

# Synthese eines stark amphoteren *s*-Indaceno-[1,2,3-*cd*:5,6,7-*c'd'*]diphenalens: Wechsel zwischen Diatropie und Paratropie in Abhängigkeit vom Oxidationszustand\*\*

Von Ichiro Murata\*, Shigeru Sasaki, Kay-Uwe Klabunde, Jiro Toyoda und Kazuhiro Nakasuji

Professor Tetsuo Nozoe zum 88. (Beiju) Geburtstag gewidmet

Wir haben die Phenalenylgruppe als entscheidende Struktureinheit zum Aufbau stark amphoterer Kohlenwasserstoffe wie 1,2-Bis(phenalen-1-yliden)ethan<sup>[1]</sup>, 1,2-Bis(phenalen-1-yliden)ethen<sup>[2]</sup> und Pentaleno[1,2,3-*cd*:4,5,6-*c'd'*]diphenalen (PDPL)<sup>[3]</sup> genutzt. Auch *s*-Indaceno[1,2,3-*cd*:5,6,7-*c'd'*]diphenalen (IDPL, **1**) ist möglicherweise ein stark amphoterer Kohlenwasserstoff, da der elektronisch ungünstige Beitrag eines nichtaromatischen *s*-Indacen-Systems<sup>[4]</sup> den Neutralzustand von **1** destabilisiert, während die Redoxstufen **1**<sup>2+</sup>, **1**<sup>•+</sup>, **1**<sup>•-</sup> und **1**<sup>2-</sup> weitgehend durch die Bildung von zwei terminalen Phenalenyl- sowie einer zentralen Benzol-Einheit unter Aufhebung der *s*-Indacen-Konjugation stabilisiert sein werden (Abb. 1). Wir berichten nun über die Synthese von **12**, dem 8,16-Diisopropylderivat von **1**, und über den Wechsel zwischen Diatropie und Paratropie, der mit der Änderung der Oxidationsstufen einhergeht.

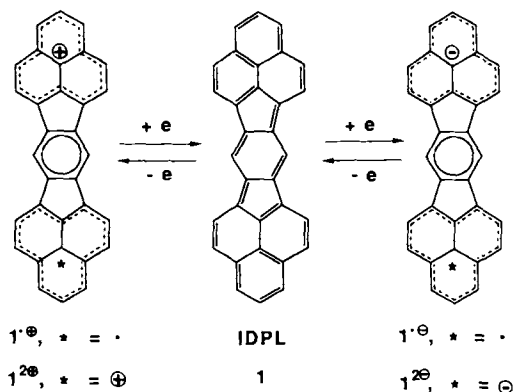
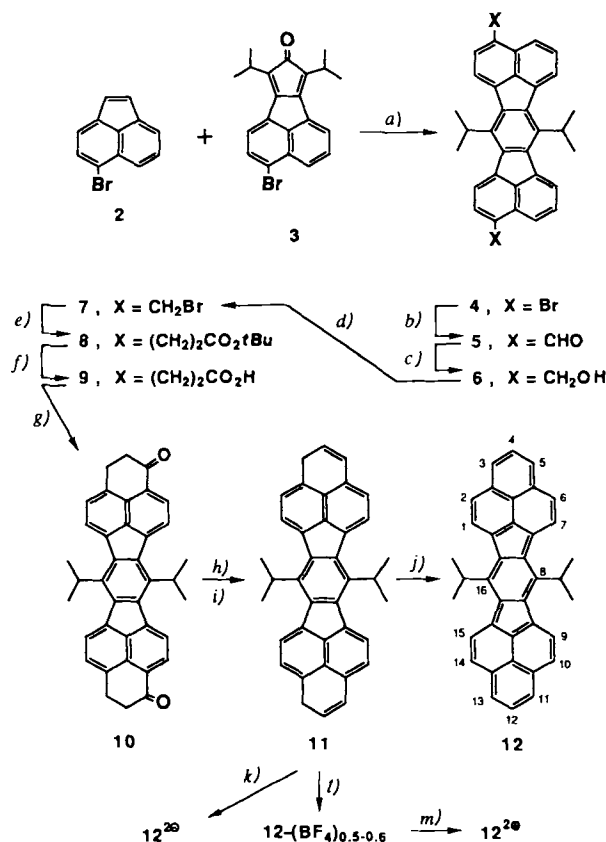


Abb. 1. Erwartetes Redoxverhalten von **1**.

