffen.

1,2;3,4-Dibenztroplylium-Kation (III). Im Zuge von Arbeiten über Colchicin wurde von COOK, DICKSON & LOUDON¹⁶) das 2,3;4,5-Dibenztropon (XVII) erhalten. In der vorliegenden Arbeit wurde das Dibenztropon XVII auf einem einfacheren, von COOK, JACK & LOUDON¹⁷) beschriebenen Weg, ausgehend von 9-Methylphenanthren (XVI), dargestellt und anschliessend mit Lithiumaluminiumhydrid zum 2,3;4,5-Dibenztropol (XVIII) reduziert. In stark sauren Lösungen, die eine tiefgelbe bis

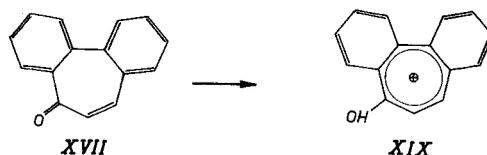


orange Farbe aufweisen, liegt das 1,2;3,4-Dibenztroplylium-Kation (III) vor. Die Fig. 3 zeigt das Absorptionsspektrum dieses Kations, aufgenommen an Hand einer Lösung der Pseudobase XVIII in konz. Schwefelsäure.

Da sich das Kation III, gleich dem bereits früher beschriebenen Kation VII⁴), als eine sehr starke Säure erwies, musste zur Bestimmung seines « pK »-Wertes, in Anlehnung an die Arbeit von STILES & LIBBEY⁴), die von DENO, JARUZELSKI & SCHRIESHEIM¹⁸) erwähnte Methodik in der im exper. Teil angegebenen Art abgeändert werden. Die so erhaltene Schätzung für « pK » (III) beträgt, mit etwas weiter gesteckten Fehlergrenzen behaftet, $-2,9 \pm 0,3$.

Das IR.-Spektrum des Dibenztropons XVII (Fig. 14 des exper. Teils) zeigt Banden bei 1645 und 1595 cm^{-1} .

In Fig. 8 sind die Absorptionsspektren von XVII, gelöst in Feinsprit und in konz. Schwefelsäure, enthalten. Die Ähnlichkeit des letztgenannten Spektrums mit



¹⁷) J. W. COOK, J. JACK & J. D. LOUDON, J. chem. Soc. 1951, 1397.

¹⁸) N. C. DENO, J. J. JARUZELSKI & A. SCHRIESHEIM, J. Amer. chem. Soc. 77, 3044 (1955).

demjenigen des 1,2;3,4-Dibenztroplyium-Kations (III) steht mit der Annahme in Übereinstimmung, dass es sich dabei um eine Lösung des 5-Hydroxy-1,2;3,4-Dibenztroplyium-Kations (XIX) handelt, das sich durch Protonisierung des Ketons XVII gebildet hat.

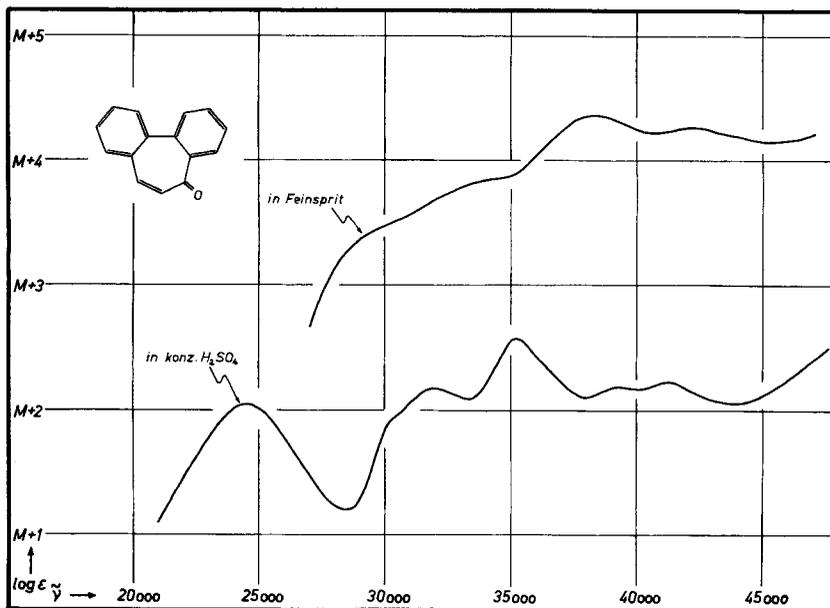
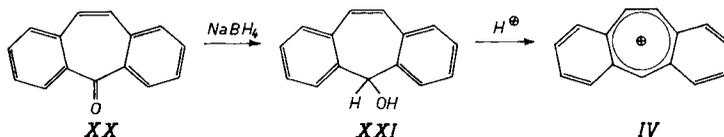


Fig. 8. UV-Absorptionsspektren des 1,2;3,4-Dibenztropons XVII, gelöst in Feinsprit ($M = 0$) oder konz. Schwefelsäure ($M = 2$).

1,2;4,5-Dibenztroplyium-Kation (IV). 2,3; 6,7-Dibenztropon (XX), welches schon verschiedentlich beschrieben worden war¹⁹⁾, wurde von BERTI²⁰⁾ nach einem etwas vereinfachten Verfahren dargestellt und mittels Natriumborhydrid zum 2,3;6,7-Dibenztropol (XXI) reduziert. Stark saure Lösungen von XXI enthalten dann das 1,2;4,5-Dibenztroplyium-Kation (IV). So zeigt die Fig. 4 das Absorptionsspektrum von IV, aufgenommen an Hand einer Lösung der Pseudobase XXI in konz.

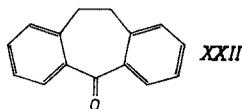


Schwefelsäure²⁰⁾. Der pK_R^\oplus des Kations IV (bezogen auf eine J_o -Skala) wurde von BERTI nach dem erwähnten Verfahren von DENO, JARUZELSKI & SCHRIESHEIM¹⁸⁾ bestimmt. Der so erhaltene Wert von $pK_R^\oplus = -3,7$ ergibt umgerechnet einen « pK » = $-1,9^2)$.

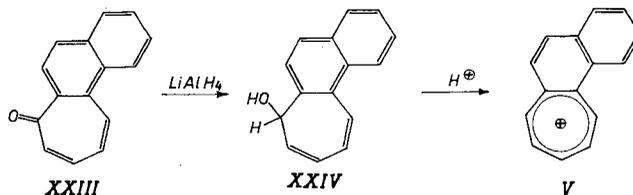
¹⁹⁾ a) A. C. COPE & S. W. FENTON, J. Amer. chem. Soc. 73, 1673 (1951); b) W. TREIBS & H. J. KLINKHAMMER, Chem. Ber. 84, 671 (1951); c) E. D. BERGMANN, E. FISCHER, D. GINSBURG, Y. HIRSHBERG, D. LAVIE, M. MAYOT, A. PULLMANN & B. PULLMANN, Bull. Soc. chim. France 1951, 684.

²⁰⁾ G. BERTI, Gazz. chim. ital. 87, 293 (1957); J. org. Chemistry 22, 230 (1957).

Die Wellenzahl der hier wohldefinierten Carbonylschwingung des Dibenztropons XX beträgt 1660 cm^{-1} , was der Carbonylfrequenz eines gewöhnlichen Diarylketons entspricht. So weist z. B. das 2,3;6,7-Dibenzsuberon (XXII) ebenfalls eine Carbonylfrequenz von 1660 cm^{-1} auf²¹).

