

- (1977) 1248; G. Gilli, M. Sacerdoti, V. Bertolasi, R. Rossi, *ibid.* 38 (1982) 100; A. C. McDonnell, T. W. Hambley, M. R. Snow, A. G. Wedd, *Aust. J. Chem.* 36 (1983) 253.
- [12] H. Schmidbaur, W. Buchner, D. Scheutzw, *Chem. Ber.* 106 (1973) 1251; W. Malisch, D. Rankin, H. Schmidbaur, *ibid.* 104 (1971) 145; H. Schmidbaur, W. Tronich, *ibid.* 101 (1968) 595; R. Köster, D. Simić, M. A. Grassberger, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 739 (1970) 211; K. A. Ostoja Starzewski, M. Feigel, *J. Organomet. Chem.* 93 (1975) C20; K. Hildenbrand, H. Dreeskamp, *Z. Naturforsch. B* 28 (1973) 126.
- [13] Korrekte C,H-Analyse. - $^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): $\delta=12.31$ (dd, 1H, $^1J_{\text{HH}}=17.2$, $^3J_{\text{PH}}=34.2$ Hz; CHCHPM_3), 3.42 (dd, 1H, $^1J_{\text{HH}}=17.2$, $^3J_{\text{PH}}=33.6$ Hz; CHCHPM_3), 2.36 (s, 2H, CH_2SiMe_3), 2.35 und 1.13 (d eines AB-q, je 2H, $^2J_{\text{HH}}=8$ Hz; CH_2SiMe_3), 1.65 (d, 9H, $^2J_{\text{PH}}=13.4$ Hz; PM_3), 0.04 (s, 18H; $\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), -0.17 (s, 9H; $\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$). $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3CN): $\delta=228.3$ (dd, 1C, $^1J_{\text{CH}}=122$, $^2J_{\text{PC}}=10$ Hz; ReCHCHPM_3), 85.0 (dd, 1C, $^1J_{\text{CH}}=163$, $^1J_{\text{PC}}=85$ Hz; CHCHPM_3), 38.3 (t, 2C, $^1J_{\text{CH}}=118$ Hz; CH_2SiMe_3), 37.0 (t, 1C, $^1J_{\text{CH}}=117$ Hz; CH_2SiMe_3), 12.9 (dd, 3C, $^1J_{\text{CH}}=111$, $^1J_{\text{PC}}=59$ Hz; PM_3), 4.0 (q, 3C, $^1J_{\text{CH}}=118$ Hz; $\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 2.2 (q, 6C, $^1J_{\text{CH}}=118$ Hz; $\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$). - $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN): $\delta=5.78$. - IR (NaCl, Nujol [cm^{-1}]): $\nu(\text{Re}=\text{O})=982$ (s) [$\nu(\text{Re}=\text{O})=921$], 1367 (vw), 1359 (vw), 1320 (w), 1299 (s), 1260 (w), 1245 (w), 1239 (s), 1149 (m), 1043 (w), 998 (s), 953 (s), 937 (s), 905 (m), 850 (s), 832 (s), 771 (s), 753 (w), 747 (w), 702 (w), 689 (w), 680 (m), 660 (m), 618 (w), 610 (w).
- [14] D. L. Reger, K. A. Belmore, E. Mintz, N. G. Charles, E. A. H. Griffith, E. L. Amma, *Organometallics* 2 (1983) 101, zit. Lit.
- [15] W. R. Cullen, D. S. Dawson, *Can. J. Chem.* 45 (1967) 2887, zit. Lit.

Zweikernige Vanadium(II)- und Vanadium(III)-guajacolat-Komplexe mit Beziehung zu vanadiumhaltigen Systemen zur N_2 -Reduktion**