Schlüsselverbindung unserer Synthese war das Dibromacenaphthyleno[1,2-*k*]fluoranthen **4**, das direkt zum Zielmolekül umgewandelt werden kann. Die Diels-Alder-Reaktion von 5-Bromacenaphthyl **2**<sup>[5]</sup> und 3-Brom-7,9-diisopropylcyclopent[*a*]acenaphthyl-8-on **3**<sup>[6]</sup> mit anschließender Decarbonylierung und Aromatisierung mit *p*-Chloranil ergab ein Gemisch aus der 3,10-Dibromverbindung **4**<sup>[7]</sup> und ihrem 3,11-Isomer. Die Bildung von zwei regioisomeren Dibromiden ist bedeutungslos, da im letzten Reaktionsschritt (**11** → **12**) ein einziges symmetrisches Produkt entsteht. Die

Umwandlung des Dibromids **4** in das Bis(bromomethyl)-Derivat **7** wurde nach der üblichen Methode durchgeführt. Die Umsetzung von **7** nach dem Verfahren von Schlessinger zur Verlängerung um zwei Kohlenstoffatome<sup>[8]</sup> führte zur Bispropionsäure **9**. Die Friedel-Crafts-Cyclisierung von **9** ergab das Diketon **10**, das in einer Reduktions-Dehydratisierungssequenz in die Dihydroverbindung **11** umgewandelt wurde. Die Dehydrierung von **11** mit *p*-Chloranil in Benzol lieferte das gewünschte **12** als einen grünen, kristallinen Feststoff<sup>[9]</sup>.



Schema 1. Synthese von **12**, **12**<sup>•+</sup> und **12**<sup>•-</sup>. Reaktionsbedingungen a) **2** (1.4 Äquiv.) + **3** (1 Äquiv.), Rückfluß, Xylol, 3 h; dann *p*-Chloranil (1.2 Äquiv.), Xylol, Rückfluß 2 h, 74%. b) *n*BuLi (2.8 Äquiv.), DME, -60 °C, 1.5 h; dann PhN(CH<sub>3</sub>)CHO (4.9 Äquiv.), -50 → -40 °C, 1.5 h, 49%. c) NaBH<sub>4</sub> (2.2 Äquiv.), EtOH, Rückfluß 2 h, 96%. d) PBr<sub>3</sub> (2.5 Äquiv.), Benzol, Rückfluß 15 min, 80%. e) *n*BuLi, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHNH<sub>2</sub> (1.2 Äquiv.), CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>tBu (1.6 Äquiv.), THF, -78 °C; dann **7** (0.34 Äquiv.), 2 h, 93%. f) Kat. *p*-TosOH, Benzol, 1.5 h, 97%. g) SOCl<sub>2</sub> (Überschuß), Rückfluß, 40 min; dann AlCl<sub>3</sub> (9 Äquiv.), CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, -78 → -40 °C, 5 h, 78%. h) NaBH<sub>4</sub> (3 Äquiv.), CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> + EtOH, Raumtemperatur, 2 h. i) Kat. β-C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>SO<sub>3</sub>H, Benzol, Rückfluß 15 min, 55%. j) *p*-Chloranil (1.14 Äquiv.), Benzol, Raumtemperatur, 20 min; dann Rückfluß 25 min, 81%. k) K-Spiegel unter Vakuum, [D<sub>8</sub>]THF, -78 °C, 1 Woche. l) Ph<sub>3</sub>CBF<sub>4</sub> (4.5 Äquiv.), CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 74%. m) Konz. D<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Das elektrochemische Verhalten von **12** wurde cyclovoltammetrisch<sup>[10]</sup> untersucht. **12** läßt sich reversibel zum Dianion reduzieren ( $E_1^{\text{red}} = -0.48$  V,  $E_2^{\text{red}} = -1.07$  V) und irreversibel zum Dikation oxidieren ( $E_1^{\text{ox}} = 0.62$  V,  $E_2^{\text{ox}} = 0.84$  V). Wenn wir die Spanne der Oxidations- und Reduktionspotentiale  $E^{\text{sum}} = E^{\text{ox}} + (-E^{\text{red}})$  als ein experimentelles Maß zur Abschätzung der Amphoterie eines Moleküls nehmen, muß **12** als ein stark amphoterer Kohlenwasserstoff angesehen werden<sup>[11]</sup>, wenn auch  $E_1^{\text{sum}}$  von **12** (1.10 V) geringfügig größer ist als  $E_1^{\text{sum}}$  von PDPL (0.99 V)<sup>[3]</sup>. Der  $E_2^{\text{sum}}$ -Wert für **12** (1.91 V) ist jedoch kleiner als der für PDPL (2.19 V)<sup>[3]</sup>, was auf eine beträchtliche Stabilität der beiden doppelt geladenen Spezies **12**<sup>2+</sup> und **12**<sup>2-</sup> schließen läßt.