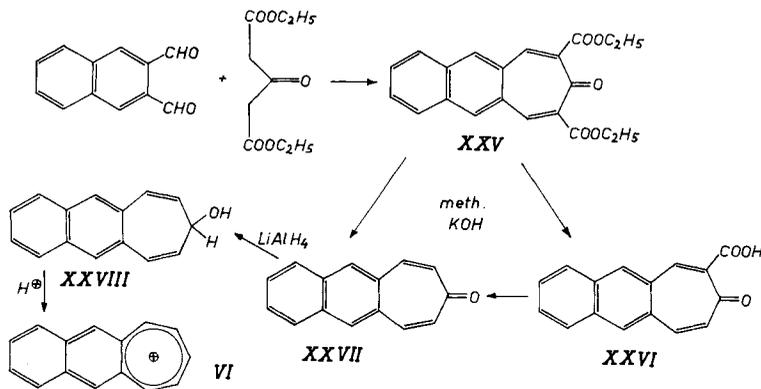


(1',2'-Naphto)-tropylium-Kation (V). Von JULIA, BONNET & SCHAPPI²²) wurde die Darstellung des 3,2-(1',2'-Naphto)-tropons (XXIII) und dessen Reduktion zur entsprechenden Pseudobase XXIV beschrieben. Gestützt auf diese Arbeit und unter



Verwendung einer Probe von Naphto-bicyclo[0,1,4]heptonen, die uns von Dr. S. A. JULIA in grosszügiger Weise zur Verfügung gestellt worden war, konnten nach Herstellung und Reduktion des Ketons XXIII und Lösen des 3,2-(1',2'-Naphto)-tropons (XXIV) in 60-proz. Schwefelsäure Lösungen des Kations V erhalten werden. Die Fig. 5 zeigt das dem (1',2'-Naphto)-tropylium-Kation (V) zuzuschreibende Absorptionsspektrum einer solchen Lösung.

Der «*pK*» konnte, da das Kation V relativ schwach sauer ist, nach der weiter oben erwähnten potentiometrischen Methode¹³) (vgl. auch¹) zu einem Wert von «*pK*» (V) = + 2,2 bestimmt werden.



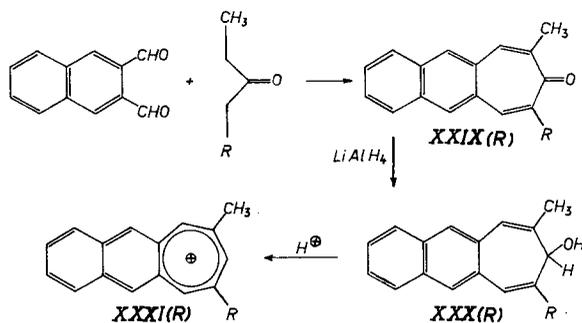
²¹) Vgl. auch die Frequenzen der Carbonyl-Streckschwingung des Benzophenons (1664 cm^{-1}), des Anthrons (1667 cm^{-1}) und des Xanthons (1666 cm^{-1}): M.-L. JOSIEN, N. FUSON, J.-M. LEBAS & T. M. GREGORY, J. chem. Physics 21, 331 (1953).

²²) S. A. JULIA, Y. BONNET & W. H. SCHAEPI, C. r. hebd. Séances Acad. Sci. 243, 1121 (1956).

Das IR.-Spektrum des Ketons XXIII zeigt im Gebiete der Carbonylschwingungen Banden mit den Wellenzahlen 1642 und 1590 cm^{-1} ²³⁾.

(2',3'-Naphto)-tropylium-Kation (VI). Nach Angaben von RIED & SCHWENECKE²⁴⁾ wurde das 2,7-Dicarbäthoxy-4,5-(2',3'-naphto)-tropon (XXV) hergestellt. Durch Verseifung desselben und nachfolgende Decarboxylierung in methanolischer Kalilauge konnte entweder über das 2-Carboxy-4,5-(2',3'-naphto)-tropon (XXVI) oder direkt, – d. h. ohne Isolierung des Zwischenproduktes – das 4,5-(2',3'-Naphto)-tropon (XXVII) gewonnen werden. Letzteres wurde mittels Lithiumaluminiumhydrid zum Alkohol XXVIII reduziert. Unterschichtet man eine ätherische Lösung der Pseudobase XXVIII mit konzentrierter Schwefelsäure, so geht sie in Form des (2',3'-Naphto)-tropylium-Kations (VI) mit blauer Farbe in Lösung. Das in Fig. 6 wiedergegebene Absorptionsspektrum wurde an Hand einer Lösung der Pseudobase XXVIII in 70-proz. Schwefelsäure aufgenommen.

Da die Pseudobase XXVIII nur in sehr geringen Mengen zugänglich war und ausserdem ihre Analyse zu wünschen übrig liess, wurden zur Sicherung der in Fig. 6 und Tab. A angegebenen spektroskopischen Resultate die Absorptionsspektren des 1-Methyl-3,4-(2',3'-naphto)-tropylium-Kations (XXXI, R = H) und des 1,3-Dimethyl-5,6-(2',3'-naphto)-tropylium-Kations (XXXI, R = CH₃) zum Vergleich herangezogen. Die Darstellung der beiden genannten Kationen verläuft ausgehend von den methylsubstituierten Naphtotroponen XXIX (R = H) und XXIX (R = CH₃) entsprechend der Sequenz XXIX → XXX → XXXI. Ein Vergleich der Spektren der Kationen XXXI (R = H) und XXXI (R = CH₃) mit jenem der unsubstituierten Pseudobase XXVIII in schwefelsaurer Lösung zeigt, dass in dieser zweifelsohne das Kation VI vorliegt (siehe Fig. 9).



Der nach der gleichen potentiometrischen Methode wie weiter oben¹³⁾ (vgl. auch¹⁾ sowie den exper. Teil) gemessene Wert von «*pK*» (VI) beträgt + 0,3. Der Fehler, mit dem dieser Wert behaftet ist, fällt etwas höher als üblich aus (ca. $\pm 0,2$), da das verwendete Lösungsmittel (konz. Essigsäure) in diesem Gebiet bereits nivellierend wirkt.

Das IR.-Spektrum des 4,5-(2',3'-Naphto)-tropons (XXVII) (Fig. 16 des exper. Teils) weist im Gebiete der Carbonylfrequenzen zwei Banden bei 1634 und 1600 cm^{-1} auf.

²³⁾ S. A. JULIA, Y. BONNET & W. H. SCHAEPI, unveröffentlicht; Privatmitteilung von Dr. S. A. JULIA.

²⁴⁾ H. RIED & H. J. SCHWENECKE, Chem. Ber. 91, 566 (1958).

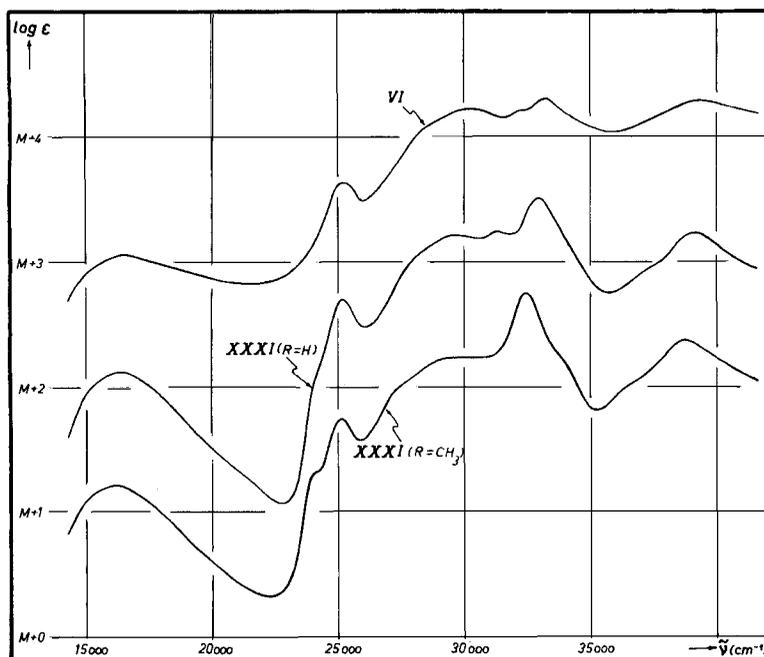


Fig. 9. UV-Absorptionsspektrum des (2',3'-Naphtho)-tropylium-Kations VI (M = 0); des 1-Methyl-3,4-(2',3'-naphtho)-tropylium-Kations XXXI (R = H) (M = 1); des 1,3-Dimethyl-5,6-(2',3'-naphtho)-tropylium-Kations XXXI (R = CH₃) (M = 2). Lösungsmittel: 70% Schwefelsäure.

