

legtes Inversionszentrum in der Mitte der N=N-Bindung. Der Diimin-Ligand liegt daher in der *trans*-Konfiguration vor^[5].

Jedes der Wasserstoffatome des Diimin-Liganden bildet eine Brückenbindung zum Sauerstoffatom eines THF-Solvat-Moleküls. Mit 290 ± 1 pm liegen die N—O_{THF}-Abstände in dem für N—H—O-Brückenbindungen typischen Bereich. Die Winkel N—N—O_{THF} bzw. N—N—Cr betragen 122.3 bzw. 130.5°. Der N=N-Abstand entspricht mit 125 pm der Länge einer N=N-Doppelbindung, wie sie auch an organischen Azo-Verbindungen beobachtet wird^[6].

Die Chromatome sind annähernd oktaedrisch konfiguriert. Die Cr—C_{CO}-Abstände haben den Mittelwert 190 pm; die zu den Stickstoffatomen des Diimins *trans*-ständigen Carbonylgruppen scheinen etwas fester gebunden zu sein (Cr—C_{CO} 186 pm). Der Cr—N_{sp²}-Abstand beträgt 207.6 ± 1 pm; er ist wesentlich kürzer als der Cr—N_{sp³}-Abstand in Tricarbonyldiäthylentriaminchrom (218.5 pm)^[7] und läßt vielleicht auf einen geringen π -Bindungsanteil in der Cr—N-Bindung schließen^[8]. Der π -Bindungsanteil muß klein sein, da anderenfalls eine Aufweitung des N=N-Abstandes zu erwarten wäre, wie sie etwa bei dimeren Nitrosoverbindungen beobachtet wird (*trans*-(O₂NCH₂CH₂NO)₂: d_{N=N} = 130.4 pm^[9]; *cis*-(C₆H₅NO)₂: d_{N=N} = 132.3 pm^[10]).

Durch diese Ergebnisse ist die Existenz von Diimin erstmals röntgenographisch gesichert^[11]. Diimin liegt im solvatisierten Komplex (2) in der *trans*-Form vor. Das außerordentlich labile freie HN=NH wird in (2) als Brückenligand zwischen zwei Cr(CO)₅-Einheiten stabilisiert.

Eingegangen am 10. Juni 1974 [Z 98]

CAS-Registry-Nummern:
(2): 53318-34-6.

[1] N. Wiberg, H. Bachhuber u. G. Fischer, Angew. Chem. 84, 889 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 829 (1972).

[2] N. Wiberg, G. Fischer u. H. Bachhuber, Chem. Ber. 107, 1456 (1974).

[3] a) D. Sellmann, J. Organometal. Chem. 44, C46 (1972); D. Sellmann, A. Brandl u. R. Endell, ibid. 49, C22 (1973); Angew. Chem. 85, 1121 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 1019 (1973); b) ibid. 85, 1122 (1973) bzw. 12, 1019 (1973).

[4] Wir danken Herrn Dipl.-Chem. A. Brandl für Kristallproben.

[5] Im unsolvatisierten Komplex (1) besitzt der N₂H₂-Ligand nach IR-spektroskopischen Untersuchungen [3b] eine von der *trans*-Konfiguration abweichende Symmetrie.

[6] Eine wesentlich kürzerer N=N-Abstand wurde allerdings in Bis(trimethylsilyl)diimin beobachtet: M. Veith u. H. Bärnighausen, Acta Crystallogr., im Druck.

[7] F. A. Cotton u. D. C. Richardson, Inorg. Chem. 5, 1851 (1966).

[8] Der Chrom-Stickstoff-Abstand in *cis*-Cr(dien)CO₃ [6] ist möglicherweise durch Spannungen im Chelatsystem gegenüber einem normalen Cr—N_{sp²}-Abstand verändert: F. A. Cotton u. M. D. LaPrade, J. Amer. Chem. Soc. 91, 7000 (1969).

[9] F. B. Boer u. J. W. Turley, J. Amer. Chem. Soc. 91, 1371 (1969).

