

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.

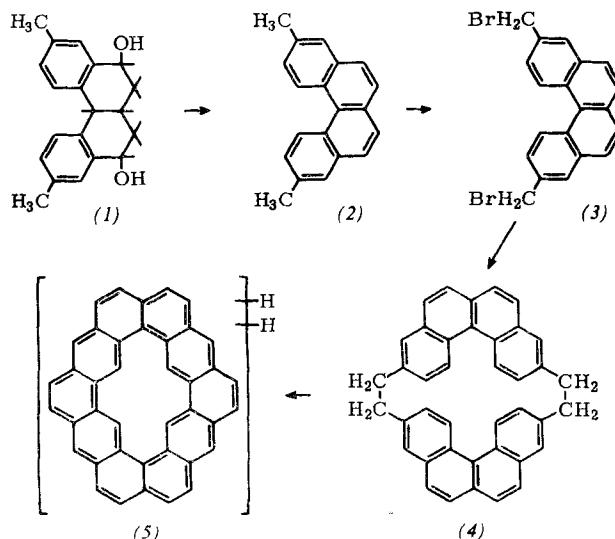
44

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



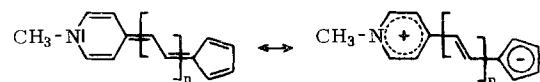
mit 15 % Ausbeute Di-[benzo[c]phenanthren-3,10-dimethylen] (4), dessen Struktur durch NMR- und Massenspektren bestätigt wird. Eine weitgehende Dehydrierung dieser Verbindung gelang durch Behandlung mit $\text{AlCl}_3/\text{CS}_2$ und nachträgliches Erhitzen bei Gegenwart von Pd/C auf $320-340^\circ\text{C}$ im CO_2 -Strom. Durch mehrfache Säulenchromatographie gelang die Isolierung eines Dihydroderivates (5), einer grünstichig gelben Verbindung mit intensiv gelbgrüner Fluoreszenz.

45

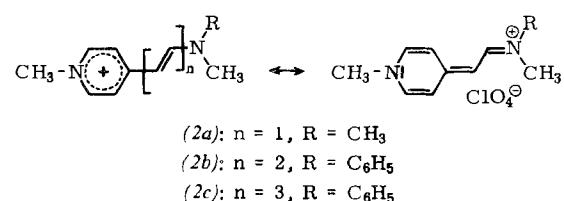
Untersuchungen an azalogen Sesquiulvalen-polyenen

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

Vinyloge Glieder azalogener Sesquiulvalene (mit dem Pyridin- oder Chinolinsystem an Stelle des Cycloheptatrienyliid-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.

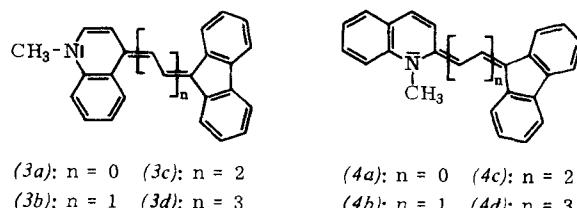


[λ_{\max} ($\log \epsilon$) in Acetonitril: (1a) 438 $\text{m}\mu$ (4,57); (1b) 542, 515 $\text{m}\mu$ (4,69, 4,71); (1c) 584 $\text{m}\mu$ (4,8); (1d) 602 $\text{m}\mu$].



[λ_{\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-enyliid-methylanilinium-perchlorat bzw. 3-(N-Methylanilino)-penta-1,3-dienyliid-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 Fluorenyliid-dihydrochinoline (3a) bis (3d) und (4a) bis (4d) stabile, tieffarbige Verbindungen geringerer Polarität und Basizität.



[λ_{\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°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°C), 552 $\text{m}\mu$ (4,84)].