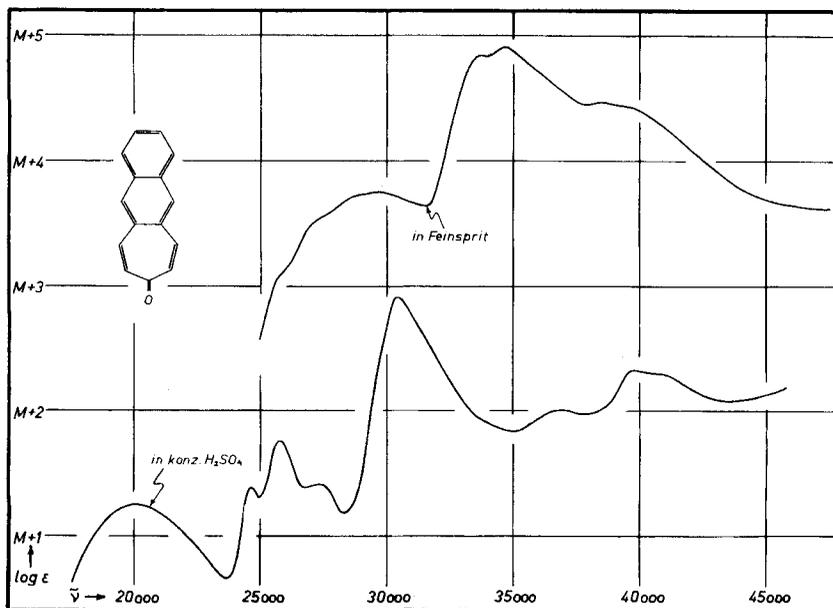
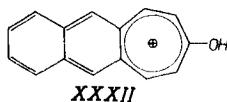


Fig. 10. UV-Absorptionsspektren des 4,5-(2',3'-Naphtho)-tropone XXVII, gelöst in Feinsprit (M = 0) oder in konz. Schwefelsäure (M = 2).

In Fig. 10 ist das UV.-Absorptionsspektrum des 4,5-(2',3'-Naphto)-tropons (XXVII), gelöst sowohl in Feinsprit als auch in konz. Schwefelsäure, dargestellt. Im letztgenannten Lösungsmittel liegt das Keton XXVII wahrscheinlich in Form des 1-Hydroxy-4,5-(2',3'-naphto)-tropylium-Kations (XXXII) vor. Die Ähnlichkeit zwischen den Spektren dieses Kations und demjenigen des Kations VI ist nicht mehr so offensichtlich wie für das Paar III und XIX (vgl. Fig. 3 und 8). Die Unterschiede sind aber auch nicht gross genug, um mit der Annahme des Vorliegens von XXXII in stark sauren Lösungen des 4,5-(2',3'-Naphto)-tropons (XXVII) im Widerspruch zu stehen.



Tribenzropylium-Kation (VII). STILES & LIBBEY⁴) erhielten das Tribenztropon (XXXIV) durch Umlagerung von 9-o-Aminophenyl-fluoren-9-ol (XXXIII). In stark sauren Lösungen des aus XXXIV durch Reduktion mit Natriumborhydrid darstellbaren Tribenztropols (XXXV) liegt das Tribenzropylium-Kation (VII) vor. Die Fig. 7 zeigt das Absorptionsspektrum von VII, gelöst in konz. Schwefelsäure, das uns von Dr. M. STILES freundlicherweise zur Verfügung gestellt wurde.

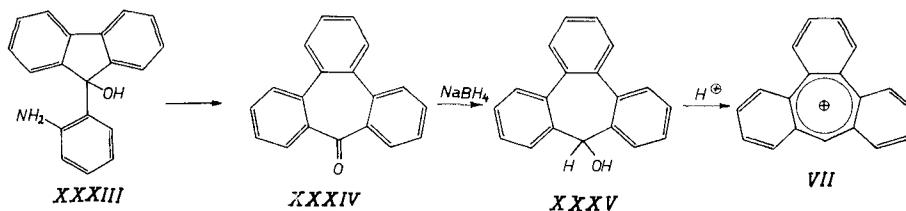


Tabelle C. Wellenzahlen der IR.-Absorptionsbanden des Tropons und einiger seiner Benzologen im Gebiet der Carbonyl-Absorption

Verbindung	Nr.	Lit.	Wellenzahlen $\tilde{\nu}$ (cm^{-1})	
Tropon	IX	9)	1638	1582
2,3-Benztropon	XII	12)	1644	1610
4,5-Benztropon	XIV	13)	1633	1590
2,3;4,5-Dibenztropon	XVII		1645	1595
2,3;6,7-Dibenztropon	XX	17c)	1660	
3,2-(1',2'-Naphto)-tropon	XXIII	21)	1642	1590
4,5-(2',3'-Naphto)-tropon	XXVII		1634	1600
Tribenztropon	XXXIV	4)	1668	

Zur Bestimmung des pK_R^{\oplus} -Wertes des Kations VII gingen STILES & LIBBEY⁴) ähnlich vor, wie es im exper. Teil für die « pK »-Bestimmung des Kations III beschrieben wird. In Anbetracht der Unstabilität des Tribenztropols (XXXV) in konz. Schwefelsäure konnte nur eine grobe Schätzung der gesuchten Grösse von $pK_R^{\oplus} = \text{ca.} -15$ erhalten werden. Daraus berechnet sich ein « pK »-Wert, der in der Gegend von $-7,4$ liegt.

Von den gleichen Autoren wird für die Carbonylbande des IR.-Spektrums des Tribenzotropons (XXXIV) eine Frequenz von 1668 cm^{-1} angegeben⁴⁾, ein Wert, wie er bereits von ungefähr gleicher Grösse für das 2,3; 6,7-Dibenztropon (XX) gefunden wurde.

Diskussion der Resultate

Absorptionsspektren. Auf eine eingehende Diskussion der in Fig. 1 bis 7 dargestellten Spektren, insbesondere auf die Zuordnung der einzelnen Banden zu bestimmten Übergängen, soll in einer späteren Arbeit zurückgekommen werden.

