

- [1] M. Tramontini, *Synthesis* 1973, 703; zit. Lit.
 [2] Dargestellt in Analogie zu einer Vorschrift von H. Böhme, H. Böhme u. K. Hartke, *Chem. Ber.* 93, 1305 (1960).
 [3] J. K. Coward u. T. C. Bruice, *J. Am. Chem. Soc.* 91, 5339 (1969).
 [4] M. Mousseron, R. Jacquier u. H. Christol, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1957, 346.
 [5] W. Treibs u. M. Mühlstaedt, *Chem. Ber.* 87, 407 (1954).
 [6] G. L. Buchanan, A. C. W. Curran, J. M. McCrae u. G. W. McLay, *Tetrahedron* 23, 4729 (1967).
 [7] C. Mannich, F. Borkowsky u. W. H. Lin, *Arch. Pharm. (Weinheim)* 275, 54 (1937).
 [8] J. Brugidou u. H. Christol, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1966, 1693.
 [9] H. B. Nisbet, *J. Chem. Soc.* 1938, 1237.
 [10] H. O. House u. B. M. Trost, *J. Org. Chem.* 29, 1339 (1964).
 [11] C. Mannich, B. Lesser u. F. Silten, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 65, 378 (1932).

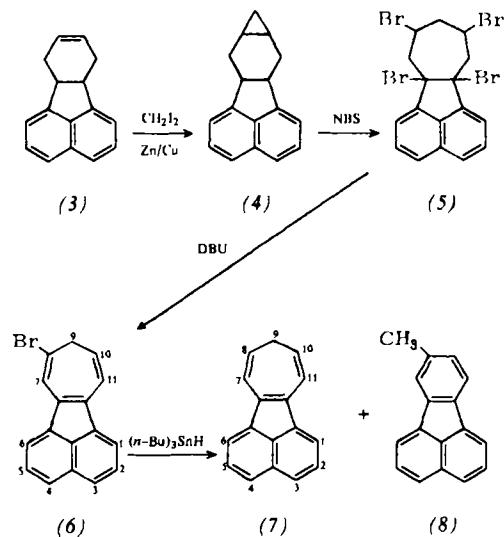
Das Cyclohepta[*a*]acenaphthylenium-Ion

Von Kageishi Yamamoto und Ichiro Murata^[*]

Unter den vielen bisher bekannten Kohlenwasserstoff-Kationen ist das Cyclohepta[*cd*]phenalenium-Ion ($pK_{R+} \approx 8.4$)^[11] besonders stabil. Wir konnten kürzlich zeigen, daß die thermodynamische Stabilität des Cyclopentadienyl-Anions durch Anellierung des Acenaphthylen-Systems zum Anion (1)^[2] beträchtlich erhöht wird; dies legt nahe, daß



das Cyclohepta[*a*]acenaphthylenium-Ion (2) ein hochstabilisiertes Kohlenwasserstoff-Kation sein sollte. Das Pentaphenylcyclohepta[*a*]acenaphthylenium-Ion^[3] ist 1963 synthetisiert worden. Wir haben jetzt das Stamm-Kation (2) dargestellt. Unseres Wissens ist es das stabilste bisher bekannte Kohlenwasserstoff-Kation.



Wir gingen von 6b,7,10,10a-Tetrahydrofluoranthen (3)^[4] aus, das durch Simmons-Smith-Reaktion (Modifikation nach Harrison^[5]) zum Norcaran-Derivat (4) cyclopropaniert wurde. (4), $F_p = 67-68^\circ\text{C}$, reinigten wir durch Chromatographie an einer silbernitrat-imprägnierten Silicagel-Säule mit Hexan (40-50 % Ausb.). Mit 4 Äquivalenten *N*-Bromsuccinimid

(NBS) in Benzol bei Raumtemperatur ließ sich (4) zum Tetra-bromid (5) umsetzen (27 % Ausb.), das ungereinigt weiterverwendet wurde. Durch Dehydrobromierung von (5) mit 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU)^[6] (in THF bei Raumtemperatur, ca. 12 h unter N_2) und chromatographische Trennung der Produkte (Silicagel, Hexan) erhielten wir reines Monobromid (6), orange Plättchen vom $F_p = 105-109^\circ\text{C}$. Die Struktur von (6) geht aus seinem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum hervor.

