

Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, de Gruyter, Berlin 1985) zweimal unter Zugabe von jeweils 10 Gewichtsprozent Kupferpulver bei 500 K destilliert und der noch schwach violette Feststoff durch mehrmalige Sublimation bei 10^{-3} mbar und 370 K in weiße Kristallnadeln überführt, welche in abgeschmolzenen Ampullen kühl und unter Lichtabschluß gelagert werden müssen. b) Umsetzung der Tetrahalogensilane SiBr_4 und SiBr_4 mit Siliciumpulver: In das beheizbare Molybdänrohr (Innendurchmesser 4 mm) des Elektronenstoß-Ofens (Abb. 2 oben sowie [1b]) im PE-Spektrometer wird zwischen Quarzwollepropfen eine 8 mm lange Schicht aus Siliciumpulver in Quarzwolle eingebracht und zur Entfernung von Oberflächenwasser bei 10^{-5} mbar auf 370 K aufgeheizt. SiBr_4 , durch zweimalige Destillation bei 427 K unter Normaldruck gereinigt, wird aus einem Probengefäß mit Teflon-Dosierhahn und reines SiBr_4 aus dem temperaturregelbaren Feststoffverdampfer des PE-Spektrometers in die beheizte Reaktionszone verdampft; der Substanzdruck am Probeneinlaß bleibt unter 10^{-4} mbar. Nach Aufnahme der Edukt-PE-Spektren bei 770 K wird die Reaktionszone in 50 K-Schritten weiter aufgeheizt bis die jeweiligen SiX_4 -Ionisationsmuster verschwinden.

- [5] P. Pyykkö, *Chem. Rev.* 88 (1988) 563; W. H. E. Schwarz in Z. B. Maksic (Hrsg.): *Theoretical Models of Chemical Bonding, Part 2, The Concept of the Chemical Bond*, Springer, Berlin 1990. Vgl. auch P. Pyykkö, J.-P. Desclaux, *Acc. Chem. Res.* 12 (1979) 276.
- [6] J. P. Desclaux, *At. Data Nucl. Data Tables* 12 (1973) 311.
- [7] Die ein- und zweikomponentigen ab-initio-Pseudopotentialberechnungen wurden mit den Programmen TURBOMOLE (R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* 162 (1989) 165) oder UHREL (P. Hafner, W. H. E. Schwarz, *Chem. Phys. Lett.* 65 (1979) 537) durchgeführt. Die verwendeten Energie-justierten quasi-relativistischen Pseudopotentiale erfassen näherungsweise die wichtigsten aus der Dirac-Gleichung resultierenden relativistischen Effekte (Masse/Geschwindigkeits-Term, Darwin-Term sowie den Spin/Bahn-Term der Pauli-Gleichung). Si und I wurden als Systeme mit vier bzw. sieben Valenzelektronen behandelt und für beide Atome Energie-optimierte (4s4p)GTO-Valenzbasissätze von double-zeta-Qualität sowie eine d-Polarisationsfunktion verwendet. Die Geometrieoptimierungen wurden in einkomponentigen SCF-Rechnungen mit dem Programm TURBOMOLE unter Verwendung eines Gradientenverfahrens durchgeführt und Einflüsse der Spin/Bahn-Wechselwirkung anschließend mit dem Programm UHREL durch zweikomponentige SCF-Rechnungen an den ermittelten Gleichgewichtsgeometrien untersucht.
- [8] G. Jonkers, S. M. van der Kerk, R. Mooyman, C. A. de Lange, J. G. Snijders, *Chem. Phys. Lett.* 94 (1983) 585, zit. Lit.
- [9] Vgl. beispielsweise E. Hengge, *Phosphorus, Sulfur, Relat. Elem.* 28 (1986) 43; J. M. Coffin, T. P. Hamilton, P. Pulay, I. Hargittai, *Inorg. Chem.* 28 (1989) 4092, obwohl hier z. B. [1c–1e] nicht zitiert werden.
- [10] Vgl. G. Raabe, J. Michl in S. Patai, Z. Rappoport (Hrsg.): *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Wiley, Chichester 1989; S. 1021 ff., zit. Lit. Vgl. auch D. H. Pae, M. Xiao, M. Y. Chiang, P. Gaspar, *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 1281.
- [11] Vgl. N. Auner, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 38 (1990) 1372.