An dieser Stelle soll einzig gezeigt werden, dass die Lage der längstwelligen Maxima (Nr. 1 in der Numerierung der Tab. A) der Spektren der einzelnen Kationen relativ zueinander bereits durch die Energiedifferenzen $\Delta E = E_a - E_b$ bzw. $\Delta E' = E_a' - E_b'$, die dem einfachsten MO-Modell für jedes der π -Elektronensysteme der Teilchen I bis VII entnommen werden können, in guter Näherung wiedergegeben wird. Die Eigenwerte E_b (E_b') des obersten bindenden (besetzten) MO's Φ_b und E_a (E_a') des untersten antibindenden (unbesetzten) MO's Φ_a wurden in der üblichen

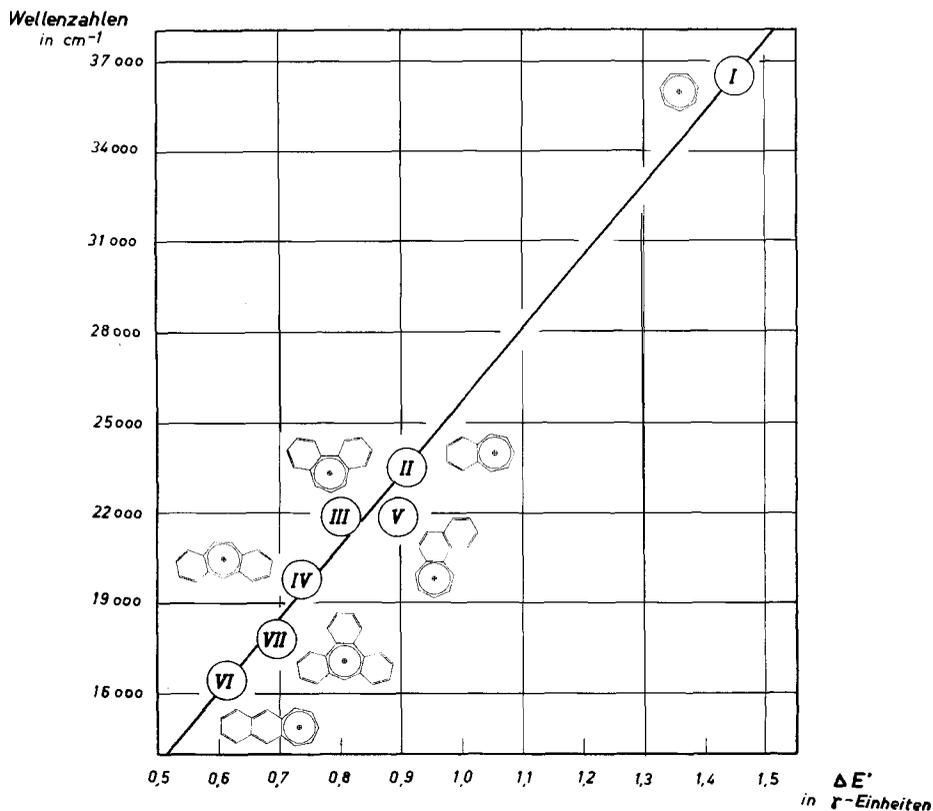


Fig. 11. Regression der Wellenzahlen $\tilde{\nu}$ der längstwelligen Banden im sichtbaren und ultravioletten Absorptionsbereich der Kationen I bis VII auf den entsprechenden Übergangs-Energien $\Delta E'$, die sich auf Grund von LCAO-MO-Modellen HÜCKEL'scher Näherung berechnen lassen. $\Delta E'$ in γ -Einheiten, für den Fall $S = 1/4$ zwischen gebundenen ΛO 's.

Näherung nach HÜCKEL²⁵⁾ berechnet, wobei für das Overlap-Integral zwischen gebundenen AO's der Wert $S = 0$ (Eigenwerte E_b, E_a ; Kolonnen 3 und 4 der Tab. D) und $S = 1/4$ (Eigenwerte E_b', E_a' ; Kolonnen 5 und 6 der Tab. D)²⁶⁾ verwendet wurde. Im ersteren Fall ($S = 0$) ist das Bindungs-Integral als β , im zweiten Fall ($S = 1/4$) als γ bezeichnet worden. Die Konstanz der aus dem Verhältnis $\tilde{\nu}/\Delta w$ bzw. $\tilde{\nu}/\Delta w'$ berechneten β - bzw. γ -Werte ($\Delta E = \beta \cdot \Delta w$ im Fall $S = 0$; $\Delta E' = \gamma \cdot \Delta w'$ im Fall $S = 1/4$) zeigt die Verwendbarkeit des gewählten Modells für die Voraussage der längstwelligsten Bande in der hier untersuchten Reihe aromatischer Systeme.

Tabelle D. Vergleich der berechneten Übergangs-Energien der längstwelligsten Absorptionsbande mit den experimentellen Werten

1	2	3	4	5	6	7	8
Kation	Banden- Maximum Nr. 1 (cm^{-1})	Δw	β in cm^{-1}	$\Delta w'$	γ in cm^{-1}	Δw^*	β^* in cm^{-1}
I	36 500	1,692	21 600	1,451	25 100	1,692	21 600
II	23 500	1,028	22 900	0,908	25 900	1,024	22 900
III	21 900	0,928	23 600	0,801	27 300	0,929	23 600
IV	19 700	0,824	23 900	0,736	26 800	0,833	23 700
V	21 850	0,980	22 200	0,896	24 300	1,066	20 500
VI	16 450	0,672	24 500	0,613	26 800	0,643	25 600
VII	17 850	0,805	22 200	0,697	25 600	0,767	23 300
			$\bar{\beta} = 23\ 000$			$\bar{\gamma} = 26\ 000$	$\bar{\beta}^* = 23\ 000$

In Fig. 11 ist die Regression von $\tilde{\nu}$ der Maxima Nr. 1 auf den berechneten $\Delta E'$ -Werten graphisch dargestellt. Ihre Gleichung lautet bei einer Standardabweichung der Punkte um die Regression von $s = 660 \text{ cm}^{-1}$:

$$\tilde{\nu} = (1748 + 23847 \cdot \Delta w') \text{ cm}^{-1}$$

In der Tab. D ist in der Kolonne 7 jener Wert Δw^* angegeben, der sich nach der Methode von DEWAR & PETTIT²⁷⁾ mittels einer Störungsrechnung ausgehend von den MO's Φ_a und Φ_b eines N-gliedrigen Ringes von AO's (I: N = 7; II: N = 11; III bis VI: N = 15; VII: N = 19) berechnen lässt. Trotz der sehr stark vereinfachten Rechnungsweise ist die Übereinstimmung zwischen berechneten und gefundenen Werten erstaunlich gut, wie aus der Konstanz des Energieparameters β^* hervorgeht (siehe Kolonne 8 der Tab. D).

Im Teil VIII dieser Reihe²⁾ wurde auf Grund der berechneten ΔE -Werte für die damals noch unbekanntenen Kationen III und VI die Lage des langwelligsten Absorptionsmaximums dieser Teilchen wie folgt vorausgesagt, wobei man sich auf einen empirisch ermittelten durchschnittlichen $\bar{\beta}$ -Wert von $\beta = 22370 \text{ cm}^{-1}$ stützte:

²⁵⁾ E. HÜCKEL, Grundzüge der Theorie aromatischer und ungesättigter Verbindungen, Berlin 1938.

²⁶⁾ G. W. WHELAND, J. Amer. chem. Soc. 63, 2025 (1941).

²⁷⁾ M. J. S. DEWAR & R. PETTIT, J. chem. Soc. 1954, 1617.

Kation	vorausberechneter Bereich der Lage:	Experimenteller Wert für Maximum:
III	λ_{\max} : 526 . . . 443 m μ	λ_{\max} : 457 m μ
VI	λ_{\max} : 727 . . . 613 m μ	λ_{\max} : 608 m μ

Der Bereich war für eine Sicherheitsschwelle von 95% berechnet worden. Die nun gefundenen Werte liegen für III innerhalb des Bereiches nahe der kurzwelligen Grenze, während der Wert für VI praktisch mit dieser Grenze zusammenfällt. Allerdings ist die längstwellige Absorptionsbande von VI so breit, dass ihr langwelliger Ausläufer weit in den berechneten Bereich hineinreicht und ausserdem zeigt die Tab. D, dass ein etwas höherer β -Wert den Resultaten besser entspricht, wodurch der berechnete Bereich gesamthaft etwas nach kürzeren Wellenlängen verschoben wird.

