

(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	
H-7,8,9	6.73 7.10	{ 7.20-7.56	{ 8.24-8.62	{ 8.63-9.16
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 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.

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

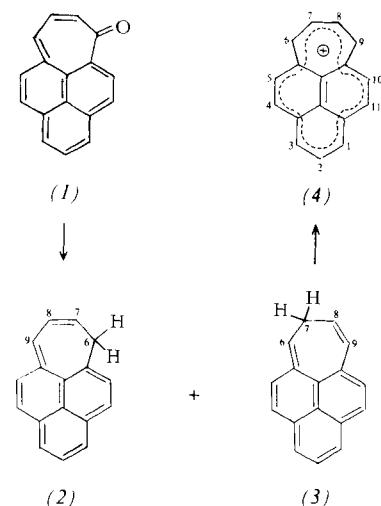
Von Ichiro Murata, Kagetoshi Yamamoto und Yutaka Kayane^[†]

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

Die Reduktion von Cyclohepta[cd]phenalen-6-on (1)^[1] mit dem LiAlH₄-AlCl₃-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 N₂ 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.
[1].



und Wärmeeempfindlichkeit 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 ($M^+ - \text{H}$, 73%) und 202 (Pyren-Ion, 21%) auf.

Die Hydridabstraktion aus der frisch bereiteten Mischung von (2) und (3) mit Triphenylmethyldtafluoroborat in Chloroform bei Raumtemperatur ergab das gewünschte Kation (4)^[3] als Tetrafluoroborat in 79% Ausbeute [rotbraune Kristalle, die bei 199–201°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 AA'XX'-, 2 AB- und A₂B-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 ($\delta = 9.00$ –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 14 π -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

zeigt (4) in Wasser im wesentlichen das gleiche UV-Spektrum wie in Acetonitril. Der pK_{R+} -Wert von (4) beträgt ≥ 8.4 ^[8]; dies ist ungefähr eine pK -Einheit mehr als der Wert für das 8-Cycloheptatrienylheptafulvenyl-Kation ($pK_{R+} = 7.1$ ^[9], 7.49^[10]). Unseres Wissens ist (4) das stabilste bisher bekannte Kohlenwasserstoff-Kation.

Eingegangen am 25. Juli 1974 [Z 93b]

CAS-Registry-Nummern:

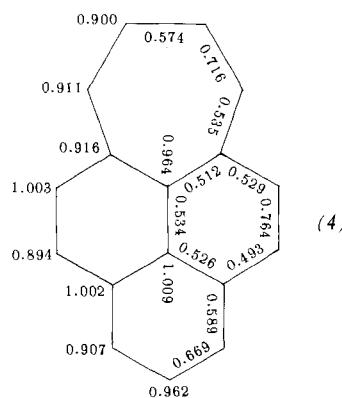
(1): 53260-28-9 / (2): 53260-41-6 / (3): 53260-42-7 / (4): 53260-31-4 / (4) BF₄: 53260-32-5 / Triphenylmethyl-tetrafluoroborat: 341-02-6.

[1] I. Murata, K. Yamamoto u. Y. Kayane, Angew. Chem. 86, 861 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, Nr. 12 (1974).

[2] R. Zahradník, J. Michl u. J. Pancíř, Tetrahedron 22, 1355 (1966).

[3] (4) ergab eine korrekte C,H-Analyse.

[4] Prof. Zahradník hat uns freundlicherweise die folgenden PPP-LCI-SCF-Ergebnisse für (4) zur Verfügung gestellt (π -Elektronendichten, π -Bindungsordnungen und Elektronenspektrum):



$\lambda_{\text{max}} = 433, 386, 355, 306, 281, 264, 249 \text{ nm}$. Wir danken Prof. R. Zahradník und Dr. Z. Slanina für die Berechnungen.

[5] H-5,10 und H-4,11 wurden aufgrund der berechneten π -Elektronendichten an den betreffenden C-Atomen zugeordnet [4].

[6] G. Fraenkel, R. E. Carter, A. McLachlan u. J. H. Richards, J. Amer. Chem. Soc. 82, 5846 (1960); T. Schaeffer u. W. G. Schneider, Can. J. Chem. 41, 966 (1963); J. R. Leto, F. A. Cotton u. J. S. Waugh, Nature 180, 978 (1957).

[7] H. Prinzbach, U. Freudenberger u. U. Scheidegger, Helv. Chim. Acta 50, 1087 (1967).

[8] Die pK_{R+} -Werte in 20proz. wäßrigem Acetonitril wurden mit den üblichen spektrophotometrischen Methoden bestimmt. Die Absorption bei 475 nm wurde bei verschiedenen pH-Werten jeweils 90 s nach der Herstellung der Lösung gemessen. Der so erhaltene pK_{R+} -Wert von 8.4 ist die untere Grenze, da die Intensität der Absorption im pH-Bereich um pK_{R+} mit der Zeit abnimmt. 180 s nach Herstellung der Lösung wurde für (4) nur noch $pK_{R+} = 8.1$ gemessen.

[9] I. Fleming, J. Chem. Soc. Perkin I 1973, 1019.