Reduktion von (6) in siedendem Toluol mit Tri-*n*-butylzinnhydrid führt zu 9H-Cyclohepta[*a*]acenaphthylen (7); das Nebenprodukt (Verhältnis 7:3)^[7] ist vermutlich 8-Methylfluoranthen (8). Verbindung (7) wies nach Subtraktion des Spektrums von (8) folgende $^1\text{H-NMR}$ -Signale auf: $\delta = 2.61$ (t, $J_{9,8} = J_{9,10} = 7.0\text{ Hz}$, H-9), 5.58 (dt, $J_{8,7} = J_{10,11} = 9.0$, $J_{8,9} = J_{10,9} = 7.0\text{ Hz}$, H-8, H-10), 6.98 (d, $J_{7,8} = J_{11,10} = 9.0\text{ Hz}$, H-7, H-11), 7.4-7.9 ppm (m, H-1 bis H-6).

Da wir (7) auch durch wiederholte Chromatographie nicht von (8) befreien konnten, wurde die Mischung von (7) und (8) zur Hydridabstraktion mit Triphenylmethyli-tetrafluoroborat behandelt. Wir erhielten dabei das Kation (2) als Tetrafluoroborat in Form orangeroter Kristalle, die sich bei 163-170°C zersetzen; UV (Acetonitril): $\lambda_{\text{max}} = 263\text{ nm}$ ($\log \epsilon = 4.31$), 333 (4.44), 438 (4.23), 100-MHz- $^1\text{H-NMR}$ (CF_3COOD): $\delta = 8.28$ (t, $J = 8.1\text{ Hz}$, H-2, H-5), 8.74 (d, $J = 8.1\text{ Hz}$, H-3, H-4), 9.04 (d, $J = 8.1\text{ Hz}$, H-1, H-6), 8.9-9.1 (m, H-8 bis H-10), 9.7 ppm (m, H-7, H-11). Das NMR-Spektrum war mit der weitgehenden Delokalisation der Ladung in den Naphthalin-Teil im Einklang. (2) ist weit stabiler als andere anellierte Tropylium-Ionen^[8]; sein pK_{R+} -Wert beträgt 8.7 (in 20proz. wäßrigem Acetonitril mit den üblichen spektrophotometrischen Methoden bestimmt). Diese Befunde zeigen den Einfluß der Acenaphthylengruppierung auf die Delokalisation der positiven Ladung des Tropylium-Ions.

Eingegangen am 21. Januar 1976 [Z 397]

CAS-Registry-Nummern:

- (1): 58526-68-4 / (3): 58485-91-9 / (4): 58485-92-0 /
 (5): 58485-93-1 / (6): 58485-94-2 / (7): 206-85-9 /
 (8): 20485-57-8.

- [1] I. Murata, K. Yamamoto u. Y. Kayane, *Angew. Chem.* 86, 862 (1974); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13, 808 (1974).
 [2] K. Yamamoto, M. Morioka u. I. Murata, *Tetrahedron Lett.* 1975, 3009.
 [3] M. A. Battiste, *J. Am. Chem. Soc.* 85, 2175 (1963).
 [4] M. C. Kloetzel u. H. E. Mertel, *J. Am. Chem. Soc.* 72, 4786 (1950).
 [5] R. J. Rawson u. I. Harrison, *J. Org. Chem.* 35, 2057 (1970).
 [6] Wir danken San-Abbott Ltd. für DBU.
 [7] Durch NMR-Integration ermittelt. (8) zeigt ein charakteristisches Methylenprotonen-Signal bei $\delta = 2.46\text{ ppm}$.
 [8] E. Heilbronner u. H. Bock: *Das HMO-Modell und seine Anwendung*. Verlag Chemie, Weinheim 1968, Bd. 1, S. 355.

