

- [2] R. Wehrmann, C. Pues, H. Klusik, A. Berndt, *Angew. Chem.* **96** (1984) 372; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 372.
- [3] M. Hildenbrand, H. Pritzkow, U. Zenneck, W. Siebert, *Angew. Chem.* **96** (1984) 371; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 371.
- [4] a) P. Hornbach, H. Pritzkow, W. Siebert, unveröffentlicht; b) M. Hildenbrand, geplante Dissertation, Universität Heidelberg 1985.
- [5] S. M. van der Kerk, P. H. M. Budzelaar, A. van der Kerk-van Hoof, G. J. M. van der Kerk, P. von R. Schleyer, *Angew. Chem.* **95** (1983) 61; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 48.
- [6] W. Siebert, M. El-Din, M. El-Essawi, *Chem. Ber.* **112** (1979) 1480.
- [7] P. Ceron, A. Finch, J. Frey, J. Kerrigan, T. Parsons, G. Urry, H. I. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.* **81** (1959) 6368.
- [8] **2g:** Zu 2.82 g (15 mmol) $\text{Cl}_2\text{BCH}=\text{CHBCl}_2$ in 30 mL Hexan werden 6.06 g (60 mmol) $i\text{Pr}_2\text{NH}$ in 20 mL Hexan unter Rühren getropft. Das Reaktionsgemisch wird 2 h am Rückfluß erhitzt, danach wird vom ausgespaltenen $i\text{Pr}_2\text{NH}_2\text{Cl}$ abfiltriert. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgezogen und der Rückstand bei $94^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr destilliert. Ausbeute: 3.48 g (10.9 mmol, 73%), $F_p=49\text{--}51^\circ\text{C}$ (aus CH_2Cl_2); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta=1.18$ (d, 12 H), 1.29 (d, 12 H, jeweils $^3J(\text{HH})=6.8$ Hz), 3.81 (m, 4 H), 6.61 (s, 2 H); $^{11}\text{B-NMR}$ (CDCl_3): $\delta=35.2$ (s). - **5g:** 3.48 g (10.9 mmol) **2g** und 0.89 g (24 mval) NaK_8 werden in 20 mL C_6H_6 45 min am Rückfluß erhitzt. Nach Filtrieren wird das Lösungsmittel bei 50 Torr abgezogen und **5g** aus dem übrigen Rückstand bei $40^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr sublimiert. Ausbeute: 1.48 g (6 mmol, 55%), $F_p=54\text{--}55^\circ\text{C}$ (aus Et_2O); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta=1.16$ (d, 12 H), 1.24 (d, 12 H), 3.40 (sept., 2 H), 3.88 (sept., 2 H, jeweils $^3J(\text{HH})=6.6$ Hz), 8.54 (s, 2 H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta=23.0$ (q, 4 C, CH_3), 25.2 (q, 4 C, CH_3 , jeweils $^1J(\text{CH})=123$ Hz), 46.1 (d, 2 C, NC), 52.7 (d, 2 C, NC, jeweils $^1J(\text{CH})=134$ Hz), 178.8 (d, 2 C, $\text{C}=\text{C}$, $^1J(\text{CH})=145$ Hz); MS: m/z 248 (M^+ , 94%), 233 ($M^+ - \text{Me}$, 20%), 205 ($M^+ - i\text{Pr}$, 61%), 163 (205 - CMe_2 , 40%), 121 (163 - CMe_2 , 38%). - **1g:** $^1\text{H-NMR}$ ([D_8]Toluol): $\delta=1.40$ (d, 12 H), 1.44 (d, 12 H), 3.50 (sept., 4 H, jeweils $^3J(\text{HH})=6.6$ Hz), 2.21 (s, 2 H); $^{13}\text{C-NMR}$ ([D_8]Toluol): $\delta=24.0$ (q, 4 C, CH_3), 25.3 (q, 4 C, CH_3 , jeweils $^1J(\text{CH})=125$ Hz), 37.5 (d, 2 C, BC, $^1J(\text{CH})=162$ Hz), 51.8 (d, 4 C, NC, $^1J(\text{CH})=133$ Hz); $^{11}\text{B-NMR}$ ([D_8]Toluol): $\delta=37.3$ (s).
- [9] H. Nöth, B. Wrackmeyer: *NMR Spectroscopy of Boron Compounds*, Springer, Berlin 1978, S. 259.
- [10] **59:** Raumgruppe F2dd, $a=8.267(5)$, $b=19.372(10)$, $c=22.466(15)$ Å, $V=3598$ Å 3 , $Z=8$. 632 beobachtete Reflexe (Stoe-Zweikreisdiffraktometer, Mo $\text{K}\alpha$ -Strahlung), $R=0.076$, $R_w=0.051$ (B, C und N anisotrop verfeinert). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51382, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [11] H. Fisch, H. Pritzkow, W. Siebert, *Angew. Chem.* **96** (1984) 595; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 608.