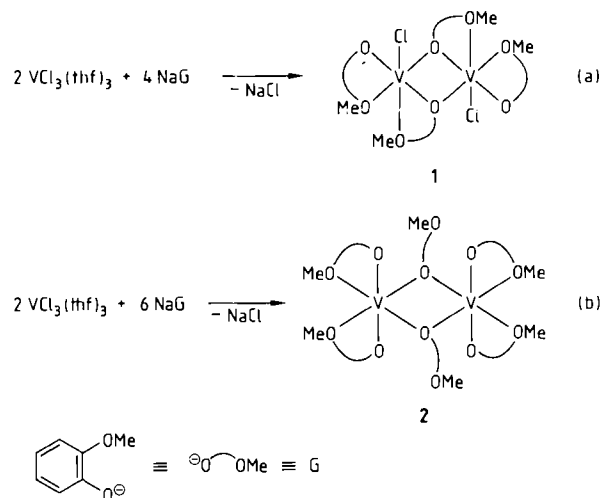
Von Carlo Floriani*, Marinella Mazzanti, Angiola Chiesi-Villa und Carlo Guastini

Vanadium(II) ist ein sehr wirksames Reduktionsmittel für eine Vielzahl von Substraten^[1,2]. Bei der Reduktion von Distickstoff^[2] haben sich das heterogene System $\text{V}(\text{OH})_2/\text{Mg}(\text{OH})_2$ ^[2a,c] und das homogene System Vanadium(II)-Brenzcatechin^[2b,c] bewährt. Diese Ergebnisse lassen vermuten, daß Vanadium(II) in einer Koordinationssphäre aus Sauerstoff-Donor-Atomen die aktive Spezies ist; der Aggregationsgrad ist dabei undefiniert^[2c]. Unzureichende Kenntnisse über die Koordinationschemie von Vanadium(II) in derartigen Umgebungen lassen allerdings keinerlei Hypothesen über den Verlauf der Reaktion auf molekularer Ebene zu^[3]. Es stehen ausschließlich Daten über Organovanadium-Derivate mit völlig andersartigen Liganden zur Verfügung^[4]. Bisher sind nur wenige und sehr unterschiedliche Koordinationsverbindungen von Vanadium(II) untersucht worden^[5].

Bei der Suche nach unkonventionellen Modellverbindungen für die Distickstoff-Aktivierung interessierten wir uns für Vanadium(II)- und Vanadium(III)-Komplexe, in denen das Metall nur von Sauerstoff als Donor umgeben ist und der Ligand, der die Sauerstoffatome liefert, das Redoxpotential des Metalls variieren kann. Wir berichten hier über unsere Ergebnisse an Guajacolatovanadium(II)/vanadium(III)-Systemen.

Durch Reaktion einer Lösung von Natriumguajacolat (NaG) mit $\text{VCl}_3(\text{thf})_3$ in THF erhielten wir, je nach Verhältnis Ligand:Metall, die Komplexe 1 oder 2. Reaktion (a) wurde bei -60°C durchgeführt. Nach Erwärmung der

Suspension auf Raumtemperatur wurden die flüchtigen Bestandteile abgezogen. Der in Toluol aufgenommene Rückstand gab nach Abtrennen von NaCl und Zusatz von n -Hexan rotbraune Kristalle von 1 (ca. 65%). Reaktion (b) wurde bei Raumtemperatur durchgeführt. Der Komplex 2 bildete violette Kristalle aus der THF-Lösung (ca. 57%).



Die Komplexe 1 und 2 sind luftempfindlich. Sie haben, entsprechend einer d^2 -high-spin-Konfiguration, bei 292 K ein magnetisches Moment von 2.73 BM bzw. 2.53 BM. Das magnetische Moment von 2 liegt somit niedriger als der spin-only-Wert. Dies deutet auf eine schwache Kopplung der beiden Vanadium(III)-Kerne hin. Von beiden Verbindungen^[6] liegen Röntgenstrukturanalysen vor, jedoch soll hier nur auf die Struktur von 1 näher eingegangen werden (Abb. 1)^[7]. 1 kristallisiert mit zwei Molekülen Toluol pro Formeleinheit.