Naphthalin-1,4-endoperoxid

Von Maria Schäfer-Ridder, Ulrich Brocker und Emanuel Vogel^[*]

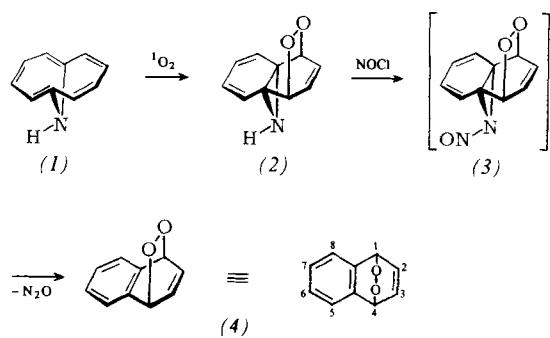
Naphthalin zeigt im Unterschied zu Anthracen sowie höheren Gliedern der Acen-Reihe^[1] praktisch keine Neigung, mit Singuletsauerstoff ($^1\text{O}_2$) unter 1,4-Endoperoxid-Bildung zu reagieren^[2]; aus kinetischen Daten wurde abgeschätzt, daß es für die Addition von $^1\text{O}_2$ einen um mehrere Größenordnungen niedrigeren Reaktivitätsindex aufweist als die Acene^[3]. In der Tat scheint die Synthese des Endoperoxids (4) aus Naphthalin und $^1\text{O}_2$ in erster Linie durch eine hohe Aktivierungsenergie der Addition – und nicht etwa durch eine zu große

- [*] Prof. Dr. E. Vogel, Dr. M. Schäfer-Ridder und Dr. U. Brocker
 Institut für Organische Chemie der Universität
 Greinstraße 4, 5000 Köln 41

[*] Dr. K. Yamamoto und Prof. Dr. I. Murata

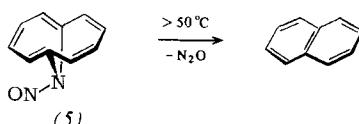
Department of Chemistry, Faculty of Science, Osaka University,
 Toyonaka, Osaka 560 (Japan)

Zerfallstendenz von (4) – vereitelt zu werden, denn wir haben jetzt auf anderem Wege einen Zugang zu dieser Verbindung gefunden.



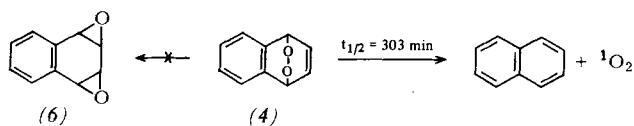
Das *N*-Nitrosoaziridin (3) des aus 1,6-Imino[10]annulen (1)^[4] erhältlichen 1,4-Endoperoxids (2)^[5] eliminiert schon bei sehr niedriger Temperatur N_2O ^[6]. Behandelt man in Methylenchlorid gelöstes (2) in Gegenwart von Triethylamin bei -78°C mit flüssigem Nitrosylchlorid in geringem Überschuß (Reaktionsdauer 1 h), so bildet sich auf diese Weise (4), das bei konventioneller Aufarbeitung unter Kühlung ($0\text{--}5^\circ\text{C}$) und Umkristallisation aus Aceton (-20°C) in farblosen Nadeln isoliert wird (rasche Zersetzung oberhalb Raumtemperatur); Ausbeute 50%.

Versuche, (4) alternativ über das bei der Umsetzung von (1) mit Nitrosyltetrafluoroborat in Acetonitril glatt entstehende *N*-Nitroso-1,6-imino[10]annulen (5) [hellgelbe Nadeln (aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hexan}$), $\text{Fp} \approx 70^\circ\text{C}$ (Zers.); $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): Multiplett bei $\tau = 1.9\text{--}2.9$; UV (Methanol): $\lambda_{\text{max}} = 250$ ($\epsilon = 49\,000$), 295 (6350), 376 (240), 388 (380), 398 (630), 409 nm (720)] darzustellen, führten nicht zum Ziel, da (5) praktisch kein $^1\text{O}_2$ aufnahm. (5) zersetzt sich in Lösung erst oberhalb 40°C in Naphthalin und N_2O .

