

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

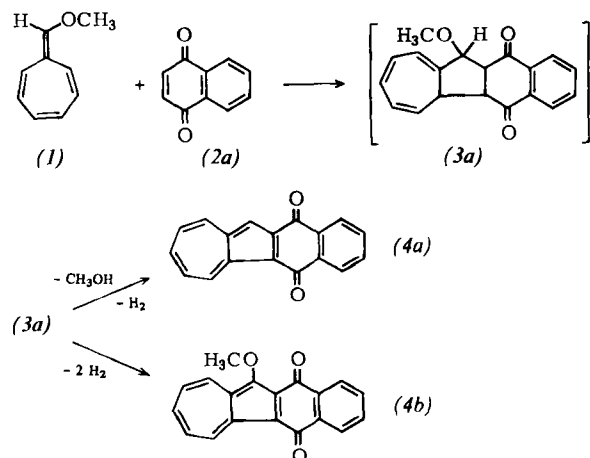
Eingegangen am 29. Juli 1980 [Z 684]

- [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.

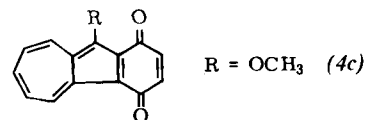


Bei der Reaktion von (1) mit 1,4-Naphthochinon (2a) im Molverhältnis 1:2 entstehen in 67% Gesamtausbeute Naphth[2,3-*a*]azulen-5,12-dion (4a) und die 11-Methoxyverbindung (4b) im Verhältnis 65:35. Führt man die Reaktion im Molverhältnis 1:1 durch, erhöht sich der Anteil von (4a) auf >95% bei einer Gesamtausbeute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

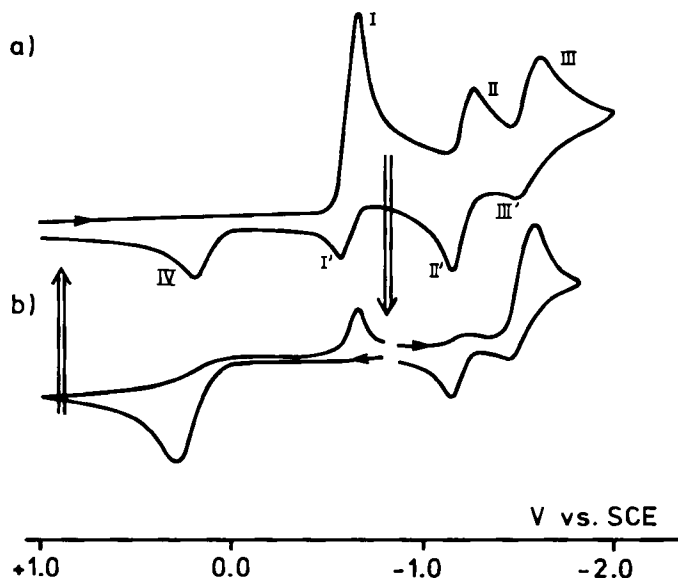
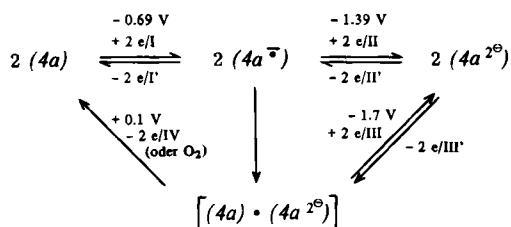


Abb. 1. Cyclische Voltammogramme von Naphth[2,3-a]azulen-5,12-dion (4a) in $\text{CH}_3\text{CN}/0.1\text{ M Bu}_4\text{N}^+\text{ClO}_4^-$, Pt-Scheiben-Elektrode, Registriereschwindigkeit $\nu = 0.1\text{ V s}^{-1}$. a) $2 \cdot 10^{-3}\text{ M}$ (4a); b) nach vollständiger Reduktion dieser Lösung bei -0.8 V . I, I', II, II', III, III', IV siehe Text und Schema 1.

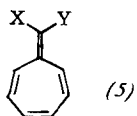
Wir interpretieren dieses Verhalten mit einer Assoziation der im Primärschritt entstehenden Radikalanionen ($4^{\cdot-}$) zu chinhydronartigen EDA-Komplexen [$\text{Chinon} \times \text{Chinon}^{2\ominus}$]. Diese Komplexe sind sowohl schwerer zu reduzieren als auch schwerer zu oxidieren als die Radikalanionen ($4^{\cdot-}$) (Schema 1).



Schema 1. Redox-Kreislauf bei der Elektronenaufnahme von (4a). I, I', II, II', III, III', IV siehe Abb. 1.

Im sauren Medium (0.05 M HClO_4 in 95% wäbrigem DMF, „glassy-carbon“-Elektrode) zeigen die Chinone die übliche reversible Zweielektronenreduktion, obwohl auch hier deutliche Abweichungen des Cyclovoltammogramms von der Idealform auf die Beteiligung von Assoziaten hinweisen.

