

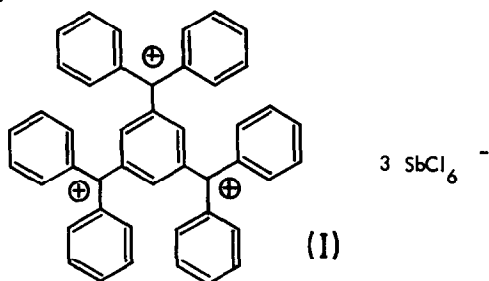
1,3,5-Tris-(diphenyl-hexachloroantimonylmethyl)-benzol, ein stabiles Tricarboniumion ¹⁾

Heinrich Volz und Maria J. Volz de Lecea

Institut für Organische Chemie
der Technischen Hochschule Karlsruhe

(Received 21 July 1966)

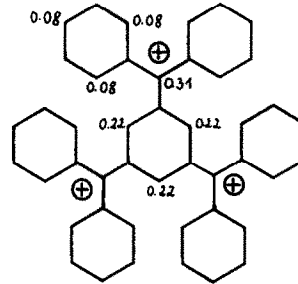
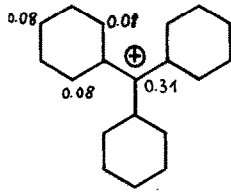
Über Darstellbarkeit und Eigenschaften von Dicarboniumionen hatten wir bereits in einer früheren Arbeit berichtet ²⁾. In Fortführung dieser Arbeiten über Moleküle mit mehreren positiven Zentren ist es uns gelungen, das obengenannte Tricarboniumion (1), durch Umsetzung von 1.3.5-Tris-(diphenyl-chlor-methyl)-benzol mit Antimonpentachlorid in Tetrachlorkohlenstoff, in Substanz darzustellen und zu charakterisieren.



(1) ist unsres Wissens das erste in Substanz dargestellte Tricarboniumion. Von Interesse ist bei dieser Verbindung einmal die gegenseitige Wechselwirkung der positiven Zentren aufeinander und zum anderen der π -Elektronenabzug aus dem mittleren Benzolring.

Die Berechnung des Tricarboniumions (1) nach der Hückel-Methode (HMO) ³⁾ läßt einen starken π -Elektronenabzug aus dem mittleren Benzolring erwarten, wie ein

Vergleich der Ladungsdichten beim Triphenylmethylcarboniumion und beim Tricarboniumion (1) zeigt.



$$Ar^+ = 1.800 \beta$$

$$\Delta E_{N \rightarrow V_1} = 1\beta$$

$$Ar_1^+ = 1.800 \beta$$

$$Ar_2^+ = 1.797 \beta$$

$$Ar_3^+ = 1.793 \beta$$

$$\Delta E_{N \rightarrow V_1} = 1\beta$$

Als Maß für die jeweiligen Akzeptorstärken der drei positiven Zentren haben wir die Atomlokalisierungsenergien Ar^+ (4) derselben bestimmt. Ein Vergleich der Atomlokalisierungsenergien zeigt, daß für die drei positiven Zentren in (1) praktisch die gleiche Akzeptorstärke wie für das positive Zentrum im Triphenylmethylcarboniumion zu erwarten ist. Es ist also keine Erhöhung der Akzeptorstärken durch Wechselwirkung zwischen den einzelnen positiven Zentren über das π -Elektronensystem hinweg bei (1) zu erwarten.

Das Tricarboniumion (1) wird als orange-braun gefärbtes Salz erhalten. Es läßt sich aus Nitromethan / Tetrachlorkohlenstoff umkristallisieren und fällt dabei in Form von braunen Kristallen an.