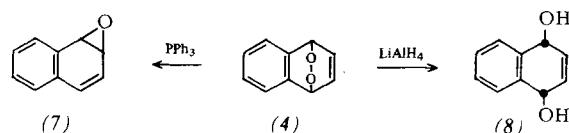


Der Strukturbeweis für Naphthalin-1,4-endoperoxid (1,4-Epidoxy-1,4-dihydronaphthalin) (4) stützt sich vor allem auf das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum [(in CDCl_3 , TMS als innerer Standard): AA'BB'-System bei $\tau = 2.70$ (H^5, H^8) und 2.76 (H^6, H^7) ($J_{5,6} = 7.34$, $J_{5,7} = 1.17$, $J_{5,8} = 0.52$, $J_{6,7} = 7.68$ Hz) und AA'XX'-System bei $\tau = 3.02$ (H^2, H^3) und 4.36 (H^1, H^4) ($J_{1,2} = 5.89$, $J_{1,3} = 1.66$, $J_{1,4} = 0.99$, $J_{2,3} = 8.08$ Hz)]. Auch das UV-Spektrum [(Cyclohexan): $\lambda_{\text{max}} = 205$ nm ($\epsilon = 26\,100$)] vom Typ des 1,4-Dihydronaphthalins sowie das IR-Spektrum [KBr]: 1655 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$)] sind damit in Einklang.

Die ohne Schwierigkeiten zu handhabende Verbindung (4) erfährt relativ leicht eine – in Lösung quantitative – thermische Spaltung in Naphthalin und Sauerstoff^[7]. Aus den NMR-spektroskopisch ermittelten Geschwindigkeitskonstanten zwischen 18 und 26°C leiten sich für die Fragmentierung von (4) nach der Arrhenius-Gleichung die Aktivierungsparameter $E_A = 23.7 \pm 0.7\text{ kcal mol}^{-1}$ und $\log A = 13.26 \pm 0.5$ ab ($\Delta H^\ddagger = 23.2 \pm 0.9\text{ kcal mol}^{-1}$, $\Delta S^\ddagger = 0.2 \pm 1.1\text{ cal grad}^{-1}\text{ mol}^{-1}$). Die Halbwertszeit der Reaktion bei 20°C beträgt 303 min. Daß es sich bei dem aus (4) gebildeten Sauerstoff um $^1\text{O}_2$ handelt, zeigt die Umsetzung von (4) mit $^1\text{O}_2$ -Acceptoren wie Diphenylisobenzofuran oder Tetramethylethylen^[8], wobei die unter Beteiligung von $^1\text{O}_2$ zu erwartenden Produkte entstehen – z. B. aus 1 mmol (4) und 0.5 mmol 1,3-Diphenylisobenzofuran in 10 ml Benzol bei 20°C (24 h im Dunkeln) neben Naphthalin nahezu quantitativ *o*-Dibenzoylbenzol.



Der Temperaturbereich, in dem das 1,4-Endoperoxid (4) $^1\text{O}_2$ -Oxygenierungen ermöglicht (vorzugsweise $15\text{--}25^\circ\text{C}$), läßt es als nützliche Ergänzung zu den bekannten Singulettssauerstoff-Quellen auf der Basis von Ozoniden^[9] und 1,4-Endoperoxiden^[1, 2] erscheinen.



Die Umsetzung von (4) mit Triphenylphosphan (-78°C) führt zu einer partiellen Desoxygenierung; das Hauptprodukt ist (7)^[10] (Hinweise auf die Bildung des isomeren 1,4-Epoxy-1,4-dihydronaphthalins fanden sich nicht). Reduktion von (4) mit Lithiumaluminiumhydrid in Ether (0°C) ergibt *cis*-1,4-Dihydroxy-1,4-dihydronaphthalin (8) [$\text{Fp} = 106\text{--}107^\circ\text{C}$; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): Doublets bei $\tau = 5.0$ (H^1, H^4) und 3.88 (H^2, H^3) sowie Multiplett bei $\tau = 2.2\text{--}2.8$ ($\text{H}^5\text{--H}^8$)], das auf anderem Wege auch von *Jerina* et al.^[11] erhalten werden konnte. (8) kommt bei einer biologischen Oxidation von Naphthalin zu (4), für die es bisher jedoch noch keine sicheren Anhaltspunkte gibt, als isolierbares Folgeprodukt in Frage. Angesichts des natürlichen Vorkommens von 1,4-Endoperoxiden^[12] wäre es kaum überraschend, wenn sich herausstellte, daß der Organismus Naphthalin nicht nur zu (7), sondern auch zu (4) zu oxidieren vermag. Die Kenntnis der Eigenschaften von (4) und (8) sollte es erleichtern, dieses Problem zu klären.

