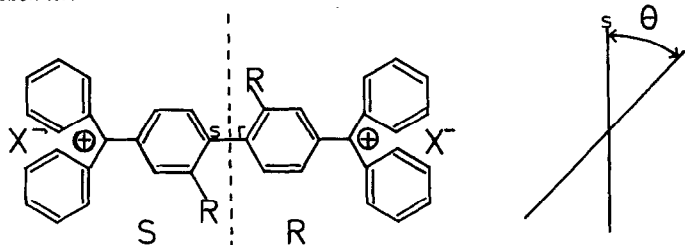


Dicarboniumionen der Diphenylreihe ¹⁾

H. Volz und M.J. Volz de Lecea
Institut für Organische Chemie
der Technischen Hochschule Karlsruhe

(Received 21 July 1966)

Zwei Carboniumionenzentren eines Moleküls, die in Wechselwirkung miteinander stehen, können einmal direkt benachbart oder über ein dazwischengeschobenes π -Elektronensystem verbunden sein. In einer früheren Mitteilung ²⁾ hatten wir bereits über solche Systeme berichtet, in denen die beiden positiven Zentren über einen Benzolring miteinander verbunden sind. Die vorliegende Arbeit handelt von Dicarboniumionen bei denen das Diphenylsystem als Verbindungsstück zwischengeschoben ist.



Einige Autoren ³⁾, die Glykole dieser Verbindungsreihe in konz. H_2SO_4 auflösten, vermuteten, daß in den intensiv gefärbten Lösungen die entsprechenden Dicarboniumionen vorliegen.

Von Interesse war nun, ob solche Dicarboniumionen in Substanz isolierbar sind und wenn ja, wie ändern sich die Eigenschaften solcher Dicarboniumionen in Abhängigkeit von der Verdrehung der beiden Benzolringe des Diphenylsystems um die Bindungsr. Denkt man sich das Molekül durch die gestrichelte Linie zerlegt, so kann man

sagen, es sind zwei Triphenylmethylcarboniumionen über die Stellen s und r miteinander verknüpft. Je stärker wir die beiden Hälften S und R mittels der in 2- und 2'-Stellung stehenden Reste R aus der günstigsten Überlappungsstellung der beiden 2p-Orbitale der C-Atome s und r herausdrehen, umso mehr sollte unser Molekül die Eigenschaften von zwei getrennten Triphenylmethylcarboniumionen besitzen.

Durch Umsetzung der entsprechenden Dichloride mit SbCl_5 in CCl_4 ist es uns gelungen, die folgenden Dicarboniumsalze darzustellen.

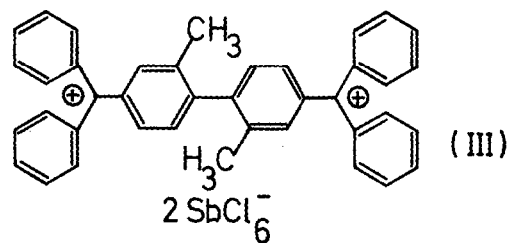
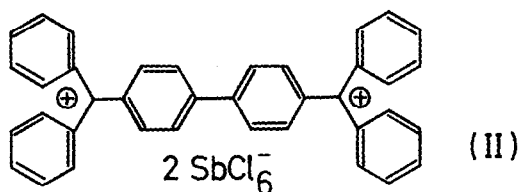
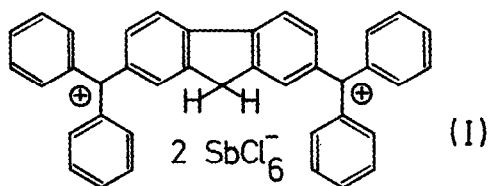


Tabelle I

Dicarboniumion	Ausbeute	Analyse % ber. gef.	längstwellige Bande (m, μ) ber. gef.	KMR (ppm) in D_3C-NO_2 TMS (innen) ²	IR CsBr- Bereich cm ⁻¹ ⁴⁾
(I)	quantitativ	Cl 36.50 40.56 Sb 20.89 20.32	624 548 ^{o)}	7.86; 7.96; 8.08; 8.74; 4.52	339
$C_{39}H_{28}Cl_{12}Sb_2$ 1165.657					
(II)	93 %	Cl 36.88 37.3 Sb 21.11 22.34	613 ^{a)} 518 ^{o)} 603 ^{b)}	7.9; 8.0; 8.16; 8.44; 8.62	339
$C_{38}H_{28}Cl_{12}Sb_2$ 1153.646					
(III)	96 %	Cl 42.48 42.17 Sb 18.23 19.20	508 ^{c)} 499 ^{d)} 491 ^{e)} 483 ^{f)}	7.98; 8.03; 8.10; 8.43; 2.47	339
$C_{40}H_{32}Cl_{12}Sb_2 + CCl_4$ 1335.539			456 ^{o)} 473 ⁺		