[7.7]Circulen, ein Molekül in Form einer Acht**

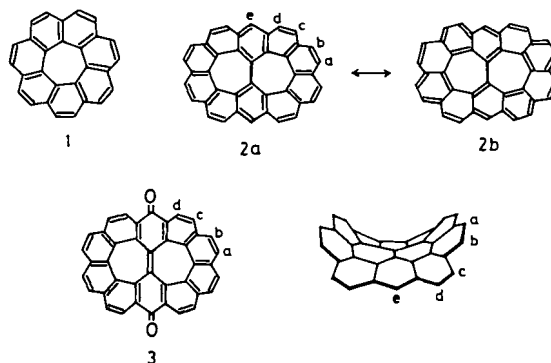
Von Koji Yamamoto*, Yasuhiro Saitho, Daisuke Iwaki und Takayuki Ooka

Unser Interesse gilt der Synthese gewellter π -Elektronensysteme^[1], und wir berichteten unter anderem über die Synthese des sattelförmigen [7.7]Circulens **1** mit ringförmiger Anordnung von sieben Benzolringen^[2]. In Erweiterung dieser Arbeiten beschäftigten wir uns mit der Herstellung des [7.7]Circulens **2**^[3], das die Form einer Acht und eines Sattels hat. Die Verbindung besteht aus zehn kondensierten Benzolringen um ein zentrales Bicyclo[5.5.0]dodecan-Gerüst und hat insgesamt vierzig π -Elektronen. Dabei impliziert

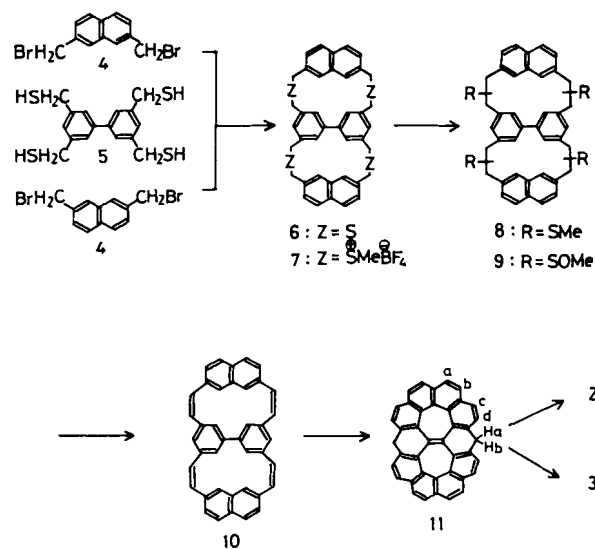
[*] Prof. Dr. K. Yamamoto
Department of Chemistry, Faculty of Integrated Arts and Sciences
University of Osaka Prefecture
Sakai, Osaka 591 (Japan)
Y. Saitho, D. Iwaki, T. Ooka
Department of Chemistry, Faculty of Engineering Science
Osaka University
Toyonaka, Osaka 560 (Japan)

[**] Diese Arbeit wurde vom Ministerium für Erziehung, Wissenschaft und Kultur, Japan (Grant-in-Aid for Scientific Research, Nr. 01540424) gefördert.

die mesomere Grenzstruktur **2b**, daß sich das Molekül wie ein Heptalen^[5] mit 28 π -Elektronen in der Peripherie verhält. Somit könnte es grundsätzlich möglich sein, die Grenzstruktur **2b** durch Hinzufügen oder Entfernen von Elektronen in ein aromatisches System zu überführen. Diese strukturellen Überlegungen veranlaßten uns zur Synthese des [7.7]Circulens **2** und seines chinoiden Derivates **3**, das – wie sein Molekülmodell erwarten ließ – eine gespannte, nichtplanare und außergewöhnliche, sattelförmige Struktur hat.



