

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 [β]	
	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.

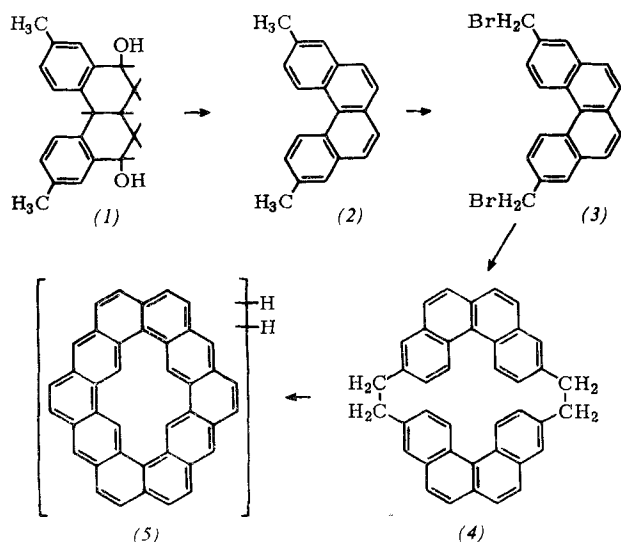
44

### 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 Circo-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 Molekel 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-diäthoxycarbonylathan 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 Dibrommethylderivat (3) lieferte



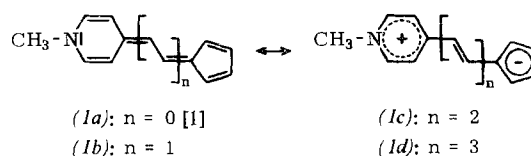
mit 15 % Ausbeute Di-[benzo[c]phenanthren-3,10-dimethylen] (4), dessen Struktur durch NMR- und Massenspektren bestätigt wird. Eine weitgehende Dehydrierung dieser Verbindung gelang durch Behandlung mit  $\text{AlCl}_3/\text{CS}_2$  und nachträgliches Erhitzen bei Gegenwart von Pd/C auf 320–340 °C im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

45

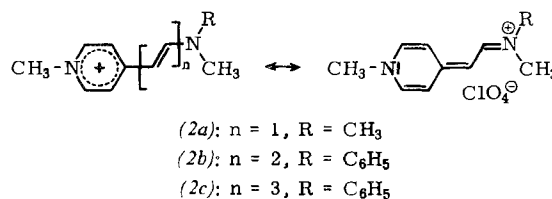
### Untersuchungen an azalogen Sesquifulva-polyenen

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

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

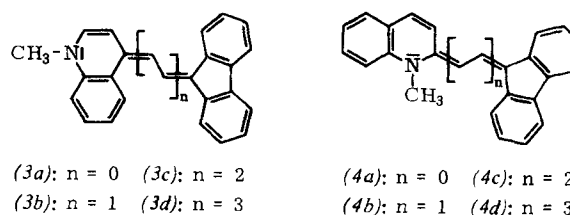


$[\lambda_{\text{max}} (\log \epsilon)]$  in Acetonitril: (1a) 438 m $\mu$  (4,57); (1b) 542, 515 m $\mu$  (4,69, 4,71); (1c) 584 m $\mu$  (4,8); (1d) 602 m $\mu$ .



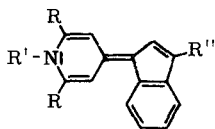
$[\lambda_{\text{max}} (\log \epsilon)]$  in Acetonitril: (2a) 399,5 m $\mu$  (4,96); (2b) 483 m $\mu$  (4,93); (2c) 575 m $\mu$  (4,96).

(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-enyliden-methylaniliniumperchlorat bzw. 3-(N-Methylanilino)-penta-1,3-dienyliden-methylaniliniumperchlorat 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 Fluorenyliden-dihydrochinoline (3a) bis (3d) und (4a) bis (4d) stabile, tieffarbige Verbindungen geringerer Polarität und Basizität.



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

Elektrophile Substitutionen am 4-(1-Indenyliden)-1,4-dihydropyridin-System (5) ( $R'' = H$ ) führten zu im C-Fünfring substituierten Derivaten: Mit Dimethylformamid/ $POCl_3$  entstand über das Imoniumperchlorat (5a) ( $\lambda_{\max} \approx 475$  m $\mu$ ,  $\log \epsilon = 4,64$ ) der Aldehyd (5b) ( $\lambda_{\max} = 475$  m $\mu$ ,  $\log \epsilon = 4,97$ ); die Umsetzung von (5) mit p-Dimethylaminobenzaldehyd und Perchlorsäure ergab das Farbsalz (5c) ( $\lambda_{\max} = 515$  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 Azoverbindungen (5e) ( $\lambda_{\max} = 563$  m $\mu$ ,  $\log \epsilon = 4,88$ ) und (5f) ( $\lambda_{\max} = 639$  m $\mu$ ,  $\log \epsilon = 4,9$ ).



- $$\begin{aligned}
 (5a): & \text{R} = \text{R}' = \text{CH}_3; \text{R}'' = -\text{CH}=\overset{\oplus}{\text{N}}(\text{CH}_3)_2\text{ClO}_4^\ominus \\
 (5b): & \text{R} = \text{R}' = \text{CH}_3; \text{R}'' = -\text{CH}=\text{O} \\
 (5c): & \text{R} = \text{R}' = \text{CH}_3; \text{R}'' = -\text{CH}=\text{p-C}_6\text{H}_4=\overset{\oplus}{\text{N}}(\text{CH}_3)_2\text{ClO}_4^\ominus \\
 (5d): & \text{R} = \text{R}' = \text{R}'' = \text{CH}_3 \\
 (5e): & \text{R} = \text{H}; \text{R}' = \text{n-C}_4\text{H}_9; \text{R}'' = -\text{N}=\text{N-C}_6\text{H}_5 \\
 (5f): & \text{R} = \text{H}; \text{R}' = \text{n-C}_4\text{H}_9; \text{R}'' = -\text{N}=\text{N-p-C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2
 \end{aligned}$$

46

## C. Keller, B. Kanellakopulos und M. Wassilopoulos, Karlsruhe

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 Verbindungen 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>4</sub> (M = Ba, Sr, Ca; Perowskitstruktur) und M<sub>3</sub>TcO<sub>4</sub> (M = Ba, Sr; K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub>-Struktur). BaTcO<sub>3</sub> wurde in

47

## D. Klamann und K. Ulm, Hamburg-Harburg

Bei der Umsetzung von Methan- oder Benzolsulfonylchlorid mit Äthylenoxyd in Gegenwart von Tetraalkylammoniumsalzen und substituierten Buteninen oder Butadienen wird Äthylenoxyd in die  $\text{SO}_2\text{-Cl}$ -Bindung zu  $\beta$ -halogenierten Sulfonsäureestern eingeschoben. Diese Reaktion ist allgemein auf Sulfonylchloride und Epoxide anwendbar.

48

## D. Klamann und P. Weyerstahl, Hamburg-Harburg

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

49

## H. Kölbel und J. Trapper, Berlin

$$3n \text{ CO} + n \text{ H}_2\text{O} + \text{NH}_3 \xrightarrow{\text{catalyst}} \text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{NH}_2 + 2n \text{ CO}_2$$

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-