

Über substituierte Phenalenium-Ionen

Von S. HÜNIG und E. WOLFF¹

Institut für organische Chemie der Universität Würzburg

Summary

As predicted by HMO calculations the behaviour of the highly symmetrical phenalenium cation is markedly altered when substituents are introduced at the 1- or 3-position. This is especially true for OR- or NR₂-substituents as well as for substituents derived from various reactive methylene compounds.

Disubstitution reduces the phenalenium character in favour of a trimethine system condensed to a naphthalene ring. The synthesis of characteristic compounds from 1-alkoxy- or 1,3-dialkoxy-phenalenium cations is reported. Some of these products are reversibly protonated and undergo reversible two-step oxidation forming stable radical ions.

A. Einführung

Die zentrosymmetrische Anordnung dreier kondensierter Sechsringe mit sp^2 -hybridisierten C-Atomen führt zu interessanten π -Systemen: Dem Phenalenium-Ion **1**, dem Phenalenyl-Radikal **2** und dem Phenalen-Anion **3**². Das HMO-Termschema dieser alternierenden Systeme läßt für Kation, Radikal und Anion die gleiche Stabilität erwarten, da die zusätzlichen p -Elektronen des Radikals bzw. Anions in das nichtbindende Molekülorbital aufgenommen werden³. Tatsächlich besitzen diese drei Phenalenyl-derivate vergleichbare Stabilität². Damit ist zu erwarten, daß zwischen dem Phenalenylrest

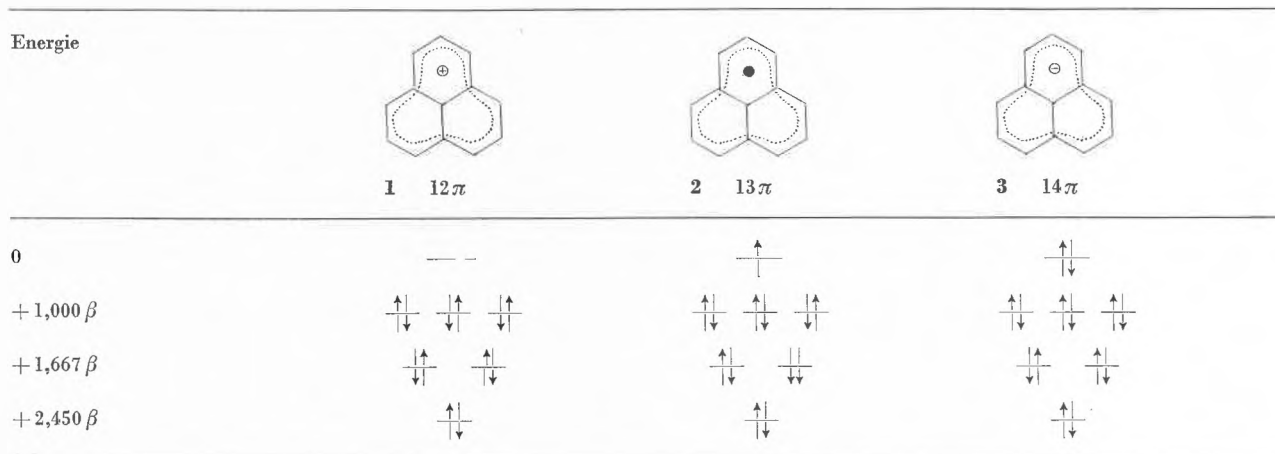
und Substituenten mit konjugationsfähigen π -Bindungen intensive Wechselwirkungen auftreten müssen, wobei der Phenalenylrest sowohl die Rolle eines π -Elektronen-Donators als auch eines -Akzeptors übernehmen und auch einem Einzelelektron eine hohe Delokalisierungsmöglichkeit bieten kann.

Wir haben diese Eigentümlichkeit an Phenalenium-Ionen studiert, die in 1- oder in 1- und 3-Stellung geeignete Substituenten tragen. Die folgenden Ausführungen befassen sich mit den Eigenschaften und der Synthese derartiger Verbindungen.

B. Vergleich einfacher 1- und 1,3-substituierter Phenalenium-Ionen

Während sich die H-Atome des Phenalenium-Ions **1** in zwei Gruppen gliedern mit τ 1,52 p.p.m. (H₂, H₅, H₈) und τ 0,70 p.p.m. (H₁, H₃, H₄, H₆, H₇, H₉), besitzt jedes H-Atom des Phenalens **4** seine eigene chemische Verschiebung, wobei der τ -Wert des hier allein interessierenden H₂-Atoms besonders stark nach hohem Feld verschoben ist⁴. Dennoch geht die Polarität von **4** weit über die eines α,β -ungesättigten Ketons (Grenzstruktur **4a**) hinaus: Der Grenzstruktur **4b** muß erhebliches

HMO-Energie-Schema für Phenalenylsysteme³



¹ Dissertation E. WOLFF, Universität Würzburg 1967.

