

- [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).

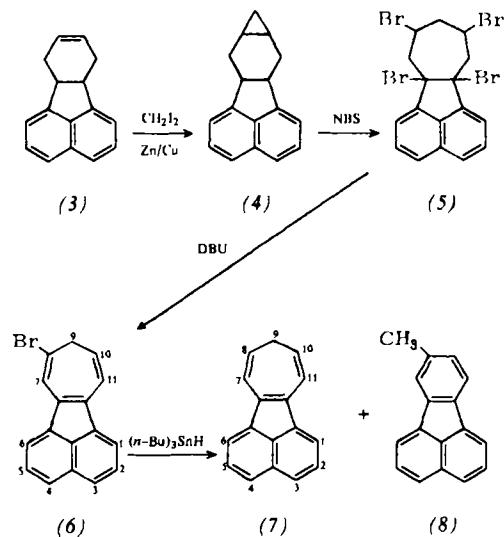
Das Cyclohepta[*a*]acenaphthylenium-Ion

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)