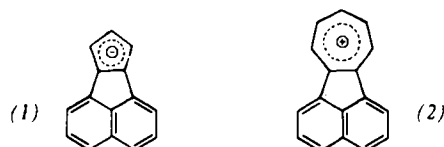


- [1] M. Tramontini, *Synthesis* 1973, 703; zit. Lit.
- [2] Dargestellt in Analogie zu einer Vorschrift von H. Böhme, H. Böhme u. K. Hartke, *Chem. Ber.* 93, 1305 (1960).
- [3] J. K. Coward u. T. C. Bruice, *J. Am. Chem. Soc.* 91, 5339 (1969).
- [4] M. Mousseron, R. Jacquier u. H. Christol, *Bull. Soc. 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).

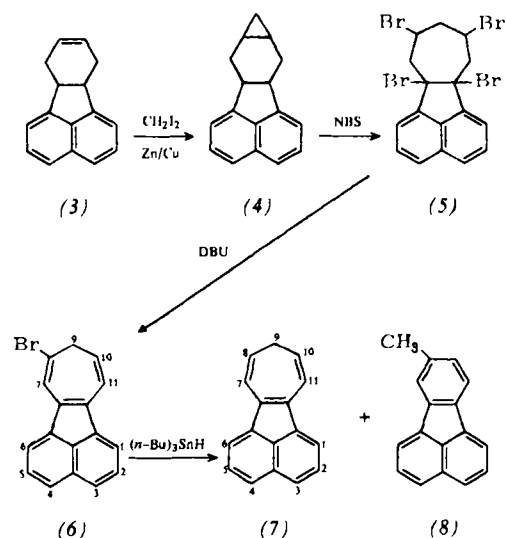
Das Cyclohept[*a*]acenaphthylenylium-Ion

Von Kagetoshi Yamamoto und Ichiro Murata^[*]

Unter den vielen bisher bekannten Kohlenwasserstoff-Kationen ist das Cyclohepta[*cd*]phenalenylium-Ion ($pK_R \approx 8.4$)^[1] 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 Cyclohept[*a*]acenaphthylenylium-Ion (2) ein hochstabilisiertes Kohlenwasserstoff-Kation sein sollte. Das Pentaphenylcyclohept[*a*]acenaphthylenylium-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-impregnierten Silicagel-Säule mit Hexan (40–50 % Ausb.). Mit 4 Äquivalenten *N*-Bromsuccinimid

(NBS) in Benzol bei Raumtemperatur ließ sich (4) zum Tetrabromid (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 9*H*-Cyclohept[*a*]acenaphthylen (7); das Nebenprodukt (Verhältnis 7:3)^[7] ist vermutlich 8-Methylfluoranthen (8). Verbindung (7) weist nach Subtraktion des Spektrums von (8) folgende $^1\text{H-NMR}$ -Signale auf: $\delta = 2.61$ (t, $J_{9,8} = J_{9,10} = 7.0\text{ Hz}$, 2H-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 Triphenylmethyltetrafluoroborat behandelt. Wir erhielten dabei das Kation (2) als Tetrafluoroborat in Form orangefarbener Kristalle, die sich bei $163-170^\circ\text{C}$ zersetzten; 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 Naphthalinteil 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 Acenaphthylen-gruppierung auf die Delokalisation der positiven Ladung des Tropylium-Ions.

Eingegangen am 21. Januar 1976 [Z 397]

CAS-Registry-Nummern:

(2): 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 Methylprotonen-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

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

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