« pK »-Werte. Die Gleichgewichtsverhältnisse zwischen den benzologen Tropylium-Kationen und ihren konjugaten Pseudobasen ist bereits früher eingehend diskutiert worden^{2) 3)}. Es wurde gezeigt, dass zwischen den beobachteten « pK »-Werten und den nach der MO-Theorie berechenbaren Atomlokalisierungs-Energien A_r^{\oplus} ein linearer Zusammenhang besteht, wenn man für jedes Kation die Lokalisierungsenergie A_{opt}^{\oplus} für den Ort optimalen nucleophilen Angriffs wählt²⁾ und wenn keine sterischen Effekte die Koplanarität des π -Elektronensystems beeinträchtigen³⁾.

Tabelle E. Vergleich der experimentell bestimmten « pK »-Werte mit den theoretischen A_{opt}^{\oplus} -Werten

	Kation	pK_R^{\oplus}	« pK »	A_{opt}^{\oplus}	« pK » _{ber.}
I	Tropylium-Kation		+ 4,7	2,00	
II	Benzotropylium-Kation		+ 1,7	1,77	
IV	1, 2; 4, 5-Dibenzotropylium-Kation . . .	- 3,7	- 1,9	1,54	
V	(1', 2'-Naphtho)-tropylium-Kation . . .		+ 2,2	1,83	
VI	(2', 3'-Naphtho)-tropylium-Kation . . .		+ 0,3	1,72	
III	1, 2; 3, 4-Dibenzotropylium-Kation . . .	- 5,8	- 2,9	1,65	- 0,4 (\pm 0,9)
VII	Tribenzotropylium-Kation	- 15	- 7,4	1,46	- 3,1 (\pm 0,9)

In der Tab. E sind die aus dem Teil VIII^{2) 3)} übernommenen A_{opt}^{\oplus} -Werte der Kationen I bis VII den « pK »-Werten gegenübergestellt (vgl. auch Fig. 12).

Zur Berechnung der Regressionsgeraden « pK » auf A_{opt}^{\oplus} wurden nur die Wertepaare für die Kationen I, II, IV, V und VI berücksichtigt, da in den Kationen III und VII, wie für letzteres bereits von STILES & LIBBEY⁴⁾ vermutet, die Koplanarität des Systems durch sterische Wechselwirkungen teilweise gestört sein dürfte (siehe Fig. 13). Die sich auf die Wertepaare für die genannten fünf Kationen stützende Regressionsgerade lautet:

$$«pK» = - 24,27 + 14,49 A_{opt}^{\oplus}$$

Die Standardabweichung der Streuung um die Gerade beträgt $s = 0,28$ « pK »-Einheiten. Mittels obiger Beziehung lassen sich nun für die Kationen III und VII jene « pK »_{ber.} berechnen, die sie bei Abwesenheit sterischer Einflüsse haben sollten. Diese sind ebenfalls in der Tab. E zusammen mit den Vertrauensgrenzen an der 95% Sicherheitsschwelle angegeben. Wie ersichtlich, liegen die experimentellen Werte ausserhalb des Vertrauensbereiches. Die beiden Kationen III und VII sind demzufolge signifikant stärkere Säuren als man für die ungestörten Systeme erwarten würde, und zwar beträgt der Unterschied für III: 2,5 « pK »-Einheiten, für das stärker gestörte System VII: 4,3 « pK »-Einheiten. Dass sich die sterisch bedingte Einschränkung der Koplanarität im Sinne einer Aciditätsverstärkung auswirkt, sei am Bei-

spiel des Kations VII näher diskutiert. Die Bindungsordnung der Bindungen 2,3 und 4,5 zwischen den drei Benzolkernen beträgt im Kation VII $p_{2,3} = p_{4,5} = 0,446$ ²⁸⁾, während sie in der Pseudobase XXXV nur den Wert $p_{2,3} = p_{4,5} = 0,379$ annimmt²⁹⁾. In ersterem ist demzufolge der Verlust an Delokalisierungs-Energie durch eine Verdrehung der betreffenden Bindung, d. h. durch die verminderte Koplanarität des Systems, grösser als in der Pseudobase, so dass diese Energiedifferenz beim Übergang von der Pseudobase XXXV zum Kation VII aufgewendet werden muss, um das Kation entgegen den VAN DER WAALS-Wechselwirkungen der sich überschneidenden Wasserstoffatome möglichst flach zu halten. Entsprechend zeigt sich, dass die Ab-

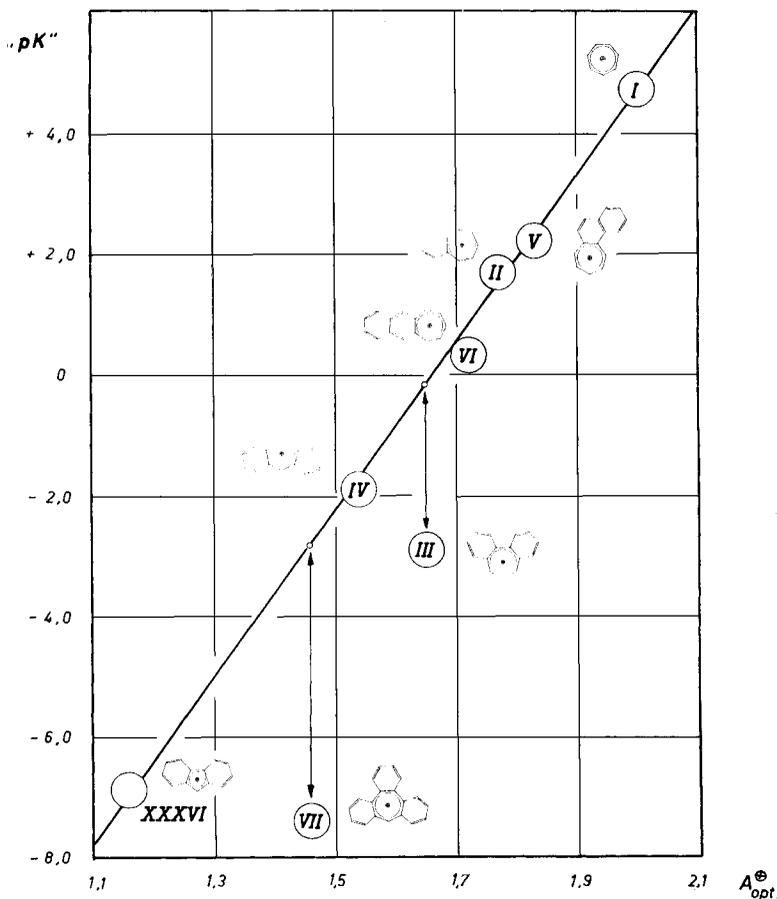


Fig. 12. Regression der «pK»-Werte der Kationen I bis VII auf den entsprechenden optimalen Atomlokalisierungs-Energien A_{opt}^{\oplus} .

(Die eingezeichnete Regressionsgerade, die den gemessenen «pK»-Wert des Fluorenylium-Kations mit berücksichtigt, lautet: «pK» = $-23,04 + 13,81 A_{opt}^{\oplus}$)

²⁸⁾ Vgl. Teil XIII der vorliegenden Reihe: G. NAVILLE, HANSRUEDI STRAUSS & E. HEILBRONNER, Helv. 1243 (1960).

²⁹⁾ C. A. COULSON & R. DAUDEL, Dictionnaire des Grandeurs Théoriques, Descriptives des Molécules, Band III, Paris.

weichung des « pK »-Wertes vom theoretisch zu erwartenden Wert für das Kation VII ungefähr das Doppelte des Wertes für das Kation III beträgt.

