

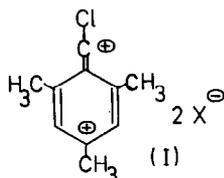
Über Stabile Monoarylcationen <sup>1)</sup>

Heinrich Volz und Maria J. Volz de Lecca

Institut für Organische Chemie  
der Technischen Hochschule Karlsruhe.

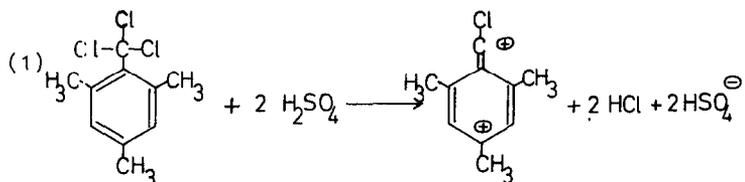
(Received 2 August 1965)

Vor einiger Zeit berichteten Hart und Mitarbeiter <sup>2)</sup> über den  
Nachweis des außerordentlichen Dicationiums (I).



Beim Auflösen von Trichlormethylmesitylen (II) in 100%iger Schwefelsäure soll es zur Bildung von (I) kommen. Als Beweis führen die Autoren die Bestimmung der Gefrierpunktniedrigung ( $i=5$ ;  $v=5$ ), die Ermittlung der Leitfähigkeit ( $\chi=2$ ) der schwefelsauren Lösung von (II) und das Ausblasen von 2 Mol HCl pro Mol gelöstem (II) aus der schwefelsauren Lösung an. Weiterhin gelang es Hart und Fleming <sup>3)</sup> durch Umsetzung von (II) mit  $BF_3$  in  $SO_2$  ein tiefrotes Salz darzustellen, dessen Kernresonanzspektrum in  $SO_2$  mit dem Kernresonanzspektrum der schwefelsauren Lösung von (II) übereinstimmte. Die angeführten Messungen interpretier-

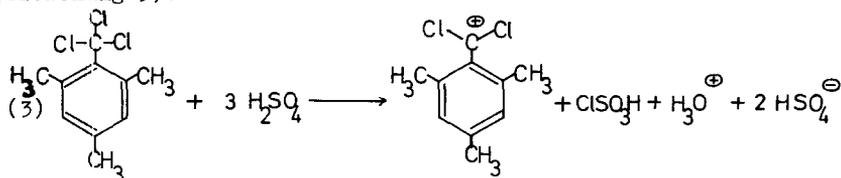
ten die Autoren wie folgt (Gleichung 1).



In neuester Zeit wurden die oben angeführten experimentellen Daten von anderen Autoren nicht in gleicher Weise interpretiert. So fanden Gillespie und Robinson <sup>4)</sup> für die Lösung von (II) in 100%iger  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zwar die gleichen  $\nu$ - und  $\gamma$ -Werte wie Hart und Fish, sie konnten jedoch auch feststellen, daß sich HCl in 100%-iger  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nicht wie ein Nichtelektrolyt verhält, sondern daß pro Mol HCl drei Partikel erzeugt werden (Gleichung 2).



Weiterhin konnten sie zeigen, daß Mesitoylchlorid in 100%iger  $\text{H}_2\text{SO}_4$  die gleichen  $i$ -,  $\nu$ - und  $\gamma$ -Werte wie (II) liefert. Bei der KMR-Untersuchung der schwefelsauren Lösung fanden Gillespie und Robinson, daß sich das in der Lösung vorliegende Carboniumion mit größter Wahrscheinlichkeit in das Mesitoyliumion umwandelt. Sie interpretierten die erhaltenen Versuchsdaten daher wie folgt (Gleichung 3).



Von Deno und Mitarbeitern <sup>5)</sup> wurde bei KMR-Untersuchungen an Lösungen von (II) in Schwefelsäure verschiedener Konzentration ebenfalls die relativ schnelle Bildung des Mesityliumions festgestellt.

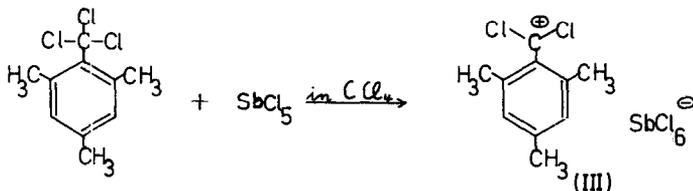
In Tabelle I sind die von den angeführten Autoren gefundenen spektroskopischen Daten des zur Debatte stehenden Carboniumions zusammengefaßt.