Die termolekulare Kupplung des Tetrathiols **5**^[6] mit zwei Äquivalenten 2,7-Bis(brommethyl)naphthalin **4**^[7] in Dimethylformamid in Gegenwart von Caesiumcarbonat^[8] ergab das Tetrathiacyclophan **6**^[9] (Fp > 300 °C, 40 % Ausbeute). Bei der Reaktion von **6** mit Dimethoxycarbeniumtetrafluorborat in Dichlormethan erhielten wir das Tetrasulfoniumsalz **7**. Nach einer Stevens-Umlagerung – katalysiert mit Natriumhydrid – entstand das Tetrasulfid **8** in 21 % Ausbeute in Form eines gelben Öls. Durch Oxidation von **8** mit *m*-Chlorperbenzoesäure erhielten wir das Tetrasulfoxid **9**, dessen Pyrolyse bei 300 °C (0.001 Torr) das ungesättigte Cyclophan **10** lieferte (gelbe Prismen, Fp = 176–178 °C, 16 % Ausbeute



aus **8**). Eine Lösung von **10** in Cyclohexan, die eine Spur Iod enthielt, wurde 2 h mit einer Quecksilberhochdrucklampe^[10] bestrahlt. Durch Chromatographie an Silicagel

konnte das Dihydro[7.7]circulen **11**^[11] isoliert werden (gelbe Prismen, Fp > 350 °C, 12 % Ausbeute). Das ¹H-NMR-Spektrum (in CDCl₃) zeigt ein AB-Quartett für zwei Methylengruppen bei δ = 4.50 (4H) und zwei Sätze von AB-Quartetts für aromatische Protonen (H^a, H^b und H^c, H^d). Die spektroskopischen Daten und die Elementaranalyse weisen auf Dihydro[7.7]circulen **11** als Produkt, das ein sattelförmiges, nichtplanares Molekül zu sein scheint^[12]. Die zwei Methylengruppen in **11** konnten durch Oxidation mit Selen-dioxid in Dioxan nachgewiesen werden. Diese Reaktion lieferte das neuartige chinoide Derivat **3** in 21 % Ausbeute (außerdem noch 14 % des Monoketons, Fp = 210–212 °C)^[13] als stabile, orangefarbene Prismen (Fp > 300 °C, aus Benzol)^[16].

Um die beiden letzten Benzolringe für das [7.7]Circulen **2** zu erzeugen, wurde **11** mit Triphenylmethylperchlorat^[14] in Essigsäure dehydriert. Dabei entstand **2** in 25 % Ausbeute (stabile, blaßorange Prismen, Fp > 300 °C, aus Benzol)^[17]. Das ¹H-NMR-Spektrum ist charakteristisch; es zeigt ein einzelnes Signal bei δ = 7.61 und zwei Sätze eines AB-Systems. Das ¹³C-NMR-Spektrum weist zwölf Signale auf^[17]. Die spektroskopischen Eigenschaften von **2** und seine thermische Stabilität sind am besten mit der Grenzstruktur **2a** in Einklang, die aus zwei Hexa[7]circulen-Einheiten besteht^[15]. Wir untersuchen weiterhin aktiv die chemischen und physikalischen Eigenschaften des [7.7]Circulens **2** und seiner Derivate.

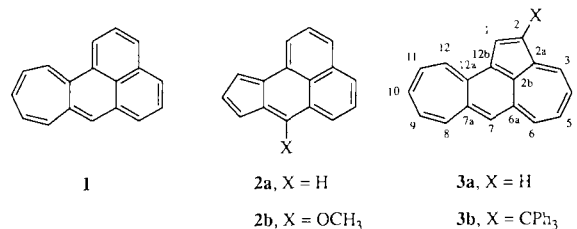
Eingegangen am 6. März 1991 [Z 4474]

2-Triphenylmethyldicyclohept[cd,g]inden: ein neuartiger, *cata-peri*-kondensierter, nicht alternierender Kohlenwasserstoff**