Wie gut die lineare in Fig. 12 dargestellte Regression auch ausserhalb des hier betrachteten Bereiches noch gilt, zeigt der Extremfall des Fluorenylium-Kations (Formel XXXVI in Fig. 12), für welches aus der Atomlokalisierungs-Energie $A_{opt}^{\oplus} = 1,16$ ein « pK »_{ber} von $-7,5 (\pm 0,9)$ aus der Regression erhalten werden kann, der mit dem experimentellen Wert von $-6,9^{2) 18)}$ befriedigend übereinstimmt.

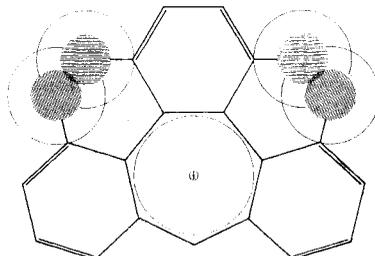


Fig. 13. Sterische Wechselwirkungen zwischen Wasserstoffatomen im Tribenzotropylium-Kation VII. (Analoge Wechselwirkungen treten auch im 1,2;3,4-Dibenzotropylium-Kation III auf.) Die Radien der schattierten Bereiche entsprechen den Interferenz-Radien, wie sie von E. A. BRAUDE & E. S. WAIGHT vorgeschlagen wurden (Progress in Stereochemistry (W. KLYNE, Edit.), London 1954, S. 126). Die grösseren Kreise entsprechen den üblichen VAN DER WAALS-Radien (Vgl.: L. PAULING, The Nature of the Chemical Bond, Ithaca, 1960, S. 257).

Betreffend den Einfluss des hier nicht berücksichtigten statistischen Faktors sei auf die Diskussion des Teils VIII²⁾ verwiesen.

IR.-Spektrum der benzologen Tropone. Die in der Tab. C vereinigten Wellenzahlen der im Gebiet der Carbonylfrequenzen beobachteten Banden der benzologen Tropone erlauben im allgemeinen keine eindeutige Zuordnung einer der beiden Frequenzen zur eigentlichen Carbonylschwingung. Nimmt man an, dass zwischen der Atomlokalisierungs-Energie A_r^{\oplus} des die Carbonylgruppe tragenden Zentrums r und der entsprechenden Streckschwingungsfrequenz ein linearer Zusammenhang besteht³⁰⁾, so ergibt eine Extrapolation der folgenden als CO-Banden postulierten Wellenzahlen der benzologen Tropone XVII (1645 cm^{-1}), XX (1660 cm^{-1}) und XXXIV (1668 cm^{-1}), dass im Tropone (IX) die niedrigerfrequente Schwingungszahl von 1582 cm^{-1} der stark polarisierten Carbonylgruppe zuzuordnen wäre. Für die restlichen benzologen Tropone XII, XIV, XXIII und XXVII ist es nicht möglich, auf Grund des vorliegenden Materials etwas Bindendes auszusagen.

Experimenteller Teil³¹⁾

1,2;3,4-Dibenzotropylium-Kation (III). 4 g 9-Methylphenanthren (XVI) wurden in 30 ml Benzol gelöst und 6 g Osmiumtetroxyd in 5 ml Pyridin zugefügt. Diese Reaktionsmischung wurde bei Zimmertemperatur 7 Tage stehengelassen, während welcher Zeit sich ein dunkel-

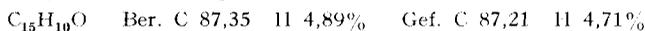
³⁰⁾ R. W. SCHMID & E. HEILBRONNER, Helv. 37, 2018 (1954).

³¹⁾ Die UV.-Spektren wurden mit einem selbstregistrierenden Spektrophotometer Modell BECKMAN DK 1 aufgenommen, die IR.-Spektren auf einem PERKIN-ELMER-Spektrographen (Mod. 21). Die Schmelzpunkte wurden unter dem Schmelzpunkts-Mikroskop nach KOFLER bestimmt und sind nicht korrigiert. Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung (Leitung W. MANSER) ausgeführt. Die Aufnahme der IR.-Spektren verdanken wir Frh. V. KLOPFSTEIN.

brauner, kristalliner Niederschlag abschied. Nach dem Abdekantieren der überstehenden Lösung wurde dieser Niederschlag in 100 ml Chloroform gelöst und nach Zugabe einer Lösung von 100 g Mannit in 400 ml wässriger Kalilauge (1-proz.) während 2 Stunden kräftig geschüttelt. Anschliessend wurde die Chlorformschicht abgetrennt, getrocknet und das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum abgesaugt. Das zurückbleibende ölige Diol konnte durch Behandeln mit einer Mischung von Wasser-Methanol zum Kristallisieren gebracht werden. Nach mehrmaliger Umkristallisation aus dem erwähnten Lösungsmittelgemisch wurden farblose Kristalle von *9,10-Dihydro-9,10-dihydroxy-9-methyl-phenanthren* vom Smp. 133° erhalten.

3,7 g des so erhaltenen Diols wurden in 600 ml Benzol gelöst und die Lösung nach Zugabe von 7 g Bleitetraacetat 2 Std. geschüttelt. Nach halbstündigem Kochen unter Rückfluss wurde das Reaktionsgemisch durch Aktivkohle filtriert, mehrmals mit Wasser gewaschen, getrocknet und das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum abgesaugt. Der sich vermutlich bildende Keto-Aldehyd wurde als gelbliches Öl erhalten und ohne weitere Reinigung weiter verarbeitet.

Ca. 1,5 g Öl wurde in 50 ml Methanol gelöst, mit 5 Tropfen verdünnter wässriger Natronlauge versetzt und zu dieser Mischung Wasser bis zur bleibenden, leichten Trübung gegeben. Diese Mischung wurde anschliessend auf 50° erwärmt und 36 Stunden unter Stickstoff stehen gelassen. Nach dieser Zeit wurden die sich abscheidenden Kristalle abfiltriert, mit Wasser gewaschen und der kristalline Rückstand nach scharfer Trocknung zweimal im Hochvakuum (0,01 Torr) sublimiert: *2,3;4,5-Dibenzotropon (XVII)*, leicht gelblich gefärbte Kristalle, Smp. 83–85°. IR-Spektrum (in KBr) siehe Fig. 14.



100 mg XVII wurden in 10 ml abs. Äther gelöst und tropfenweise zu einer Suspension von 100 mg Lithiumaluminiumhydrid in 10 ml abs. Äther gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde

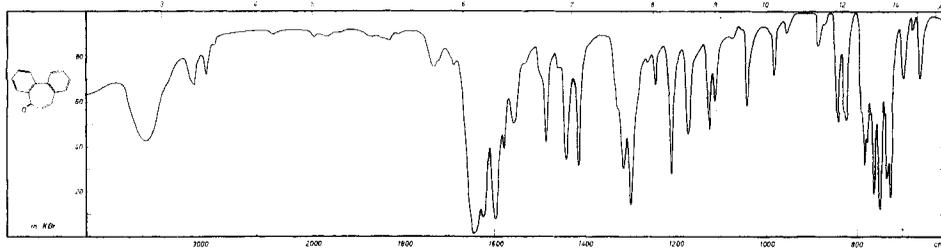


Fig. 14. IR-Spektrum des *2,3;4,5-Dibenzotropons XVII* (in KBr aufgenommen).