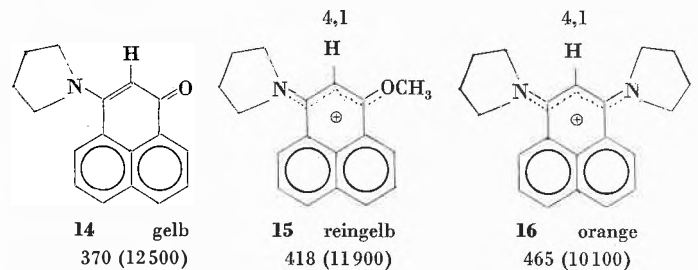
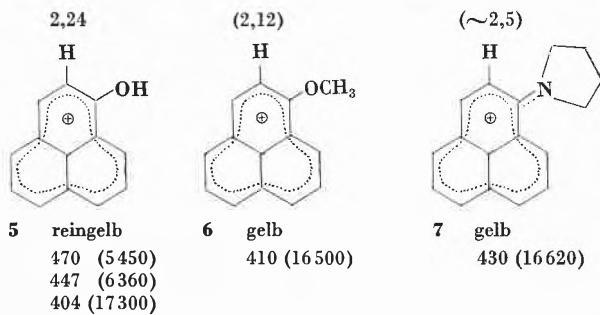
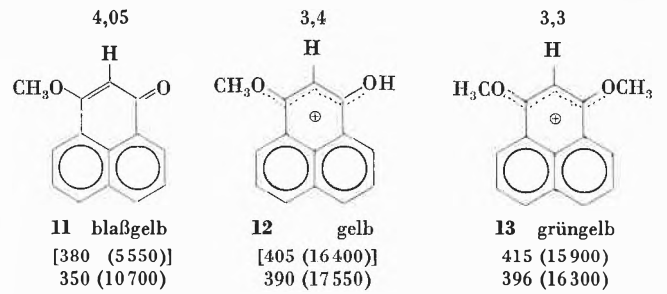
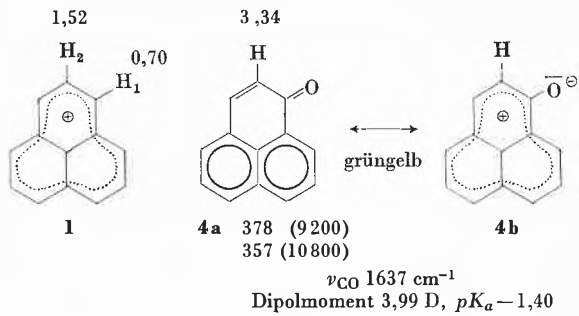
² Vgl. die vorzügliche Zusammenfassung "The Chemistry of the Phenalenes" von D. H. REID, *Quart. Rev.* XIX (1965) 274.

³ R. PETTIT, *Chem. & Ind.* 1956, 1306; *J. Amer. Chem. Soc.* 82 (1962) 1960. M. E. DYATKINA und E. M. SHUSTOROVITCH, *Doklady Akad. Nauk SSSR* 1957, 117. R. ZAHRADNIK, J. MICHL und J. KONTECHY, *Coll. Czech. Chem. Comm.* 1964, 29.

⁴ 100 MHz-Spektren, Analyse mittels Spin-Kopplung. H. PRINZBACH, V. FREUDENBERGER und U. SCHEIDEGGER.

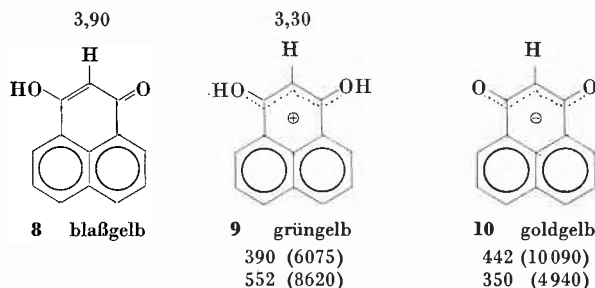
Wir danken Herrn Professor PRINZBACH für seine Privatmitteilung (16. April 1967) und die Erlaubnis, seine Ergebnisse hier zu benutzen.

