

legtes Inversionszentrum in der Mitte der  $\text{N}=\text{N}$ -Bindung. Der Diimin-Ligand liegt daher in der *trans*-Konfiguration vor<sup>[5]</sup>.

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

Die Chromatome sind annähernd oktaedrisch konfiguriert. Die  $\text{Cr}-\text{C}_{\text{CO}}$ -Abstände haben den Mittelwert  $190$  pm; die zu den Stickstoffatomen des Diimins *trans*-ständigen Carbonylgruppen scheinen etwas fester gebunden zu sein ( $\text{Cr}-\text{C}_{\text{CO}}$   $186$  pm). Der  $\text{Cr}-\text{N}_{\text{sp}^2}$ -Abstand beträgt  $207.6 \pm 1$  pm; er ist wesentlich kürzer als der  $\text{Cr}-\text{N}_{\text{sp}^3}$ -Abstand in Tricarbonyldiäthylentriaminchrom ( $218.5$  pm)<sup>[7]</sup> und lässt vielleicht auf einen geringen  $\pi$ -Bindungsanteil in der  $\text{Cr}-\text{N}$ -Bindung schließen<sup>[8]</sup>. Der  $\pi$ -Bindungsanteil muß klein sein, da anderenfalls eine Aufweitung des  $\text{N}=\text{N}$ -Abstandes zu erwarten wäre, wie sie etwa bei dimeren Nitrosoverbindungen beobachtet wird (*trans*- $(\text{O}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NO})_2$ :  $d_{\text{N}=\text{N}} = 130.4$  pm<sup>[9]</sup>; *cis*- $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO})_2$ :  $d_{\text{N}=\text{N}} = 132.3$  pm<sup>[10]</sup>).

Durch diese Ergebnisse ist die Existenz von Diimin erstmals röntgenographisch gesichert<sup>[11]</sup>. Diimin liegt im solvatisierten Komplex (2) in der *trans*-Form vor. Das außerordentlich labile freie  $\text{HN}=\text{NH}$  wird in (2) als Brückenligand zwischen zwei  $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -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  $\text{N}_2\text{H}_2$ -Ligand nach IR-spektroskopischen Untersuchungen [3b] eine von der *trans*-Konfiguration abweichende Symmetrie.

[6] Eine wesentlich kürzere  $\text{N}=\text{N}$ -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*- $\text{Cr}(\text{dien})\text{CO}_3$  [6] ist möglicherweise durch Spannungen im Chelatystem gegenüber einem normalen  $\text{Cr}-\text{N}_{\text{sp}^3}$ -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.

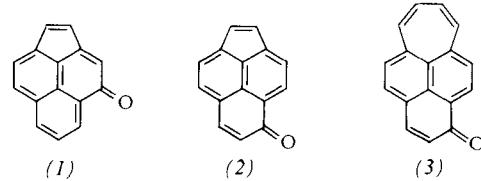
[11] Für die von Chatt et al. beschriebenen Komplexe der Zusammensetzung  $[(\text{R}_3\text{PC}_6\text{H}_4\text{PR}_3)_2\text{MX}_2]\text{N}_2\text{H}_2$  mit  $\text{R} = \text{Alkyl, Aryl}$ ,  $\text{X} = \text{Halogen}$  und  $\text{M} = \text{Mo, W}$  wurde bisher nur das Vorliegen eines Hydrazido-Liganden ( $=\text{N}-\text{NH}_2$ ) nachgewiesen: G. A. Heath, R. Mason u. K. M. Thomas, J. Amer. Chem. Soc. 96, 259 (1974).

