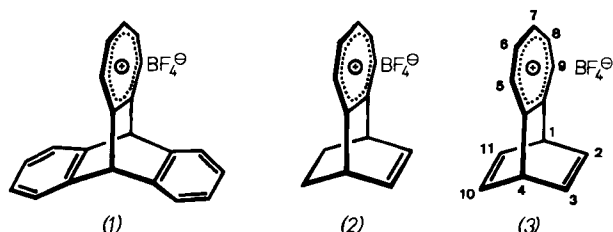


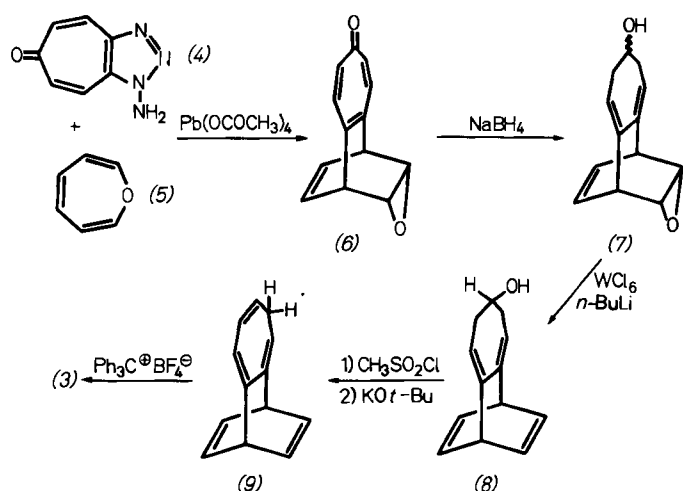
1,4-Dihydro-1,4-ethenobenzotropylium-tetrafluoroborat; Synthese und intramolekulare Charge-Transfer-Wechselwirkung^[**]

Von Tomoo Nakazawa, Keiji Kubo und Ichiro Murata^[*]

Wir haben bereits früher die Salze (1)^[1] und (2)^[2] synthetisiert, in denen ein Tropylium-Ion in ein polycyclisches System integriert ist; sie eignen sich als Modellverbindungen zum Studium intramolekularer Charge-Transfer (CT-) Wechselwirkungen zwischen der Tropyliumeinheit und nicht in der gleichen Ebene liegenden π -Systemen.



Wir berichten jetzt über Erzeugung und Eigenschaften der Verbindung (3), in deren Kation formal ein Tropylium-Ion und Barrelen (Bicyclo[2.2.2]octatrien) verknüpft sind. In (3) sollte sich neben der intramolekularen CT- auch noch eine π - π -Wechselwirkung zwischen den beiden Ethylen- π -Systemen beobachten lassen. Die Synthese von (3) beginnt mit dem Tropon-Derivat (6) [schwach gelbe Nadeln,



Fp = 166.5 °C (Zers.) (aus Benzol)^[3], das wir mit 95% Ausbeute nach einer von uns entwickelten Vorschrift^[4] herstellten; dazu wird eine Mischung aus 1-Amino-1H-cycloheptatriazol-6-on (4)^[5] und Oxepin (5)^[6] mit Bleitetraacetat im Molverhältnis 1:2:1 umgesetzt. (6) wurde mit NaBH₄ [98proz. Methanol, Raumtemperatur, 2 h] zu den epimeren Alkoholen (7) reduziert [farblose Nadeln, Fp = 98–104 °C, Ausb. 79%]^[3]. Die Umwandlung von (7) in das Tetraenol (8) [farblose Nadeln, Fp = 127–129 °C (Hexan und Benzol), Ausb. 45%]^[3], die mit den üblichen Desoxygenierungsmitteln scheiterte, gelang mit niedervalenten Wolframchloriden, die

in situ aus Wolframhexachlorid und *n*-Butyllithium (Molverhältnis 1:2) erzeugt wurden^[7]. Aus (8) wurde quantitativ das Mesylat erhalten [CH₃SO₂Cl/Et₃N in CH₂Cl₂, 0 °C, 10 min], das ohne vorherige Reinigung mit Kalium-*tert*-butylalkoholat [Molverhältnis 1:2.5, Tetrahydrofuran, –45 °C, 1.5 h] das Cycloheptatrien-Derivat (9) ergab [farblose Flüssigkeit, Ausb. 50% bezogen auf (8)]^[3]. Das Salz (3)^[3], aus (9) durch Hydridabstraktion mit Trityl-tetrafluoroborat in CH₂Cl₂ bei –74 °C erzeugt, wurde in 47% Ausbeute als grüngelbe, luftbeständige Nadeln (Acetonitril oder Essigsäureethylester) isoliert, die sich bei 204–207 °C zersetzen. Die Zuordnung der Struktur wurde durch ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren gesichert (Tabelle 1).