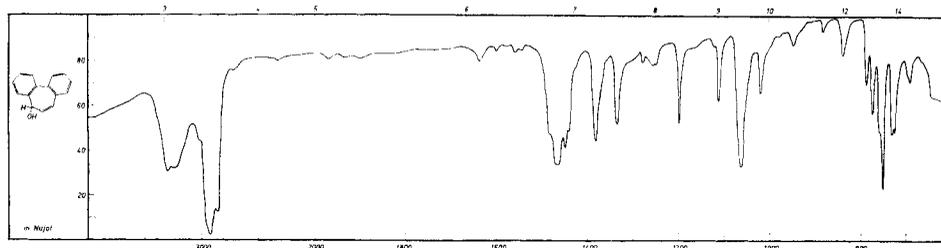


Fig. 15. IR-Spektrum des *2,3;4,5-Dibenzotropols XVIII* (in Nujol aufgenommen).

während 2½ Stunden bei 0° gerührt, das überschüssige Lithiumaluminiumhydrid mit feuchtem Äther zerstört und der sich bildende flockige Niederschlag abfiltriert und mehrmals mit Äther gewaschen. Die ätherische Lösung wurde anschliessend mit Wasser neutral gewaschen, getrocknet und das Lösungsmittel abgesaugt, wodurch 95 mg eines gelblichen Öls erhalten wurden. Dieses wurde an 3 g Alox (Akt. I) mit Äther-Benzol (1:1) chromatographiert und anschliessend nach Abdampfen des Lösungsmittels aus Pentan bei –20° zum Kristallisieren gebracht. Nach dreimaliger Umkristallisation aus Pentan bei –20° konnte das *2,3;4,5-Dibenzotropol*

(XVIII) in Form farbloser Kristalle, Smp. 87–89°, erhalten werden. IR.-Spektrum (in Nujol), siehe Fig. 15.

$C_{15}H_{12}O$ Ber. C 86,51 H 5,81% Gef. C 86,57 H 5,70%

Zur Aufnahme des UV.-Spektrums des Kations III wurde XVIII in konz. Schwefelsäure gelöst.

pK-Bestimmung. Zu diesem Zweck wurde eine Stammlösung des Kations III in konz. Schwefelsäure bereitet, von der ein aliquoter Teil (2 ml) in 8 Messkolben (10 ml) pipettiert wurde. In diese Messkolben wurde nun aus einer Mikrobürette verschiedene Mengen dest. Wasser (1–8 ml) zugegeben und die Kolben mit konz. Schwefelsäure unter Eiskühlung bis zur Marke aufgefüllt. Von den so zubereiteten Lösungen wurde nun die langwelligste Absorptionsbande im Bereich von 390–520 m μ aufgenommen. Es ergab sich, dass die optische Dichte für einen Wasserzusatz zwischen 4 und 5 ml auf die Hälfte jenes Betrages gesunken war, der für die ursprüngliche Lösung von III in konz. Schwefelsäure gemessen wurde. In analoger Weise wurden nun neue Lösungen bereitet, in denen der Wasserzusatz zwischen 4,0 und 5,0 ml in Schritten von 0,1 ml variierte. Nach Aufnahme der Absorptionsspektren im genannten Bereich konnte der Punkt der hälftigen Neutralisation, an dem die optische Dichte der Stammlösung auf die Hälfte gesunken war, für einen Wasserzusatz von 4,8 ml lokalisiert werden. Diese Lösung entsprach einer Säurekonzentration von 64,0-proz. Schwefelsäure, was nach Umrechnung des zugehörigen J_0 -Wertes¹⁸⁾ auf den entsprechenden H_0 -Wert²⁾ einem »pK«-Wert von – 2,9 entsprach.

(1',2'-Naphtho)-tropylium-Kation (V). Ausgehend von Naphthobicyclo[0,1,4]heptenon konnte, wie von JULIA, BONNET & SCHAEPI beschrieben²²⁾, in zwei Stufen das 3,2-(1',2'-Naphtho)-tropol (XXIII) hergestellt werden.

$C_{15}H_{10}O$ Ber. C 87,35 H 4,89% Gef. C 87,48 H 4,81%

73 mg von XXIII wurden in 1,3 ml trockenem Tetrahydrofuran gelöst und dazu eine Aufschlämmung von 25 mg Lithiumaluminiumhydrid in 20 ml abs. Äther gegeben. Nach einer Reaktionszeit von 2½ Std. bei einer Temperatur von – 5° und unter analoger Aufarbeitung wie weiter oben für das 2,3;4,5-Dibenzotropol beschrieben, konnten 70 mg 3,2-(1',2'-Naphtho)-tropol (XXIV) als gelbe Kristalle erhalten werden, die nach mehrmaliger Umkristallisation aus Äther-Petroläther bei – 20° einen Smp. von 110–111° zeigten.

$C_{15}H_{12}O$ Ber. C 86,51 H 5,81% Gef. C 85,63 H 6,87%

Da sich das Tropol XXIV als äusserst zersetzlich erwies, konnte trotz weitem Reinigungsversuchen kein besserer Analysenwert erzielt werden. Auch das Perchlorat des Kations V, das durch Zutropfen von Perchlorsäure zu einer Lösung von XXIV in Äther und anschliessender Umkristallisation der orangefarbenen Kristalle aus Eisessig erhalten werden konnte, ergab keine zufriedenstellenden Analysenwerte, da es sich, ähnlich dem Tropol, als sehr instabil erwies. In Ermangelung grösserer Substanzmengen musste auf eine befriedigende Analyse verzichtet werden.

Zur Aufnahme des UV.-Spektrums wurde sowohl das Tropol XXIV als auch das in der oben erwähnten Weise erhaltene Perchlorat in konz. Schwefelsäure gelöst, wobei die beiden so erhaltenen Absorptionsspektren völlig übereinstimmten.

(2',3'-Naphtho)-tropylium-Kation (VI). – 4,5-(2',3'-Naphtho)-tropol (XXVII). 6 g Naphthalin-2,3-dialdehyd wurden in 50 ml Methanol gelöst, 7,2 g Acetondicarbonsäure-diäthylester und 20 Tropfen Pyridin zugefügt und dieses Reaktionsgemisch bei Zimmertemperatur 4 Std. gerührt. Der sich bildende Niederschlag wurde anschliessend abfiltriert und im Wasserstrahlvakuum getrocknet, wodurch 8 g gelber Kristalle vom Smp. 168° erhalten werden konnten.

2 g Rohprodukt des so dargestellten 2,7-Dicarbäthoxy-4,5-(2',3'-Naphtho)-tropols (XXV) wurden mit 50 ml 5-proz. methanolischer Kalilauge während 30 Minuten unter Rückfluss verseift, die Lösung abfiltriert und das Ungelöste nochmals auf gleiche Weise behandelt. Die vereinigten methanolischen Lösungen wurden mit Eis versetzt und mit 2 N Salzsäure neutralisiert, wobei ein zitronengelber Niederschlag ausfiel. Dieser wurde abfiltriert und aus Äthanol umkristallisiert, wodurch das 2-Carboxy-4,5-(2',3'-naphtho)-tropol (XXVI) als gelbe Kristalle vom Smp. 250° erhalten wurde.

$C_{16}H_{10}O$ Ber. C 76,79 H 4,03% Gef. C 76,99 H 4,27%

Die Monosäure XXVI wurde in 5-proz. methanolischer Kalilauge gelöst, 4 Std. unter Rückfluss gekocht, die Lösung anschliessend mit Wasser versetzt und erschöpfend ausgeäthert. Die ver-

einigen Ätherauszüge wurden mehrmals mit Wasser neutral gewaschen, getrocknet und das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum abgesaugt. Der zurückbleibende, kristalline Rückstand wurde an 15 g Alox (Akt. I) chromatographiert, wobei zur Eluierung grössere Mengen Benzol benötigt wurden. Nach dem Eindampfen konnten gelbe Kristalle vom Smp. 216° erhalten werden. Diese wurden zur Reinigung im Hochvakuum (180°/0,01 Torr) sublimiert, wodurch das Tropon XXVII in Form gelblicher Kristalle anfiel. IR.-Spektrum (in KBr) siehe Fig. 16.

