

Zur Kenntnis Des Pentaphenylcyclopentadienylkations ¹⁾

Heinrich Volz
Institut für Organische Chemie der
Technischen Hochschule Karlsruhe.

(Received 25 May 1964)

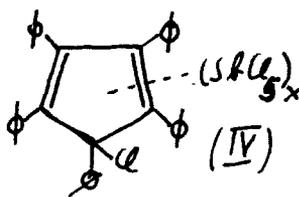
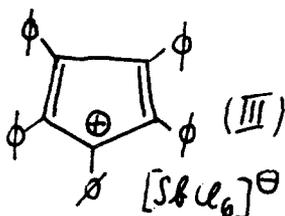
Nach der MO-Theorie besitzt ein Molekül dann aromatischen Charakter, wenn es eine abgeschlossene Molekularschale (closed shell) besitzt, d.h. wenn alle Molekularbahnen bindender Energie besetzt und alle Molekularbahnen antibindender Energie unbesetzt sind. Moleküle mit offener Molekularschale (open shell) sind dann solche, bei denen bindende Molekularbahnen unbesetzt bleiben.



Das Cyclopentadienylkation (I) hat als 4π -Elektronensystem eine offene Molekularschale. Bei Berücksichtigung der Hund'schen Regel sollte das Molekül wegen der Entartung der Molekularbahnen höherer Energie Triplettcharakter (II) besitzen. Für den Fall, daß Jahn-Teller-Effekt ²⁾ eintritt, entfällt die Entartung, jedoch bleibt der Charakter der offenen Molekularschale erhalten. Im Pentaphenylcyclopentadienylsystem sind die Verhältnisse analog. R.Breslow et al. ³⁾ berichteten kürz-

lich über den Nachweis des Pentaphenylcyclopentadienylkations in Lösung.

Durch Umsetzung von Pentaphenylcyclopentadienylchlorid und -bromid in CCl_4 bei 0°C mit SbCl_5 (Molverhältnis von Halogenid zu SbCl_5 1 : 3) konnten wir das Pentaphenylcyclopentadienylkation (III) zusammen mit einer Molekülverbindung (IV) von Pentaphenylcyclopentadienylhalogenid und SbCl_5 als tiefblauen Niederschlag fassen.



Die Ausbeute an Carboniumion (III) betrug 20%. Der Nachweis des Carboniumions wurde durch Umsetzung mit Tropiliden geführt, dabei bildet sich Pentaphenylcyclopentadien. Die angegebene Ausbeute an Carboniumion entspricht der Ausbeute an umkristallisiertem Pentaphenylcyclopentadien aus dieser Umsetzung. Die Molekülverbindung §) (IV) gibt bei der Umsetzung mit Tropiliden oder Methanol das Halogenid zurück.

Die Reaktion von SbCl_5 und Pentaphenylcyclopentadienylacetat, dargestellt durch Umsetzung von Pentaphenylcyclopentadienylbromid mit Silberacetat, brachte eine 10%ige Ausbeute an Carboniumion.

Bei der Untersuchung des Niederschlages mit der Elektronenspinresonanzmethode (ESR) ⁺) erhält man ein starkes Signal bei 3281 Gauss ($g \approx 2$), was dem Signal eines einsamen Elektrons entspricht. Eine stark verbreiterte Absorptionslinie, wie sie in einigen Fällen bei Molekülen mit Triplettocharakter gefunden wurde, konnte nicht beobachtet werden. Zum Nachweis des Tripletzustandes muß noch eine Untersuchung des Niederschlages nach der speziellen Methode zur Auffindung von Tripletzuständen bei wahllos verteilten Molekülen ⁴⁾ erfolgen. Das beobachtete Signal kann durch ein Umlagerungsprodukt des Kations ⁵⁾ oder auch durch die Molekülverbindung (IV) verursacht sein, da Tetraphenylcyclopentadien bei der Umsetzung mit $SbCl_5$ einen violetten Niederschlag bildet, der ebenfalls ein ESR-Signal bei 3284 Gauss ($g \approx 2$) gibt.

Referenzen:

- 1) 4. Mitteilung über Carboniumionen
 - 2) L.C.Snyder, J.phys.Chem. 66,2299 (1962)
 - 3) R.Breslow, H.W.Chang und W.A.Yager, J.A.C.S. 85,2033(1963)
 - 4) J.H.van der Waals und M.S.de Groot, Mol.Phys. 2,333(1959)
J.H.van der Waals und M.S.de Groot, Mol.Phys. 3,190(1960)
W.A.Yager, E.Wasserman und R.M.R.Cramer, J.Chem.Phys.
37,1148 (1962)
 - 5) R.Breslow und H.W.Chang, J.A.C.S. 83,3727 (1961)
- ⁺) Die ESR-Spektren wurden freundlicherweise in der Abteilung für Strahlenchemie, Dr.Schulte-Frohlinde, Kernreaktor Karlsruhe, ausgeführt.
- §) Beim Arbeiten mit einem Äquivalent $SbCl_5$ und bei einer Temperatur von $-22^{\circ}C$ konnte die Molekülverbindung allein gefaßt werden.