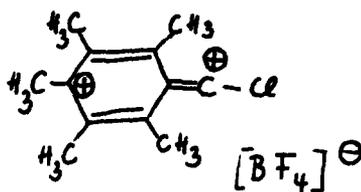


Über Stabile Dicarboniumionen <sup>1)</sup>

Heinrich Volz und Maria J. Volz de Lecea  
Institut für Organische Chemie der  
Technischen Hochschule Karlsruhe.

(Received 25 May 1964)

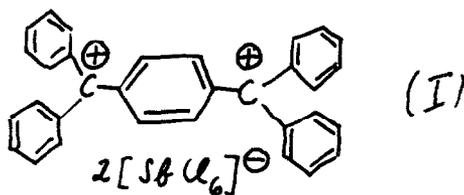
Carboniumionen lassen sich sowohl durch Konjugation des positiven Zentrums mit elektronenspendenden Gruppen, als auch durch Delokalisierung der positiven Ladung über einen größeren Molekülbereich stabilisieren. Elektronenanziehende Gruppen vermindern die Tendenz eines vierbindigen Kohlenstoffatoms in den trivalenten Zustand des Carboniumions überzugehen. Von besonderem Interesse ist deshalb die Frage, ob es möglich ist, ein Molekül mit zwei in konjugativer Wechselwirkung stehenden positiven C-Atomen, d.h. ein Dicarboniumion darzustellen, und welche Eigenschaften Verbindungen dieser Art besitzen. H.Hart und Mitarbeitern <sup>2)</sup> gelang es kürzlich Dicarboniumionen der folgenden Art zu isolieren.



Die Existenz von Dicarboniumionen in Lösung konnte neuerdings von verschiedenen Autoren <sup>3)</sup> wahrscheinlich gemacht werden.

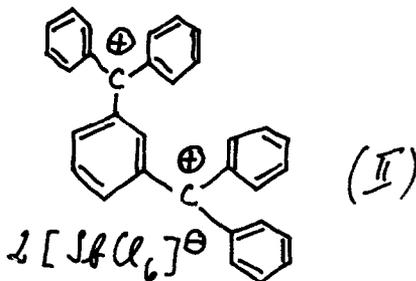
In dieser Mitteilung möchten wir kurz über die Isolierung und Charakterisierung von zwei Dicarboniumionen der Tetraphenylxylylenreihe berichten.

Tetraphenyl-p-xylylendichlorid gibt bei der Umsetzung mit  $\text{SbCl}_5$  in  $\text{CCl}_4$  oder  $\text{CHCl}_3$  das rote Dikation in praktisch quantitativer Ausbeute.



(Analyse:  $\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{Sb}_2\text{Cl}_{12}$  MG 1077,548, ber.: C 35,67% H 2,25% Cl 39,48% - gef.: C 36,08% H 2,55% Cl 39,40%).

In analoger Weise erhielten wir aus Tetraphenyl-m-xylylen-dichlorid das gelbe Dikation (II) in ebenfalls quantitativer Ausbeute.



(Analyse:  $2x\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{Sb}_2\text{Cl}_{12} + \text{CCl}_4$  MG 2308,935, ber.: C 33,81%  
H 2,09% Cl 43,00% - gef.: C 33,65% H 2,27% Cl 42,99%)

Die längstwellige Absorptionsbande findet sich für (I) bei 458  $\mu$  und für (II) bei 418  $\mu$  <sup>+</sup>).

Im IR-Spektrum (in Nujol) zeigen die beiden Salze die folgenden Banden: Angabe der Banden in  $\text{cm}^{-1}$ .

(I)

1585 s, 1525 w, 1450 s, 1420 m, 1400 m, 1360 s, 1350 s, 1300 s,  
1190 m, 1168 m, 1015 w, 993 m, 982 m, 928 w, 918 w, 850 w,  
842 m, 837 m, 830 m, 804 m, 765 m, 747 s, 702 m, 692 m.

(II)

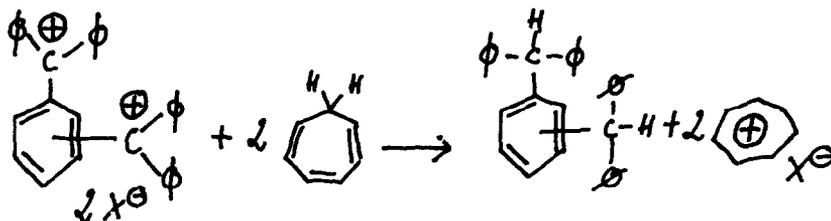
1580 s, 1470 s, 1450 s, 1420 m, 1345 s, 1320 m, 1285 m, 1190 m,  
1182 m, 1165 m, 1115 w, 1102 w, 1020 w, 995 m, 987 m, 980 m,  
955 w, 940 m, 908 w, 850 m, 843 m, 812 m, 790 sh, 786 m, 773 m,  
768 m, 704 s.

Die Ergebnisse der Untersuchung mit der kernmagnetischen Resonanzmethode §) zeigt Tabelle 1.

TABELLE 1

Verbindung	Signale (TMS als äußerer Standard)	Lösungsmittel
(I)	7.27 $\delta$ , 7.18 $\delta$ , 6.86 $\delta$	$\text{SO}_2$
(II)	7.35 $\delta$ , 7.17 $\delta$ , 6.82 $\delta$	$\text{SO}_2$
Triphenyl- hexachloro- antimonat	7.43 $\delta$ , 7.33 $\delta$ , 7.2 $\delta$	$\text{SO}_2$

Die Verbindungen (I) und (II) liefern bei der Umsetzung mit Tropiliden die entsprechenden Kohlenwasserstoffe.



Beim Einleiten von HCl in eine Lösung von (I) in Nitromethan erhält man das Tetraphenyl-p-xylylendichlorid zurück.

Die für die Darstellung der Dichloride notwendigen Xylylenglykole wurden durch Umsetzung des Terephtal- bzw. Isophtalsäureesters mit Phenyllithium erhalten.

#### Referenzen:

- 1) 3. Mitteilung über Carboniumionen.
    1. Mitteilung: Angew. Chem. 75, 921 (1963)
    2. Mitteilung: Tetrahedron Letters 1963, 1965
  - 2) H. Hart und R. W. Fish, J.A.C.S. 82, 5419 (1960)  
 H. Hart und R. W. Fish, J.A.C.S. 83, 4460 (1961)  
 H. Hart und J. S. F. Fleming, Tetrahedron Letters 1962, 983
  - 3) H. Hart, T. Sulzberg und R. R. Rafos, J.A.C.S. 85, 1800 (1963)  
 H. H. Freedman und A. E. Young, J.A.C.S. 86, 734 (1964)  
 W. P. Giddings und R. F. Buchholz, J.A.C.S. 86, 1261 (1964)
- +) In Nitromethan zeigt (II) bei 434 m/μ eine vorgelagerte Schulter und das Maximum bei 413 m/μ.
- §) Die KMR-Spektren wurden von Herrn Dr. Brune am hiesigen Institut mit einem Varian A 60 aufgenommen, wofür wir ihm vielmals danken möchten.