

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^[11], 1,2-Bis(phenalen-1-yliden)ethen^[12] und Pentaleno[1,2,3-*cd*:4,5,6-*c'd*]diphenalen (PDPL)^[13] 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^[14] den Neutralzustand von 1 destabilisiert, während die Redoxstufen 1^{2+} , 1^{+} , 1^{-} und 1^{2-} 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-Diisopropyllderivat von 1, und über den Wechsel zwischen Diatropie und Paratropie, der mit der Änderung der Oxidationsstufen einhergeht.

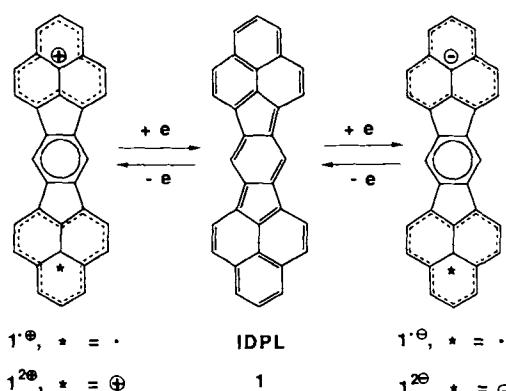
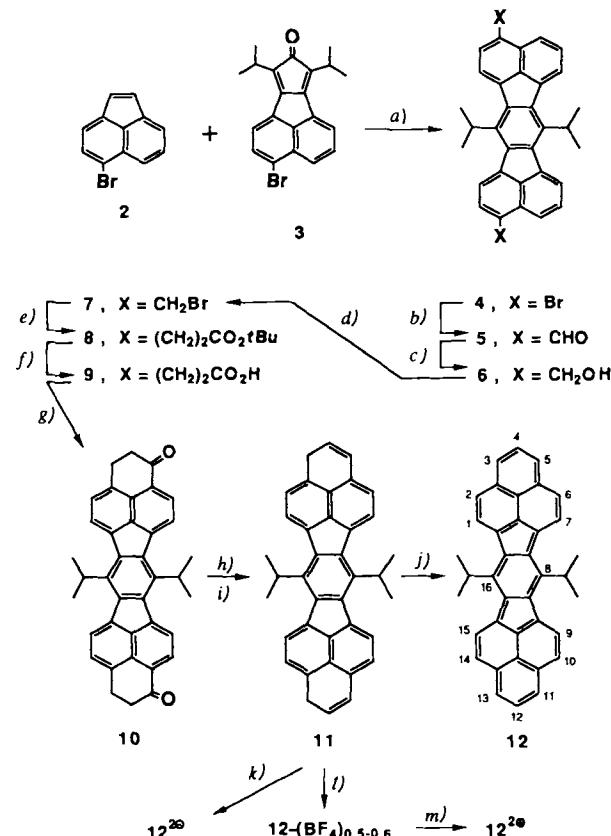


Abb. 1. Erwartetes Redoxverhalten von 1.

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

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



Schema 1. Synthese von 12, 12²⁺ und 12²⁻. Reaktionsbedingungen a) 2 (1.4 Äquiv.) + 3 (1 Äquiv.), Rückfluß, Xyol, 3 h; dann *p*-Chloranil (1.2 Äquiv.), Xyol, Rückfluß 2 h, 74%. b) *n*BuLi (2.8 Äquiv.), DME, -60 °C, 1.5 h; dann PhN(CH₃)CHO (4.9 Äquiv.), -50 → -40 °C, 1.5 h, 49%. c) NaBH₄ (2.2 Äquiv.), EtOH, Rückfluß 2 h, 96%. d) PBr₃ (2.5 Äquiv.), Benzol, Rückfluß 15 min, 80%. e) *n*BuLi, (CH₃)₂NH, (1.2 Äquiv.), CH₃CO₂Bu (1.6 Äquiv.), THF, -78 °C; dann 7 (0.34 Äquiv.), 2 h, 93%. f) Kat. *p*-TosOH, Benzol, 1.5 h, 97%. g) SOCl₂ (Überschuß), Rückfluß, 40 min; dann AlCl₃ (9 Äquiv.), CH₂Cl₂, -78 → -40 °C, 5 h, 78%. h) NaBH₄ (3 Äquiv.), CH₂Cl₂ + EtOH, Raumtemperatur, 2 h. i) Kat. β-C₁₀H₈SO₃H, 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, [D₈]THF, -78 °C, 1 Woche. l) Ph₃CBF₄ (4.5 Äquiv.), CH₂Cl₂, 74%. m) Konz. D₂SO₄.