[10] Y. Kayama, M. Oda u. Y. Kitahara, Chem. Lett. 1973, 1169.

Kristallstruktur von (HgJ)₂TiF₆^[**]

Von Klaus Köhler, Dietrich Breitinger und Gerhard Thiele^[*]

Als Reaktionsprodukte in den Systemen Hg²⁺/J⁻/Xⁿ⁻ (Xⁿ⁻ = TiF₆²⁻, ZrF₆²⁻, SnF₆²⁻, NO₃⁻ und BF₄⁻) lassen sich Mercuriodonium-Komplexe der Zusammensetzung (HgJ)_n⁺Xⁿ⁻ darstellen^[11]. Schwingungsspektrometrische Untersuchungen der kristallinen Festkörper legen eine Struktur mit planaren, am Jod gewinkelten Ketten für das (HgJ)⁺-Kation nahe^[22], wie sie für das isoelektronische AuJ gefunden worden ist^[3, 4].

[*] Prof. Dr. D. Breitinger, Dr. K. Köhler und Prof. Dr. G. Thiele
Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
852 Erlangen, Egerlandstraße 1

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Für die Kristallstrukturbestimmung an (HgJ)₂TiF₆ – (HgJ)₂ZrF₆ und (HgJ)₂SnF₆ sind isotyp – standen die mit einem Vierkreisdiffraktometer (Mo_{Kα}-Strahlung, Graphit-Monochromator) im Bereich $0^\circ < \vartheta \leq 22^\circ$ gemessenen Intensitäten von 490 unabhängigen Reflexen (davon 255 mit $I < 3\sigma$) zur Verfügung^[5]. Die Verfeinerung des mit Fourier-Methoden entwickelten Strukturmodells führte nach Absorptionskorrektur^[6] mit anisotropen Temperaturfaktoren zum R-Wert 0.083 (Koordinaten in Tabelle 1).

Tabelle 1. Atomkoordinaten für (HgJ)₂TiF₆.

Atom	Punktlage	x	y	z
Hg	8g	0.2581	0.3583	0.25
J ¹	4c	0.5	0.2329	0.25
J ²	4c	0.5	0.9742	0.25
Ti	4c	0	0.1092	0.25
F ¹	4c	0	0.2371	0.25
F ²	4c	0	0.9821	0.25
F ³	16h	0.1769	0.1099	0.4205

Kristalldaten: Raumgruppe .Cmc_m-D_{2h}¹⁷; a = 762.2 ± 0.6, b = 1492.0 ± 0.9, c = 761.3 ± 0.9 pm; Z = 4; d_{ber} = 6.27, d_{exp} = 6.15 g · cm⁻³.

Das Gitter durchziehen parallel zur a-Achse gewinkelte Ketten J¹[JHg₂J]⁺ (Liniengruppe Nr. 10 der Bhagavantam-Klassifizierung^[7], Faktorgruppe isomorph C_{2v}-mm), die paarweise koplanar in Ebenen mit z = 0.25 und z = 0.75 angeordnet sind (Abb. 1); Atomabstände und Bindungswinkel sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

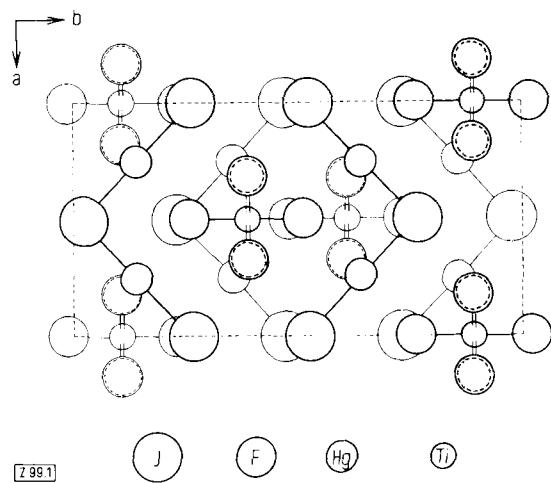


Abb. 1. Struktur von (HgJ)₂TiF₆: Projektion auf (001).

Tabelle 2. Atomabstände [pm] und Bindungswinkel (in Klammern Standardabweichung in Einheiten der letzten Stelle).

Hg – J ¹	262.7(4)	Ti – F ¹	190.8(60)
Hg – J ²	261.8(4)	Ti – F ²	189.6(60)
Hg – F ¹	267 (4)	Ti – F ³	187.2(20)
Hg – F ²	264 (4)		
Hg – F ³	2 × 262 (4)		
Hg – J ¹ – Hg	89.4(2) ^o ± 1.560(3) rad		
Hg – J ² – Hg	97.2(2) ^o ± 1.696(3) rad		
J ¹ – Hg – J ²	175.8 ^o ± 3.068 rad		

Die Ketten werden in verschiedener Weise über die geringfügig deformierten TiF₆²⁻-Oktaeder miteinander verknüpft, so daß für die Quecksilberatome eine verzerrt-oktaedrische Umgebung entsteht. Als Folge dieser Wechselwirkungen weicht der Bindungswinkel am Quecksilber vom Idealwert 180° für sp- oder ds-Hybridisierung ab.