

BENZOL-1.4-BIS(DIPHENYLCYCLOPROPENYLUM)-DIKATION

Theophil Eicher und Horst Berneth

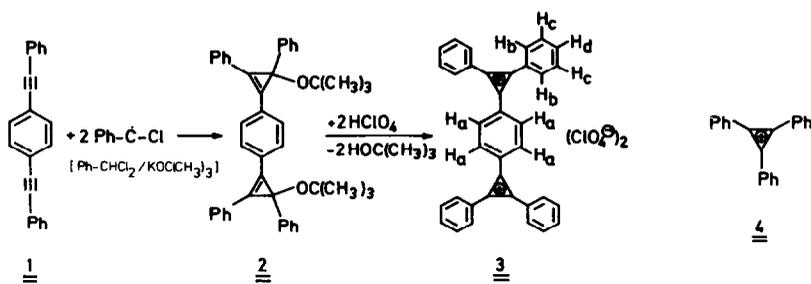
Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg

(Received in Germany 9 April 1973; received in UK for publication 25 April 1973)

Vor einiger Zeit haben R.W.Murray und M.L.Kaplan ¹⁾ das Benzol-1.4-bis-tro-
pylium-dikation synthetisiert. Wir berichten nachstehend über die Darstel-
lung und Eigenschaften des Benzol-1.4-bis(diphenylcyclopropenylum)-dika-
tions 3, des ersten Vertreters der Bis-cyclopropenylum-dikationen.

Man erhält 3 als Dip perchlorat (30% Ausb., ockerfarbene Nadeln vom Zers.-P.
220°) durch Umsatz von 1.4-Bis-phenyläthynyl-benzol (1) ²⁾ mit K-tert.-Bu-
tanolat/Benzalchlorid (molare Verhältnisse 1 : 20/10, Solvens Benzol ³⁾) und
anschließende Behandlung mit 70 proz. HClO₄.

Arbeitet man ohne HClO₄-Behandlung auf, so isoliert man den Cyclopropenyl-
äther 2 (Schmp. 224-225°, IR: 1805/cm (Cyclopropen), UV: λ_{max} = 341 und 358
nm (1.4-Distyrylbenzol-Chromophor ⁴⁾), der mit HClO₄ quantitativ in das Di-
kation 3 übergeht.

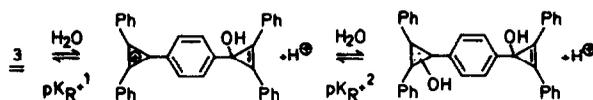


Das Dikation 3 weist in seinen spektralen Daten ausgeprägte Parallelen zum

Triphenyl-cyclopropenylium-kation (4)⁵⁾ auf. Sein IR-Spektrum zeigt neben den ν -CH-Schwingungen mono- und 1,4-disubstituierter Benzolkerne (770, 850 /cm) zwei intensive Banden bei 1395 und 1420/cm, die Gerüstschwingungen des Cyclopropenyliumsystems zuzuordnen sind. Im UV-Spektrum erscheinen Absorptionsmaxima (305 (Sch), 313, 357, 375 (Sch)) der gleichen Anordnung wie in 4, die jedoch gegenüber 4 bathochrom verschoben und in ihren Extinktionen um etwa das Doppelte angestiegen sind.

Besonders klar treten die Strukturelemente von 3 im ¹H-NMR-Spektrum hervor, das aus drei Signalgruppen bei $\tau = 0.91$ ppm (s, 4 H, H_a), $\tau = 1.24 - 1.39$ ppm (m, 8 H, H_b) und $\tau = 1.75 - 2.17$ ppm (m, 12 H, H_c + H_d) besteht. Die Phenylprotonen H_b - H_d sind zu einem AB₂X₂-System aufgespalten, was - wie in 4 - auf einander kompensierenden induktiven und mesomeren Wechselwirkungen mit dem Cyclopropenyliumsystem beruhen dürfte. In ihrer Wirkung auf die Protonen H_a des mittleren Benzolkerns scheinen sich die beiden positiven Zentren gegenseitig abzuschwächen, da die Entschirmung dieser Protonen geringer ist als für den Einfluß zweier "isolierter" Cyclopropenyliumsysteme erwartet⁶⁾. Dafür sind wohl nicht nur elektrostatische, sondern, wie das UV-Spektrum lehrt, auch konjugative Wechselwirkungen der beiden Cyclopropenyliumsysteme von 3 verantwortlich zu machen.