Von Yoshikazu Sugihara*, Junji Saito und Ichiro Murata*

Cata-peri-kondensierte, nicht alternierende Kohlenwasserstoffe haben aufgrund des einzigartigen Anellierungsmodus faszinierende Eigenschaften^[1]. Unsere neueren Untersuchungen über Cyclohepta[*a*]phenalen **1**^[2] und 7-Methoxycyclopenta[*a*]phenalen **2b**^[3] galten deren ausgeprägten Elektronendonor- und -acceptoreigenschaften in Abhängigkeit von ihren Molekülorbital-Charakteristika^[4]. Dicyclohept[*cd,g*]inden **3a**, ein Isomer von **1**, ist eine neuartige Verbindung innerhalb dieser Serie, da **3** formal aus zwei Prototypen nicht alternierender Kohlenwasserstoffe, Azulen und Heptafulven, zusammengesetzt ist. Wir berichten hier über die erste Synthese eines Derivats, **3b**, dieses Ringsystems und über dessen physikalische Eigenschaften, die den Charakter der Stammverbindung **3a** beleuchten.

4-Methylazulen **4**^[5] wurde mit Lithiumdicyclohexylamid (LDCHA) in Ether deprotoniert (Schema 1) und das resul-



- [1] M. Nakazaki, K. Yamamoto, K. Naemura, *Top. Curr. Chem.* **125** (1984) 1.
 [2] K. Yamamoto, T. Harada, Y. Okamoto, H. Chikamatsu, M. Nakazaki, Y. Kai, T. Nakao, M. Tanaka, S. Harada, N. Kasai, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 3578.
 [3] Entsprechend der von H. Wynberg [4] vorgeschlagenen Nomenklatur bezeichnen wir die Circulene, die die Form einer Acht haben, als [m.n]Circulene, wobei m und n jeweils die Anzahl von Ringen angibt, die um einen zentralen Cyclus angeordnet ist.
 [4] H. Wynberg, J. H. Dopfer, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 763.
 [5] H. J. Dauben, D. J. Bertelli, *J. Am. Chem. Soc.* **83** (1961) 4659.
 [6] F. Vögtle, G. Hohner, E. Weber, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1973**, 366.
 [7] W. Baker, F. Glockling, J. F. W. McOmie, *J. Chem. Soc.* **1951**, 1118.
 [8] J. Buter, R. M. Kellogg, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 466.
 [9] Für alle neuen Verbindungen wurden zufriedenstellende analytische und spektroskopische Daten erhalten.
 [10] Halos, ET-500, Eikosha Co., Osaka, Japan.
 [11] **11**: MS (EI, 70 eV): *m/z* 500 (*M*⁺); ¹H-NMR (270 MHz, 25 °C, CDCl₃, TMS) AB-System: δ_a = 4.29, δ_b = 4.72 (*J*_{ab} = 12.86 Hz, 4H, CH₂), AB-System: δ_a = 7.52, δ_b = 7.54 (*J*_{ab} = 8.66 Hz, 8H, ArH^a, ArH^b), AB-System: δ_a = 7.53, δ_b = 7.59 (*J*_{ab} = 8.66 Hz, 8H, ArH^c, ArH^d); ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 39.6, 125.0, 125.8, 126.1, 127.8, 128.7, 130.3, 132.3, 134.9, 136.0, 136.9, 139.7; UV/VIS (Cyclohexan): λ_{max}[nm] (ε) = 262 (54400), 298 (28600), 313 (33100), 350 (8300), 380sh (5300).
 [12] Das ¹H-NMR-Spektrum von **11** in Hexachlor-1,3-butadien zeigte, daß eines der typischen AB-Quartetts von zwei Methylgruppen auch beim Erhitzen auf 160 °C keine Veränderung in der Form zur Folge hatte, was auf eine recht stabile sattelförmige Geometrie hinweist.
 [13] IR (KBr): ν̄[cm⁻¹] = 1671 (C=O); MS: *m/z* 514 (*M*⁺); ¹H-NMR (CDCl₃) AB-System: δ_a = 4.28, δ_b = 4.70 (*J*_{ab} = 12.84 Hz, 2H, CH₂), 7.52–8.15 (m, ArH, 16H).
 [14] W. Bonthrone, D. H. Reid, *J. Chem. Soc.* **1959**, 2773.
 [15] P. J. Jessup, J. A. Reiss, *Aust. J. Chem.* **29** (1976) 173.
 [16] **3**: IR (KBr): ν̄[cm⁻¹] = 1670 (C=O); MS: *m/z* 528 (*M*⁺); ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.69 (d, *J* = 8.37 Hz, 4H, ArH^a), 7.79 (d, *J* = 8.64 Hz, 4H, ArH^c), 7.90 (d, *J* = 8.37 Hz, 4H, ArH^b), 8.07 (d, *J* = 8.64 Hz, 4H, ArH^d); ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 114.0, 126.2, 127.1, 127.9, 129.1, 131.0, 132.6, 135.2, 136.4, 137.2, 139.5, 195.1; UV/VIS (CH₂Cl₂): λ_{max}[nm] (ε) = 273 (111200), 306 (57300), 321 (48700), 462 (7500).
 [17] **2**: MS: *m/z* 498 (*M*⁺); ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.61 (s), δ_a = 7.45, δ_b = 7.48 (*J*_{ab} = 6.22 Hz, 8H, ArH^a, ArH^b), δ_c = 7.47, δ_d = 7.56 (*J*_{cd} = 7.72 Hz, 8H, ArH^c, ArH^d); ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 126.4, 126.8, 127.2, 127.7, 131.2, 131.7, 132.3, 132.8, 136.0, 136.4, 136.9, 137.3; UV/VIS (CH₂Cl₂): λ_{max}[nm] (ε) = 274 (122200), 301 (56400), 316 (8770), 362 (10200), 415 (5700), 440 (3200).