(1) Ausbeute:	94 - 96%	
	$C_{45}H_{33}Cl_{18}Sb_3$	Mg 1577.65
	Cl	Sb
ber.:	40.46 %	23.16 %
gef.:	40.98 %	22.68 %; 22.70 %

Elektronenspektrum längstwellige Bande:

- a) Berechnet nach HMO: 447 m μ
 b) in Me-NO₂ Schulter bei 445 m μ
 λ_{max} 419 m μ
 c) in CH₂Cl₂ λ_{max} 426 m μ
 d) in konz. H₂SO₄ λ_{max} 443 m μ

IR-Spektrum in Nujol (Bandenangabe in cm⁻¹):

NaCl-Bereich: 1590 ss, 1485 s, 1450 s, 1425 s, 1360 ss, 1340 s,
 1300 s, 1285 s, 1190 s, 1170 m, 1110 m, 1095 w,
 1020 w, 995 m, 982 m, 953 Schulter, 940 m, 910 w,
 895 w, 838 m, 793 m, 775 m-s, 738 w, 708 s, 685 m.

CsBr-Bereich: 339 ss.

KMR: in D₃C - NO₂; Angabe in δ -Einheiten (bezogen auf TMS als innerer Standard).

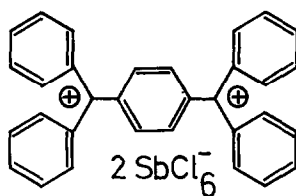
7.43 (Singulett)

8.06; 8.13; 8.4; 8.6

Triphenylmethylhexachloroantimonat: KMR in D₃C - NO₂ (bezogen auf TMS als innerer Standard)

7.84; 7.96 und 8.35 ppm.

Das Elektronenspektrum des Tricarboniumions (1) zeigt gegenüber dem Triphenylmethylcarboniumion nur eine minimale Verschiebung der längstwelligen Bande. Dies läßt in Übereinstimmung mit den Berechnungen auf eine geringe Wechselwirkung zwischen den Carboniumionenzentren schließen. Im Falle stärkerer Wechselwirkung zwischen den verschiedenen positiven Zentren, wie beim Tetraphenyl-p-phenylendicarboniumion²⁾, findet man sowohl in der HMO-Berechnung, als auch im Experiment eine Verschiebung der längstwelligen Bande des Elektronenspektrums nach längeren Wellenlängen gegenüber dem Triphenylmethylcarboniumion.



$$\lambda_{\max} \text{ ber.} = 529 \text{ m}\mu$$

$$\lambda_{\max} \text{ gef.} = 451 \text{ m}\mu$$

Von besonderem Interesse ist das KMR-Spektrum des Tricarboniumions, einmal als weiterer Beweis für das tatsächliche Vorliegen von drei Carboniumionenzentren und zum anderen im Zusammenhang mit den berechneten Ladungsdichten.

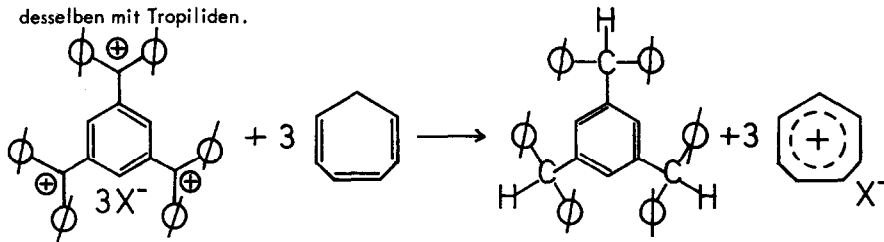
Zunächst zur Korrelation Ladungsdichte und chemische Verschiebung⁵⁾. Für die äußeren 6 Benzolringe findet man nach der HMO-Berechnung die gleiche Positionierung der ortho- und para-Stellungen wie im Triphenylmethylcarboniumion. Dagegen ergibt die Rechnung für die drei protonentragenden Stellungen des mittleren Benzolringes eine relativ große Ladungsdichte. Man sollte also für die Protonen der äußeren Benzolringe eine etwa gleich starke Verschiebung der Protonensignale wie beim Triphenylmethylcarboniumion nach niederem Feld erwarten. In Anbetracht der hohen berechneten Ladungsdichte wäre für die drei Protonen des mittleren Benzolringes ein Singulett bei wesentlich niederem Feld zu erwarten. Modellbetrachtungen zeigen jedoch, daß jeweils ein Proton des mittleren Benzolringes durch zwei

benachbarte Benzolringe abgeschirmt wird, was wiederum eine Verschiebung dieses Protonensignals nach höherem Felde erwarten läßt. Tatsächlich finden wir im KMR-Spektrum des Tricarboniumions ein Singulett mit der Intensität 3 bei 7.43 ppm und die restlichen Signale zwischen 8.06 und 8.6 ppm mit einer Gesamtintensität von 30.

