

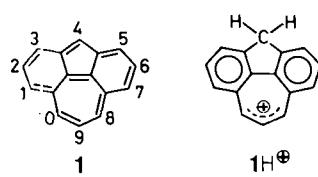
- [3] F. A. Cotton, S. A. Duraj, L. E. Manzer, W. J. Roth, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 3850.
[4] N. G. Connelly in G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel (Hrsg.): *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 3, Pergamon Press, Oxford 1982, S. 656–663.
[5] F. A. Cotton, S. A. Duraj, W. J. Roth, *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, $\beta = 92.86(1)$ °, $V = 2104.5(7)$ 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, $C_{30}H_{28}Na_2O_4V_2$, $M = 1030.9$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 10.757(2)$, $b = 12.793(2)$, $c = 10.463(2)$ Å, $\alpha = 100.55(3)$, $\beta = 103.87(2)$, $\gamma = 68.08(3)$ °, $V = 1289.8(5)$ 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 SHEXL 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]carbazolum-Ion**

Vo 1 Beat Freiermuth und Jakob Wirz*

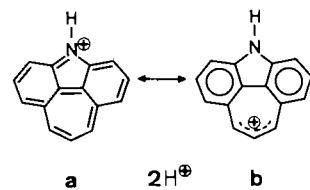
Professor Edgar Heilbronner gewidmet

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

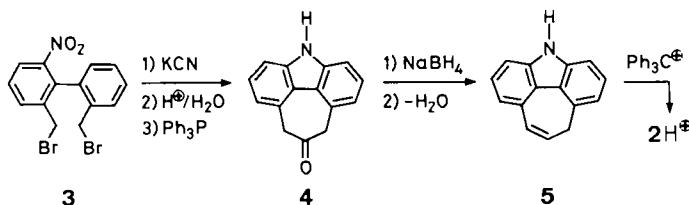


nierung herzustellen, erfolglos^[1–3]. Heilbronner et al. haben schon 1965 auf die diradikaloide Natur der Elektronenstruktur von 1 hingewiesen und für dieses Molekül einen energetisch ungewöhnlich tiefliegenden Tripletztzustand so-

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]carbazolum-Ions $2H^\ominus$, 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-(4*H*)-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 BF_3^\ominus -Salz von $2H^\ominus$ als dunkelblaue Festkörper, der sich selbst bei $-20^\circ C$ und unter Luftausschluß in wenigen Tagen zerstzte. Verdünnte Lösungen von $2H^\ominus$ in 70proz. Perchlors-



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

Ein Vergleich der 1H -NMR-Spektren von $1H^\ominus$ ^[6] und $2H^\ominus$ (siehe Experimentelles) bestätigt, daß der Ersatz der CH_2 -Gruppe ($1H^\ominus$) durch die NH-Gruppe mit zwei π -Elektronen ($2H^\ominus$) 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 $2H^\ominus$ unwesentlich sind, wie ein Vergleich der chemischen Verschiebungen von Fluoren und $1H^\ominus$ sowie von Carbazol und $2H^\ominus$ 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, $1H^\ominus$, 2 und

[*] Prof. Dr. B. Freiermuth, 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.

2H⁰ stets den gleichen Wert $q_8 = q_{10} = 0.768$! Demnach ist **2H⁰** im Grundzustand im wesentlichen durch die Resonanzstruktur **b** zu beschreiben. Dies zeigt, daß die beiden aromatischen Sextette von **b** genügen, um die Tatsache, daß die Resonanzstruktur **a** eine π -Bindung mehr aufweist, mehr als auszugleichen.

Ganz im Gegensatz zu den ¹H-NMR-Spektren sind die UV/VIS-Absorptionsspektren von **1H⁰** und **2H⁰** völlig verschieden (Abb. 1). Das Absorptionsspektrum von **1H⁰** ist demjenigen des Dibenzo[a,c]tropylium-Ions^[8] erwartungsgemäß sehr ähnlich; dagegen ist in den angeregten Zuständen von **2H⁰** offensichtlich die zusätzliche Konjugation durch das Elektronenpaar des Stickstoffatoms wichtig. Die Voraussagen für die elektronischen Absorptionsspektren von **1H⁰** und **2H⁰** aus PPP-SCF-SCI-Berechnungen stimmen mit der Beobachtung befriedigend überein^[9]. Die erste Absorptionsbande von Singulett-**1** wird somit weit im IR-Bereich liegen, wie Heilbronner et al. vorausgesagt haben^[4].

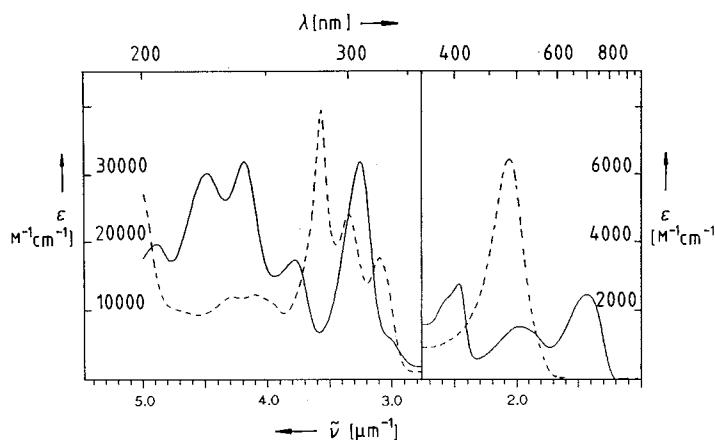


Abb. 1. Absorptionsspektren von **1H⁰** (---) und **2H⁰** (—) in 60proz. HClO_4 .