Eingegangen am 29. Dezember 1975 [Z 389a]

- [1] *J. Rigauby*, Pure Appl. Chem. 16, 169 (1968).
- [2] Im Naphthalin-System bedarf es nach bisheriger Erfahrung elektronenspendender Substituenten wie Methoxy-[1] oder Alkylgruppen (vorzugsweise in 1,4-Stellung), um bei der farbstoff-sensibilisierten Photo-oxygenierung die Bildung von 1,4-Endoperoxiden beobachten zu können: *H. H. Wasserman* u. *D. L. Larsen*, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1972, 253; *H. Hart* u. *A. Oku*, ibid. 1972, 254.
- [3] *B. Stevens*, *S. R. Perez* u. *J. A. Ors*, J. Am. Chem. Soc. 96, 6846 (1974).
- [4] *E. Vogel*, *M. Biskup*, *W. Pretzer* u. *W. A. Böll*, Angew. Chem. 76, 785 (1964); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 3, 642 (1964); *E. Vogel*, *W. Pretzer* u. *W. A. Böll*, Tetrahedron Lett. 1965, 3613.
- [5] *E. Vogel*, *A. Alschner* u. *K. Wilms*, Angew. Chem. 86, 407 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 398 (1974). – Der endgültige Beweis für die hier formulierte *anti*-Anordnung von NH- und O—O-Gruppe in (2) steht noch aus.
- [6] Zur Fragmentierung von *N*-Nitrosoaziridinen vgl. *H. Prinzbach*, *M. Breuninger*, *B. Galenkamp*, *R. Schwesinger* u. *D. Hunkler*, Angew. Chem. 87, 350 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 348 (1975); zit. Lit.
- [7] Für die Bildung des isomeren *syn*-Naphthalin-1,2;3,4-dioxids (6) [siehe *E. Vogel*, *H.-H. Klug* u. *M. Schäfer-Ridder*, Angew. Chem. 88, 264 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, Nr. 4 (1976)] ergaben sich auch unter anderen Thermolysebedingungen keine Anhaltspunkte. – Im Gegensatz zu (4) spaltet Anthracen-9,10-endoperoxid beim Erhitzen die O—O-Brücke nicht als $^1\text{O}_2$ ab, sondern erfährt eine Homolyse der O—O-Bindung, die primär das *syn*-1,2;3,4-Diepoxid ergibt: *J. Rigauby*, *J. Baranne-Lafont*, *A. Defoin* u. *N. Kim Cuong*, C. R. Acad. Sci. Ser. C 280, 527 (1975).
- [8] *H. H. Wasserman*, *J. N. Kim Cuong*, *C. R. Acad. Sci. Ser. C* 280, 527 (1975); *H. Rio* u. *M.-J. Scholl*, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1975, 474.
- [9] *R. W. Murray* u. *M. L. Kaplan*, J. Am. Chem. Soc. 91, 5358 (1969); *A. P. Schaap*, *K. Kess* u. *A. L. Thayer*, J. Org. Chem. 40, 1185 (1975).
- [10] *E. Vogel* u. *F.-G. Klärner*, Angew. Chem. 80, 402 (1968); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 7, 376 (1968); *D. R. Boyd*, *D. M. Jerina* u. *J. W. Daly*, J. Org. Chem. 35, 3170 (1970).
- [11] *A. M. Jeffrey*, *H. J. C. Yeh* u. *D. M. Jerina*, J. Org. Chem. 39, 1405 (1974).
- [12] *K. Göllnick* u. *G. O. Schenck* in *J. Hamer*: 1,4-Cycloaddition Reactions. Academic Press, New York 1967, S. 255.