Tabelle I

Autoren	KMR-Spektrum $\delta$ -Skalenwerte	Lösungsmittel KMR-Sp.	Elektronen- spektrum m/ $\mu$	Lösungsm. Elektr.- Sp.
H.Hart und R.Fish	-6.96 -2.27 -2.12	D <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	485 372 281 239	100% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
R.Gillespie und E.Robinson	-7.29 -2.73 -2.39	100% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		
N.Deno, N.Fried- man und J. Mockus	-7.47 -2.94 -2.60	30% SO <sub>3</sub> - 70% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		

Im Rahmen unserer Untersuchungen über stabile Carboniumionen haben wir uns ebenfalls mit der Isolierung von Monoarylmethylcarboniumionen beschäftigt und möchten hier im Zusammenhang mit den zuvor erwähnten unterschiedlichen Interpretationen der Versuche in konz. Schwefelsäure über einige unserer Ergebnisse berichten.

Bei der Umsetzung von Trichlormethylmesitylen (II) mit  $\text{SbCl}_5$  in  $\text{CCl}_4$  unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit kommt es zur Bildung eines tiefroten, sehr feuchtigkeitsempfindlichen Salzes (III) in rund 80-85%iger Ausbeute. Die Chlor- und Antimonanalysenwerte des Salzes sprechen eindeutig für ein Monokation.



(III):  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{SbCl}_8$

	Sb	Cl
ber.:	22.69%	52.86%
gef.:	22.44%; 22.98%	52.93%; 52.47%

Elektronenspektrum in Nitromethan: 486  $\text{m}\mu$  (schwach)  
374  $\text{m}\mu$  (stark).

IR-Spektrum: Bandenangabe in  $\text{cm}^{-1}$ .

In Nujol.

1615 (vs) 1518 (w m) 1500 (m) 1450 (s) 1420 (vs) 1350 (s)  
1325 (m) 1280 (vs) 1265 (m) 1178 (m) 1065 (w) 1028 (m)  
1018 (Schulter) 966 (s) 902 (m) 894 (m) 860 (m) 725 (w).

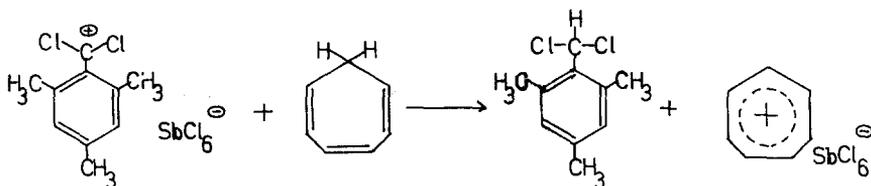
KMR-Spektrum in  $\text{D}_3\text{C} - \text{NO}_2$  (TMS als innerer Standard):

- 7.44 ppm, -2.97 ppm, -2.75 ppm, -2.62 ppm, -2.58 ppm.

Die Tatsache, daß mehr als 2 Methylsignale gefunden werden, ist wohl dadurch bedingt, daß es durch Spuren von Feuchtigkeit bereits zur Bildung von Mesityliumion kommt. Die Signale bei

-2.75 ppm und -2.58 ppm dürften dem Mesitoyliumion entsprechen (siehe unten). Das zu erwartende zweite Aromatensignal konnte vermutlich wegen der Schwäche dieses Signals nicht gefunden werden.

Da Hart und Fleming annahmen, bei der Umsetzung von (II) mit  $\text{BF}_3$  in  $\text{SO}_2$  ein Dicarboniumion erhalten zu haben, führten wir die Umsetzung von (II) mit  $\text{SbCl}_5$  außerdem auch in  $\text{SbCl}_5$  als Reaktionsmedium aus. Jedoch auch unter diesen Bedingungen konnten wir nur das Monokation (III) isolieren. Die Hydrolyse von (III) führt in 85%iger Ausbeute zur Mesitylencarbonsäure. Mit Tropiliden reagiert (III) bei  $-8^\circ\text{C}$  unter Hydridübertragung in einer Ausbeute von 85.2% zu Dichlormethylmesitylen (IV) und Tropyliumhexachloroantimonat.



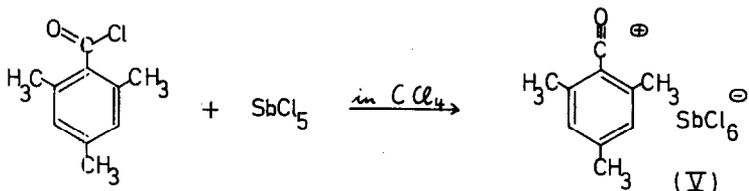
(IV): Fp  $35-36^\circ\text{C}$  (Lit.  $37^\circ\text{C}$ )

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{Cl}_2$	O	Cl
ber.: 59.14%	5.96%	34.90%
gef.: 58.97%	5.82%	34.72%

KMR-Spektrum: In  $\text{CCl}_4$  (TMS als innerer Standard).

-6.87 ppm, -6.51 ppm, -2.41 ppm und -2.14 ppm mit den relativen Intensitäten 1, 2, 6 und 3.