Cyclohepta[a]phenalen-6,12-dion und sein Dikation

Von Shigeyasu Kuroda*, Yuriko Fukuyama,
Tomohiko Tsuchida, Eishi Tanaka und Syuzi Hirooka

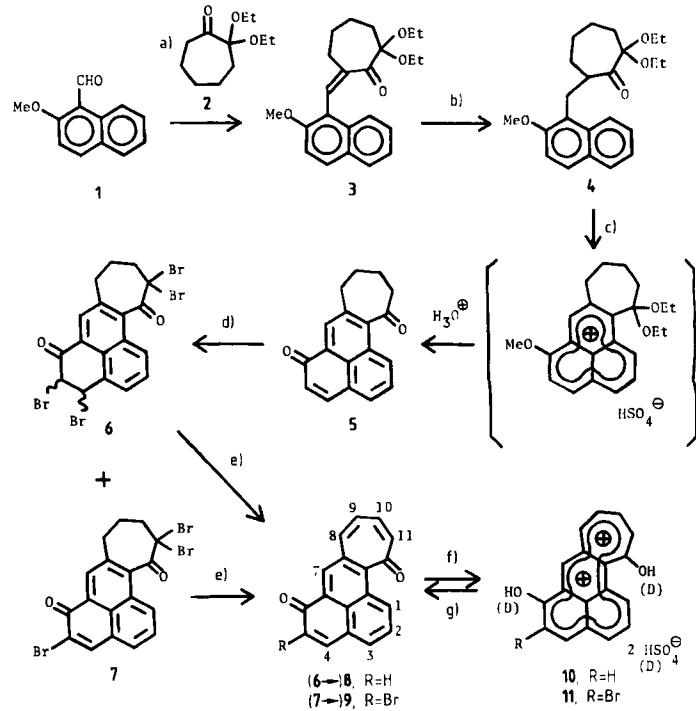
Über nichtbenzoide Chinone mit mehr als drei Ringen ist wenig bekannt^[1]. Wir berichten über die erste Synthese und die Eigenschaften des neuartigen tetracyclischen Chinons Cyclohepta[a]phenalen-6,12-dion **8** und seines Dikations **10** sowie über die der entsprechenden 5-Brom-Derivate **9** bzw. **11**. Uns interessiert, ob diese Chinone und Dikationen diatrop oder paratrop sind. Das Ringstromverhalten sollte nämlich umgekehrt wie beim unbekannten – vermutlich aromatischen^[2] – Stamm-Kohlenwasserstoff Cyclohepta[a]phenalen sein, sofern es in diesem System beim Übergang vom Kohlenwasserstoff zum Chinon und Dikation ebenso wechselt wie im Heptalensystem^[3].