Vgl. H. PRINZBACH, V. FREUDENBERGER und U. SCHEIDEGGER, *Helv. Chim. Acta* 50 (1967) 1087.

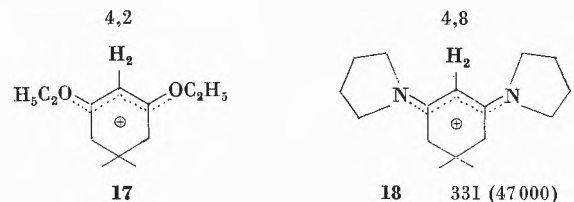


Gewicht zukommen, wie das hohe Dipolmoment⁵, die sehr langwellige CO-Valenzschwingung⁶ und die leichte Löslichkeit in starken Säuren⁷ zeigen. In Säuren liegt das Kation 5 vor, dessen H₂-NMR-Signal⁴ zwischen dem von 1 und 4 liegt. Es überrascht daher nicht, daß sowohl die Elektronenspektren als auch die H₂-NMR-Signale des 1-Alkoxyderivates 6⁸ und des 1-Pyrrolidinderivates 7 dem des Kations 5 ähneln.

Die Situation ändert sich entscheidend, wenn man zum 3-Hydroxy-phenalenon 8² und seinen Derivaten übergeht. In allen Fällen setzt sich das H₂-Signal von den Aromatenprotonen (τ 1,6 bis 3,2 p.p.m.) deutlich nach höherem Feld ab. Das gilt nicht nur für das ungeladene 8, das 3-Methoxyderivat 11² sowie das 3-Pyrrolidinderivat 14, sondern auch für die Kationen 9, 12, 13, 15 und 16.



Auch bei Berücksichtigung der durch die beiden benachbarten Substituenten veränderten magnetischen Umgebung sind diese hohen τ -Werte auffällig, zumal sie schon nahe an die chemischen Verschiebungen der entsprechenden H-Atome der Trimethincyanine 17⁹ und 18¹⁰ heranreichen. In 17 und 18 liegt H₂ in genau der



gleichen Umgebung wie in 13 und 16, jedoch fehlt das aromatische Restmolekül. Es ist deshalb wahrscheinlich, daß neben der Phenaleniumgrenzstruktur auch eine Grenzstruktur als Trimethincyanin mit angeschlossenem Naphthalinrest berücksichtigt werden muß, wie sie für die Kationen 9, 12, 13, 15 und 16 formuliert ist. Dafür spricht außerdem, daß beim Übergang von den 1-substituierten Phenalenium-Ionen 5 bzw. 6 zu den 1,3-disubstituierten Derivaten 9, 12 und 13 nach HMO-Berechnungen¹¹ die Bindungsordnung an den mit \rightarrow bezeichneten Bindungen am stärksten zurückgeht (19 und 20).

Dennoch muß das System 13 (bzw. 16) als Ganzes betrachtet werden, da die Lichtabsorption gegenüber den einfachen Trimethincyaninen 17 bzw. 18 stark bathochrom verschoben ist, allerdings bei stark verminderter Intensität.

⁵ V. A. KOGAN und O. A. OSIPOV, *Doklady Akad. Nauk SSSR* 128 (1959) 719.

⁶ N. H. CROMWELL und G. V. HUDSON, *J. Amer. Chem. Soc.* 75 (1953) 872.

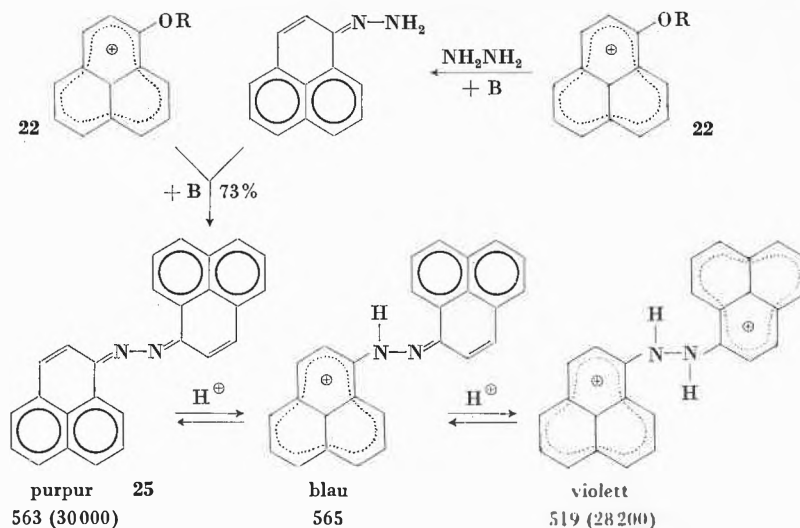
⁷ E. BAMBERGER und M. PHILIP, *Liebigs Ann. Chem.* 240 (1887) 154.

