

deutliche Aufweitungstendenz des Benzolringes erkennen, wobei die Details jedoch noch einer weiteren Klärung bedürfen.

Aus den Bandenursprüngen der einzelnen Schwingungsmoden ergibt sich eine Energiedifferenz zwischen der $6^1(j = \pm 1/2)$ -Bande und den beiden $6^1(j = -3/2)$ - und $6^1(j = +3/2)$ -Banden von 331 cm^{-1} bzw. 311 cm^{-1} . Dies entspricht in etwa der halben Schwingungsenergie der v_6 -Mode. Das Benzol-Kation ist damit ein gutes Beispiel für intermediane Kopplung, bei der die Schwingungsfrequenz der Jahn-Teller-aktiven Mode und die zugehörige Kopplungsstärke in etwa die gleiche Größe haben^[3b]. Die angegebenen präzisen Werte für die energetischen Lagen der durch vibronische Wechselwirkung beeinflußten Komponenten der v_6 -Bande ermöglichen auch eine sehr genaue Prüfung der Ergebnisse quantenchemischer ab-initio-Rechnungen. Ein Vergleich mit kürzlich veröffentlichten Werten zeigt, wie gut solche Rechnungen für den dynamischen Jahn-Teller-Effekt unter Einbeziehung mehrerer aktiver Moden mittlerweile durchgeführt werden können^[20]. Die Differenz zwischen dem für die $6^1(j = \pm 1/2)$ -Bande berechneten Wert von 694 cm^{-1} und dem gemessenen Wert von 676.4 cm^{-1} beträgt nur etwa 3 Prozent.

Die in dieser Arbeit am Beispiel der v_6 -Mode gezeigte Symmetriebestimmung eines vibronischen Zustands durch die Rotationsauflösung mit der ZEKE-Spektroskopie würde es ermöglichen, die durch Mehr-Moden-Jahn-Teller-Kopplung vorhergesagte sehr unregelmäßige Schwingungsstruktur des Benzol-Kations aufzuklären. Damit könnte ein wichtiger Beitrag zum weiteren Verständnis des Jahn-Teller-Effektes und der vibronischen Wechselwirkung geleistet werden. Gerade das Kation des Benzolmoleküls, welches wegen seiner großen Bedeutung als Prototyp aromatischer Moleküle ein auch theoretisch vielbearbeitetes Studienobjekt ist, war bisher einer hochauflösenden experimentellen Analyse nicht zugänglich^[21].

Experimentelles

Das Prinzip der ZEKE-Spektroskopie sowie der genaue experimentelle Aufbau wurden bereits in Lit. [4] beschrieben. In einem abgeschalteten, gepulsten Über schallstrahl mit Argon als Trägergas ($p_0 = 4$ bar) wird Benzol über die resonante Zweiphotonen-Zweifarben-Ionisation ($1 + 1'$ -REMPI) ionisiert. Das Laser system besteht aus einem Nd:YAG-Laser (Continuum NY-82/20), der zwei (frequenzverdoppelte) Farbstofflaser (Lumonics HD-500) pumpt. Der erste Laser populierte einen spezifischen rovibronischen Zustand im ersten elektronisch angeregten Zustand S_1 , 6^1 des Moleküls. Der zweite Laser befördert die Moleküle in extrem langlebige Rydberg-Zustände (mit sehr hohen Hauptquantenzahlen $n > 150$), die zu rovibronischen Zuständen des Kations konvergieren. Nach einer Verzögerungszeit von etwa $3\text{ }\mu\text{s}$ wird ein gepulstes elektrisches Abzugsfeld angelegt und die entstandenen feldionisierten Elektronen werden zeitlich aufgelöst nachgewiesen [4, 22, 23].

Eingegangen am 12. März 1993 [Z 5914]

- [1] I. B. Bersuker, *The Jahn-Teller Effect and Vibronic Interactions in Modern Chemistry*, Plenum Press, New York, 1984.
- [2] H. A. Jahn, E. Teller, *Proc. R. Soc. London A* **1937**, *161*, 220–235.
- [3] Zahlreiche Veröffentlichungen befassten sich mit dem Jahn-Teller-Effekt im Benzol-Kation. Siehe z. B. a) K. Raghavachari, R. C. Haddon, T. A. Miller, V. E. Bondybey, *J. Chem. Phys.* **1983**, *79*, 1387–1395; b) J. Eiding, R. Schneider, W. Domcke, H. Köppel, W. von Niessen, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *177*, 345, zit. Lit.
- [4] R. Lindner, H. Sekiya, B. Beyl, K. Müller-Dethlefs, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 631–634; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 603–606.
- [5] M. Iwasaki, K. Toriyama, K. Nunome, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 320–322.
- [6] a) H. C. Longuet-Higgins, U. Öpik, M. H. L. Pryce, F. R. S. Sack, R. A. Sack, *Proc. R. Soc. London A* **1958**, *244*, 1–16; b) T. A. Miller, V. E. Bondybey, *Molecular Ions: Spectroscopy, Structure and Chemistry*, North-Holland, Amsterdam, 1983, zit. Lit.
- [7] R. L. Whetten, K. S. Haber, E. R. Grant, *J. Chem. Phys.* **1986**, *84*, 1270–1284.
- [8] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure, Vol. 3*, Van Nostrand, Princeton, USA, 1966.