Schema 1 zeigt den Syntheseweg. Durch Erhitzen von 2-Methoxy-1-naphthaldehyd **1** mit 2,2-Diethoxycycloheptanon **2** in Gegenwart von NaOMe entstand **3** (78% Ausbeute), dessen katalytische Hydrierung das gesättigte Keton **4** ergab (>90%). Die Cyclodehydratation von **4** führte zu **5** (60%), das mit Pyridiniumtribromid in Chloroform bei

[*] Dr. S. Kuroda, Y. Fukuyama, T. Tsuchida, E. Tanaka,

Prof. Dr. S. Hirooka

Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering
Toyama University, Takaoka, Toyama 933 (Japan)



Schema 1. a) NaOMe, wasserfreies Tetrahydrofuran, Rückfluß, 3 h. b) H_2/PtO_2 , 2.7 atm, 3 h. c) 85% H_2SO_4 , 45°C, 25 min. d) $\text{C}_5\text{H}_5\text{NHBr}_3$, CHCl_3 , 2.5 equiv. LiCl , Dimethylformamid, 90°C, 30 min. e) conc. H_2SO_4 oder D_2SO_4 . f) conc. H_2SO_4 oder D_2SO_4 . g) H_2O im Überschuß.

10°C in ca. 12 h zu **6** (93%) und **7** (Spuren) bromiert wurde. Unter schärferen Bedingungen (50°C, 3 h) bildeten sich **7** als Hauptprodukt (63%) und **6** (23%). Bei Behandlung von **6** mit LiCl in Dimethylformamid^[4] entstand in einem Schritt das Stamm-Chinon **8** als luftstabile Nadeln in 80% Ausbeute. Die gleiche Behandlung wandelte **7** in das 5-Brom-Chinon **9** um (73%).

Tabelle 1. Einige physikalische Eigenschaften der Chinone und Dikationen.

8, gelbe Nadeln, $F_p=209\text{--}212^\circ\text{C}$; IR (KBr): $\nu=3040, 1640$ (C=O), 1618, 1580 (C=O), 840 cm $^{-1}$; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 90 MHz): $\delta=8.67$ (dd, $J=1.5, 8.5$ Hz, 1-H), 8.62 (s, 7-H), 7.70 (d, $J=9.8$ Hz, 4-H), 7.67 (m, 2-H), 7.54 (m, 3-H), 7.48 (d, $J=10.0, 8.8$ Hz), 6.92 (m, 9,10,11-H), 6.65 (d, $J=9.8$ Hz, 5-H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 90 MHz): $\delta=191.2$ (C=O, C-12), 184.7 (C=O, C-6), 143.1 (C-4), 137.1 (C-8), 134.5 (C-10), 133.0 (C-7), 132.7 (C-11), 131.9 (C-3), 130.4 (C-1), 128.8 (C-9), 128.4 (C-5), 127.6 (C-2), 140.0, 133.4, 130.8, 130.6, 128.4, 128.0 (quart. C); UV (Hexan): $\lambda_{\text{max}}=416$ ($\lg \epsilon=3.86$), 319 (3.97), 268 nm (4.14); MS: m/z 258 (M^+). - **10**, $^1\text{H-NMR}$ (conc. $\text{D}_2\text{SO}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2$, 200 MHz): $\delta=10.25$ (s, 7-H), 10.16 (d, $J=7.7$ Hz, 1-H), 9.36 (bd, $J=10.1$ Hz, 8-H), 9.34 (bd, $J=9.3$ Hz, 4-H), 8.90 (dd, $J=8.8, 10.9$ Hz, 10-H), 8.90 (d, $J=7.8$ Hz, 3-H), 8.70 (d, $J=10.9$ Hz, 11-H), 8.62 (dd, $J=8.8, 10.1$ Hz, 9-H), 8.42 (dd, $J=7.8, 8.7$ Hz, 2-H), 7.85 (d, $J=9.3$ Hz, 5-H); $^{13}\text{C-NMR}$ (conc. $\text{D}_2\text{SO}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2$, 200 MHz): $\delta=182.7$ (C=OH, C-12), 181.9 (C=OH, C-6), 165.2 (C-4), 154.9 (C-10), 152.5 (C-8), 148.0 (C-1); 146.9 (C-3), 141.8 (C-7), 138.5 (C-5), 132.7 (C-11), 131.4 (C-9), 120.1 (C-2), 140.2, 138.1, 129.7, 127.2, 126.4, 125.0 (quart. C); UV (conc. H_2SO_4): $\lambda_{\text{max}}=548$ ($\lg \epsilon=2.25$), 493 (2.98), 268 nm (3.14).