Experimentelles

4: Eine Lösung von 28 g (73 mmol) **3** [5] und 20 g (ca. 300 mmol) KCN in 2.3 L MeOH wurde 48 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend 6 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Neutralisation mit verdünnter HCl, Einengen, Extraktion mit Essigester und Chromatographie an Kieselgel (CH_2Cl_2 /Ether) gaben einen amorphen gelben Festkörper [6-Amino-x-nitro-5H-dibenzo[a,c]cyclohepten-7-carbonitril, $x=1$ oder 11 ; 8.1 g, 40%, $F_p=193-197^\circ\text{C}$ (Essigester/Hexan); MS (70 eV): m/z 277 (100%, M^+); IR (KBr): $\tilde{\nu}=2184, 1642, 1585, 1524 \text{ cm}^{-1}$], der in einem Gemisch von 130 mL Eisessig, 35 mL Wasser und 13.5 mL H_2SO_4 gelöst und in einem Druckgefäß 50 min auf 150°C erwärmt wurde. Extraktion mit Ether, Waschen mit Hydrogencarbonatlösung und Chromatographie mit CH_2Cl_2 an Kieselgel gab 5,7-Dihydro-1-nitro-dibenzo[a,c]cyclohepten-6-on [3.4 g, 46%, $F_p=154-155^\circ\text{C}$ (Essigester/Hexan); MS (70 eV): m/z 253 (31%, M^+), 205 (100%); IR (KBr): $\tilde{\nu}=1710 \text{ cm}^{-1}$; ¹H-NMR (CDCl_3): $\delta=3.5$ (s, 2 H), 3.6 (m, 2 H), 7.2-7.9 (m, 7 H)]. Erhitzen der Nitroverbindung mit Triphenylphosphoran nach der allgemeinen Vorschrift von Ames et al. [10] (6 d, 160°C), Chromatographie mit CH_2Cl_2 an Kieselgel und Kristallisation aus Essigester/Hexan gab 2.2 g (74%) gelbe Kristalle von **4**, $F_p=229-233^\circ\text{C}$, korrekte Elementaranalyse (C, H, N); IR (KBr): $\tilde{\nu}=3363, 1696, 770, 721 \text{ cm}^{-1}$; UV (EtOH): λ_{max} [nm] ($\log e$) = 246 (4.64), 292 (4.01), 325 (3.59), 340 (3.63); ¹H-NMR (CDCl_3): $\delta=4.4$ (s, 4 H), 6.9-7.6 (m, 6 H), 8.1 (br. s, 1 H).

2H⁰: 200 mg (0.91 mmol) **4** wurden in 6.5 mL Ethanol mit 35 mg (0.93 mmol) NaBH_4 reduziert (30 min, 25°C). Aufarbeiten durch Extraktion, Sublimation (100°C , 1 Pa) gab 4,8,9,10-Tetrahydrocyclohepta[def]carbazol-9-ol [197 mg, 98%, $F_p=146-148^\circ\text{C}$; ¹H-NMR (CDCl_3): $\delta=3.4-3.8$ (m, 5 H), 4.6-4.8 (m, 1 H), 6.9-7.4 (m, 6 H), 8.1 (br. s, 1 H)]. 70 mg des Alkohols wurden in CH_2Cl_2 zu 3 g aktiviertes Aluminiumoxid (Fluka Typ 504C, sauer) aufgebracht. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wurde bei einem Druck von 1 Pa zuerst 1 h auf 200°C und dann 3 h auf 250°C erhitzt. Um das Abdampfen des Produkts zu erleichtern, wurde das sich grün färbende Aluminiumoxid

fortwährend geschüttelt. Das in einem Kühlern bei -10°C aufgefangene Sublimat (30 mg) enthielt laut ¹H-NMR-Integralvergleich ca. 80% **5** und ca. 20% 4,8,9,10-Tetrahydrocyclohepta[def]carbazol. Das Gemisch muß in Lösung (CH_2Cl_2) aufbewahrt werden, da **5** in festem Zustand in wenigen Tagen vollständig polymerisiert. Zu einer Lösung von 23 mg (0.07 mmol) Tritiyumtetrafluoroborat in 1 mL CH_2Cl_2 wurde obiges Gemisch unter Rühren so lange getropft, bis die gelbe Farbe verschwunden war (ca. 14 mg **5**). Der suspendierte dunkle Festkörper wurde dreimal zentrifugiert und jeweils wieder mit einigen Tropfen Benzol aufgeschlämmt. Nach dem Trocknen blieben 16.5 mg schwarzblaue Flocken des BF_3 -Salzes von **2H⁰**: IR (KBr): $\tilde{\nu}=3375, 3223, 1576, 1477, 1084, 728 \text{ cm}^{-1}$; ¹H-NMR (CD_3NO_2 , 400 MHz): $\delta=8.77$ (t, 1 H, $J(8,9)=10.3$ Hz; H9), 8.80 (dd, 2 H, $J(1,2)\approx J(2,3)\approx 7.5$ Hz; H2 und H6), 8.85 (d, 2 H, $J(1,2)\approx 7.5$ Hz; H1 und H7 (oder H3 und H5)), 8.95 (d, 2 H, $J(2,3)\approx 7.5$ Hz; H3 und H5 (oder H1 und H7)), 9.95 (d, 2 H, $J(8,9)=10.3$ Hz; H8 und H10), 11.08 (br. s, 1 H; NH).