[\*] Prof. Dr. I. Murata, S. Sasaki, Dr. K.-U. Klabunde[\*]  
Department of Chemistry, Faculty of Science  
Osaka University  
Toyonaka, Osaka 560 (Japan)

Dr. J. Toyoda, Prof. Dr. K. Nakasuji  
Institute for Molecular Science  
Myodaiji, Okazaki 444 (Japan)

[\*] Neue Anschrift: E. Merck AG  
Frankfurter Straße 250, W-6100 Darmstadt

[\*\*] Diese Arbeit wurde durch eine Grant-in-Aid für wissenschaftliche Forschung auf bevorzugten Gebieten (Nr. 01648003) des japanischen Ministeriums für Bildung, Wissenschaft und Kultur gefördert. Wir danken Professor Junichi Aihara für die Ringstrom-Berechnung. K.-U. K. dankt der japanischen Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften für ein Post-Doc-Stipendium.

Überraschend entstand bei der Umsetzung der Dihydroverbindung **11** mit Trityltetrafluorborat im Überschuß in Dichlormethan anstelle der Mono- oder Dikationsalze in 74% Ausbeute das Radikalkationsalz der nichtstöchiometrischen Zusammensetzung  $12\text{-(BF}_4\text{)}_{0.5-0.6}$ <sup>[12]</sup>, das in konzentrierter D<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> eine dunkelblaue Lösung des Dikations  $12^{2\oplus}$  ergab. Eine bläulich purpurne THF-Lösung des Dianions  $12^{2\ominus}$  erhielt man dagegen, wenn **11** eine Woche lang mit Kalium in THF<sup>[13]</sup> unter Vakuum bei  $-78^\circ\text{C}$  behandelt wurde. Die <sup>1</sup>H-NMR-chemischen Verschiebungen der drei Redoxstufen  $12^{2\oplus}$ , **12** und  $12^{2\ominus}$  werden in Tabelle 1 verglichen<sup>[14]</sup>. Besonders auffällig ist, daß trotz der Abschirmung

Tabelle 1. <sup>1</sup>H-NMR-chemische Verschiebungen von  $12^{2\oplus}$ , **12** und  $12^{2\ominus}$ .

Proton	$12^{2\oplus}$ [a]	<b>12</b> [b]	$12^{2\ominus}$ [c]
CH <sub>3</sub>	1.47	1.49 1.50 [d]	2.09
CH	3.40	3.67	5.45
H-1, 7, 9, 15	7.60	7.11 7.20 [d]	8.39
H-2, 6, 10, 14	8.22	6.99 7.01 [d]	6.95
H-3, 5, 11, 13	8.25	7.09	7.01
H-4, 12	7.50	6.95	7.14

[a] Gemessen in D<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei  $60^\circ\text{C}$ , 400 MHz. [b] Gemessen in CS<sub>2</sub> + [D<sub>6</sub>]Aceton (4:1) bei  $-80^\circ\text{C}$ , 500 MHz. [c] Gemessen in [D<sub>6</sub>]THF bei  $0^\circ\text{C}$ , 400 MHz. [d] Die Nichtäquivalenz dieser Protonen beruht vermutlich auf der eingeschränkten Rotation von zwei Isopropylgruppen. Natürlich sind die Spektren von  $12^{2\oplus}$ , **12** und  $12^{2\ominus}$  temperaturabhängig.

durch die zwei negativen Ladungen die Resonanzsignale der Isopropylprotonen (sowohl CH<sub>3</sub> als auch CH) sowie der Protonen an den 1-, 7-, 9- und 15-Positionen (siehe Schema 1) von  $12^{2\ominus}$  unerwarteterweise bei tieferem Feld erscheinen als die der entsprechenden Protonen im Dikation  $12^{2\oplus}$ . Trotzdem ähneln die chemischen Verschiebungen der verbleibenden Ringprotonen von  $12^{2\oplus}$  denen der Neutralverbindung **12**. Dies legt den dominierenden Einfluß eines diamagnetischen Ringstroms im Dianion  $12^{2\ominus}$  nahe, das eine durchgehend konjugierte  $30\pi$ -Elektronenperipherie aufweist. Diese besteht aus einem durch zwei „innere“ Doppelbindungen schwach gestörten aromatischen System<sup>[15]</sup>.

