

ÜBER STABILE CARBONIUMIONEN IN DER CYCLOPENTADIENREIHE

Heinrich Volz

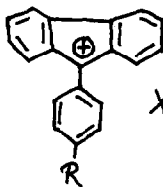
Institut für Organische Chemie der Technischen

Hochschule Karlsruhe

(Received 26 September 1963)

Nach der Molekularbahnmethode zeigen alle durchgehend konjugierten Monocyclen bei einer Anzahl von $4n + 2\pi$ -Elektronen eine relativ große Stabilität ¹⁾. Bei einer Zahl von $4n\pi$ -Elektronen sollte der Monocyclus elektrophil instabiler sein und Diradikalcharakter aufweisen. Zu diesen $4n$ -Systemen zählen das Cyclopropenanium, Cyclobutadien, Cyclopentadienylkation, Cycloheptatrienanium ²⁾. Aus diesem Grunde bildet Cyclopentadien leicht ein Anion, setzt jedoch dem Elektronenentzug äußersten Widerstand entgegen. Dies macht sich bis zu stark substituierten Derivaten bemerkbar ³⁾.

In der Fluorenreihe ließen sich nun die folgenden Fluoreniumsalze isolieren und charakterisieren:



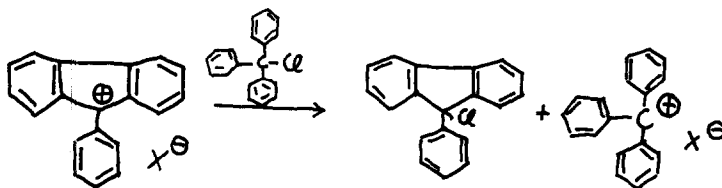
R	x	Farbe des Salzes
H	$\frac{1}{2} \text{SnCl}_6^-$	rotbraun
H	SbCl_6^-	braun
CH_3	SbCl_6^-	braun
OCH_3	BF_4^-	violett

Die Hexachloroantimonate wurden durch Umsetzung der entsprechenden 9-Chlorfluorene mit SbCl_5 in Tetrachlorkohlenstoff erhalten. Das Chlorostannat bildet sich beim Um-

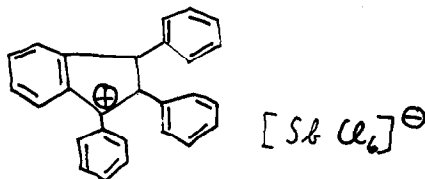
satz des 9-Chlor-9-phenylfluorens mit SnCl_4 in absolutem Benzol ⁴⁾. Und das 9-Anisylfluorenyliumsalz erhält man durch Zugabe von äther. HBF_4 ⁵⁾ zu einer ätherischen Lösung des entsprechenden Alkohols. Die Fluorenyliumsalze reagieren mit Tropiliden unter Bildung des jeweiligen Fluorenderivats und des Tropyliumsalzes. Sämtliche Reaktionen wurden unter Stickstoff und Ausschluß von Feuchtigkeit ausgeführt.

Während 9-Phenylfluorenyliumborofluorat aus einer ätherischen Lösung des entsprechenden Alkohols mit äther. HBF_4 nicht ausgefällt werden konnte, scheint es in dieser Lösung jedoch in geringer Konzentration im Gleichgewicht vorzuliegen. Bei Zusatz von Tropiliden zu obiger Lösung bildet sich in sehr guter Ausbeute Tropyliumion und 9-Phenylfluoren.

Beim Umsatz von 9-Phenylfluorenyliumion mit Triphenylchloromethan erfolgt Chloridaustausch unter Bildung von 9-Chlor-9-Phenylfluoren und Triphenylmethylkation, das anschließend mit Tropiliden zu Triphenylmethan und Tropyliumion reagierte ⁶⁾.



1,2,3-Triphenylindenyliumhexachloroantimonat erhält man bei der Reaktion der entsprechenden Chlorverbindung des Indens mit SbCl_5 in CCl_4 als braunes Salz.



Mit Tropiliden bildet es 1,2,3-Triphenylinden und Tropyliumion. In einer ätherischen Lösung von 1,2,3-Triphenylindenol-(1) und HBF_4 liegt das Indenylkation ebenfalls nur in geringer Gleichgewichtskonzentration vor und reagiert mit Tropiliden in guter Ausbeute zu 1,2,3-Triphenylinden und Tropyliumion.

Literaturstellen:

- 1) E.Hückel, Grundzüge der Theorie ungesättigter und aromatischer Verbindungen. Verlag Chemie 1938
- 2) R.Breslow und H.W.Chang, J.A.C.S. 84,1484 (1962)
- 3) K.Ziegler und H.Wollschitt, Ann. 479,104 (1930)
A.Streitwieser, jr.Molecular Orbital Theory for Organic Chemists, John Wiley & Sons Inc., New York, 1961, S.269-274
- 4) D.Sharp und N.Sheppard, J.chem.Soc.1957,674
- 5) K.Hafner und H.Pelster, Angew. 72,781 (1960)
- 6) H.J.Dauben, jr. L.R.Honnen und K.U.Harmon, J.Org.Chem. 25,1442 (1960)