In einigen Fällen konnten wir im IR-Spektrum von (III) bei  $2190\text{ cm}^{-1}$  eine schwache Bande beobachten. Die Vermutung lag nahe, daß sich in diesen Fällen durch Spuren Feuchtigkeit etwas Mesitoyliumion gebildet hatte <sup>6)</sup>. Durch Umsetzung von Mesitoylchlorid mit  $\text{SbCl}_5$  in  $\text{CCl}_4$  konnten wir das Mesitoyliumhexachloroantimonat (V) in Form farbloser Kristalle isolieren. Die Hydrolyse von (V) führt glatt zu Mesitylencarbonsäure.



(V):	$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}$	$\text{SbCl}_6$	Sb	Cl	
			ber.:	25.28%	44.16%
			gef.:	25.30%	44.35%

IR-Spektrum :

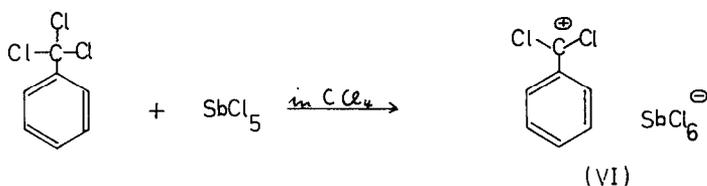
ir. Nujol:  $2190\text{ cm}^{-1}$  (vs) keine Bande bei  $1800\text{ cm}^{-1}$  <sup>7)</sup>  
 ir. Kel-F:  $2190\text{ cm}^{-1}$  (vs) keine Bande bei  $1800\text{ cm}^{-1}$   
 ir.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ :  $2190\text{ cm}^{-1}$  (vs) keine Bande bei  $1800\text{ cm}^{-1}$ .

KMR-Spektrum:

ir.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (TMS innerer Standard)

-7.12 ppm (aromatische Protonen),  
 -2.73 ppm (ortho-Methylgruppen),  
 -2.55 ppm (para-Methylgruppe).

Von weiterem Interesse war es noch zu versuchen, ob auch das Dichlorphenylmethylcarboniumion in Substanz isolierbar ist. Die Umsetzung von Benzotrichlorid mit  $\text{SbCl}_5$  in  $\text{CCl}_4$  führt in rund 80%iger Ausbeute zu dem orange gefärbten Salz (VI).



(VI):	$\text{C}_7\text{H}_5\text{SbCl}_8$	Sb	Cl
	ber.:	24.62%	57.36%
	gef.:	24.56%; 24.53%	56.90%
		24.84%; 24.77%	

Elektronenspektrum in Nitromethan:

breite Schulter bei 429  $\text{m}\mu$  (schwach)  
377  $\text{m}\mu$  (stark).

IR-Spektrum: Bandenangabe in  $\text{cm}^{-1}$ .

In Nujol.

1640 (w) 1590 (s) 1578 (m) 1478 (m) 1447 (s) 1355 (m)  
1340 (s) 1327 (m) 1290 (w) 1200 (m) 1175 (w) 1150 (w)  
1035 (w) 1018 (w) 992 (m) 978 (s) 952 (w) 930 (m)  
735 (s).

KMR-Spektrum in  $\text{B}_2\text{O}-\text{NO}_2$ :

-8.57 ppm (Triplet.), -7.47 ppm (Multipl.)

Ob im Falle von (VI) neben dem Carboniumsalz auch noch Donator-Akzeptor-Komplex, Benzotrichlorid-SbCl<sub>5</sub>, vorliegt, konnte bisher nicht festgestellt werden. Mit Tropiliden setzt sich (VI) in 25-30%iger Ausbeute zu Benzalchlorid um. Die Hydrolyse von (VI) mit Eiswasser führt zu einem Gemisch von Benzoylchlorid und Benzoesäure, das beim Erhitzen mit Wasser in 88%iger Ausbeute Benzoesäure liefert.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Förderung dieser Arbeit. Herrn Priv.Doz.Dr.H.A.Brune danken wir für die Aufnahme der KMR-Spektren.

#### Literaturzitate

- 1) 6.Mitteilung: Über Stabile Carboniumionen  
5.Mitteilung: H.Volz und H.W.Schnell, Angew.Chem. im Druck
- 2) H.Hart und R.W.Fish, J.A.C.S. 83,4460 (1961)
- 3) H.Hart und J.S.Fleming, Tetrahedron Letters, 983 (1962)
- 4) R.J.Gillespie und E.A.Robinson, J.A.C.S. 86,5676 (1964)  
R.J.Gillespie und E.A.Robinson, J.A.C.S. 87,2428 (1965)
- 5) N.C.Deno, N.Friedman und J.Mockus, J.A.C.S. 86,5676 (1964)
- 6) G.A.Olah, Rev.de chimie 7,1139 (1962) fand für das Benzoyl-  
iumhexafluoroantimonat die C=O-Bande bei 2212 cm<sup>-1</sup> und G.  
Oulevey und B.P.Susz, Helv. 48,630 (1965) fanden bei einer  
Lösung von Mesitylencarbonsäure in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> eine Bande  
bei 2190 cm<sup>-1</sup>.
- 7)  $\nu$ C=O des Mesitylchlorids 1800 cm<sup>-1</sup>.