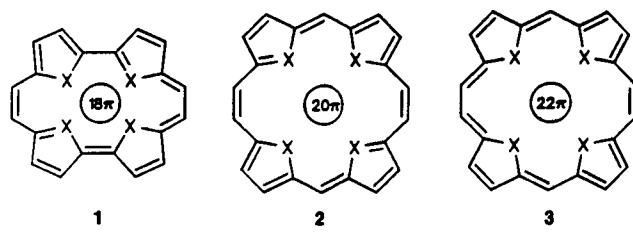
- [9] W. Habenicht, G. Reiser, K. Müller-Dethlefs, *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 4809–4820.
- [10] K. Müller-Dethlefs, *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 4821–4839.
- [11] H. Rudolph, V. McKoy, S. N. Dixit, *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 2570–2574.
- [12] S. R. Long, J. T. Meek, J. P. Reilly, *J. Chem. Phys.* **1983**, *79*, 3206–3219.
- [13] L. Zhu, P. Johnson, *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 5769–5771.
- [14] C. Jouvet, C. Dedonder-Lardeux, S. Martrenchard-Barra, D. Solgadi, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *198*, 419–423.
- [15] H. Krause, H. J. Neusser, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 5923–5926.
- [16] E. Riedle, T. Knittel, Th. Weber, H. J. Neusser, *J. Chem. Phys.* **1989**, *91*, 4555–4563.
- [17] R. Lindner, H. Sekiya, K. Müller-Dethlefs, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [18] L. Yu, D. W. Cullin, J. M. Williamson, T. A. Miller, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 2682–2698.
- [19] E. Riedle, A. Beil, D. Luckhaus, M. Quack, *Mol. Phys.* **1993**, im Druck.
- [20] J. Eiding, W. Domcke, *Chem. Phys.* **1992**, *163*, 133–147.
- [21] K. Müller-Dethlefs, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1993**, *41*, 200–202.
- [22] a) K. Müller-Dethlefs, M. Sander, E. W. Schlag, *Z. Naturforsch. A* **1984**, *39*, 1089–1091; b) G. Reiser, W. Habenicht, K. Müller-Dethlefs, E. W. Schlag, *Chem. Phys. Lett.* **1988**, *152*, 119–123.
- [23] K. Müller-Dethlefs, E. W. Schlag, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1991**, *42*, 109–136.

Porphyrinoide [22]Annulenochinone **

Von Gotfried Märkl* und Ulrich Striebl

Professor Heinrich Nöth zum 65. Geburtstag gewidmet

Die in den letzten Jahren synthetisierten Porphyrin-Homologen [22]Porphyrin(2.2.2.2)^[1], [26]Porphyrin(3.3.3.3)^[2] und [34]Porphyrin(5.5.5.5)^[3] faszinieren als makrocyclische „Super“-Heteroarene ebenso wie die dikationischen Porphyrinoide^[4], die sich vom Furan, Thiophen und Selenophen ableiten. Das einfachste Porphyrin-Analogon, Porphyacen **1** ([18]Porphyrin(2.0.2.0), X = $\text{NH}-$, $=\text{N}-$) wurde bereits 1986 von Vogel et al.^[5] beschrieben. Das nächsthöhere Porphyrin-Analogon, das [20]Porphyrin(1.2.1.2) **2** (X = $\text{NH}-$, $=\text{N}-$) und die entsprechenden Porphyrinoide **2** (X = $\text{O}-$, $=\text{O}-$, $=\text{S}-$, $=\text{S}-$) sind bislang ebensowenig bekannt wie die zugehörigen Dihydroderivate **3**, die als überbrückte [22]Annulene aufzufassen sind. Das zu



- | | | |
|---------------------------------|---------------------------------|--------------|
| X = $\text{NH}-$, $=\text{N}-$ | X = $\text{NH}-$, $=\text{N}-$ | X = NR, O, S |
| X = $\text{O}-$, $=\text{O}-$ | X = $\text{O}-$, $=\text{O}-$ | |
| X = $\text{S}-$, $=\text{S}-$ | X = $\text{S}-$, $=\text{S}-$ | |