⁸ $\tau = 2,12$ entspricht dem 1-Äthoxy-Derivat⁴. Für die 1-Pyrrolidino-Verbindung wurde der Wert aus 15 und dem protonierten Oxim⁴ abgeschätzt.

⁹ Unveröffentlichte Versuche von E. WOLFF.

¹⁰ N. J. LEONARD und J. A. ADAMIK, *J. Amer. Chem. Soc.* 81 (1959) 595.

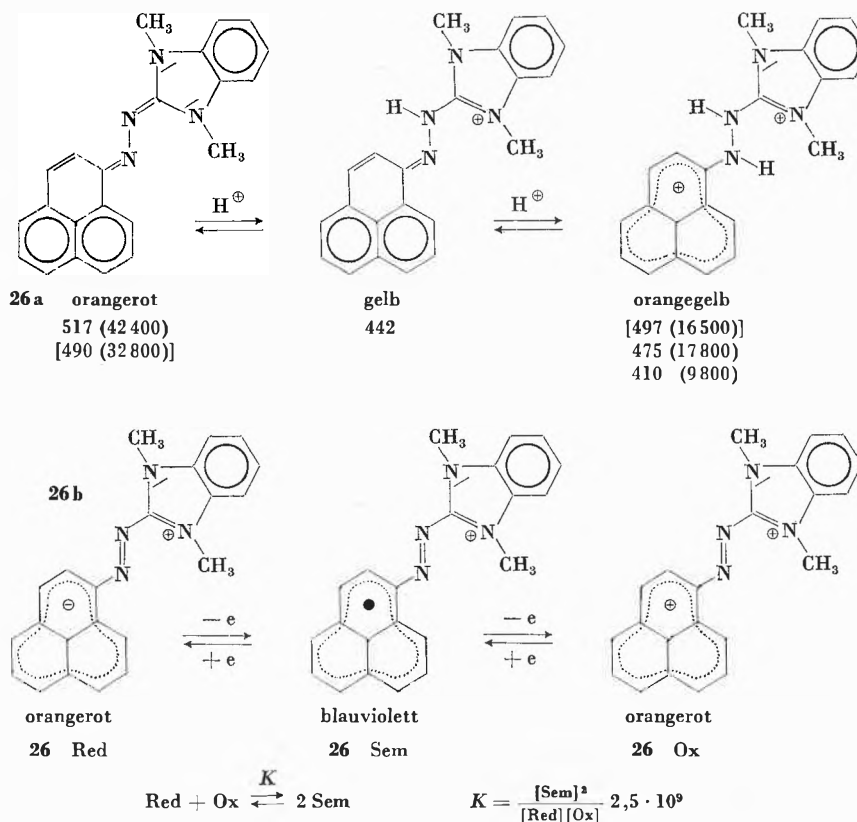
¹¹ Diese Berechnungen verdanken wir den Herren Dr. R. ZAHRADNIK, Dr. D. SCHEUTZOW und Dipl.-Chem. J. GROSS.



Hydrazin verwandelt 1-Alkoxyphenalenium-Ionen (**22**) rasch in das bisher unbekannte symmetrische Azin **25**¹⁶.

25 zeigt bei der reversiblen Protonierung ein starkes Farbenspiel, das wenigstens bei dem blauen **25-H⁺** auf eine starke Koppelung der beiden Phenalenylreste schließen läßt. Selbstverständlich wird auch das asymmetrische Azin **26** in zwei Schritten reversibel protoniert, diesmal unter schwachem Farbwechsel.

Wegen der starken Elektronendonatorwirkung des Benzimidazolydenrestes in **26a** muß man außerdem die dipolare Grenzstruktur **26b** berücksichtigen. Hier liegt formal ein Phenalen-Anion vor, von dem verständlich ist, daß es in zwei Schritten je ein Elektron reversibel abgibt. Damit liegt ein zweistufiges Redoxsystem mit stabilem Radikalkation vor¹⁶, das wiederum die längstwellige Absorption der drei beteiligten Partner aufweist¹⁷.



¹⁶ G. LOCK und G. GERGELEY, *Ber. dtsh. Chem. Ges.* 77 (1944) 461; die Autoren synthetisierten aus **4** das Hydrazon. Beim Nacharbeiten zeigte sich, daß dieses mit Azin **25** verunreinigt ist.

