

Delokalisierungsenergien, die mit den Werten nach der MO-Methode sehr gut übereinstimmen. Abb. (c) zeigt die Verhältnisse für das Naphthalin (die Flächen 2, 3 und 8 sind gleichwertig, da die Segmente der zentralen Bindung spinlos sind).

Acen	Delokalisierungsenergien in $[\beta]$	
	Segmentmethode	MO-Methode
Benzol	$6 \cdot \frac{1}{3} = 2$	2,00
Naphthalin	$11 \cdot \frac{1}{3} = 3,67$	3,68 [3]
Biphenyl	$13 \cdot \frac{1}{3} = 4,33$	4,38 [3]
Anthracen	$16 \cdot \frac{1}{3} = 5,33$	5,32 [3]
Tetracen	$21 \cdot \frac{1}{3} = 7$	6,93 [4]

[3] H. A. Staab: Einführung in die theoretische organische Chemie. Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., 1959, S. 121.

[4] A. Streitwieser jr.: Molecular Orbital Theory for Organic Chemists. John Wiley, New York 1961, S. 241.

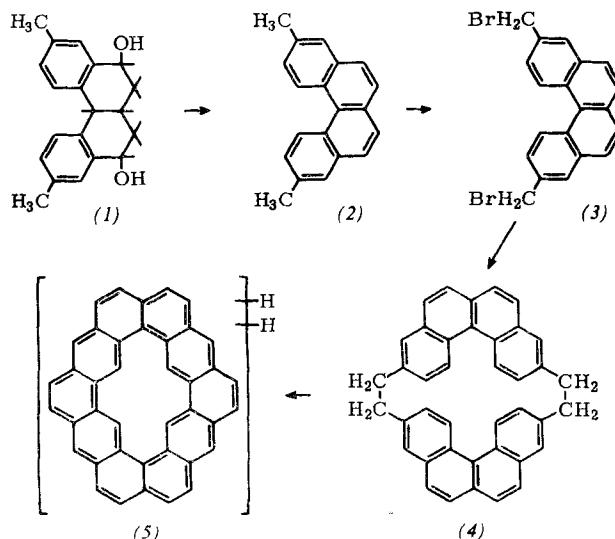
44

### Coronaphene, eine neue Gruppe cyclischer Kohlenwasserstoffe

W. Jenny und R. Peter, Basel (Schweiz)

Die Auswirkung der Anellierung auf die Lichtabsorption und Reaktivität katakondensierter, benzoider Kohlenwasserstoffe in der Reihe der Acene und Phene ist wiederholt untersucht worden. Die sich aus diesen Arbeiten ergebenden empirischen Regeln können aber nur mit Vorbehalt auf angular kondensierte Phene, welche in sich zu einem höheren polycyclischen Ringsystem geschlossen sind, übertragen werden. Mit dem Ziel, diese Verhältnisse experimentell zu klären, wurde mit der Synthese einer Reihe neuartiger Kohlenwasserstoffe begonnen. Die neuen Polycyclen sind mit den Circlo-Kohlenwasserstoffen verwandt, enthalten aber im Gegensatz zu diesen einen leeren Innenraum. Für diese Verbindungen wird die Bezeichnung „Coronaphene“ vorgeschlagen, wobei durch eine vorangestellte Ziffer auf die Anzahl der in der Moleköl enthaltenen Benzolkerne hingewiesen wird. Alle Coronaphene enthalten formal zwei konzentrische Annulensysteme und sind daher auch für theoretische Betrachtungen von Interesse.