o) in Nitromethan als Lösungsmittel

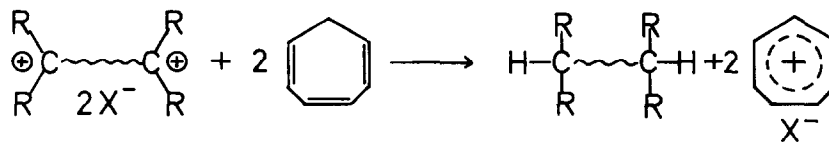
+) in konz. H_2SO_4 als Lösungsmittel

a) $\theta = 18^\circ 11'$ b) $\theta = 25^\circ 50'$

c) $\theta = 66^\circ 25'$ d) $\theta = 69^\circ 30'$

e) $\theta = 72^\circ 29'$ f) $\theta = 75^\circ 31'$

Der chemische Beweis für das Vorliegen der drei Dicarboniumionen (I, II und III) konnte durch Umsetzung der jeweiligen Dicarboniumsalze mit Tropiliden erbracht werden. Dabei kommt es in 80 - 90%iger Ausbeute zur Bildung der entsprechenden Kohlenwasserstoffe (I; II; III).

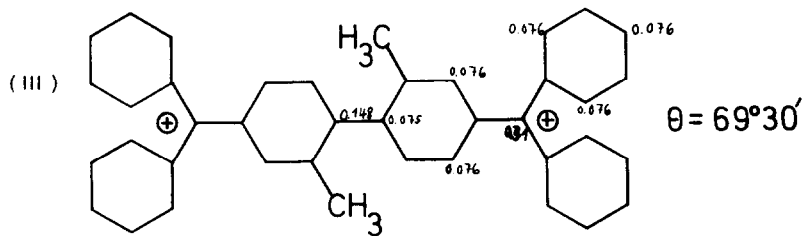
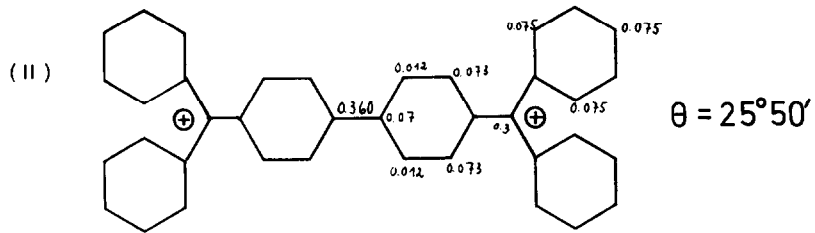
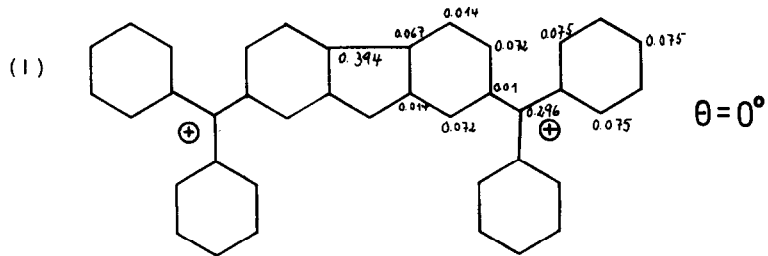


KW	Fp in °C		Analyse		KMR-Spektrum			
	gef.	Lit.	% ber.	% gef.	in CCl ₄ / TMS			
I'	205	204-205			3.70	(2)		
					5.57	(2)		
					7.63	(26)		
					7.51			
					7.17			
					7.13			
					7.00			
II'	161	162-163			5.40			
					7.00			
III'	157-158	-	C ₄₀ H ₃₄	Mg 514.67	1.94	(6)		
					C 93.34	93.20	5.37	(2)
					H 6.66	93.24	7.00	(26)
						6.93		
						6.72		
						6.80		

Bei den Berechnungen der einzelnen Dicarboniumionen haben wir für θ größenordnungsmäßig solche Winkel angesetzt, wie sie für entsprechende Diphenylderivate bei Strukturuntersuchungen bisher gefunden wurden ⁵⁾.

Dicarboniumion	θ
(I)	0°
(II)	18°11'
	25°50'
(III)	66°25'
	69°30'
	72°29'
	75°31'

In den folgenden Skizzen sind die nach der HMO-Methode berechneten Ladungsdichten und die π -Bindungsordnung der π -Bindung der drei Dicarboniumionen angegeben.



Die Ladungsdichten in ortho- und para-Stellungen sind von der gleichen Größenordnung wie beim Triphenylmethylcarboniumion. Die gleichstarke Ladungsdelokalisierung in die Benzolringe sollte durch eine analoge Verschiebung der Protonensignale, wie beim Triphenylmethylcarboniumion, im KMR-Spektrum zu α -kernen sein. Dies ist auch tatsächlich der Fall, wie ein Vergleich der gefundenen Daten zeigt. Weiterhin zeigen die KMR-Spektren noch, daß in allen Fällen Dicarboniumionen vorliegen, da sämtliche Signale der aromatischen Protonen nach niederem Feld verschoben sind und keine Signale im Bereich der normalen aromatischen Protonen erscheinen.