Im Gegensatz dazu zeigt das Dikation  $12^{2\oplus}$ , die Zweielektronen-Oxidationsstufe des stark amphoteren Kohlenwasserstoffs **12**, Paratropie, obwohl es  $(4n + 2)\pi$ -Elektronen sowohl im Gesamtmolekül ( $30\pi$ ) als auch in der Peripherie hat ( $26\pi$ ).

London-McWeeny-Berechnungen des Ringstroms<sup>[16]</sup> auf der Grundlage der Hückel-Näherung an den Stammverbindungen  $1^{2\oplus}$ , **1** und  $1^{2\ominus}$  legen nahe, daß im Dianion  $1^{2\ominus}$  die vorhergesagten diamagnetischen Ringströme hauptsächlich entlang der Peripherie des Moleküls auftreten<sup>[15]</sup>, während das Dikation  $1^{2\oplus}$  starke und schwache paramagnetische Ringströme an der zentralen *s*-Indacen-Einheit bzw. an den terminalen Benzolringen zeigt. Die Untersuchungen der höchst interessanten Festkörpereigenschaften von **12** und  $12\text{-(BF}_4\text{)}_{0.5-0.6}$  werden fortgesetzt.

Eingegangen am 16. August 1990 [Z 4138]

CAS-Registry-Nummern:

**1**, 131435-46-6;  $1^{2\oplus}$ , 131435-59-1;  $1^{2\ominus}$ , 131435-60-4; **2**, 7267-03-0; **3**, 131435-47-7; **4**, 131435-48-8; **5**, 131435-49-9; **6**, 131435-50-2; **7**, 131435-51-3; **8**, 131435-52-4; **9**, 131435-53-5; **10**, 131435-54-6; **11**, 131435-55-7; **12**, 131435-56-8;  $12^{2\oplus}$ , 131435-57-9;  $12^{2\ominus}$ , 131435-58-0;  $12\text{-(BF}_4\text{)}$ , 131456-60-5; 5-Bromacenaphthen, 2051-98-1; 5-Bromacenaphthylen-1,2-dion, 26254-35-3; 2,6-Dimethyl-4-heptanon, 108-83-8.

[1] K. Nakasuji, K. Yoshida, I. Murata, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 1432–1433.

[2] K. Nakasuji, K. Yoshida, I. Murata, *Chem. Lett.* 1982, 969–970.