Das elektrochemische Verhalten von 12 wurde cyclovoltammetrisch^[10] 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^[11], wenn auch E_1^{sum} von 12 (1.10 V) geringfügig größer ist als E_1^{sum} von PDPL (0.99 V)^[3]. Der E_2^{sum} -Wert für 12 (1.91 V) ist jedoch kleiner als der für PDPL (2.19 V)^[3], was auf eine beträchtliche Stabilität der beiden doppelt geladenen Spezies 12²⁺ und 12²⁻ schließen lässt.

[*] Prof. Dr. I. Murata, S. Sasaki, Dr. K.-U. Klabunde [+] Department of Chemistry, Faculty of Science

Osaka University

Tsuyonaka, 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 Trityltetrafluoroborat im Überschuß in Dichlormethan anstelle der Mono- oder Dikationsalze in 74% Ausbeute das Radikalkationsalz der nichtstöchiometrischen Zusammensetzung **12**-(BF₄)_{0.5-0.6}^[12], das in konzentrierter D₂SO₄ eine dunkelblaue Lösung des Dikations **12**²⁺ ergab. Eine bläulich purpurne THF-Lösung des Dianions **12**²⁻ erhielt man dagegen, wenn **11** eine Woche lang mit Kalium in THF^[13] unter Vakuum bei -78 °C behandelt wurde. Die ¹H-NMR-chemischen Verschiebungen der drei Redoxstufen **12**²⁺, **12** und **12**²⁻ werden in Tabelle 1 verglichen^[14]. Besonders auffällig ist, daß trotz der Abschirmung

Tabelle 1. ¹H-NMR-chemische Verschiebungen von **12**²⁺, **12** und **12**²⁻.

Proton	12 ²⁺ [a]	12 [b]	12 ²⁻ [c]
CH ₃	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 D₂SO₄ bei 60 °C, 400 MHz. [b] Gemessen in CS₂ + [D₆]Aceton (4:1) bei -80 °C, 500 MHz. [c] Gemessen in [D₈]THF bei 0 °C, 400 MHz. [d] Die Nichtäquivalenz dieser Protonen beruht vermutlich auf der eingeschränkten Rotation von zwei Isopropylgruppen. Natürlich sind die Spektren von **12**²⁺, **12** und **12**²⁻ temperaturabhängig.

durch die zwei negativen Ladungen die Resonanzsignale der Isopropylprotonen (sowohl CH₃ als auch CH) sowie der Protonen an den 1-, 7-, 9- und 15-Positionen (siehe Schema 1) von **12**²⁻ unerwarteterweise bei tieferem Feld erscheinen als die der entsprechenden Protonen im Dikation **12**²⁺. Trotzdem ähneln die chemischen Verschiebungen der verbleibenden Ringprotonen von **12**²⁻ denen der Neutralverbindung **12**. Dies legt den dominierenden Einfluß eines diamagnetischen Ringstroms im Dianion **12**²⁻ nahe, das eine durchgehend konjugierte 30π-Elektronenperipherie aufweist. Diese besteht aus einem durch zwei „innere“ Doppelbindungen schwach gestörten aromatischen System^[15].