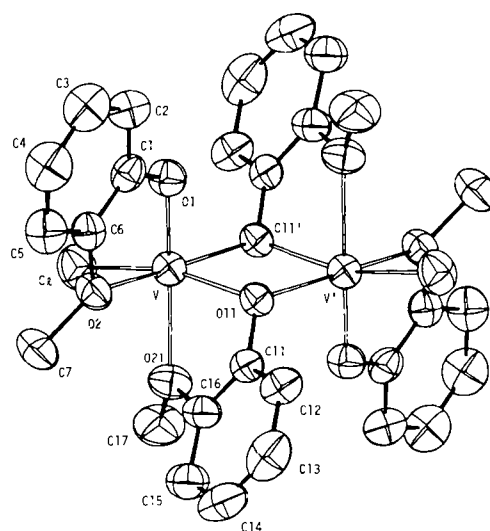


Abb. 1. Struktur des Komplexes 1 im Kristall (ohne Toluol) (ORTEP). Wichtige Bindungslängen [Å] und -winkel [$^\circ$]: V-Cl 2.347(2), V-O1 1.884(5), V-O2 2.133(5), V-O11 2.027(4), V-O11' 2.078(5), V-O21 2.195(6); O1-V-O2 81.5(2), O11-V-O21 75.9(2), O11-V-O11' 77.6(2), O2-V-O11' 169.4(2), O2-V-O11 93.8(2), O1-V-O21 163.4(2), O1-V-O11 94.8(2), Cl-V-O11' 97.7(1), Cl-V-O11 161.0(2), Cl-V-O2 92.5(2), V-O11-V' 102.4(2). Der Hochstrich (') kennzeichnet eine Transformation auf $-x$, $-y$, $-z$.

1 ist ein zentrosymmetrisches Dimer, in welchem jedes Vanadiumatom von einem Chloratom und den Sauerstoffatomen zweier Guajacolat-Ionen (Chelatliganden) pseudo-oktaedrisch koordiniert ist. Eines der beiden Guajacolat-Ionen fungiert außerdem über das Sauerstoffatom O11 als

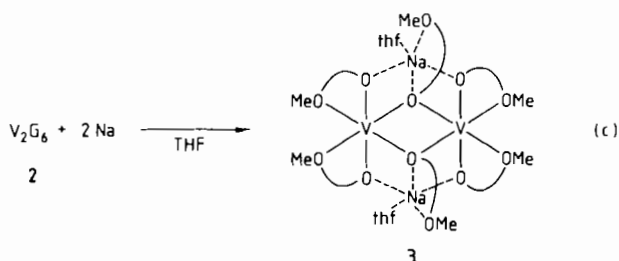
* Prof. Dr. C. Floriani, Dr. M. Mazzanti
I.C.M.A., Université de Lausanne
CH-1005 Lausanne (Schweiz)

Dr. A. Chiesi-Villa, Dr. C. Guastini
Istituto di Strutturistica Chimica,
Centro di Studio per la Strutturistica Diffattometrica del CNR,
Università di Parma, I-43 100 Parma (Italien)

** Diese Arbeit wurde vom Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique (S. N. F. 2.131-0.86) gefördert.

Brückenligand. Die Verzerrung des Oktaeders ist hauptsächlich auf den „Biß“ des organischen Liganden [O1-V-O2 81.5(2)°; O11-V-O21 75.9(2)°] sowie auf die Art der Verbrückung [O11-V-O11' 77.6(2)°] zurückzuführen. Die V-O-Abstände liegen im Bereich zwischen 1.884(5) und 2.195(6) Å, vermutlich aufgrund von sterischen Wechselwirkungen der Liganden. Die Bindungslängen unterscheiden sich signifikant von denjenigen im ähnlichen Vanadium(III)-Komplex $[K_3[V(cat)_3]]$ (cat = Brenzcatechin-Dianion), die zwischen 1.984(1) und 2.036(1) Å^[6] liegen. Bemerkenswert ist außerdem, daß **1** dimer und $[K_3[V(cat)_3]]$ monomer ist. Die V-Cl-Bindung hat die übliche Länge^[8]. Beide organische Liganden sind, abgesehen von geringen Abweichungen beim Brückenliganden, nahezu planar. Die fünfgliedrigen Metall-Chelat-Ringe jedoch nehmen eine „Briefumschlag“-Konformation ein. Das Vanadiumatom liegt dabei 0.176(1) bzw. 0.823(2) Å außerhalb der Ebenen durch O1, C1, C6, O2 bzw. O11, C11, C16, O21. Der große V...V-Abstand von 3.200(2) Å schließt jegliche Metall-Metall-Wechselwirkung aus. Der Komplex **1** verdient besondere Aufmerksamkeit, da er zwei potentiell reduzierbare und funktionalisierbare Vanadium(III)-Atome aufweist.