tierende Carbanion mit Diphenyldisulfid in 66 % Ausbeute zu 4-Phenylthiomethylazulen **5** umgesetzt^[6]. Die Cycloheptatrienylgruppe konnte durch Deprotonierung von **5** mit Lithiumdiisopropylamid (LDA) in Ether und anschließende Behandlung mit Tropyliumtetrafluoroborat effizient an der gewünschten Stelle eingeführt werden. Das Reaktionsprodukt **6** lieferte bei der Oxidation mit *meta*-Chlorperbenzoesäure (MCPBA) eine Mischung diastereomerer Sulfoxide **7**, die zu unserer Überraschung bei der Thermolyse in einer entgasten Benzollösung bei 55 °C in ein tetracyclisches Azulenderivat **10** umgewandelt wurde, welches das gesuchte Kohlenstoffskelett enthält. Obwohl die Überwachung der Thermolyse (in [D₆]Benzol) durch ¹H-NMR-Spektroskopie keine Information lieferte, nehmen wir den in Schema 1 gezeigten Verlauf an. Das Heptafulvenchromophor, das zunächst durch Eliminierung von Sulfensäure entsteht, ergibt in einer elektrocyclischen 14π-Reaktion das Zwischenprodukt **9**^[7], aus dem durch bevorzugte [1,7]-Hydridverschiebung das stabile, konjugierte Azulen **10** entsteht. Mit der Absicht, ein Hydrid-Ion^[8] zu entfernen, wurde **10** mit Trityltetrafluoroborat behandelt. Als Produkt wurde allerdings ein Triphenylmethyl-substituiertes Derivat **11**^[9] erhalten, da in **10** eine reaktive Position des Azulens-Grundgerüsts für den Angriff von Elektrophilen frei bleibt. Dehydrierung^[10] von **11** durch aufeinanderfolgende Behandlung mit Trityltetrafluoroborat und Diethylether lieferte **3b** als schwarze Nadeln (Fp = 200 °C (Zers.))^[11]. Tabelle 1 enthält physikalische Daten von **3b**, **10** und **11**.

[*] Dr. Y. Sugihara, Prof. Dr. I. Murata, J. Saito
 Department of Chemistry, Faculty of Science
 Osaka University
 Toyonaka, Osaka 560 (Japan)

[**] Diese Arbeit wurde vom japanischen Ministerium für Bildung, Wissenschaft und Kultur mit einem Zuschuß für wissenschaftliche Forschung auf Prioritätsgebieten (Nr. 02230103) gefördert.