[10] D. A. Dietrich, I. C. Paul u. D. Y. Curtin, Chem. Commun. 1970, 1710.

[11] Für die von Chatt et al. beschriebenen Komplexe der Zusammensetzung [(R₁PC₂H₄PR₂)₂MX₂](N₂H₂) mit R = Alkyl, Aryl, X = Halogen und M = Mo, W wurde bisher nur das Vorliegen eines Hydrazido-Liganden (=N—NH₂) nachgewiesen: G. A. Heath, R. Mason u. K. M. Thomas, J. Amer. Chem. Soc. 96, 259 (1974).

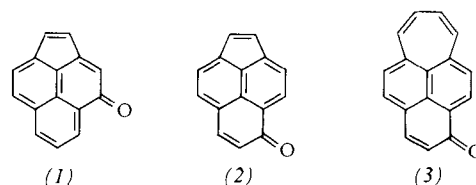
Cyclohepta[cd]phenalen-6-on^[1]

Von Ichiro Murata, Kageotshi Yamamoto und Yutake Kayane^[*]

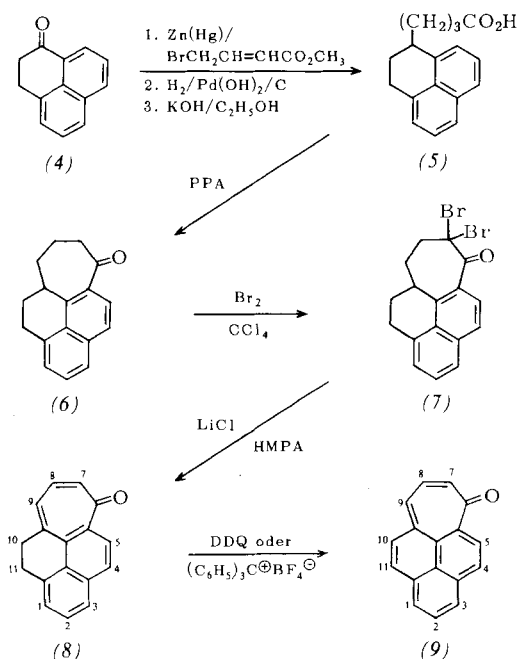
Im Zusammenhang mit dem derzeitigen Interesse an der Konjugation im äußeren Ring von *peri*-kondensierten Polyarenen haben wir bereits über die Phenalene (1)–(3)^[2–4] berichtet.

[*] Prof. Dr. I. Murata, Dr. K. Yamamoto und Y. Kayane
Department of Chemistry, Faculty of Science, Osaka University
Toyonaka, Osaka 560 (Japan)

Nach unserer Ansicht handelt es sich bei (1) und (2) um gestörte [13]Annulene und bei (3) um ein gestörtes [15]Annulene. Ein weiteres Beispiel ist Cyclohepta[cd]phenalen-6-on (9), ein neues Tropen-Derivat, dessen Synthese und Eigenschaften wir hier mitteilen.