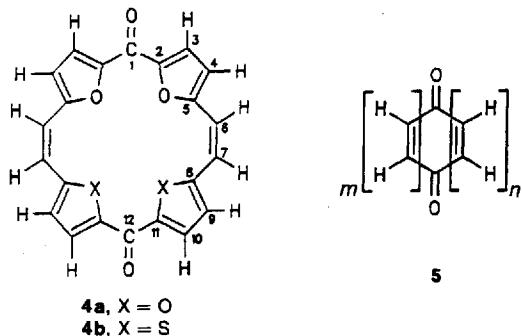
2 nächsthöhere Analogon, das [22]Porphyrin(1.3.1.3), haben Franck et al.^[6] als Octaethylterephthalocyanine 1990 erstmals dargestellt. Wir berichten hier über die von den Tetraoxa- und Dioxadithia-verbrückten Annulen **3**, X = O, S, sich ablei-

[*] Prof. Dr. G. Märkl, Dipl.-Chem. U. Striebl
Institut für Organische Chemie der Universität
Universitätsstraße 31, D-93040 Regensburg
Telefax: Int. + 941/943-4505

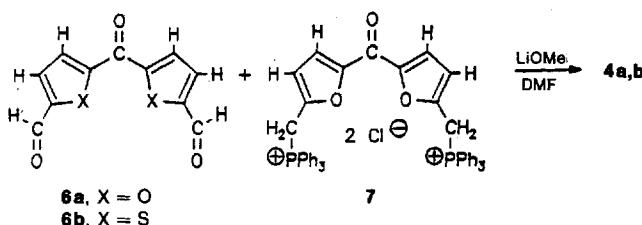
[**] Wir danken Prof. Dr. H. Nöth, München, für die Röntgenstrukturanalyse von **4b**, Prof. Dr. T. Troll für die Cyclovoltammetrie-Studien sowie Priv.-Doz. Dr. J. Salbeck und M. Porsch für die spektroelektrochemischen Untersuchungen.

tenden Diketone **4**, die als [22]Annulenochinone aufgefaßt werden können.

Von den Annulenochinonen der allgemeinen Struktur **5** sind bislang nur einige wenige, sehr spezielle Verbindungen – das Cyclooctadecatetraentetrain-1,6-dion **5a** ($m = 6, n = 2$, vier Dreifachbindungen) und das Cyclooctadecatetraentetrain-1,10-dion **5b** ($m = n = 4$, vier Dreifachbindungen) von Sondheimer et al.^[7, 8] sowie das Di-*tert*-butylbisdehydro[14]annulendion **5c** ($m = n = 3$, zwei Dreifachbindungen) und das Di-*tert*-butylbisdehydro[18]annulendion **5d** ($m = n = 4$, zwei Dreifachbindungen) von Nakagawa et al.^[9] – als chinoide Systeme bekannt^[7, 8]. Fuhrhop et al.^[10] haben für ein α, γ -Dioxoporphomethen die Bezeichnung „Paraporphochinon“ vorgeschlagen, ohne daß der chinoide Charakter dieses Systems schlüssig bewiesen wurde.



Die [22]Annulenochinone **4** wurden durch eine doppelte cyclisierende Wittig-Reaktion der Dialdehyde **6** mit dem aus **7** erhältlichen Bis-Ylid unter Beachtung des Ruggli-Ziegler-Verdünnungsprinzips erhalten. Die Darstellung der Ketodialdehyde **6a, b**^[11a] gelingt nach Cresp et al.^[11a] durch Metallierung der 1,3-Dioxolane von 5-Bromfuran-2-carbaldehyd^[12] bzw. 5-Bromthiophen-2-carbaldehyd^[13] und anschließende Umsetzung mit *N,N*-Diethyl-ethylcarbamat. Das Bisphosphoniumsalz **7** ist wie beschrieben^[11a] aus dem 5,5'-Bis(chlormethyl)-derivat von 2,2'-Difurylketon^[14] zugänglich. Die Wittig-Reaktion des aus **7** erhältlichen Bis-Ylids wird so durchgeführt, daß zur verdünnten Lösung von **6** und **7** in wasserfreiem Dimethylformamid (DMF) langsam eine frisch bereitete Lösung von Lithiummethanolat in Methanol bei 90 °C (Reaktionszeit 3 d) zugetropft wird. Auf



diese Weise wird wahrscheinlich zunächst nur das Mono-Ylid von **7** gebildet, das mit dem überschüssigem Dialdehyd **6** zuerst zum offenkettigen Olefin abreagiert. Zur Aufarbeitung der Reaktionsansätze wird hydrolysiert und mit Ether extrahiert. Nach dem Abziehen des Solvens und Versetzen mit wenig CH_2Cl_2 fällt das [22]Annulen-1,12-dion **4a**^[15] als rotes, feinkristallines Pulver an. Zur Isolierung des in gelben Nadeln kristallisierenden, unsymmetrischen [22]Annulen-1,12-dions **4b**^[15] muß mehrfach an Kieselgel 60 mit Diethylther/Petrolether (1:1) chromatographiert werden.