## Cyclohepta[cd]phenalen-6-on<sup>[1]</sup>

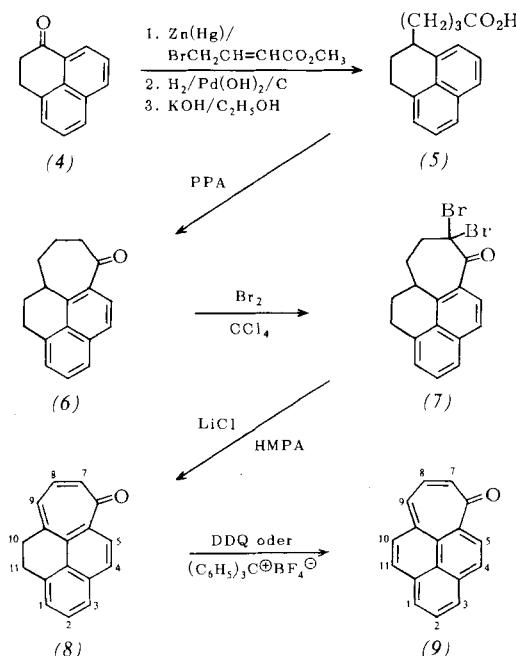
Von Ichiro Murata, Kagetoshi Yamamoto und Yutake Kayane<sup>[\*]</sup>  
Im Zusammenhang mit dem derzeitigen Interesse an der Konjugation im äußeren Ring von *peri*-kondensierten Polyarenen haben wir bereits über die Phenalenone (1)–(3)<sup>[2–4]</sup> berichtet.

[\*] 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<sup>[13]</sup> Annulenone und bei (3) um ein gestörtes<sup>[15]</sup> Annulenon. Ein weiteres Beispiel ist Cyclohepta[cd]phenalen-6-on (9), ein neues Tropon-Derivat, dessen Synthese und Eigenschaften wir hier mitteilen.



Durch Reformatsky-Reaktion des Dihydrophenalenons (4)<sup>[5]</sup> mit Methyl-4-bromcrotonat entstand der Hydroxyester, der mit Palladiumhydroxid/Kohle hydriert wurde. Die anschließende Hydrolyse mit äthanolischem KOH ergab die Carbonsäure (5)<sup>[6]</sup>,  $\text{Fp} = 90^\circ\text{C}$ , in 48 % Ausbeute [bez. auf (4)]. Bei der Cyclisierung mit Polyphosphorsäure (PPA) ( $90^\circ\text{C}$ , 1 h) bildete sich das tetracyclische Keton (6)<sup>[6]</sup> in 75 % Ausbeute;  $\text{Fp} = 97.5$ – $98^\circ\text{C}$ ; IR (KBr):  $1665\text{ cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.6$ – $2.2$  (m, 6 H),  $2.5$ – $2.7$  (m, 2 H),  $2.9$ – $3.5$  (m, 3 H) und  $7.0$ – $7.7$  (m, 5 H). Das Keton (6) ließ sich mit Brom in wasserfreiem  $\text{CCl}_4$  quantitativ in das  $\alpha,\alpha$ -Dibromketon (7) überführen; viskoses Öl, IR (unverdünnt):  $1695\text{ cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 1.5$ – $2.7$  (m, 6 H),  $2.8$ – $3.3$  (m, 3 H) und  $7.0$ – $7.7$  (m, 5 H). Die Dehydrobromierung von (7) zum Tropon (8)<sup>[6]</sup> gelang durch 1 h Erhitzen in Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPA) mit LiCl auf  $95$ – $100^\circ\text{C}$  in 66 % Ausbeute [bez. auf (6)]; gelbe Plättchen,  $\text{Fp} = 90.0$ – $90.5^\circ\text{C}$ ,  $m/e = 232$  ( $\text{M}^+$ , 64 %), 204 ( $\text{M}^+ - \text{CO}$ , 100 %), 203 (93 %) und 202 (Pyren-Ion, 82 %); IR (KBr):  $1625$ ,  $1590$ ,  $1580\text{ cm}^{-1}$ . Die Absorptionsbänder des UV-Spektrums von (8) [ $\lambda_{\text{max}}$  (Äthanol) = 243 ( $\log \epsilon = 4.38$ ), 287 (4.33) und 344 nm (3.91)] stimmen gut mit denen von Cyclohepta[*a*]naphthalin-7-on<sup>[7]</sup> überein.



Die Umwandlung von (8) in das erwünschte vollständig konjugierte Keton (9)<sup>[6]</sup> wurde durch 20 h Erhitzen auf  $120^\circ\text{C}$  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  $\text{N}_2$  ist (9) in 33 % Ausbeute zugänglich: orange Schuppen,  $\text{Fp} = 144$ – $146^\circ\text{C}$ ;  $m/e = 230$  ( $\text{M}^+$ , 27 %) und 202 ( $\text{M}^+ - \text{CO}$ , 100 %); IR (KBr):  $1600$ ,  $1590$  und  $1560\text{ cm}^{-1}$ ; UV:  $\lambda_{\text{max}}$  (Äthanol) = 249 ( $\log \epsilon = 4.48$ ), 311 (4.07), 321 (4.08) und 430

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

Tabelle 1. 100-MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Daten von (8) und (9). Angegeben sind  $\delta$ -Werte; TMS ist interner Standard.

	in CDCl <sub>3</sub>		in CF <sub>3</sub> COOH	
	(8)	(9)	(8)	(9)
H-1,2,3	7.30	7.78	7.68-8.02	7.82-8.21
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 <sub>4,5</sub>	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 diatropen 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-bromcrotonat: 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.