Durch Reformatsky-Reaktion des Dihydrophenalens (4)^[5] mit Methyl-4-bromcrotonat entstand der Hydroxyester, der mit Palladiumhydroxid/Kohle hydriert wurde. Die anschließende Hydrolyse mit äthanolischem KOH ergab die Carbonsäure (5)^[6], Fp = 90°C, in 48 % Ausbeute [bez. auf (4)]. Bei der Cyclisierung mit Polyphosphorsäure (PPA) (90°C, 1 h) bildete sich das tetracyclische Keton (6)^[6] in 75 % Ausbeute; Fp = 97.5–98°C; IR (KBr): 1665 cm⁻¹; ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.6–2.2 (m, 6H), 2.5–2.7 (m, 2H), 2.9–3.5 (m, 3H) und 7.0–7.7 (m, 5H). Das Keton (6) ließ sich mit Brom in wasserfreiem CCl₄ quantitativ in das α,α -Dibromketon (7) überführen; viskoses Öl, IR (unverdünnt): 1695 cm⁻¹; ¹H-NMR: δ = 1.5–2.7 (m, 6H), 2.8–3.3 (m, 3H) und 7.0–7.7 (m, 5H). Die Dehydrobromierung von (7) zum Tropen (8)^[6] gelang durch 1 h Erhitzen in Hexamethylphosphorsäuretriämid (HMPA) mit LiCl auf 95–100°C in 66 % Ausbeute [bez. auf (6)]; gelbe Plättchen, Fp = 90.0–90.5°C, m/e = 232 (M⁺, 64%), 204 (M⁺ – CO, 100%), 203 (93%) und 202 (Pyren-Ion, 82%); IR (KBr): 1625, 1590, 1580 cm⁻¹. Die Absorptionsbanden des UV-Spektrums von (8) [λ_{\max} (Äthanol) = 243 (log ϵ = 4.38), 287 (4.33) und 344 nm (3.91)] stimmen gut mit denen von Cyclohepta[a]naphthalin-7-on^[7] überein.



Die Umwandlung von (8) in das erwünschte vollständig konjugierte Keton (9)^[6] wurde durch 20 h Erhitzen auf 120°C mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-1,4-benzochinon (DDQ) im Einschlußrohr mit Benzol in 21 % Ausbeute erreicht. Durch 2 h Erhitzen mit Triphenylmethyltetrafluoroborat in Essigsäure unter N₂ ist (9) in 33 % Ausbeute zugänglich; orange Schuppen, Fp = 144–146°C; m/e = 230 (M⁺, 27%) und 202 (M⁺ – CO, 100%); IR (KBr): 1600, 1590 und 1560 cm⁻¹; UV: λ_{\max} (Äthanol) = 249 (log ϵ = 4.48), 311 (4.07), 321 (4.08) und 430

(4.23); λ_{\max} (Cyclohexan)=246 (4.47), 311 (4.10) und 430 nm (4.19).

Tabelle 1. 100-MHz- ^1H -NMR-Daten von (8) und (9). Angegeben sind δ -Werte; TMS ist interner Standard.

	in CDCl_3		in CF_3COOH	
	(8)	(9)	(8)	(9)
H-1,2,3	7.30 7.78	7.68–8.02	7.82–8.21	8.63–9.16
H-7,8,9	6.73 7.10	7.20–7.56	8.24 8.62	
H-10,11	2.88–3.35		3.48 3.82	
H-4	7.96	8.18	8.62	9.23
H-5	8.24	8.77	9.05	9.74
$J_{4,5}$	9.0 Hz	9.0 Hz	9.2 Hz	9.2 Hz

In Tabelle 1 sind die NMR-Signale und Kopplungskonstanten von (8) und (9) zusammengestellt. Beim Übergang vom Dihydroketon (8) zum vollständig konjugierten Keton (9) verschieben sich die Signale aller Vinylprotonen um 0.22 bis 0.53 ppm nach niedriger Feldstärke. Am plausibelsten ist die Erklärung, daß diese Verschiebung durch eine Entschirmung aufgrund des diamagnetischen Ringstroms an der Peripherie von (9) zustandekommt. Der diatrophe Effekt wird durch Protonierung von (9) verstärkt. Bei (9) unterscheiden sich die Signale von neutralem und protoniertem Molekül noch stärker als bei (8); auch dies unterstreicht die Bedeutung der Konjugation an der Peripherie von (9).

Eingegangen am 25. Juli 1974 [Z 93a]

CAS-Registry-Nummern:

(4): 518-85-4 / (5): 53260-24-5 / (6): 53260-25-6 / (7): 53260-26-7 / (8): 53260-27-8 / (9): 53260-28-9 / Methyl-4-bromocrotonat: 1117-71-1 / Brom: 7726-95-6.

[1] Die Chemie des Phenalenium-Systems, 18. Mitteilung. – 17. Mitteilung: I. Murata, K. Yamamoto u. O. Hara, Tetrahedron Lett. 1974, 2047.