Eingegangen am 18. Dezember 1987 [Z 2547]

- [1] a) D. H. Reid, W. H. Stafford, J. P. Ward, *J. Chem. Soc.* 1955, 1193; b) R. Munday, I. O. Sutherland, *Chem. Commun.* 1967, 569; *J. Chem. Soc. C* 1969, 1427; c) K. Hafner, J. Flach, *Erdöl Kohle Erdgas Petrochem.* 31 (1978) 89.
- [2] *Dissertationen*: H. Schaum, Universität München 1964; P. Baumgartner, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich 1967; W. Rieper, Technische Hochschule Darmstadt 1968; J. Flach, Technische Hochschule Darmstadt 1976.
- [3] In diesem Laboratorium wurde unter anderem vergeblich versucht, **1** als Produkt der Blitzlichtphotolyse von **1H⁰** nachzuweisen. Analoge Untersuchungen am Azulenium-Ion: K. H. Grellmann, E. Heilbronner, P. Seiler, A. Weller, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 4238.
- [4] P. Baumgartner, E. Weltin, G. Wagniere, E. Heilbronner, *Helv. Chim. Acta* 48 (1965) 751; siehe auch R. Zahradník, J. Michl, J. Pancíř, *Tetrahedron* 22 (1966) 1355; B. A. Hess, L. J. Schaad, *J. Org. Chem.* 36 (1971) 3418; A. DasGupta, N. K. DasGupta, *Theor. Chim. Acta* 33 (1974) 177.
- [5] D. M. Hall, T. M. Poole, *J. Chem. Soc. B* 1966, 1034.
- [6] Zu Vergleichszwecken wurde ein 400MHz-¹H-NMR-Spektrum des Perchloratsalzes von **1H⁰** in CD_3NO_2 aufgenommen: $\delta=4.90$ (s, 2 H; CH_2), 8.60 (dd, 2 H, $J(1,2)\approx J(2,3)\approx 7$ Hz; H2 und H6), 8.85 (t, 1 H, $J(8,9)=11$ Hz; H9), 8.88-8.92 (m, 4 H; H1, H3, H5, H7), 9.93 (d, 2 H, $J(8,9)=11$ Hz; H8 und H10).
- [7] H. Günther: *NMR-Spektroskopie*, Thieme, Stuttgart 1983, S. 70.
- [8] G. Naville, H. Strauss, E. Heilbronner, *Helv. Chim. Acta* 43 (1960) 1221.
- [9] Standardparametrisierung (R. Zahradník, *Fortschr. Chem. Forsch.* 10 (1968) 1) ergab für die ersten Absorptionsbanden von **1H⁰**: $\tilde{\nu}=2.21$ ($\log e=3.5$), 2.31 (4.2), 3.20 μm^{-1} (3.9); **2H⁰**: 1.64 (4.0), 2.26 (3.5), 3.01 μm^{-1} (3.9).
- [10] D. E. Ames, K. J. Hansen, N. D. Griffiths, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1973, 2818.

C_5O_2 (1,2,3,4-Pentatetraen-1,5-dion), ein neues Oxid des Kohlenstoffs

Von Günther Maier*, Hans Peter Reisenauer, Ulrich Schäfer und Heinz Balli

Die erstaunliche Tatsache, daß Cyclopropenyliden^[1] eines der häufigsten interstellaren Moleküle ist^[2], hat uns dazu angeregt, nach weiteren Verbindungen zu suchen, die eventuell als „Moleküle zwischen den Sternen“ auftreten könnten. Nach der bisherigen Erfahrung^[3] kommen hierfür unter anderem Systeme mit polykumulierten Doppelbindungen in Frage. Unsere ersten Bemühungen in dieser Richtung haben zur Isolierung des überraschend stabilen „Rekord-Kohlenoxids“ C_5O_2 geführt.

Das durch Diazogruppenübertragung aus Phloroglucin leicht herstellbare dreifache Diazoketon **1**^[4] liefert bei Be-

[*] Prof. Dr. G. Maier, Dr. H. P. Reisenauer, Dr. U. Schäfer
Institut für Organische Chemie der Universität
Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen
Prof. Dr. H. Balli
Institut für Farbenchemie der Universität
St. Johannsplatz 10, CH-4056 Basel (Schweiz)