Es wird ein Syntheseweg beschrieben, welcher zu dem Skelett eines [10]-Coronaphens führt. Ausgehend von 1,1-Di-p-tolyl-2,2-diäthoxykarbonylätthan wurde über mehrere Stufen das Diol (1) erhalten, welches sich durch Dehydratisierung und Dehydrierung mit 50 % Ausbeute in 3,10-Dimethylbenzo[*c*]phenanthren (2) überführen ließ. Die Einwirkung von Phenyllithium auf das Dibrommethyllderivat (3) lieferte



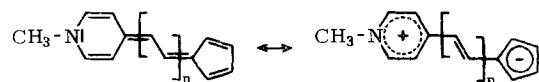
mit 15 % Ausbeute Di-[benzo[*c*]phenanthren-3,10-dimethylen] (4), dessen Struktur durch NMR- und Massenspektren bestätigt wird. Eine weitgehende Dehydrierung dieser Verbindung gelang durch Behandlung mit  $\text{AlCl}_3/\text{CS}_2$  und nachträgliches Erhitzen bei Gegenwart von  $\text{Pd/C}$  auf  $320-340^\circ\text{C}$  im  $\text{CO}_2$ -Strom. Durch mehrfache Säulenchromatographie gelang die Isolierung eines Dihydroderivates (5), einer grünstichig gelben Verbindung mit intensiv gelbgrüner Fluoreszenz.

45

### Untersuchungen an azalogen Sesquiulvalen-polyenen

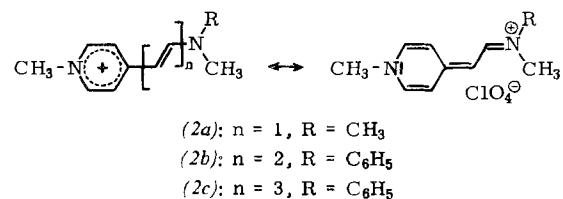
Ch. Jutz, R. Kirchlechner und W. Müller, München

Vinyloge Glieder azalogener Sesquiulvalene (mit dem Pyridin- oder Chinolinsystem an Stelle des Cycloheptatrienylieden-Restes im Sesquiulvalen) waren bislang unbekannt. Zum Studium bathochromer Verschiebungen der Hauptabsorption bei Verlängerung der Polyenkette wurde die Reihe (1a) bis (1d) durch Umsetzung der vinylogen N-Methyl-4-aminopyridine (2a) bis (2c) mit Cyclopentadien-natrium in Tetrahydrofuran aufgebaut.



(1a):  $n = 0$  [1] (1c):  $n = 2$   
 (1b):  $n = 1$  (1d):  $n = 3$

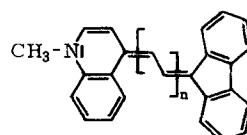
[ $\lambda_{\max}$  ( $\log \epsilon$ ) in Acetonitril: (1a) 438  $\text{m}\mu$  (4,57); (1b) 542, 515  $\text{m}\mu$  (4,69, 4,71); (1c) 584  $\text{m}\mu$  (4,8); (1d) 602  $\text{m}\mu$ ].



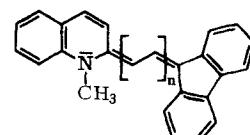
(2a):  $n = 1$ , R =  $\text{CH}_3$   
 (2b):  $n = 2$ , R =  $\text{C}_6\text{H}_5$   
 (2c):  $n = 3$ , R =  $\text{C}_6\text{H}_5$

[ $\lambda_{\max}$  ( $\log \epsilon$ ) in Acetonitril: (2a) 399,5  $\text{m}\mu$  (4,96); (2b) 483  $\text{m}\mu$  (4,93); (2c) 575  $\text{m}\mu$  (4,96)].

(2a) erhielten wir aus N-Methylpicolinium-perchlorat durch Umsetzung mit Dimethylformamid-dimethylacetal, (2b) und (2c) durch Reaktion von N-Methylpicolinium-perchlorat mit 3-(N-Methylanilino)-prop-1-enyliiden-methylanilinium-perchlorat bzw. 3-(N-Methylanilino)-penta-1,3-dienyliiden-methylanilinium-perchlorat und Natrium-methylat. Die betainartigen, in unpolaren Solventien schwerlöslichen Verbindungen (1) sind empfindliche (Zersetzung unterhalb des Schmelzpunkts) basische Körper. Nur (1b) und (1c) konnten rein in Substanz, (1d) konnte nur in Lösung erhalten werden. Dagegen sind die Fluorenyliiden-dihydrochinoline (3a) bis (3d) und (4a) bis (4d) stabile, tieffarbige Verbindungen geringerer Polarität und Basizität.