[2] I. Murata u. K. Yamamoto, Chem. Lett. 1973, 413.

[3] I. Murata, K. Yamamoto, T. Hirotsu u. M. Morioka, Tetrahedron Lett. 1972, 331.

[4] I. Murata, K. Yamamoto u. T. Hirotsu, Tetrahedron Lett. 1972, 3389.

[5] L. F. Fieser u. M. D. Gates, J. Amer. Chem. Soc. 62, 2335 (1940); V. Boeckelheide u. C. E. Larabee, ibid. 72, 1240 (1950); D. M. Reid u. R. G. Sutherland, J. Chem. Soc. 1963, 3295.

[6] Alle neuen Verbindungen ergaben korrekte Elementaranalysen.

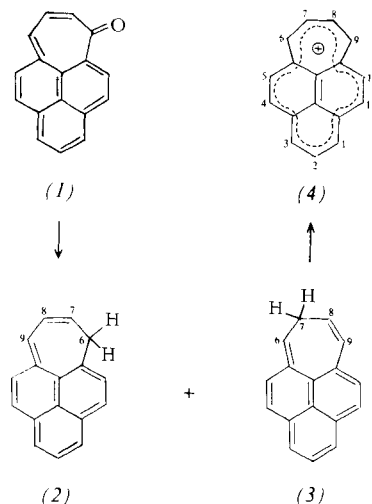
[7] S. Julia u. Y. Bonnet, Bull. Soc. Chim. Fr. 1957, 1340.

Das Cyclohepta[cd]phenalenium-Ion^[**]

Von Ichiro Murata, Kagetoshi Yamamoto und Yutaka Kayane^[*]

Im Gegensatz zu den neutralen, nichtalternierenden Isomeren des Pyrens haben die ionischen 14π -Perimeter-Spezies, die mit dem Pyren isoelektronisch sind, bisher wenig Beachtung gefunden. Nach theoretischen Voraussagen von Zahradnik^[1] soll das Cyclohepta[cd]phenalenium-Ion (4) recht beständig sein. Wir beschreiben hier die Synthese von (4) als erstes Beispiel für ein kationisches 14π -Perimeter-System.

Die Reduktion von Cyclohepta[cd]phenalen-6-on (1)^[1] mit dem $\text{LiAlH}_4\text{-AlCl}_3$ -Komplex (in Äther, 2 h bei -50°C) führt zu einer Mischung (ca. 9:13) der isomeren Kohlenwasserstoffe 6H-(2) und 7H-Cyclohepta[cd]phenalen (3). Nach Chromatographie (Hexan) an Aluminiumoxid, das mit 10% Wasser desaktiviert war, wurden 56% der Mischung isoliert. Alle Reaktionen müssen unter N_2 durchgeführt werden. Die Verbindungen (2) und (3) konnten zwar aufgrund ihrer Luft-



und Wärmeempfindlichkeit nicht getrennt werden, doch gelang die Strukturzuordnung anhand der 100-MHz- ^1H -NMR-Spektren und von Doppelresonanzexperimenten. Die Mischung zeigte Signale für (2) bei $\delta=2.71$ (2H-6, d, $J_{6,7}=6.7$ Hz), 5.51 (H-7, dt, $J_{7,6}=6.7$, $J_{7,8}=9.2$ Hz), 6.33 (H-8, dd, $J_{8,7}=9.2$, $J_{8,9}=6.5$ Hz) und 6.84 (H-9, d, $J_{9,8}=6.5$ Hz) und für (3) bei $\delta=1.66$ (2H-7, dd, $J_{7,6}=7.3$, $J_{7,8}=6.5$ Hz), 4.82 (H-8, dtd, $J_{8,7}=6.5$, $J_{8,9}=8.5$, $J_{8,6}=2.4$ Hz), 5.27 (H-6, td, $J_{6,7}=7.3$, $J_{6,8}=2.4$ Hz) und 6.66 (H-9, d, $J_{9,8}=8.5$ Hz) sowie Signale für die aromatischen Protonen bei 7.02–8.07 ppm. Die Einstrahlung bei $\delta=2.71$ [H-6 von (2)] vereinfachte das Multiplett bei $\delta=5.51$, das H-7 von (2) zugeordnet wird, zu einem Dublett mit $J=9.2$ Hz, während die Einstrahlung bei $\delta=1.66$ [H-7 von (3)] die Multipletts bei $\delta=5.27$ und $\delta=4.82$ in ein breites Singulett bzw. ein breites Dublett überführte. Im Massenspektrum der Mischung von (2) und (3) treten Massenlinien bei $m/e=216$ (M^+ , 100%), 215 ($\text{M}^+ - \text{H}$, 73%) und 202 (Pyren-Ion, 21%) auf.