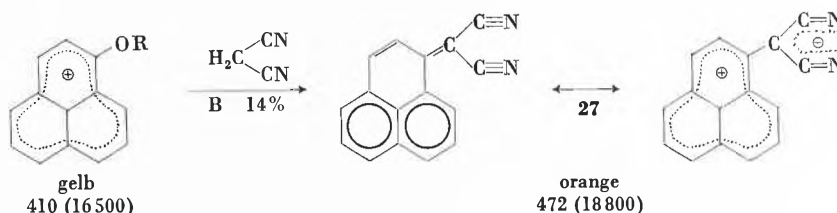
¹⁷ S. HÜNIG, *Liebigs Ann. Chem.* 676 (1964) 32.

Diese stehen nach der Beziehung

$$\text{Red} + \text{Ox} \rightleftharpoons 2 \text{Sem} \quad K = \frac{[\text{Sem}]^2}{[\text{Red}][\text{Ox}]} = 2,5 \cdot 10^9$$

miteinander im Gleichgewicht, wobei sich K , die Semi-chinonbildungskonstante¹⁸, über die polarographisch ermittelten Potentiale E_1 und E_2 ¹⁸ zu $K = 2,5 \cdot 10^9$ (CH_3CN) errechnet.

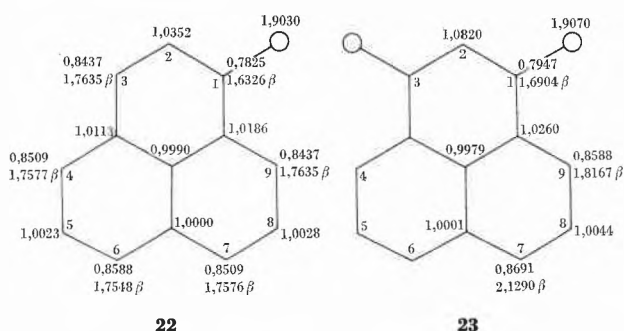
C-Nukleophile verdrängen den Substituenten im 1-Alkoxyphenalenium-Ion (**22**) keineswegs glatt. Präparativ brauchbar reagiert Malodinitril zu **27**, das unabhängig von uns bereits synthetisiert wurde¹⁹.



2. Angriff in anderen Positionen

a) Theoretische Voraussagen

Da das 1-Alkoxy-phenalenium-Ion (**22**) offenbar nicht nur in 1-Stellung angegriffen werden kann, schien es sinnvoll, die weiteren wahrscheinlichen Eintrittsorte für Nukleophile mittels HMO-Berechnungen abzuschätzen¹¹. Zu diesem Zwecke wurden für die Ionen **22** und **23** die Elektronendichten und Lokalisierungsenergien berechnet und als Maß für die Elektrophilie der C-Atome von **22** und **23** benutzt.



Ein Nukleophil sollte angreifen in den Stellungen

$1 \gg 3,9 > 4,7 > 6$	(Elektronendichte)	$1,3 \gg 4,9 > 6,7$
$1 \gg 3,9 > 6 > 4,7$	(Lokalisierungsenergie)	$1,3 \gg 4,9 > 6,7$

Abb. 1. HMO-Berechnungen der Elektronendichte und Lokalisierungsenergie (β) der Ionen **22** und **23**

Stellt man sich die Steuerung der Reaktion vorwiegend durch Coulomb-Kräfte vor, so sollten die Orte niedrigster Elektronendichte bevorzugt sein. Nimmt man an, daß die Additionszwischenstufe mit tetraedrischem C-Atom dem Übergangszustand nahesteht, so sollte diejenige Zwischenstufe bevorzugt sein, deren Bildung den geringsten Verlust an Elektronenenergie bedingt²⁰.

Beide Vorstellungen führen zur praktisch gleichen Voraussage: Wenn bei der Reaktion von **22** mit Nukleophilen Produkte auftreten, die nicht durch Angriff in 1-Stellung entstanden sind, so ist der neue Substituent in 3- oder 9-Stellung zu erwarten.

Ganz entsprechend sollte der neue Substituent in **23**, falls er nicht in 1- oder (und) 3-Stellung zu finden ist, in 4- oder 9-Stellung eingetreten sein. Da die Stellen 4 und 9 sterisch ungünstige *peri*-Positionen sind²¹, die von der HMO-Theorie grundsätzlich nicht erfaßt werden, reduziert sich die Voraussage in folgendem Sinne:

22: Angriff in 1- und 3-Stellung.

23: Angriff in 1- und 3-Stellung.