Die Verbindungen **1** und **2** werden beide von Natrium sand zum zweikernigen Vanadium(II)-Komplex **3** reduziert. Bei der Reduktion von **2** in THF bei Raumtemperatur wurde der Komplex **3** nach Umkristallisieren in Form grüner Kristalle erhalten (ca. 51%). Die Reduktion von **1** führte außerdem zu einem noch nicht identifizierten Vanadiumkomplex.



Der Komplex **3** hat ein magnetisches Moment von 3.11 BM bei 292 K. Es liegt damit deutlich niedriger als für einen d³-high-spin-Komplex zu erwarten wäre; die beiden verbrückenden Sauerstoffatome führen wohl zu einer antiferromagnetischen Kopplung zwischen den Vanadiumatomen. Die Struktur von **3** wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse ermittelt^[9]. Abbildung 2 zeigt die Koordinationssphäre der Metall-Ionen.

3 ist ein zentrosymmetrisches Dimer; jedes Vanadiumatom ist von drei Guajacolat-Ionen (A, B, C) pseudooktaedrisch koordiniert. Die Ionen B und C fungieren als Chelatliganden gegenüber Vanadium. Das Ion A verbrückt einerseits über O1A die beiden Vanadiumatome und bildet andererseits einen Chelatkomplex mit einem Natriumatom. Die Strukturen von **2** und **3** sind eng miteinander verwandt; die Verminderung der Oxidationsstufe des Vanadiums und die zusätzliche Koordination von Na⁺ beeinflussen ausschließlich die Parameter der Koordinationssphäre der Vanadiumatome. Die Verzerrung des Koordinationspolyeders von Vanadium in **3** ist vor allem auf den „Biß“ des Liganden zurückzuführen. Die V-O-Abstände [2.083(4) bis 2.201(4) Å] sind infolge stärkerer Wechselwirkungen der Liganden größer als die entsprechenden Abstände in den Komplexen **1** und **2**^[6]. Die Na-O-Abstände variieren zwischen 2.243(5) und 2.412(5) Å und liegen damit im üblichen Bereich. Die Guajacolat-Ionen B und C sind im wesentlichen planar, während das Anion A, beeinflusst

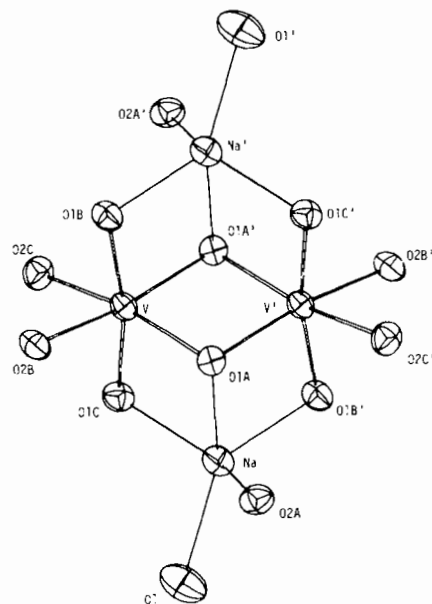


Abb. 2. Koordinationssphäre der Metall-Ionen des Komplexes **3** im Kristall (ORTEP). O1A und O2A, O1B und O2B sowie O1C und O2C gehören jeweils zu den Guajacolato-Liganden A, B und C. Das Methoxy-Sauerstoffatom ist dabei mit „2“ bezeichnet. O1 gehört zu Tetrahydrofuran. Wichtige Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: V-O1A 2.104(3), V-O1A' 2.149(4), V-O1B 2.094(5), V-O2B 2.170(5), V-O1C 2.083(4), V-O2C 2.201(4), Na-O1A 2.412(5), Na-O2A 2.393(5), Na-O1B' 2.243(5), Na-O1C 2.251(5), Na-O1 2.371(5), O1B-V-O2B 76.9(2), O1C-V-O2C 76.1(2), O1B-V-O1C 168.9(2), V-O1A-V' 98.2(1). Der Hochstrich (') kennzeichnet eine Transformation auf $-x, -y, -z$.