Ein Vergleich von berechneter und gefundener langwelliger Absorptionsbande, sowie die Berücksichtigung der berechneten π -Bindungsordnung für die σ -Bindung zeigen, daß von (I) nach (III) übergehend eine Abnahme der Wechselwirkung zwischen den beiden Hälften S und R erfolgt, sie zeigen jedoch auch, daß selbst bei einem Verdrillungswinkel Θ von rund 70° zwischen den beiden Hälften S und R eine gewisse Wechselwirkung noch vorhanden ist, denn selbst in diesem Falle ist die langwellige Absorptionsbande gegenüber dem Triphenylmethylcarboniumion noch um $25 \text{ m}\mu$ nach größerer Wellenlänge verschoben.

Beim Dikation (I) konnten wir die berechneten Atomlokalisierungsenergien Ar_i^+ mit Chloridverschiebungsexperimenten korrelieren. Ein Vergleich mit dem Triphenylmethylcarboniumion zeigt, daß beide berechneten Atomlokalisierungsenergien von (I) etwas größer sind als die Atomlokalisierungsenergie des Triphenylmethylcarboniumions.

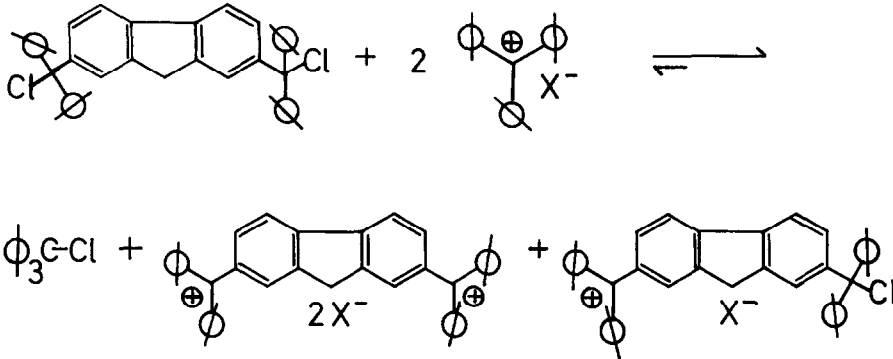
(I) Triphenylmethylcarboniumion

$$Ar_1^+ = 1.820 \beta$$

$$Ar_2^+ = 1.807 \beta$$

$$Ar^+ = 1.800 \beta$$

Man sollte also erwarten, daß das Triphenylmethylcarboniumsalz, auf Grund seiner größeren Akzeptorstärke, mit dem 2.7-Bis (diphenyl-chlormethyl)-fluoren unter Bildung des entsprechenden Dikations eine Chloridverschiebung eingehen könnte. Bei Ausführung der Reaktion findet man das in Reaktionsgleichung (2) formulierte Gleichgewicht, in dem das Dikation (1) zu 75 - 80% vorliegt.



Zu den HMO-Berechnungen.

Alle Coulomb-Integrale α_i wurden gleich Null gesetzt. Alle Resonanzintegrale β_{ij} , bis auf das Resonanzintegral β_{rs} , wurden gleich β angesetzt. Der Verdrillung der beiden Benzolringe des Biphenylsystems gegeneinander um den Winkel θ wurde durch die folgende Beziehung Rechnung getragen:

$$\beta_{rs} = \beta_0 \cdot \cos \theta$$

Für die längstwellige Bande im Elektronenspektrum wurde der Übergang eines Elektrons vom obersten besetzten MO in den untersten unbesetzten MO angenommen ($\Delta E_{N \rightarrow V_1}$). Zur Ermittlung der Bandenlage aus $\Delta E_{N \rightarrow V_1}$ (in β -Einheiten) wurde für das Resonanzintegral β folgender Wert eingesetzt: $\beta = 22\,370 \text{ cm}^{-1}$ ⁶⁾. Die Atomlokalisierungsenergie Ar^+ ist wie folgt definiert:

$$\text{Ar}^+ = E_{\pi} (\text{Kation}) - E_{\pi} (\text{Chlorid}).$$

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung dieser Arbeit. Der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik danken wir für die Möglichkeit der numerischen Auswertung unserer HMO-Ansätze in ihrem Rechenzentrum. ⁷⁾

Literaturzitate

- 1) 8. Mitteilung: Über Stabile Carboniumionen
7. Mitteilung: H. Volz und M. J. Volz de Lecea, Tetrahedron Letters, im Druck
- 2) H. Volz und M. J. Volz de Lecea, Tetrahedron Letters, 1964, 1871
- 3) W. Theilacker und W. Ozegowski, Ber. 73, 899 (1940)
H. v. Dobeneck und R. Kiefer, Ann. 684, 115 (1965)
- 4) Charakteristische Bande für $(\text{SbCl}_6)^-$: I. R. Beattie und M. Webster, J. Chem. Soc. 1963, 38
- 5) H. Suzuki, Bull. Chem. Soc. Japan, 32, 1340 (1959)
H. Suzuki, Bull. Chem. Soc. Japan, 32, 1350 (1959), dort weitere Literaturangaben
- 6) D. Meuche, H. Strauss und E. Heilbronner, Helv. Chim. Acta 41, 57 (1958)
- 7) HMO-Programm E. Heilbronner und Mitarbeiter, ETH - Zürich