Diese Voraussage bringt für **23** wegen der Äquivalenz von 1- und 3-Stellung nichts Neues. Für **22** bedeutet sie jedoch, daß nach Angriff des Nukleophils in 1-Stellung (**22b**) das H_1 -Atom als Hydridion austreten muß. Berücksichtigt man, daß außerdem stets nebenher Phenalenon **4** auftritt, d.h. Entalkylierung im Sinne von **22c**, so muß man dem Kation **22** ein typisch ambidenten Verhalten²² zusprechen.



b) Experimentelle Ergebnisse

Das Anion des Nitromethans greift das 1-Alkoxyphenalenium-Ion (**22**, $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$) nicht in 1-, sondern in 3-Stellung an. Da die Reaktion mit dem 1,3-Dialkoxyderivat **23** ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$) zum gleichen Produkt führt, ist die Konstitution von **28** eindeutig gesichert.

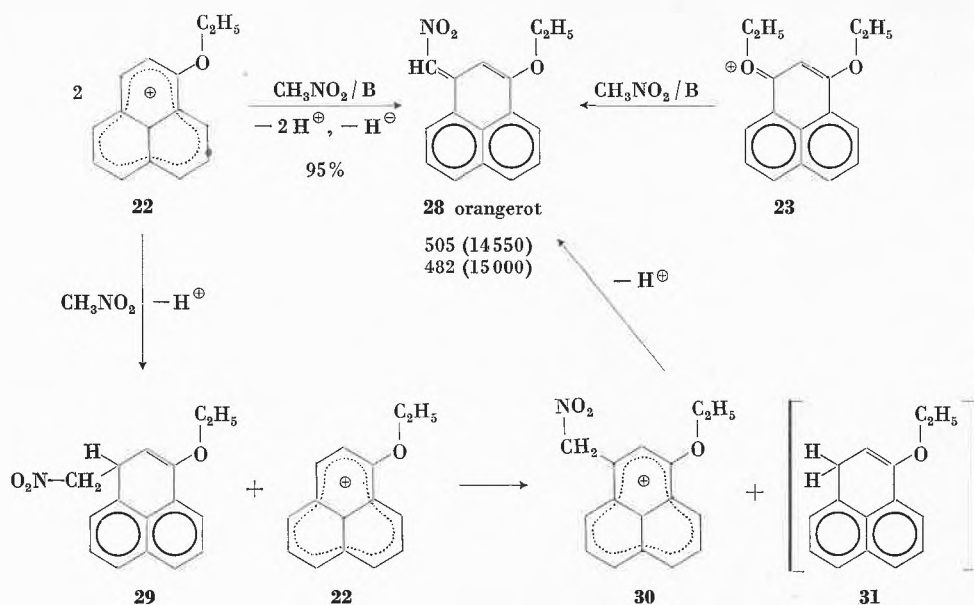
¹⁸ L. MICHAELIS, *Chem. Rev.* 16 (1935) 243. L. MICHAELIS und M. P. SCHUBERT, *Chem. Rev.* 22 (1938) 437.

¹⁹ H. PRINZBACH und V. FREUDENBERG, *Angew. Chem.* (Internat. Edit.) 4 (1964) 243; dort auch die entsprechenden Produkte aus **22** und Cyanessigester bzw. Malonester, die jedoch nur in minimalen Ausbeuten anfallen (vgl. ¹).

²⁰ J. RIDD, *Physical Methods in Heterocyclic Chemistry*, Vol. I, S. 109, Academic Press, New York/London (1963); A. STREITWIESER, *Molecular Orbital Theory*, John Wiley & Sons, Inc., New York/London, 1. Auflage 1961.

²¹ Vgl. das Verhalten *peri*-substituierter Naphthalin-Derivate, V. BALASUBRAMANIAN, *Chem. Rev.* 66 (1966) 595.