9, gelbe Nadeln, $F_p=225^\circ\text{C}$ (Zers.); IR (KBr): $\nu=1655$ (C=O), 1610, 1582 (C=O), 795 cm $^{-1}$; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 90 MHz): $\delta=8.85$ (s, 7-H), 8.76 (dd, $J=1.8, 8.0$ Hz, 1-H), 8.27 (s, 4-H), 7.78 (dd, $J=1.8, 8.0$ Hz, 3-H), 7.64 (t, $J=8.0$ Hz, 2-H), 7.60 (dd, $J=2.0, 10.5$ Hz, 8-H), 6.98 (m, 9,10,11-H); $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum konnte wegen zu geringer Löslichkeit von **9** nicht aufgenommen werden; UV (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}}=425$ ($\lg \epsilon=4.08$), 332 (4.08), 295 nm (4.28); MS: m/z 338 (M^+). - **13**, $^1\text{H-NMR}$ (conc. $\text{D}_2\text{SO}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2$, 90 MHz): $\delta=10.39$ (s, 7-H), 10.23 (d, $J=8.6$ Hz, 1-H), 9.65 (s, 4-H), 9.41 (d, $J=10.0$ Hz, 8-H), 9.03 (md, 3-H, 10-H), 8.72 (m, 11-H, 9-H), 8.48 (dd, $J=7.5, 8.5$ Hz, 2-H); $^{13}\text{C-NMR}$ (conc. $\text{D}_2\text{SO}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2$, 90 MHz): $\delta=182.9$ (C=OH, C-12), 176.2 (C=OH, C-6), 165.9 (C-4), 155.6 (C-10), 152.5 (C-8), 150.3 (C-1), 139.0 (C-3), 138.9 (C-7), 132.1 (C-11), 131.9 (C-9), 114.8 (C-2), C-5: Signal zu intensitätsschwach, 140.3, 138.5, 130.0, 127.2, 126.3, 123.9 (quart. C); UV (conc. H_2SO_4): $\lambda_{\text{max}}=580$ ($\lg \epsilon=3.76$), 504 (4.26), 376 nm (4.46).

Die Strukturen von **8** und **9** wurden aufgrund der Spektren zugeordnet (Tabelle 1). Die $^1\text{H-NMR}$ -Signale der Siebenring-Protonen von **8** liegen sehr nahe bei denen von 5-Benzocycloheptenon („Benz[2,3]tropen“)^[4] und die der Phenalenon-Protonen fast im gleichen Bereich wie diejenigen von **5**; 1-H und 7-H von **8** sind durch den entschirmenden Einfluß der Carbonylgruppen zu tieferem Feld verschoben (Abb. 1, oben). Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **9** entspricht bis auf leichte Verschiebungen zu tieferem Feld dem Spektrum von **8**. Die Kopplungskonstanten $J(8\text{-H}, 9\text{-H})$ von **8** und **9** deuten an, daß die Bindungen im Cycloheptatrienon(Tropen)-Teil weniger alternieren als in 5-Benzocycloheptenonen.