Für die pK_{R+}-Bestimmung sind zwei Kation-Carbinol-Gleichgewichte mit pK_{R+}¹ und pK_{R+}² zu berücksichtigen:

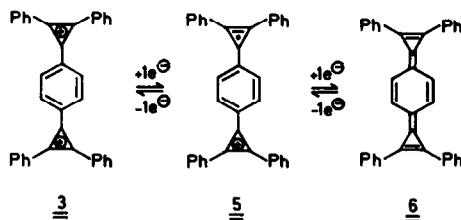


Man ermittelte nach der - für das vorliegende System leicht modifizierten - UV-spektroskopischen Methode von R. Breslow⁷⁾ in äthanolisch-wässrigem Medium pK_{R+}¹ zu -1.1⁸⁾ und pK_{R+}² zu +3.5 (z.Vgl.: Diphenyl-cyclopropenyliumkation pK_{R+} = -0.67, Triphenyl-cyclopropenylium-kation pK_{R+} = +2.8). Das Auftreten der ersten "Neutralisationsstufe" im stark sauren Bereich reflek-

tiert die Destabilisierung eines Cyclopropenyliumsystems von 3 durch die p-ständige zweite kationische Gruppierung.

Polarographische Untersuchungen von 3 (Dimethylformamid als Solvens, Leitsalz $[(C_2H_5)_4N]BF_4$, Pt-Elektrode, Referenzelektrode Ag/AgCl in Acetonitril) durch Gleich- und Wechselstrompolarographie und durch cyclische Voltametrie ergab ein stark irreversibles Einelektronen-Reduktionspotential von -0.32 V (z.Vgl.: Triphenyl-cyclopropenylium-kation zeigt ein irreversibles Redoxpotential von -0.88 V⁹⁾). Das Dikation nimmt dabei offenbar ein Elektron zum Radikalkation 5 auf, dessen Resonanzstabilisierung gegenüber dem Triphenyl-cyclopropenyl-radikal aus den polarographischen Messungen auf ca. 12 kcal/Mol geschätzt werden kann.

Versuche, die Reduktion des Dikations 3 zum Radikalkation 5 und weiter zum phenylogenen Fulvalen 6¹⁰⁾ auch präparativ durchzuführen, sind im Gange.

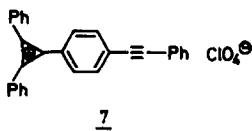


Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung dieser Untersuchungen, Herrn Dipl.-Chem. Michael Horner für die Durchführung der polarographischen Messungen.

1) R.W.Murray und M.L.Kaplan, Tetrahedron Letters [London] 1965, 2903.

2) G.Drehfahl und G.Plötner, Chem.Ber. 91, 1280 (1958).

- 3) Führt man die Reaktion von 1 mit 2 Mol Carbengenerator durch, so entsteht neben wenig 3 hauptsächlich das Monoperchlorat 7 als Produkt der Addition eines Moleküls Phenylchlorcarben an 1 (Zers.-P. 216°, IR: 1400, 1415/cm, NMR: $\tau = 1.26 - 1.54$ ppm (m, 6 H, o-Phenyl-H), $\tau = 1.76 - 2.13$ ppm (m, 8H, (m+p)-Phenyl-H), $\tau = 2.43 - 2.86$ ppm (m, 5 H, Phenyl-H)).



- 4) T.W.Campbell und R.N.McDonald, J.Org.Chem. 24, 1246 (1959).
- 5) R.Breslow, J.Amer.chem.Soc. 79, 5318 (1957); siehe auch die Übersicht von A.W.Krebs, Angew.Chem. 77, 1 (1965).
- 6) Betrachtet man die Protonen des mittleren Benzolrings (H_a) als jeweils o- und m-ständig zu den beiden Cyclopropenyliumsystemen, so ist aus der Abweichung der Phenylprotonen ($H_b + (H_c + H_d) = 1.31 + 0.67$) relativ zu "ungestörtem" Benzol ($\tau = 2.63$ ppm (CF_3COOH)) für H_a eine chemische Verschiebung von $\tau = 0.65$ ppm zu erwarten; gefunden wird aber $\tau = 0.91$ ppm.
- 7) R.Breslow und H.W.Chang, J.Amer.chem.Soc. 83, 2367 (1961).
- 8) Als Bezugssystem im stark sauren Gebiet wurde die mittels Bis-(4-methoxyphenyl)-phenyl-methanol geeichte Säurefunktion C_0 gewählt: N.C.Deno, J.J.Jaruzelski und A.Schriesheim, J.Amer.chem.Soc. 77, 3044 (1955).
- 9) R.Breslow, W.Bahary und W.Reinmuth, J.Amer.chem.Soc. 83, 1763 (1961).
- 10) Die Polarogramme von 3 zeigen bei ca. -0.8 V eine zweite, schwache und extrem irreversible Reduktionsstufe, die möglicherweise einer Reduktion von 5 zu 6 zukommt; ihr Entstehen aus den Produkten der Radikalfolgereaktionen ist jedoch nicht auszuschließen.