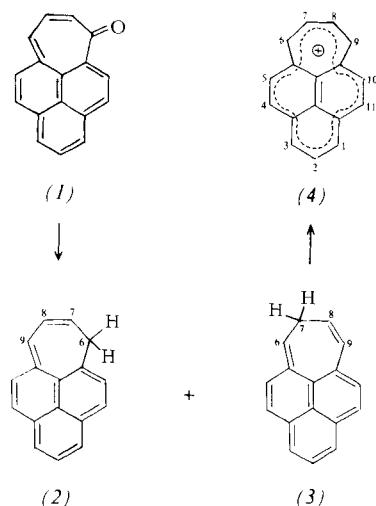
[3] I. Murata, K. Yamamoto, T. Hirotsu u. M. Morioka, Tetrahedron Lett. 1972, 331.

[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. Bockelheide u. C. E. Larrabee, 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.



und Wärmesensibilität nicht getrennt werden, doch gelang die Strukturzuordnung anhand der 100-MHz-<sup>1</sup>H-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 ( $M^+ - H$ , 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)<sup>13</sup> als Tetrafluoroborat in 79 % Ausbeute [rotbraune Kristalle, die bei 199–201 °C sintern, ohne zu schmelzen; IR (KBr): 1040 cm<sup>-1</sup> (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)<sup>[4]</sup>]. Das 100-MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von (4) in CF<sub>3</sub>COOD besteht aus überlagerten Signalen von AA'XX'-, 2 AB- und A<sub>2</sub>B-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)<sup>[5]</sup>, 9.50 (H-4,11)<sup>[5]</sup>, 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 ( $\delta = 9.00$ –9.66 ppm) und die symmetrische Anordnung der Signale zeigen, daß die Spezies vollständig delokalisiert ist und C<sub>2v</sub>-Symmetrie aufweist.

Obwohl die eine positive Ladung über die fünfzehn peripheren Kohlenstoffatome verteilt ist, lassen sich die <sup>1</sup>H-NMR-Signale von (4) mit denen des Tropylium-Ions ( $\delta = 9.20$  in CH<sub>3</sub>CN)<sup>[6]</sup> und des Phenalenium-Ions ( $\delta = 9.30$  und 8.48 in AsCl<sub>3</sub>)<sup>[7]</sup> vergleichen. Dies beweist die Existenz eines starken induzierten diamagnetischen Ringstroms innerhalb des 14 $\pi$ -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<sup>[2]</sup> ist das Ion (4) äußerst stabil. (4) (als Tetrafluoroborat) kann ohne Zersetzung an der Luft aufbewahrt werden. Außerdem

## Das Cyclohepta[cd]phenalenium-Ion<sup>[\*\*]</sup>

Von Ichiro Murata, Kagetoshi Yamamoto und Yutaka Kayane<sup>[†]</sup>

Im Gegensatz zu den neutralen, nichtalternierenden Isomeren des Pyrens haben die ionischen 14 $\pi$ -Perimeter-Spezies, die mit dem Pyren isoelektronisch sind, bisher wenig Beachtung gefunden. Nach theoretischen Voraussagen von Zahradník<sup>[2]</sup> soll das Cyclohepta[cd]phenalenium-Ion (4) recht beständig sein. Wir beschreiben hier die Synthese von (4) als erstes Beispiel für ein kationisches 14 $\pi$ -Perimeter-System.

Die Reduktion von Cyclohepta[cd]phenalen-6-on (1)<sup>[11]</sup> mit dem LiAlH<sub>4</sub>-AlCl<sub>3</sub>-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<sub>2</sub> durchgeführt werden. Die Verbindungen (2) und (3) konnten zwar aufgrund ihrer Luft-

[\*] 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:  
[†].