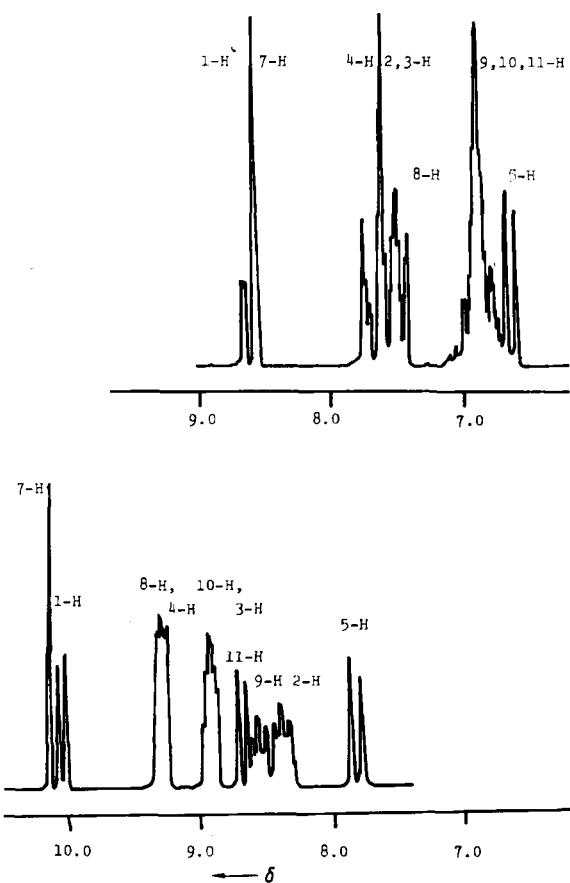


Abb. 1. Oben: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Chinons Cyclohepta[α]phenalen-6,12-dion **8** (CDCl_3 , 90 MHz, δ -Werte); unten: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Dikations 6,12-Dihydroxycyclohepta[α]phenalendium **10** (conc. D_2SO_4 , 200 MHz, δ -Werte).

Die Reduktionspotentiale der beiden Chinone **8** und **9** betragen $^1E_{1/2} = -1.05$, $^2E_{1/2} = -1.44$ bzw. $^1E_{1/2} = -0.90$, $^2E_{1/2} = -1.37$ V (vs. SCE)^[5]. Diese Werte ähneln denen von Anthrachinonen^[1].

Aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **8** und **9** in conc. D_2SO_4 geht die Bildung der Dikationen **10** (Abb. 1, unten) bzw. **11** hervor. Die Verschiebung der Signale der Siebenring-Protonen ($\Delta\delta = 1.83$ ppm) und der anderen Protonen ($\Delta\delta = 1.35$ ppm) beim Übergang von **8** zu **10** ist größer als beim entsprechenden Hydroxytropylium-Ion ($\Delta\delta = 1.50$ ppm) bzw. Hydroxyphenalenium-Ion ($\Delta\delta = 1.00$ ppm)^[6]. Dies wird auf die Diatropie der Dikationen zurückgeführt, denn bei den entsprechenden $\Delta\delta(^{13}\text{C})$ -Werten dieser Verbindungen wurden nur kleine Unterschiede beobachtet.

Aus diesen Befunden wird geschlossen, daß die Chinone **8** und **9** formal aus einer Tropen- und einer Phenalenon-

gruppierung zusammengesetzt sind, daß aber die Dikationen **10** bzw. **11** nicht einfach als Kombination von Hydroxytropylium- und Hydroxyphenalenium-Ionen angesehen werden dürfen, sondern daß es sich im Gegensatz zu den Erwartungen um neue diatrophe Dikationen handelt.