Tabelle 1. Spektroskopische Daten von (3).

UV/VIS λ_{\max} [nm] (log ϵ) in CH ₂ Cl ₂	UV/VIS λ_{\max} [nm] (log ϵ) in CH ₃ CN	¹ H-NMR in CD ₂ Cl ₂ δ -Werte	¹³ C-NMR in CD ₃ CN δ -Werte
234 (4.63)	230.2 (4.69)	5.73 (m, 1,4-H)	56.8 (C-1,4)
274.4 (4.02)	270.7 (4.04)		139.7 (C-2,3,10,11)
340 (3.56)	334 (3.56)	7.20 (m, 2,3,10,11-H)	146.7 (C-5,9)
378 sh (3.40)	374 sh (3.37)	8.67–8.98 (m, 5,6,7,8,9-H)	148.8 (C-7)
			153.1 (C-6,8)
			176.1 (C-4a,9a)

Das UV/VIS-Spektrum von (3) in Acetonitril (Abb. 1) zeigt eine breite und intensive, Lösungsmittelabhängige CT-Absorption zwischen 300 und 450 nm, die im weniger polaren Dichlormethan bathochrom verschoben ist. Der große Absorptionsbereich, die Bandenauflösung (331 und 387 nm) und das MCD-Spektrum von (3) deuten auf zwei oder mehrere Elektronenübergänge hin. Das MCD-Spektrum weist ein positives Maximum bei 333 nm und ein negatives bei 387 nm im CT-Bereich auf^[8]. Die Wechselwirkung zwischen den beiden nicht-konjugierten Ethylen- π -Orbitalen in (3) hebt deren Entartung auf; die beobachteten CT-Banden bei 387 und 333 nm sind den Elektronenübergängen von den beiden höchsten besetzten MOs in das LUMO der Tropyliumeinheit zuzuordnen. Die Energiedifferenz zwischen diesen beiden CT-Übergängen (0.52 eV) ist ungefähr ebenso groß wie die zwischen den beiden höchsten besetzten MOs im Bicyclo[2.2.2]octadien, $\epsilon(b_2(\pi)) - \epsilon(a_1(\pi)) = 0.58$ eV, die PESpektroskopisch bestimmt wurde^[9].

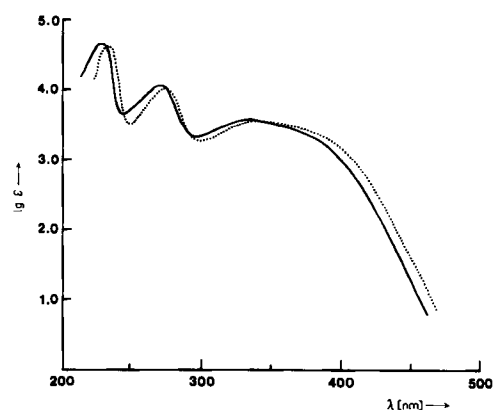


Abb. 1. UV/VIS-Spektrum von (3) in Acetonitril (—) und in Dichlormethan (....).

Die thermodynamische Stabilität von (3) ($pK_R + = 7.0 \pm 0.2$ in 20proz. Acetonitril) ist deutlich geringer als die von (2) ($pK_R + = 8.4_7$)^[2] oder dessen Dihydro-Derivat ($pK_R + = 8.8_2$)^[2]. Die sukzessive Einführung von Doppelbindungen in die Ethanobrücken bringt eine Abschwächung des

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

Prof. Dr. T. Nakazawa
Department of Chemistry, Medical University of Yamanashi
Nakakoma-gun, Tamaho-mura, Yamanashi 409-38 (Japan)

[†] Korrespondenzautor.

[**] Diese Arbeit wurde durch das japanische Erziehungsministerium (Nr. 343007) unterstützt.

positiven induktiven Effektes der „Brücken-Alkyl-Gruppen“ mit sich, was die abnehmende Stabilität in obiger Reihe erklärt.

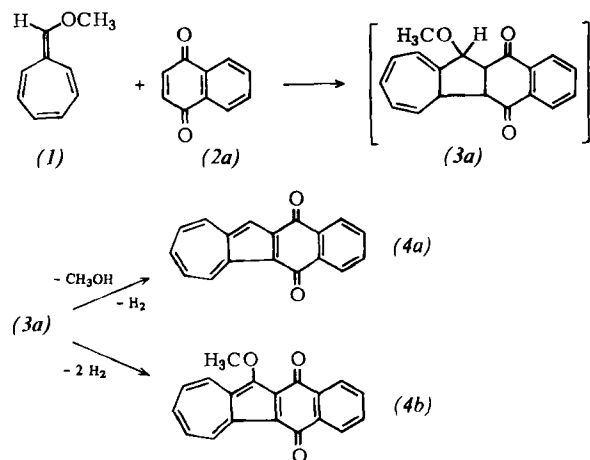
Eingegangen am 29. Juli 1980 [Z 684]