(3a):  $n = 0$  (3c):  $n = 2$   
 (3b):  $n = 1$  (3d):  $n = 3$

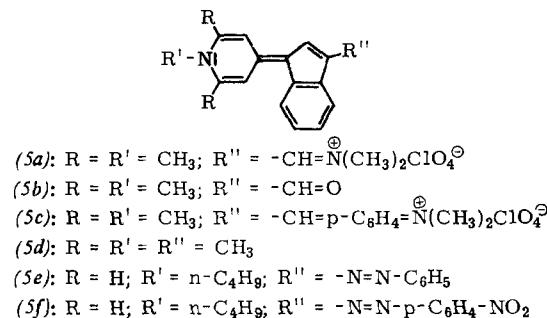


(4a):  $n = 0$  (4c):  $n = 2$   
 (4b):  $n = 1$  (4d):  $n = 3$

[ $\lambda_{\max}$  ( $\log \epsilon$ ) in Acetonitril: (3a) ( $\text{Fp} = 220^\circ\text{C}$ ), 541  $\text{m}\mu$  (4,30); (3b) ( $\text{Fp} = 215^\circ\text{C}$ ), 547  $\text{m}\mu$  (4,60); (3c) (Zerspkt. =  $229^\circ\text{C}$ ), 562  $\text{m}\mu$  (4,68); (3d) 574  $\text{m}\mu$  (4,84); (4a) ( $\text{Fp} = 181^\circ\text{C}$ ), 523  $\text{m}\mu$  (4,34); (4b) ( $\text{Fp} = 212^\circ\text{C}$ ), 503,5  $\text{m}\mu$  (4,65); (4c) ( $\text{Fp} = 215^\circ\text{C}$ ), 539  $\text{m}\mu$  (4,79); (4d) (Zerspkt. =  $214^\circ\text{C}$ ), 552  $\text{m}\mu$  (4,84)].

(3a), (3b), (4a) und (4b) wurden durch Umsetzung von 4-Methoxy- und 2-Methoxy-N-methylchinolinium-perchlorat mit Fluoren bzw. 9-Äthylidenfluoren und Natrium-methylat, (3c), (3d), (4c) und (4d) aus vinylogen N-Methyl-4- bzw. 2-aminochinolinen gewonnen.

Elektrophile Substitutionen am 4-(1-Indenyliden)-1,4-dihydropyridin-System (5) ( $R'' = H$ ) führten zu im C-Fünfring substituierten Derivaten: Mit Dimethylformamid/POCl<sub>3</sub> entstand über das Imoniumperchlorat (5a) ( $\lambda_{max} = 475 \text{ m}\mu$ ,  $\log \epsilon = 4,64$ ) der Aldehyd (5b) ( $\lambda_{max} = 475 \text{ m}\mu$ ,  $\log \epsilon = 4,97$ ); die Umsetzung von (5) mit p-Dimethylaminobenzaldehyd und Perchlorsäure ergab das Farbsalz (5c) ( $\lambda_{max} = 515 \text{ m}\mu$ ,  $\log \epsilon = 4,67$ ), die Methylierung von (5) mit Dimethylsulfat das Methylderivat (5d); die Kupplung von (5) mit Diazoniumsalzen führte über ein Kation zu den Azo-verbindingen (5e) ( $\lambda_{max} = 563 \text{ m}\mu$ ,  $\log \epsilon = 4,88$ ) und (5f) ( $\lambda_{max} = 639 \text{ m}\mu$ ,  $\log \epsilon = 4,9$ ).



[1] J. A. Berson u. E. M. Eyleth, *Chem. and Ind.* 1961, 1362; J. A. Berson, E. M. Eyleth, Z. Hamlet u. L. Manatt, *J. Amer. chem. Soc.* 87, 2887 (1965).