durch die Koordination, deutlich von der Planarität abweicht; so liegen O1A und O2A $-0.095(5)$ bzw. $0.043(5)$ Å außerhalb der Ebene des aromatischen Ringes. Die fünfgliedrigen Chelatringe nehmen, wie in **1**, eine „Briefumschlag“-Konformation ein, wobei sich die Vanadiumatome 0.161(1) bzw. 0.279(2) Å außerhalb der Ebene der anderen vier Ringatome in B bzw. C befinden. Das Natriumatom ist 0.239(3) Å von der Ebene durch O1A, C1A, C2A, O2A entfernt. Der V...V-Abstand von 3.215(2) Å schließt, wie in **1**, jegliche Metall-Metall-Wechselwirkung aus.

Einige Eigenschaften des Komplexes **3** sind bemerkenswert. Er ist ein recht seltenes Beispiel eines zweikernigen Komplexes von Vanadium(II), das ausschließlich von Sauerstoff-Donor-Atomen koordiniert ist. Er enthält sowohl Übergangsmetall-Ionen in einer niedrigen Oxidationsstufe als auch eine Lewis-Säure (Na⁺) und dürfte sich aufgrund seines dianionischen Charakters zum Aufbau mehrkerniger Strukturen eignen. – Untersuchungen der Redox Eigenschaften der Komplexe **1** bis **3** werden sicherlich zum Verständnis der Aktivierung von Distickstoff durch sehr ähnliche V^{II}–V^{III}-Verbindungen beitragen.

Eingegangen am 14. Dezember 1987 [Z 2540]

- [1] T. L. Ho, *Synthesis* 1979, 1; T. L. Ho, G. A. Olah, *ibid.* 1977, 170; T. A. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 4158.
- [2] a) A. E. Shilov, N. T. Denisov, O. N. Efimov, N. F. Shuvalov, N. I. Shuvalova, E. Shilova, *Nature (London)* 231 (1971) 460; S. I. Zones, T. M. Vickery, J. G. Palmer, G. N. Schrauzer, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 1289; G. N. Schrauzer, N. Strampach, L. A. Hughes, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 2184; S. I. Zones, M. R. Palmer, J. G. Palmer, J. M. Doemeny, G. N. Schrauzer, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 2113; b) S. A. Isaeva, L. A. Nikonova, *Izv. Akad. Nauk SSSR* 1977, 1968; N. P. Luneva, L. A. Nikonova, A. E. Shilov, *Kinet. Katal.* 18 (1977) 254; 21 (1980) 1041; N. P. Luneva, A. P. Moravsky, A. E. Shilov, *Nouv. J. Chim.* 6 (1982) 245; G. N. Schrauzer, M. R. Palmer, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 2659; c) R. A. Henderson, G. J. Leigh, C. J. Pickett, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 27 (1983) 197.