- [1] a) T. Nakazawa, I. Murata, J. Am. Chem. Soc. 99, 1996 (1977); b) T. Nakazawa, N. Abe, K. Kubo, I. Murata, Tetrahedron Lett. 1979, 4995.
- [2] T. Nakazawa, Y. Niimoto, K. Kubo, I. Murata, Angew. Chem. 92, 566 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, 545 (1980).
- [3] Alle neuen Verbindungen ergaben korrekte Elementaranalysen und passende spektroskopische Daten.
- [4] T. Nakazawa, I. Murata, Angew. Chem. 87, 742 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 711 (1975).
- [5] Da (4) und dessen 2-Amino-2H-Isomer schwer zu trennen sind, wurde ein 5:2:3:2-Gemisch zur Synthese von (6) verwendet; siehe auch [4].
- [6] E. Vogel, R. Schubart, W. A. Böll, Angew. Chem. 76, 535 (1964); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 3, 510 (1964); E. Vogel, H. Günther, ibid. 79, 429 (1967) bzw. 6, 385 (1967); E. Vogel, W. A. Böll, H. Günther, Tetrahedron Lett. 1965, 609.
- [7] K. B. Sharpless, M. A. Umbreit, M. T. Nieh, T. C. Flood, J. Am. Chem. Soc. 94, 6538 (1972).
- [8] M. Hatano, A. Tajiri, noch unveröffentlicht; wir danken Prof. Hatano und Dr. Tajiri, Chemical Research Institute of Non-aqueous Solutions, Tohoku University, für die Mitteilung ihrer unveröffentlichten Ergebnisse.
- [9] P. Bischof, J. A. Hashmall, E. Heilbronner, V. Hornung, Helv. Chim. Acta 52, 1745 (1969); E. Haselbach, E. Heilbronner, G. Schröder, ibid. 54, 153 (1971).

Acenazulendione: Synthesen, Spektroskopie, elektrochemischer Nachweis eines doppelten Redoxkreislaufs^[**]

Von Margarete Baier, Jörg Daub, Adelheid Hasenhündl, Andreas Merz und Knut M. Rapp^[*]

8-Methoxyheptafulven (1) addiert Verbindungen mit elektronenarmen CC-Mehrfachbindungen unter Bildung von Hydroazulen^[1]. Die Umsetzung mit *p*-Chinonen (2) sollte somit über Hydroacenazulendione (3) zu Dionen (4) führen.

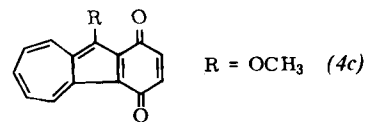


Bei der Reaktion von (1) mit 1,4-Naphthochinon (2a) im Molverhältnis 1:2 entstehen in 67% Gesamtausbeute Naphth[2,3-*a*]azulen-5,12-dion (4a) und die 11-Methoxyverbindung (4b) im Verhältnis 65:35. Führt man die Reaktion im Molverhältnis 1:1 durch, erhöht sich der Anteil von (4a) auf >95% bei einer Gesamtausbeute an (4) von 34%. Dies ist

[*] Prof. Dr. J. Daub, Prof. Dr. A. Merz, Dr. K. M. Rapp, M. Baier, A. Hasenhündl
Institut für Chemie der Universität
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg

[**] Fulvene mit inverser Ringpolarisation, 5. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF unterstützt. – 4. Mitteilung: [1].

in Einklang mit einer Begünstigung der CH₃OH-Abspaltung aus der nicht isolierbaren Zwischenstufe (3a) bei kleiner Chinonkonzentration. Durch Säulenchromatographie (Niederdruck, Merck-Fertigsäule, Silicagel, Laufmittel Dichlormethan) wurden (4a) und (4b) getrennt. 1,4-Benzochinon bildet mit (1) 10-Methoxybenz[*a*]azulen-1,4-dion (4c) lediglich in 9% Ausbeute; das Produkt mit R=H wurde nicht gefunden. Die geringe Ausbeute von (4c) ist auf die Polymerisation von (1) zurückzuführen.



Die Spektren von (4) zeigen charakteristische Merkmale der einzelnen Strukturteile (Tabelle 1). Typisch für den Azulenteil ist die langwelligste Bande im Elektronenspektrum [(4a): λ_{max} = 655 nm]; im gleichen Bereich absorbiert der entsprechende Kohlenwasserstoff Naphth[2,3-*a*]azulen (λ_{max} = 647 nm)^[2]. Für die langwelligsten Banden von (4) ist eine ausgeprägte Solvatochromie feststellbar [(4a): λ_{max} (CH₃CN) = 655 nm, λ_{max} (Benzol) = 672 nm]. Die Chinone (4) können somit mit Merocyaninen verglichen werden, wobei dem Chinonteil die Acceptor- und dem Cycloheptatrienteil die Donoreigenschaft zukommt.