Im Gegensatz dazu zeigt das Dikation **12**²⁺, die Zweielektronen-Oxidationsstufe des stark amphoteren Kohlenwasserstoffs **12**, Paratropie, obwohl es (4n + 2)π-Elektronen sowohl im Gesamt molekül (30 π) als auch in der Peripherie hat (26 π).

London-McWeeny-Berechnungen des Ringstroms^[16] auf der Grundlage der Hückel-Näherung an den Stammverbindungen **1**²⁺, **1** und **1**²⁻ legen nahe, daß im Dianion **1**²⁻ die vorhergesagten diamagnetischen Ringströme hauptsächlich entlang der Peripherie des Moleküls auftreten^[15], während das Dikation **1**²⁺ 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**-(BF₄)_{0.5-0.6} werden fortgesetzt.

Eingegangen am 16. August 1990 [Z 4138]

CAS-Registry-Nummern:

1, 131435-46-6; **12**²⁺, 131435-59-1; **12**²⁻, 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⁺, 131435-57-9; **12**²⁻, 131435-58-0; **12**-(BF₄), 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. Nakasui, K. Yoshida, I. Murata, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 1432-1433.

[2] K. Nakasui, K. Yoshida, I. Murata, *Chem. Lett.* 1982, 969-970.

- [3] K. Nakasui, 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 (Pb₃O₄/HOAc, 81%), Hydrolyse (KOH/MeOH-H₂O, 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 H₂SO₄ 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): λ_{max} [nm] (log ε) = 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 Et₄NCIO₄ als Hilfselektrolyt bei -40 °C unter Argon. Pt-Arbeitselektrode, $v = 500 \text{ mV s}^{-1}$.
- [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 dunkelpurpurer Feststoff, wurde in nichtstöchiometrischer Zusammensetzung **12**-(BF₄)_{0.5-0.6} erhalten. Elementaranalyse: Gef.: C 85.54, H 5.47; ber. für C₃₈H₂₈(BF₄)_{0.5}: C 85.04, H 5.26; C₃₈H₂₈(BF₄)_{0.6}: C 86.44, H 5.34%. Analog zur Bildung von **12**-(BF₄)_{0.5-0.6} ergibt die Umsetzung von 1-Cyan-6-methylthiophenalen mit Tritylperchlorat ein paramagnetisches Kationsalz nichtstöchiometrischer Zusammensetzung: (1-Cyan-6-methylthiophenalenyl)₁(ClO₄)_{0.7}; K. Nakasui, 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⁻ enthält, rein peripherer Natur.
- [16] F. London, *J. Phys. Radium* **8** (1937) 397-409; R. McWeeny, *Mol. Phys.* **1** (1958) 311-325.

Tetra-tert-butyltetraboratetrahedran

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

Aus LiR (R = tBu) und Tetrachlortetraboratetrahedran B₄Cl₄ erhielten Davan und Morrison^[11] die glasartige Verbindung B₄R₄ mit einem extrem entschirmten Boratom [δ (¹¹B) = 135.1]^[12]. Klusik und Berndt^[13] reduzierten Di-tert-butylchloridboran(4) Cl-B(R)-B(R)-Cl mit Na/K-Legierung und gelangten vorwiegend zu einem ESR-spektroskopisch untersuchten Radikalanion [B₄R₄]²⁻, dem sie eine gefaltete Vierringstruktur zuschrieben. Die Reaktionslösung zeigte ein ¹¹B-NMR-Signal bei δ = 135.7, das wohl dem ungeladenen Molekül B₄R₄ zuzuordnen ist. Die Struktur von B₄R₄ war bisher unbekannt, wenn auch seine Bildung aus dem Tetrahedran B₄Cl₄ einen tetraedrischen Bau nahelegt; die wechselseitige Umwandelbarkeit der Tetrahedran- und Cyclobutadien-Struktur des Carba-analogen C₄R₄^[14] schloß letztere auch für B₄R₄ 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