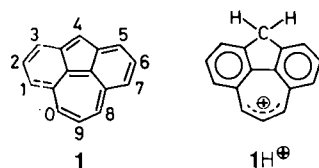
- [3] F. A. Cotton, S. A. Duraj, L. E. Manzer, W. J. Roth, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 3850.
- [4] N. G. Connelly in G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel (Hrsg.): *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 3, Pergamon Press, Oxford 1982, S. 656–663.
- [5] F. A. Cotton, S. A. Duraj, W. J. Roth, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 913; P. D. Smith, J. L. Martin, J. C. Huffman, R. L. Bansemer, K. G. Caulton, *ibid.* 24 (1985) 2997; R. J. Bouma, J. H. Teuben, W. R. Beukema, R. L. Bansemer, J. C. Huffman, K. G. Caulton, *ibid.* 23 (1984) 2715; H. Oumus, C. Lecompte, J. Protas, J. L. Poncet, J. M. Barbe, R. Guillard, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1984, 2677; P. Dapporto, F. Mani, C. Mealli, *Inorg. Chem.* 17 (1978) 1323; F. A. Cotton, G. E. Lewis, G. N. Mott, *ibid.* 22 (1983) 560.
- [6] S. R. Cooper, Y. B. Koh, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 5092.
- [7] **1**, $C_{28}H_{28}Cl_2O_8V_2 \cdot 2C_7H_8$, $M = 849.6$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 9.956(2)$, $b = 21.426(3)$, $c = 9.878(2)$ Å, $\beta = 92.86(1)^\circ$, $V = 2104.5(7)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber}} = 1.341$ g cm⁻³, $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 1.5418$ Å), $\mu(\text{CuK}\alpha) = 53.6$ cm⁻¹, Größe des Kristalls: 0.32 mm × 0.48 mm × 0.55 mm, Siemens-AED-Diffraktometer, Raumtemperatur. Strukturlösung mit der Schweratommethode (Patterson- und Fourier-Synthese), Verfeinerung mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (Vollmatrix); 1901 unabhängige Reflexe im Bereich $7^\circ < 2\theta < 130^\circ$ [$I > 2\sigma(I)$, absorptionskorrigiert]; $R = 0.072$ ($R_w = 0.077$). Die meisten Wasserstoffatome wurden durch Differenz-Fourier-Analyse lokalisiert und als feste Beiträge im letzten Stadium der Verfeinerung eingeführt [10].
- [8] M. Mazzanti, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 4158, zit. Lit.
- [9] **3**, $C_{50}H_{58}Na_2O_{14}V_2$, $M = 1030.9$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 10.757(2)$, $b = 12.793(2)$, $c = 10.463(2)$ Å, $\alpha = 100.55(3)$, $\beta = 103.87(2)$, $\gamma = 68.08(3)^\circ$, $V = 1289.8(5)$ Å³, $Z = 1$, $\rho_{\text{ber}} = 1.327$ g cm⁻³, $\text{MoK}\alpha$ Strahlung ($\lambda = 0.71069$ Å), $\mu(\text{MoK}\alpha) = 3.94$ cm⁻¹, Größe des Kristalls 0.19 mm × 0.42 mm × 0.43 mm, Philips-PW-1100-Diffraktometer, Raumtemperatur. Strukturlösung mit der Schweratommethode (Patterson- und Fourier-Synthese), Verfeinerung mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (Vollmatrix); 2007 unabhängige Reflexe im Bereich $6^\circ < 2\theta < 47^\circ$ [$I > 3\sigma(I)$]; $R = 0.050$ ($R_w = 0.051$). Die meisten Wasserstoffatome wurden durch Differenz-Fourier-Analyse lokalisiert und als feste Beiträge im letzten Stadium der Verfeinerung eingeführt. Alle Berechnungen wurden mit SHELX 76 durchgeführt [10].
- [10] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können vom Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW (England), unter Angabe des vollständigen Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Das Cyclohepta[def]carbazolium-Ion**

Von Beat Freiermuth und Jakob Wirz*

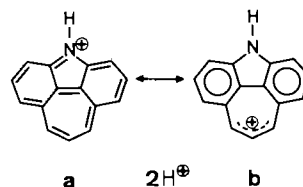
Professor Edgar Heilbronner gewidmet

Cyclohepta[def]fluoren **1** ist als einziges von sieben nichtalternierenden Pyrenisomeren noch unbekannt. Wohl konnte die konjugate Säure **1H**⁺ als Salz isoliert werden, jedoch blieben alle Bemühungen, daraus **1** durch Deproto-

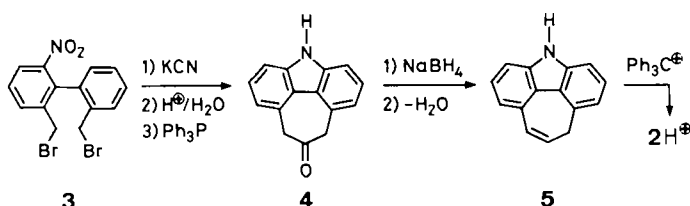


nierung herzustellen, erfolglos^[1–3]. Heilbronner et al. haben schon 1965 auf die diradikaloide Natur der Elektronenstruktur von **1** hingewiesen und für dieses Molekül einen energetisch ungewöhnlich tief liegenden Triplettzustand so-

wie eine starke Ladungspolarisierung im Singulettzustand vorausgesagt^[4]. Danach war zu erwarten, daß das System durch den Einbau eines induktiv wirkenden Acceptors in die elektronenreiche 4-Stellung stabilisiert würde. Wir berichten jetzt über die Synthese des Cyclohepta[def]carbazolium-Ions **2H**⁺, der ersten Verbindung mit der π -Topologie von **1**.