Eingegangen am 18. März,
in veränderter Fassung am 12. Juni 1985 [Z 1232]

- [1] S. Patai (Hrsg.): *The Chemistry of the Quinoid Compounds*, Vol. 1, Wiley-Interscience, New York 1974, S. 737, 857.
- [2] B. H. Hess, Jr., L. J. Schaad, *J. Org. Chem.* 36 (1971) 3418; J. P. Gastmans, D. F. Gastmans, M. H. Mendes Ferrez, *Tetrahedron* 33 (1977) 2205.
- [3] S. Kuroda, T. Asao, *Tetrahedron Lett.* 1977, 289.
- [4] E. W. Collinton, G. Jones, *Chem. Commun.* 1968, 958; *J. Chem. Soc. C* 1969, 2656; D. J. Bertelli, J. T. Gerg, J. M. Herberlin, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 107.
- [5] Wir danken Prof. Dr. M. Oda, Osaka University, für die Messung der Reduktionspotentiale der Chinone.
- [6] H. Prinzbach, V. Freudenberger, U. Scheidegger, *Helv. Chim. Acta* 50 (1967) 1087.

Cyclodextrine als Liganden zur Koordination von Übergangsmetallkomplexen in der zweiten Sphäre; Röntgen-Strukturanalyse von $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{NH}_3)_2 \cdot \alpha\text{-cyclodextrin}] [\text{PF}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}^{**}$

Von David R. Alston, Alexandra M. Z. Slawin, J. Fraser Stoddart* und David J. Williams

Übergangsmetallkomplexe können in unpolaren Lösungsmitteln von makrocyclischen Kronenethern in der zweiten Sphäre koordiniert werden^[1]; dieser Befund veranlaßte uns zu prüfen, ob in wäßrigen Medien Cyclodextrine (CDs)^[2] als Liganden zweiter Sphäre fungieren können^[3]. Wir fanden, daß Cyclodextrine mit einer Reihe von Übergangsmetallkomplexen in Wasser stabile Addukte bilden^[4]. Hier berichten wir über $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchungen der 1:1-Addukte **1** und **2** zwischen α -Cyclodextrin (α -CD) und $[\text{Rh}(\text{cod})\text{L}_2][\text{PF}_6]$ ($\text{cod} = 1,5\text{-Cyclooctadien}$, $\text{L}_2 = (\text{NH}_3)_2$, $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$) sowie über die Struktur des kristallinen Hydrats von **1**.

$[\text{Rh}(\text{cod})(\text{NH}_3)_2 \cdot \alpha\text{-CD}][\text{PF}_6]$ **1**
 $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{en}) \cdot \alpha\text{-CD}][\text{PF}_6]$ **2**

$[\text{Rh}(\text{cod})(\text{NH}_3)_2][\text{PF}_6]$ löst sich in Wasser sowohl in Gegenwart von α - als auch von β -CD. Zugabe von einem Äquivalent des Rh-Komplexes zu einer Lösung von α -CD in D_2O bewirkt eine signifikante Verschiebung des $^1\text{H-NMR}$ -Signals von H3 und H5 des α -CDs zu höherer (z. B. 20.8 Hz bei 250 MHz und 0.021 mol kg^{-1} (D_2O)) bzw. niedrigerer Frequenz; diese zwölf Protonen befinden sich innerhalb des α -CD-Hohlraums. Die Assoziationskonstante K_a für die Adduktbildung konnte nicht bestimmt werden, da der Rh-Komplex langsam hydrolysiert^[5]. Trotz der Instabilität des Addukts ließen sich jedoch Einkristalle des Hexahydrats von **1** erhalten^[6].

* Dr. J. F. Stoddart, D. R. Alston
Department of Chemistry, The University
Sheffield S3 7HF (England)

Dr. D. J. Williams, A. M. Z. Slawin
Chemical Crystallography Laboratory
Department of Chemistry, Imperial College
London SW7 2AY (England)

** Diese Arbeit wurde vom Johnson Matthey Research Centre und dem Science and Engineering Research Council in the United Kingdom unterstützt. Einige der Ergebnisse, über die hier berichtet wird, wurden auf einer Tagung der Carbohydrate Group der Royal Society of Chemistry im April 1985 in Bristol, England, vorgetragen.