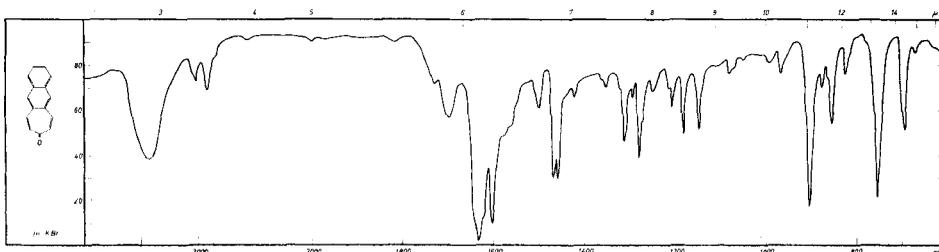
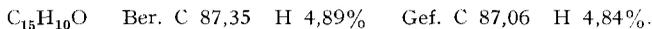
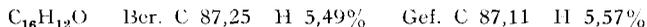


Fig. 16. IR-Spektrum des 4,5-(2',3'-Naphtho)-tropons XXVII (in KBr aufgenommen).

(2',3'-Naphtho)-tropylium-Kation (VI). 100 mg des Tropons XXVII wurden in 10 ml Tetrahydrofuran gelöst, mit 20 ml abs. Äther verdünnt und mit Eis abgekühlt. Zu dieser Lösung wurden 100 mg fein gepulvertes Lithiumaluminiumhydrid gegeben und während 4 Std. unter Rührung bei 0° gehalten. Nach einer analogen Aufarbeitung wie sie für die bereits erwähnten Kationen beschrieben wurde (vgl. III und V) konnte das Tropol XXVIII als gelber, kristalliner Rückstand gewonnen werden. Durch Sublimation im Hochvakuum (150°/0,01 Torr) konnten farblose Kristalle erhalten werden, die einen scharfen Smp. von 181° zeigten.

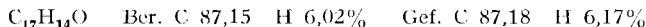
Zur Aufnahme des UV.-Spektrums des Kations VI wurde das Tropol XXVIII zuerst in Äther gelöst, da sich die Kristalle unter dem direkten Einfluss von konz. Schwefelsäure schwarz verfärbten. Der Äther wurde, nachdem er mit 70-proz. Schwefelsäure unterschichtet worden war, wieder abgesaugt, wodurch eine tiefblaue Lösung des Kations VI erhalten werden konnte, die zur Aufnahme des Spektrums Verwendung fand.

1-Methyl-3,4-(2',3'-naphtho)-tropylium-Kation (XXXI R = H). Analog zum unsubstituierten Tropon XXVII wurde das methylsubstituierte Tropon XXIX (R = H) durch Kondensation von Naphthalindialdehyd mit Methyläthylketon hergestellt, wobei das Tropol XXIX (R = H) nach Chromatographie an Alox (Akt. I) mit Benzol und anschließender, zweimaliger Sublimation im Hochvakuum (200°/0,01 Torr) in leicht gelblicher, kristalliner Form (Smp. 211°) erhalten werden konnte.



Wie oben beschrieben, wurde mit Lithiumaluminiumhydrid reduziert, wodurch das Tropol XXX (R = H) als farbloses kristallines Produkt erhalten werden konnte, dessen UV.-Spektrum in konz. Schwefelsäure aufgenommen wurde.

1,3-Dimethyl-5,6-(2',3'-naphtho)-tropylium-Kation (XXXI R = CH₃). Das entsprechende Tropol XXIX (R = CH₃) wurde ebenfalls in analoger Weise durch Kondensation von Naphthalindialdehyd und Diäthylketon dargestellt, wobei das als leicht gelbliche Kristalle anfallende Produkt nach zweimaliger Sublimation im Hochvakuum (185°/0,01 Torr) einen Smp. von 193° aufwies.



Auch die Reduktion dieses Tropons zum entsprechenden Tropol XXX (R = CH₃) wurde in gleicher Weise mit Lithiumaluminiumhydrid durchgeführt, wodurch ein farbloses, kristallines Produkt erhalten werden konnte. Das UV.-Spektrum des Kations XXXI (R = CH₃) wurde ebenfalls in konz. Schwefelsäure aufgenommen.

Wegen der leichten Zersetzlichkeit der Tropole XXVIII und XXX (R = H, CH₃) musste auf eine Analyse verzichtet werden, so dass sich die Identifikation lediglich auf die übereinstimmenden spektroskopischen Befunde stützt.

Wir danken den Herren Prof. Dr. A. DREIDING, Dr. S. JULIA, Dr. R. PETTIT und Dr. M. STILES für ihre freundliche Hilfe.

HANSRUEDI STRAUSS dankt der GEIGY-JUBILÄUMS-STIFTUNG für die Gewährung eines Stipendiums.

Schliesslich möchten wir Herrn Prof. Dr. A. ESCHENMOSER für zahlreiche Hinweise und Diskussionen unseren herzlichsten Dank aussprechen³²⁾.

SUMMARY

The series of benzologous tropylium cations up to C₁₅ has been completed by the preparation of 1,2; 3,4-dibenzo-tropylium cation (III), of (1',2'-naphtho)-tropylium cation (V) and of (2',3'-naphtho)-tropylium cation (IV). The absorption spectra and the relative acidities of these compounds are described.

Organisch-chemisches Laboratorium der
Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

³²⁾ R. A. RAPHAEL, Proc. chem. Soc. 1959, 383.

157. Untersuchungen in der Benzotropylium-Reihe XIII¹⁾: HÜCKEL-MO's benzologer Tropylium-Kationen

von G. Naville, Hansruedi Strauss und E. Heilbronner

(29. IV. 60)

Sowohl als Grundlage zu einer objektiven Systematisierung und Deutung der chemischen und physikalischen Eigenschaften benzologer Tropylium-Kationen als auch als Ausgangspunkt für die Berechnung verfeinerter Modelle ihrer π -Elektronen-Systeme sind die in der HÜCKEL'schen Näherung²⁾ zu erhaltenden LCAO-MO's von Interesse.

In der vorliegenden Arbeit werden für die Kationen I bis VII¹⁾ die folgenden Grössen angegeben:

a) Die Koeffizienten c_{jr} der Linearkombinationen

$$\Phi_j = \sum_{r=0}^{n-1} c_{jr} \chi_r; \quad \sum_{r=0}^{n-1} c_{jr}^2 = 1$$

sowie die zu Φ_j gehörigen Eigenwerte E_j bzw. E'_j

$$E_j = \alpha - w_j \beta; \quad E'_j = \alpha - w'_j \gamma = \alpha - \left(\frac{w_j}{1 - S w_j} \right) \gamma.$$

Es bedeuten: n die Zahl der an den betreffenden MO Φ_j beteiligten AO's χ_r , α und β bzw. γ die üblichen Energieparameter der HÜCKEL'schen MO-Näherung. S , das Overlap zwischen gebundenen 2 p_z -AO's, wurde für die Berechnung von w'_j zu $S = 0,25$ angenommen. Die in den Tab. 1 bis 7 eingefügten Symbole A und B bezeichnen die symmetrischen (A) und antisymmetrischen (B) MO's in denjenigen Fällen, in denen das System eine auf der Molekelebene senkrecht stehende Symmetrie-Ebene

¹⁾ Teil XII: G. NAVILLE, HANSRUEDI STRAUSS & E. HEILBRONNER, Helv. 43, 1221 (1960).

²⁾ E. HÜCKEL, Grundzüge der Theorie aromatischer und ungesättigter Verbindungen, Berlin 1938.