Aus 2,2'-Bis(brommethyl)-6-nitrobiphenyl **3**^[5] erhielten wir 8,10-Dihydrocyclohepta[def]carbazol-9(4H)-on **4** durch Thorpe-Ziegler-Kondensation, Hydrolyse und reduktive Cyclisierung in 14% Ausbeute. Nach der Reduktion des Ketons **4** gelang die Dehydratisierung des erhaltenen Alkohols zu dem zur Polymerisation neigenden 4,8-Dihydrocyclohepta[def]carbazol **5** in bescheidener Ausbeute (ca. 20%) durch Pyrolyse an Aluminiumoxid. Hydridabspaltung lieferte schließlich quantitativ das BF₄⁻-Salz von **2H**⁺ als dunkelblauen Festkörper, der sich selbst bei –20°C und unter Luftausschluß in wenigen Tagen zersetzte. Verdünnte Lösungen von **2H**⁺ in 70proz. Perchlorsäure waren monatelang stabil. Dagegen verschwand die Absorption von **2H**⁺ in 1 M wässriger Perchlorsäure in einigen Stunden, nur unwesentlich langsamer als die von **1H**⁺ unter den gleichen Bedingungen. Nach Munday und Sutherland^[1b] wird **1H**⁺ in wässriger Lösung in Stellung 8 oder 10 hydratisiert. Wir schließen daraus, daß die hohe Reaktivität von **1H**⁺ gegenüber nucleophilen Reagentien bei **2H**⁺ kaum reduziert ist, und es überrascht nicht, daß wir neutrales Cyclohepta[def]carbazol **2** ebensowenig herstellen konnten wie neutrales **1**.



säure waren monatelang stabil. Dagegen verschwand die Absorption von **2H**⁺ in 1 M wässriger Perchlorsäure in einigen Stunden, nur unwesentlich langsamer als die von **1H**⁺ unter den gleichen Bedingungen. Nach Munday und Sutherland^[1b] wird **1H**⁺ in wässriger Lösung in Stellung 8 oder 10 hydratisiert. Wir schließen daraus, daß die hohe Reaktivität von **1H**⁺ gegenüber nucleophilen Reagentien bei **2H**⁺ kaum reduziert ist, und es überrascht nicht, daß wir neutrales Cyclohepta[def]carbazol **2** ebensowenig herstellen konnten wie neutrales **1**.

Ein Vergleich der ¹H-NMR-Spektren von **1H**⁺^[6] und **2H**⁺ (siehe Experimentelles) bestätigt, daß der Ersatz der CH₂-Gruppe (**1H**⁺) durch die NH-Gruppe mit zwei π -Elektronen (**2H**⁺) keine merkliche Ladungsverschiebung zu den elektrophilen Zentren C8 und C10 zur Folge hat; die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten im siebengliedrigen Ring sind bei den beiden Verbindungen praktisch gleich. Die chemischen Verschiebungen der ¹H-NMR-Signale dürfen als zuverlässiges Maß für die Ladungsverteilung angesehen werden^[7], da Ringstromeffekte bei **2H**⁺ unwesentlich sind, wie ein Vergleich der chemischen Verschiebungen von Fluoren und **1H**⁺ sowie von Carbazol und **2H**⁺ ergibt.

Die obigen Beobachtungen entsprechen genau den Voraussagen einer HMO-Rechnung für **1**: Die Atom-Atom-Polarisierbarkeiten $\pi_{4,8} = \pi_{4,10} = -0.0002$ sind sehr klein, d.h. die Ladungsdichten q an den Zentren 8 und 10 sind praktisch unabhängig von der Elektronegativität des Zentrums 4; sie haben in den Verbindungen **1**, **1H**⁺, **2** und

* Prof. Dr. J. Wirz, Dr. B. Freiermuth
Institut für Physikalische Chemie der Universität
Klingelbergstrasse 80, CH-4056 Basel (Schweiz)

** Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt (Projekt Nr. 2.034-0.86). Wir danken Herrn L. Bingeli für seine Mitarbeit.