Die Hydridabstraktion aus der frisch bereiteten Mischung von (2) und (3) mit Triphenylmethyltetrafluoroborat in Chloroform bei Raumtemperatur ergab das gewünschte Kation (4)^[3] als Tetrafluoroborat in 79% Ausbeute [rotbraune Kristalle, die bei $199\text{--}201^\circ\text{C}$ sintern, ohne zu schmelzen; IR (KBr): 1040 cm^{-1} (stark, breit, BF_4^-); UV (Acetonitril): $\lambda_{\max}=224$ ($\log \epsilon=4.40$), 257 (3.99), 291 (4.37), 307 (4.37, Sch), 316 (4.40), 334 (4.18, Sch) und 475 nm (4.49)^[4]]. Das 100-MHz- ^1H -NMR-Spektrum von (4) in CF_3COOD besteht aus überlagerten Signalen von $\text{AA}'\text{XX}'$ -, 2 AB- und A_2B -Spin-Systemen bei $\delta=9.08$ (H-7,8 oder H-6,9), 9.66 (H-6,9 oder H-7,8), 9.16 (H-5,10)^[5], 9.50 (H-4,11)^[5], 9.40 (H-1,3) und 9.00 (H-2) mit den Kopplungskonstanten $J_{6,7}=J_{8,9}=10.9$, $J_{7,8}=9.0$, $J_{6,8}=J_{7,9}=1.4$, $J_{6,9}=0$, $J_{4,5}=J_{10,11}=8.9$ und $J_{1,2}=J_{2,3}=7.7$ Hz. Sowohl die beachtliche Verschiebung der Signale nach niedriger Feldstärke in einen recht kleinen Bereich ($\delta=9.00\text{--}9.66$ ppm) und die symmetrische Anordnung der Signale zeigen, daß die Spezies vollständig delokalisiert ist und C_{2v} -Symmetrie aufweist.

Obwohl die eine positive Ladung über die fünfzehn peripheren Kohlenstoffatome verteilt ist, lassen sich die ^1H -NMR-Signale von (4) mit denen des Tropylium-Ions ($\delta=9.20$ in CH_3CN)^[6] und des Phenalenium-Ions ($\delta=9.30$ und 8.48 in AsCl_3)^[7] vergleichen. Dies beweist die Existenz eines starken induzierten diamagnetischen Ringstroms innerhalb des 14π -Perimeters von (4). Diese Befunde legen es nahe, das Ion (4) als ein gestörtes [15]Annulenium-Ion anzusehen, das mit einer lokalisierten zentralen Vinylgruppe schwach gekoppelt ist.

In Übereinstimmung mit der theoretischen Voraussage^[2] ist das Ion (4) äußerst stabil. (4) (als Tetrafluoroborat) kann ohne Zersetzung an der Luft aufbewahrt werden. Außerdem

[*] Prof. Dr. I. Murata, Dr. K. Yamamoto und Y. Kayane
Department of Chemistry, Faculty of Science, Osaka University
Toyonaka, Osaka 560 (Japan)

[**] Die Chemie des Phenalenium-Systems, 19. Mitteilung. 18. Mitteilung: [1].