- [3] K. Nakasuji, K. Yoshida, I. Murata, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 5136–5137.
- [4] K. Hafner, *Angew. Chem.* **75** (1963) 1041–1050; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **3** (1964) 165–173; K. Hafner, K. H. Häfner, C. König, M. Kreuder, G. Ploss, G. Schulz, E. Strum, K. H. Vöpel, *ibid.* **75** (1963) 35–46 bzw. **2** (1963) 123–134; K. Hafner, H.-P. Krimmer, *ibid.* **92** (1980) 202–204 bzw. **19** (1980) 199–201; K. Hafner, B. Stowasser, H.-P. Krimmer, S. Fischer, M. C. Böhm, H. J. Lindner, *ibid.* **98** (1986) 646–648 bzw. **25** (1986) 630–632.
- [5] G. P. Petrenko, E. N. Tel'nyuk, *Zh. Org. Khim.* **2** (1966) 722–727. **2** wurde aus 5-Bromacenaphthen durch Acetoxylierung (Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/HOAc, 81%), Hydrolyse (KOH/MeOH-H<sub>2</sub>O, 98%) und Dehydratisierung (*p*-TosOH/Benzol, 86%) synthetisiert.
- [6] **3** wurde durch die Reaktion von 5-Bromacenaphthylen-1,2-dion (F. Dewhurst, P. K. J. Shah, *J. Chem. Soc. C* **1970**, 1737–1740) mit 2,6-Dimethyl-4-heptanon (KOH/THF-MeOH, dann H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in Aceton, 57%) dargestellt.
- [7] Alle neuen Verbindungen wurden spektroskopisch und durch Elementaranalyse und/oder Massenspektrometrie charakterisiert.
- [8] R. J. Cregge, J. L. Herrmann, C. S. Lee, J. E. Richman, R. H. Schlessinger, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 2425–2428.
- [9] **12**: Dunkelgrüner kristalliner Feststoff (aus Benzol-Hexan) *Fp* > 300 °C. UV/VIS (Benzol):  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] (log  $\epsilon$ ) = 344 (4.44), 359 (4.60), 401 (3.60), 440 (3.39), 484 (2.80), 528 (2.79), 576 (3.01), 762 (4.78).
- [10] Gemessen gegen SCE in DME mit 0.1 M Et<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub> als Hilfselektrolyt bei  $-40^\circ\text{C}$  unter Argon, Pt-Arbeits Elektrode,  $\nu = 500\text{ mV s}^{-1}$ .
- [11] Kürzlich wurde über stark amphotere heterocyclische Systeme berichtet: T. Takahashi, T. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 5483–5485.
- [12] Dieses stabile Radikalkationsalz, ein dunkelpurpurner Feststoff, wurde in nichtstöchiometrischer Zusammensetzung  $12\text{-(BF}_4\text{)}_{0.5-0.6}$  erhalten. Elementaranalyse: Gef.: C 85.54, H 5.47; ber. für C<sub>18</sub>H<sub>28</sub>(BF<sub>4</sub>)<sub>0.6</sub>: C 85.04, H 5.26; C<sub>18</sub>H<sub>28</sub>(BF<sub>4</sub>)<sub>0.5</sub>: C 86.44, H 5.34%. Analog zur Bildung von  $12\text{-(BF}_4\text{)}_{0.5-0.6}$  ergibt die Umsetzung von 1-Cyan-6-methylthiophenalen mit Tritylperchlorat ein paramagnetisches Kationsalz nichtstöchiometrischer Zusammensetzung: (1-Cyan-6-methylthiophenalenyl)<sub>2</sub>(ClO<sub>4</sub>)<sub>0.7</sub>; K. Nakasuji, M. Yamaguchi, I. Murata, K. Yamaguchi, T. Fueno, H. Ohya-Nishiguchi, T. Sugano, M. Kinoshita, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 9265–9267.
- [13] Die Reduktion mit Kalium wurde nach K.-U. Klabunde, K. Müllen, H. Vogler, *Tetrahedron* **43** (1987) 1183–1196, durchgeführt.
- [14] Für supergeladene polycyclische Ionen: M. Rabinovitz, I. Willner, A. Minsky, *Acc. Chem. Res.* **16** (1983) 298–304, zit. Lit.
- [15] J. R. Platt, *J. Chem. Phys.* **22** (1954) 1448–1455. Da die HMO-Berechnungen an **1** eine Knotenebene durch die zentralen sechs Kohlenstoffatome im LUMO des IDPL-Systems zeigen, ist das Molekülorbital, das die zwei zusätzlichen Elektronen im Dianion  $1^{2\ominus}$  enthält, rein peripherer Natur.
- [16] F. London, *J. Phys. Radium* **8** (1937) 397–409; R. McWeeny, *Mol. Phys.* **1** (1958) 311–325.

## Tetra-*tert*-butyltetraborattetrahedran

Von Theo Mennekes, Peter Paetzold\*, Roland Boese\* und Dieter Bläser

Aus LiR (R = *t*Bu) und Tetrachlortetraborattetrahedran B<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub> erhielten Davan und Morrison<sup>[1]</sup> die glasartige Verbindung B<sub>4</sub>R<sub>4</sub> mit einem extrem entschirmten Boratom [ $\delta(^{11}\text{B}) = 135.1$ ]<sup>[2]</sup>. Klusik und Berndt<sup>[3]</sup> reduzierten Di-*tert*-butyldichlordiboran(4) Cl-B(R)-B(R)-Cl mit Na/K-Legierung und gelangten vorwiegend zu einem ESR-spektroskopisch untersuchten Radikalanion [B<sub>4</sub>R<sub>4</sub>]<sup>•-</sup>, dem sie eine gefaltete Vierringstruktur zuschrieben. Die Reaktionslösung zeigte ein <sup>11</sup>B-NMR-Signal bei  $\delta = 135.7$ , das wohl dem ungeladenen Molekül B<sub>4</sub>R<sub>4</sub> zuzuordnen ist. Die Struktur von B<sub>4</sub>R<sub>4</sub> war bisher unbekannt, wenn auch seine Bildung aus dem Tetrahedran B<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub> einen tetraedrischen Bau nahelegt; die wechselseitige Umwandelbarkeit der Tetrahedran- und Cyclobutadien-Struktur des Carba-analogen C<sub>4</sub>R<sub>4</sub><sup>[4]</sup> schloß letztere auch für B<sub>4</sub>R<sub>4</sub> nicht aus.

[\*] Prof. Dr. P. Paetzold, T. Mennekes  
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule  
Templergraben 55, W-5100 Aachen  
Dr. R. Boese, D. Bläser  
Institut für Anorganische Chemie der Universität-Gesamthochschule  
Universitätsstraße 5–7, W-4300 Essen