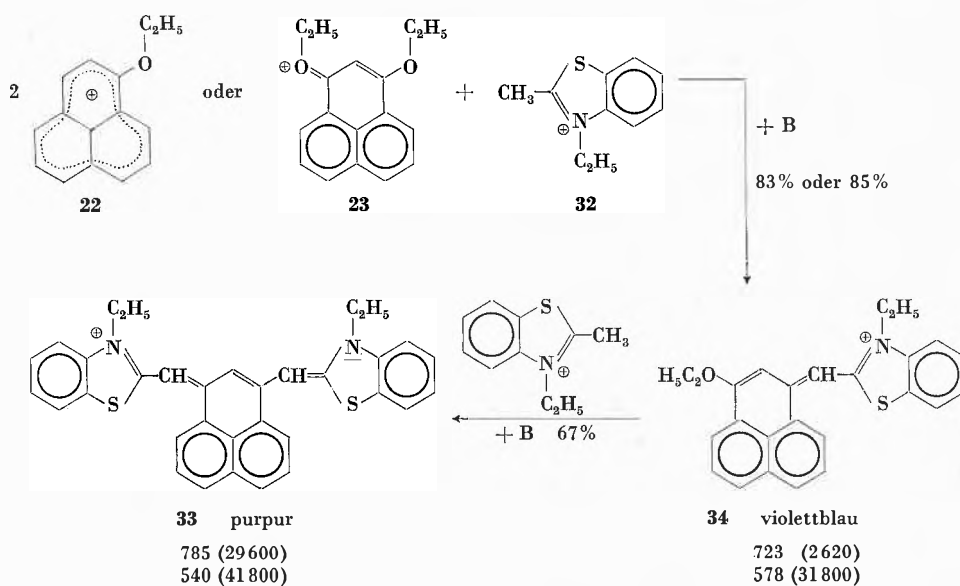
²² Vgl. S. HÜNIG, *Angew. Chem.* 76 (1964) 400.



Selbst ausgehend von **22** ist die Ausbeute fast quantitativ, wenn man berücksichtigt, daß die hypothetische Zwischenstufe **29** von weiterem **22** dehydriert werden muß. Dabei sollte 3-Äthoxy-(oder 1-Äthoxy)-phenalen (**31**) entstehen, das nicht isoliert wurde.

Entsprechend verhalten sich andere C-Nukleophile, insbesondere enaminiartige Basen, die sich von heterozyklischen 2-Methylquartärsalzen ableiten. Als Beispiel diene die Reaktion mit dem 2-Methyl-benzthiazol-quar-

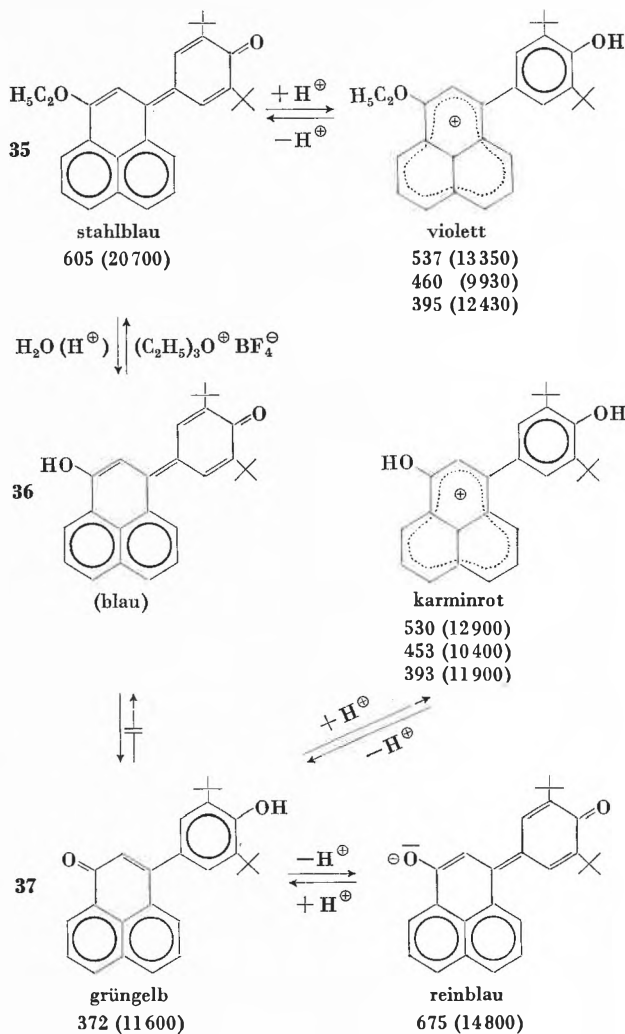
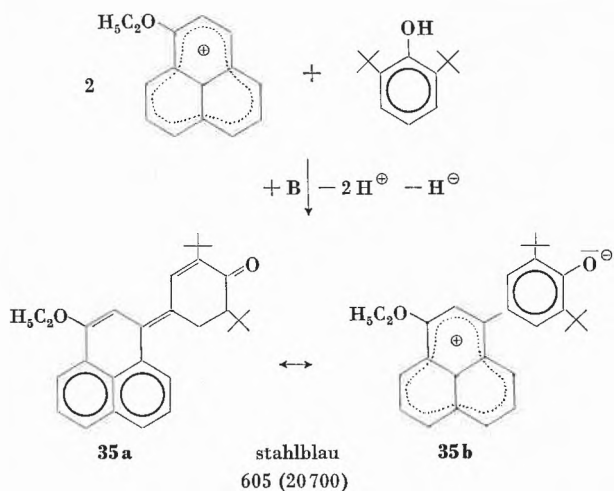
tärsalz **32**, das mit **22** oder **23** (hier $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$) rasch zum violettblauen Farbsalz **34** reagiert, einem asymmetrischen Cyaninfarbstoff. Unter verschärften Bedingungen hellt überschüssiges Quartärsalz **32** die violettblaue Lösung von **34** nach Purpurrot auf. Der resultierende Farbstoff **33** läßt sich formal als Benzthiazol-pentamethin-Cyanin beschreiben, dessen Kettenatome 3 und 5 mit einem Naphthalinring verknüpft sind.