Tabelle 1. Einige physikalische Daten der Acenazulendione (4).

(4a): Fp = 279–280 °C; IR (KBr): 1668 (CO), 1634 (CO), 740, 710 cm ⁻¹ ; ¹ H-NMR (CDCl ₃): δ = 7.5–8.0 (m, 5H), 8.1–8.35 (m, 2H), 8.6 (d, <i>J</i> = 9.5 Hz, H-6), 9.9 (d, m, <i>J</i> = 9.5 Hz, H-10); UV-VIS (CH ₃ CN): λ_{max} (log ϵ) = 248 (4.1), 308 (4.3), 415 (3.6), 585 (2.8), 610 (2.9), 655 nm (2.7); MS (70 eV): <i>m/e</i> = 258 (<i>M</i> ⁺ , 100%), 230 (20), 202 (31), 176 (4), 129 (<i>M</i> ²⁺); Redoxpotentiale in CH ₃ CN: Reduktion –0.69 V, –1.39 V; Oxidation +1.28 V (irrev.)
(4b): Fp = 217–220 °C; IR (KBr): 1665 (CO), 1625 (CO), 730, 705 cm ⁻¹ ; ¹ H-NMR (CDCl ₃): δ = 4.3 (s, OCH ₃), 7.2–8.3 (m, H-1,2,3,4,7,8,9), 8.6 (d, <i>t</i> , <i>J</i> = 9.8 Hz, H-6), 9.9 (d, m, <i>J</i> = 10 Hz, H-10); UV-VIS (CH ₃ CN): λ_{max} (log ϵ) = 253 (3.9), 312 (4.0), 454 (3.5), 678 nm (2.6); MS (70 eV): <i>m/e</i> = 288 (<i>M</i> ⁺ , 87%), 273 (100), 260 (11), 245 (20), 144 (<i>M</i> ²⁺ , 4), 136.5 (<2); Redoxpotentiale in CH ₃ CN: Reduktion –0.69, –1.39 V, Oxidation +1.11, +1.50 V (irrev.)
(4c): Fp = 191 °C (Zers.); IR (KBr): 1650 (CO), 1622 (CO), 850, 735 cm ⁻¹ ; ¹ H-NMR (CDCl ₃): δ = 4.2 (s, OCH ₃), 6.75, 6.83 (d, AB-Teil, ³ <i>J</i> = 4.4 Hz, H-2, H-3), 7.42–7.82 (m, H-6,7,8), 8.65, 9.63 (d, d, <i>J</i> = 10.2 Hz, H-5, H-9); UV-VIS (CH ₃ CN): λ_{max} (log ϵ) = 265 (4.3), 315 (4.3), 472 (3.8), 690 nm (3.2); MS (70 eV): <i>m/e</i> = 238 (<i>M</i> ⁺ , 82%), 223 (100), 210 (5); Redox-Potentiale in CH ₃ CN: Reduktion –0.62, –1.32 V; Oxidation +1.15, +1.55 V (irrev.)

Das ungewöhnliche elektrochemische Verhalten der Chinone (4a) und (4b) im aprotischen Medium (CH₃CN oder Dimethylformamid (DMF), 0.1 M Bu₄N⁺ClO₄[–]) wird im folgenden durch cyclische Voltammetrie am Beispiel von (4a) demonstriert (Abb. 1a): Die Reversibilität der Einelektronenreduktion zum Radikalanion (4a^{•–}) (Signale I und I') wird durch eine homogene Folgereaktion eingeschränkt (volle Reversibilität bei $\nu \geq 5$ Vs⁻¹). Deshalb treten neben den Signalen für die Bildung des Dianions (4a^{2–}) (II und II') ein zusätzliches Redox-Signalspaar III und III' sowie ein zusätzliches Signal IV für die irreversible Oxidation auf, die z. B. bei Anthrachinon nicht beobachtet werden. Im Gleichstrompolarogramm an der Quecksilbertropfelektrode beobachtet man nur die in Tabelle 1 angegebenen Reduktionsstufen^[3]. Die vollständige Reduktion (1 F/mol) bei –0.8 V führt zu einer tiefroten Lösung (λ_{max} (CH₃CN) = 470 nm, breite Bande), deren cyclisches Voltammogramm jetzt nur noch die Signale III/III' und IV zeigt (Abb. 1b). Sowohl durch die Elektrolyse bei +1.0 V als auch durch Oxidation mit Luftsauerstoff wird die rote Spezies wieder in das Edukt (4a) umgewandelt.