Da das Triphenylmethylcarboniumion unter gleichen Versuchsbedingungen im Bereich von 7.43 ppm kein Signal hat und wegen der Intensitätsverhältnisse wäre es naheliegend das Signal bei 7.43 ppm den drei Protonen am mittleren Benzolring zuzuordnen 8). Das würde aber bedeuten, daß der Einfluß der abschirmenden Benzolringe auf die chemische Verschiebung der Protonen des mittleren Benzolringes stärker ist als der Einfluß der Ladungsdichte an den entsprechenden Stellen des mittleren Benzolringes.

Das Kernresonanzspektrum zeigt weiterhin, daß (I) tatsächlich als Tricarboniumion vorliegt, da die Verschiebung der Protonensignale nach niederem Feld analog wie beim Triphenylmethylcarboniumion ist. Beim Vorliegen eines Mono- oder Dicarboniumions wären Protonensignale für 20 bzw. 10 Protonen im Bereich der normalen aromatischen Protonen zu erwarten, was bei (I) jedoch nicht der Fall ist.

Als chemischer Nachweis für das Vorliegen des Tricarboniumions diente die Umsetzung desselben mit Tropiliden.



(III)	Ausbeute:	85 %	
	Fp	114 - 116°C	
	$C_{45}H_{36}$	Mg:	576.783
		ber.	gef.
	C	93.70 %	93.73 %
	H	6.29 %	6.27 %

IR in CCl_4 (Bandenangabe in cm^{-1}):

3080 m, 3040 m, 2880 w, 1960 w, 1890 w, 1810 w, 1598 m, 1500 s, 1480 m,
1450 m, 1080 m, 1030 m, 910 w, 900 w, 696 s, 673 s.

KMR-Spektrum. CCl_4/TMS (innerer Standard).

(ppm)	Intensität	Protonenart
5.27	3	tert. aliph. Prot.
6.61	33	aromatische Protonen
7.06 (Multipl.)		

Zu den HMO-Berechnungen:

Alle Coulomb-Integrale α_i wurden gleich Null und alle Resonanzintegrale gleich β angesetzt. 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: $\bar{\beta} = 22\,370 \text{ cm}^{-1}$ ⁷⁾. Die Atomlokalisierungsenergie A_r^+ ist wie folgt definiert:

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

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 ⁹⁾.

Literaturzitate

- 1) 7. Mitteilung: Über Stabile Carboniumionen.
Vorgetragen auf der Westdeutschen Chemiedozententagung, Würzburg
26. - 29.4.1966
6. Mitteilung: H. Volz und M.J. Volz de Lecea, Tetrahedron Letters 1955, 3413

- 2) H. Volz und M. J. Volz de Lecea, Tetrahedron Letters 1964, 1871
- 3) E. Hückel, Z. Physik, 70, 204 (1931)
- 4) A. Streitwieser jr, Molecular Orbital Theory For Organic Chemists
S. 362. John Wiley + Sons, New York 1961
- 5) H. Suhr, Anwendungen der Kernmagnetischen Resonanz in der Organischen Chemie.
S. 195. Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1965
- 6) R. Dehl, W. R. Vaughan und R. S. Berry, J. Org. Chem. 24, 1616 (1959)
R. S. Berry, R. Dehl und W. R. Vaughan, J. Chem. Phys. 34, 1460 (1961)
- 7) D. Meuche, H. Strauss und E. Heilbronner, Helv. Chim. Acta, 41, 57
(1958)
- 8) Zum eindeutigen Beweis dieses Befundes sind Untersuchungen mit partiell deuterierten Verbindungen geplant.
- 9) HMO-Programm E. Heilbronner und Mitarbeiter, ETH-Zürich