Das Verhalten bei den Redoxprozessen paßt in das Konzept der „Heptafulvene mit normaler und inverser Elektronenverteilung“^[4]. Die Chinone (4) entsprechen Heptafulvenen (5) mit normaler Elektronenverteilung (d. h. X und Y sind Acceptoren – das System ist stabil). Die bei der Reduktion entstehenden Monoanionen ($4^{\cdot-}$) und Dianionen ($4^{2\ominus}$) zählen zu den Heptafulvenen (5) mit inverser Elektronenverteilung (d. h. X und Y sind Donoren – das System ist destabi-



lisiert). ($4^{2\ominus}$) kann sich als EDA-Komplex [$(4) \cdot (4^{2\ominus})$] stabilisieren.

Eingegangen am 1. August,
ergänzt am 19. Dezember 1980 [Z 677]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 71133-64-7 / (2a): 130-15-4 / (4a): 76319-75-0 / (4b): 76319-76-1 / (4c): 76319-77-2.

[1] A. Hasenhündl, K. M. Rapp, J. Daub, Chem. Lett. 1979, 597.

[2] M. Yasunami, P. W. Yang, Y. Kondo, Y. Noro, K. Takase, Chem. Lett. 1980, 167.

[3] Der Azulenteil der Chinone (4) macht sich durch die leichte elektrochemische Oxidierbarkeit (an Pt oder C) bemerkbar; Oxidationspotentiale siehe Tabelle 1.

[4] J. Daub, Vortrag beim International Symposium on Aromaticity, Dubrovnik 1979; K. M. Rapp, J. Daub, Tetrahedron Lett. 1977, 227.

Synthese, Isolierung und Identifizierung translationsisomerer [3]Catenane^[**]

Von Gottfried Schill, Klaus Rißler, Hans Fritz und Walter Vetter^[*]

Bei Untersuchungen über Synthese und physikalisch-chemische Eigenschaften von [3]Catenanen mit einem zentralen Makrocarbocyclus^[1] haben wir das aus der Dinitroverbindung (1)^[2] durch katalytische Reduktion mit Raney-Nickel erhaltliche Diamin (2) in 2-Pentanol^[3] in Gegenwart von Na_2CO_3 und NaI unter Verdünnungsbedingungen cyclisiert. Durch Chromatographie wurden in Ausbeuten von 21, 7.7 und 0.9% drei monomere Cyclisierungsprodukte isoliert. Dem Hauptprodukt kommt aufgrund spektroskopischer Daten die Konstitution (3) zu^[4].

Das Massenspektrum von (3) zeigt bei $m/e = 1550$ das Molekülion als Basis-Massenlinie und nur geringe Fragmentierung, wie es charakteristisch für zweifach überbrückte Verbindungen des Typs (3) ist^[5]. Das ^{13}C -NMR-Spektrum (90.5 MHz) enthält je einen Satz von Signalen für die C-Atome der Benzolringe, der vier über die Benzolringe gespannten Brücken und jede der beiden zueinander diastereotopen $(\text{CH}_2)_{22}$ -Brücken, entsprechend der für (3) zu fordernden C_{2v} -Symmetrie. Im 360 MHz- ^1H -NMR-Spektrum werden nur je ein Signal für die aromatischen Protonen und die diastereotopen Protonen der vier $\text{N}-\text{CH}_2$ -Gruppen beobachtet, dagegen zwei Signale für benzyliche CH_2 -Gruppen der $(\text{CH}_2)_{22}$ -Brücken, ebenfalls in Einklang mit der Symmetrie in (3).

Die chemischen Bindungen zwischen den Benzolringen und den Doppelbrücken-Systemen wurden nach erprobter Arbeitsweise^[6] in zwei Schritten gespalten. Das durch säurekatalysierte Hydrolyse der beiden Acetal-Gruppen erhaltene Dibenzcatechin wurde mit Eisen(III)-sulfat zum entsprechenden 4-Amino-1,2-benzochinon dehydriert. Dessen Hydrolyse im sauren Reaktionsmedium ergab eine Verbindung mit 2-Hydroxy-1,4-benzochinon-Strukturelementen. Durch reduktive Acetylierung mit Zink/Acetanhydrid/Natriumacetat entstand ein Produktgemisch, das sich durch präparative Schichtchromatographie an Silicagel mit Ethylacetat in zwei Fraktionen trennen ließ ($R_f = 0.30$ und 0.21). Der

[*] Prof. Dr. G. Schill [*], Prof. Dr. H. Fritz, Dipl.-Chem. K. Rißler
Chemisches Laboratorium der Universität
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

Dr. W. Vetter
Hoffmann-La Roche & Co., AG, Zentrale Forschungseinheit
CH-4002 Basel (Schweiz)

[**] Korrespondenzautor.

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