46

### Polynäre Oxyde des sieben- und vierwertigen Technetiums

C. Keller, B. Kanellakopoulos und M. Wassilopoulos, Karlsruhe

Zwischen Tc(VII) und Re(VII) bestehen sehr enge kristallchemische Beziehungen. So entsprechen die Alkalipertechnetate MTcO<sub>4</sub> (M = Li bis Cs), M<sub>3</sub>TcO<sub>5</sub> (M = Na, K) und M<sub>5</sub>TcO<sub>6</sub> (M = Li, Na), die Erdalkalipertechnetate M<sup>II</sup>(TcO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (M = Ba bis Ca), M<sub>3</sub><sup>II</sup>(TcO<sub>5</sub>)<sub>2</sub> (M = Ba, Sr) und M<sub>5</sub><sup>II</sup>(TcO<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (M = Ba bis Ca) sowie die quarternären Oxyde M<sup>II</sup>(M<sub>0,5</sub><sup>I</sup>, Tc<sub>0,5</sub><sup>VII</sup>)O<sub>4</sub> (M<sup>II</sup> = Ba, Sr; M<sup>I</sup> = Li, Na) mit geordneter Perowskitstruktur weitgehend den analogen Perrhenaten. Bei der Darstellung von Sr(TcO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> und Ca(TcO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> durch Eindampfen wäßriger Lösungen erhält man die Dihydrate, die bei 90 °C (Sr) bzw. 100 °C (Ca) in die Monohydrate und diese bei 210 °C (Sr) bzw. 155 °C (Ca) in die wasserfreien Verbindungen übergehen. Die thermische Stabilität der Pertechnetate ist allgemein deutlich geringer als die der Perrhenate. Existieren die Verbindungen in mehreren Modifikationen, so liegt die Umwandlungstemperatur für die Tc-Verbindung stets niedriger als für die Re-Verbindung, z. B. bei der Umwandlung der orthorhombischen Cs<sub>2</sub>TcO<sub>4</sub> und Ti<sub>2</sub>TcO<sub>4</sub> in die Modifikation mit tetragonaler Scheelitstruktur bei 95 °C (Tc) bzw. 125 °C (Re) für die Ti-Verbindung und 115 °C (Tc) bzw. 136 °C (Re) für die Cs-Verbindung. Beim Übergang zu Verbindungen der sechswertigen Elemente wird die Differenz der Umwandlungstemperaturen beträchtlich größer, z. B.  $\alpha\text{-Li}_6\text{XO}_6 \rightarrow \beta\text{-Li}_6\text{XO}_6$  bei 310 °C (Tc) bzw. 620 °C (Re).

TcO<sub>2</sub> zeigt in seinem festkörperchemischen Verhalten keine Ähnlichkeit mehr mit ReO<sub>2</sub>. Während bisher erst ein ternäres Oxyd mit Re(IV), nämlich Na<sub>2</sub>ReO<sub>3</sub>, dargestellt werden konnte [in den meisten Fällen tritt bei der Reaktion von ReO<sub>2</sub> mit M<sub>2</sub>O oder MO Disproportionierung des Re(IV) ein], reagiert TcO<sub>2</sub> zu kristallchemisch definierter Verbindung mit Tc(IV), z. B. Li<sub>2</sub>TcO<sub>3</sub> (Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>-Struktur), Na<sub>2</sub>TcO<sub>3</sub>, Na<sub>4</sub>TcO<sub>4</sub>, MTcO<sub>3</sub> (M = Ba, Sr, Ca; Perowskitstruktur) und M<sub>2</sub>TcO<sub>4</sub> (M = Ba, Sr; K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub>-Struktur). BaTcO<sub>3</sub> wurde in

zwei Modifikationen erhalten: bei der direkten Reaktion BaO + TcO<sub>2</sub> entsteht BaTcO<sub>3</sub> mit BaTiO<sub>3</sub>-Struktur ( $a = 5,763 \text{ \AA}$ ,  $c = 14,05 \text{ \AA}$ ), bei der Symproportionierungsreaktion aus BaO + Tc + Ba(TcO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> erhält man kubisches BaTcO<sub>3</sub> ( $a = 8,140 \text{ \AA}$ ). Zusammenfassend ergibt sich, daß Tc(IV) sehr ähnliche festkörperchemische Eigenschaften wie Mn(IV) zeigt.