Der hypsochrome Effekt beim Übergang von **34** → **33** ist nur scheinbar: Das längstwellige Absorptionsmaximum ist bereits ins nahe IR gerückt; das auftretende Rot ist eine Farbe «zweiter Ordnung»²³. Sowohl bei **33** wie bei **34** fallen die niedrigen molaren Extinktionskoeffizienten auf, die wenigstens teilweise auf mangelnde Koplanarität zurückgehen. Dieser Effekt bewirkt bei symmetrischen Cyaninen – also auch bei **16** und **33** – bathochrome Verschiebung der Absorption²⁴.

Überraschend langwellige Absorption zeigt auch das Reaktionsprodukt aus 2,6-Di-tert.-butylphenol und dem Äthoxy-phenalenium-Ion **22** ($R = C_2H_5$), in dem der phenolische Substituent wiederum in 3-Stellung eingetreten ist. Welches Gewicht der dipolaren Grenzstruktur **35b** im Grundzustand zukommt, müssen Dipolmomentmessungen zeigen. **35** läßt sich im hydroxylfreien Solvens reversibel zum violetten Kation **35 H[⊕]** protonieren.

In Gegenwart von Wasser – z. B. schon bei der Dünnschichtchromatographie an feuchtem Kieselgel – wird die Äthoxygruppe rasch verseift. Das erwartete Produkt **36** sollte wie **35** langwellig absorbieren, zeigt jedoch nur gelbe Farbe in Übereinstimmung mit der Phenalenonformel **37**. Die völlig einseitige Lage des Tautomeriegleichgewichtes $36 \rightleftharpoons 37$ hängt vermutlich mit der sterischen Behinderung der Koplanarität von **36** zusammen, die bei **37** wegfällt. **37** ist bequem in das reinblaue Anion **37[⊖]** zu überführen sowie in das karminrote Kation **37 H[⊕]**, das dem violetten Kation **35 H[⊕]** ähnelt.



E. Ausblicke

Wie die vorgeführten Beispiele zeigen, stellt das 1-Alkoxy-phenalenium-Ion ein vielseitiges Ausgangsmaterial für die Reaktion mit Nucleophilen dar. Der neue Substituent tritt nicht nur in 1-Stellung, sondern – in Übereinstimmung mit HMO-Voraussagen – auch in 3-Stellung ein. Die 1,3-disubstituierten Derivate besitzen neue, cyaninartige Resonanzmöglichkeiten, die den Phenalenium-Charakter zurückdrängen. Welche Faktoren für den Eintritt bestimmter Nucleophile in 1- oder 3-Stellung verantwortlich sind, ist bisher noch völlig unbekannt, zumal nicht sicher ist, ob die Bildung des Adduktzwischenstoffs oder dessen Zerfall zu den Produkten geschwindigkeitsbestimmend ist.

Die vorgelegten Untersuchungen fanden die großzügige Unterstützung des Fonds der chemischen Industrie sowie der Badischen Anilin- & Sodafabrik, Ludwigshafen am Rhein, denen wir herzlich danken.

²³ Dieser Ausdruck stammt von J. PICCARD, *Ber. dtsh. Chem. Ges.* 46 (1913) 1843. Vgl. R. WIZINGER, *Palette*, Zeitschrift der Firma Sandoz AG, Basel (Schweiz) 24 (1966) 24: «Über Absorptionsfarben zweiter Ordnung.»

²⁴ L. G. S. BROOKER, *Rev. Mod. Physics* 14 (1942) 275. L. G. S. BROOKER und R. H. SPRAGUE, *J. Amer. Chem. Soc.* 62 (1940) 1116.