47

### Versuche zur Darstellung von Carbenen, Nitrenen und Sulfenen

D. Klamann und K. Ulm, Hamburg-Harburg

Während Trihalogenmethane und Chlormethyl-phenylsulfid mit Äthylenoxyd in Gegenwart von Tetraalkylammoniumsalzen Carbene bilden, reagieren Alkyl-, Allyl- und Benzylhalogenide und -tosylate sowie durch Nachbargruppen aktivierte Halogenverbindungen unter gleichen Bedingungen glatt zu den entsprechenden  $\beta$ -substituierten Äthyl-alkyläthern. Dabei nimmt die Reaktionsfähigkeit, aber auch die konkurrierende  $\beta$ -Eliminierung von HX vom Chlor zum Jod und mit steigender Substitution des Alkylrestes zu. Dihalogenmethane ergeben Bis-( $\beta$ -halogenäthyl)-formale.

Bei Umsetzungen von N-Halogen-Verbindungen, wie N-Chloraminen, N-Halogenamiden und -urethanen unter den Bedingungen der Carbenbildung konnten Nitren-Zwischenstufen nicht abgefangen werden. Es trat Chlorierung der Reaktionspartner (besonders des Äthylenoxyds) und polare Addition der N-Halogen-Verbindung an die Acceptor-Doppelbindung auf.

Bei der Umsetzung von Methan- oder Benzolsulfonylchlorid mit Äthylenoxyd in Gegenwart von Tetraalkylammoniumsalzen und substituierten Butenen oder Butadienen wird Äthylenoxyd in die SO<sub>2</sub>-Cl-Bindung zu  $\beta$ -halogenierten Sulfonsäureestern eingeschoben. Diese Reaktion ist allgemein auf Sulfonylchloride und Epoxyde anwendbar.

48

### Darstellung und Reaktionsweise von Dihalogencyclopropanen

D. Klamann und P. Weyerstahl, Hamburg-Harburg

Die Bildung von Dihalogencarben gelingt durch Erhitzen von Trihalogenmethan mit Äthylenoxyd in Gegenwart von Tetraalkylammoniumsalzen auf 120–170 °C. Durch Reaktion mit offenkettigen und cyclischen Mono- und Diolefinen wurden so zahlreiche, zum großen Teil neue, 1,1-Dichlor-, 1,1-Difluor- und 1-Chlor-1-fluorocyclopropane dargestellt. Mit Diolefinen erhält man wechselnde Mengen Bisaddukte.

Bei der Reaktion von Chloroform und Äthylenoxyd mit tetrasubstituierten Äthylenen wurde nicht das Primäraddukt, sondern das durch HCl-Abspaltung und Isomerisierung entstandene 2-Chlordien gefaßt. Bei trisubstituierten Olefinen kann durch Wahl der Reaktionstemperatur sowohl das eine als auch das andere Produkt erhalten werden.

1,1-Disubstituierte Olefine können mit Chloroform und Äthylenoxyd nicht direkt zum 2-Chlordien umgesetzt werden, doch wird das entstehende Dichlorcyclopropan mit Chinolin bei 200 °C oder durch Pyrolyse bei etwa 400 °C glatt in das 2-Chlordien und Chlorwasserstoff gespalten.

49

### Die Synthese aliphatischer Amine aus Kohlenoxyd, Wasserdampf und Ammoniak

H. Kölbel und J. Trapper, Berlin

#### Das Gleichgewicht



liegt bei 200 bis ca. 270 °C zugunsten der Produkte, wobei höhere C-Zahlen der Amine vor niederen begünstigt sind. Die Reaktion ist exotherm und wurde im genannten Tem-