Eine Röntgenstrukturanalyse^[16] von **4b** (Abb. 1) ergab, daß das Moleköl nicht planar und ein Furanring aus der

„Molekülebene“ herausgedreht ist. Die Bindungslängen in **4b** entsprechen denen im *p*-Benzochinon ($\text{C}=\text{O}:1.218 \text{ \AA}$; $\text{C}=\text{O}-\text{CH}:1.467 \text{ \AA}$; $\text{C}=\text{C}:1.312 \text{ \AA}$).

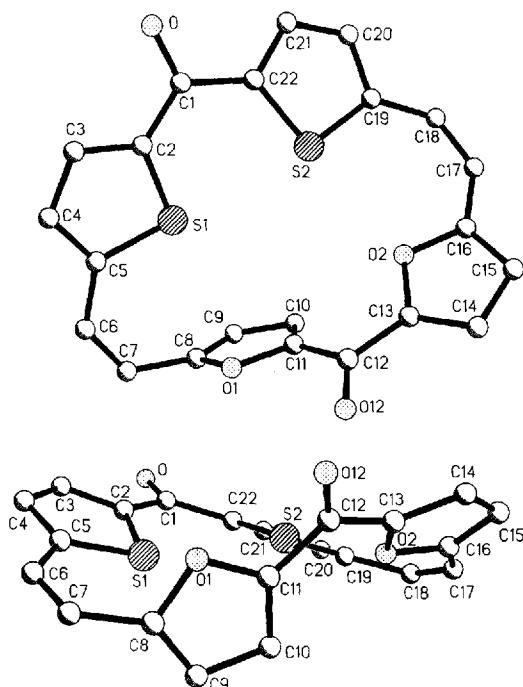


Abb. 1. Struktur von **4b** im Kristall. Oben: Aufsicht; unten: Seitenansicht. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] (Standardabweichungen in Klammern): O-C1 1.227(6), C12-O12 1.217(6), C18-C19 1.464(9), C18-C17 1.318(11), C17-C16 1.411(8), C6-C5 1.456(8), C6-C7 1.312(8), C7-C8 1.467(7), C20-C19 1.383(9), C20-C21 1.357(10), C21-C22 1.387(8); C16-C17-C18 133.2(6), C17-C18-C19 134.5(5), C2-C1-C22 123.6(4), C11-C12-C13 118.0(4), C19-S2-C22 93.4(3), C13-O2-C16 107.0(3), O2-C16-C17 119.9(5); Interplanarwinkel zwischen zwei Thiophenringen 24.1°, zwei Furandringen 134.7°, Furandring (O1) und Thiophenring (S1) 73.8°; Abstand S1 zur Furanringebene (O1) 3.05 \AA ; Torsionswinkel: C16-C12-C18-C19 4.6°; C5-C6-C7-C8 5.8°; C10-C11-C12-C13 31.5°.

Die Annulenodione **4a** und **4b** lösen sich in CHCl_3 mit gelber und in konz. H_2SO_4 mit grüner Farbe. Ihre UV/VIS-Spektren (Abb. 2, Tabelle 1) sind mit denen von 1,4-Benzochinonen^[17] vergleichbar: $\lambda = 240-300$ ($\pi \rightarrow \pi^*$), 420–460 nm ($n \rightarrow \pi^*$). Die Spektren von **4b** zeigen eine deutliche bathochrome Verschiebung und zugleich eine drastische Zunahme der molaren Extinktionskoeffizienten beim Übergang von CHCl_3 zu konz. H_2SO_4 als Solvens. Bei der Protonierung von **4** ist die Bildung der Dikationen **8** zu erwarten,

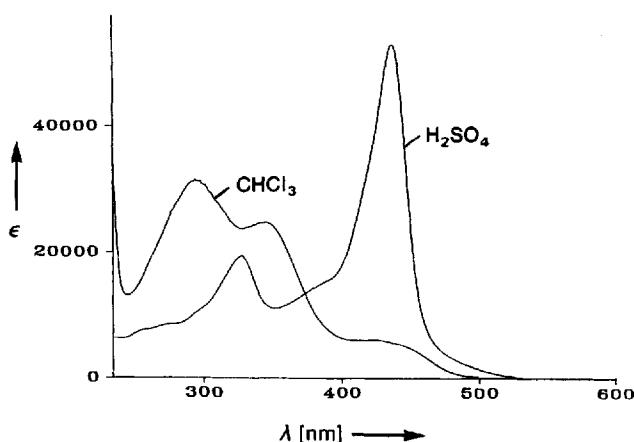


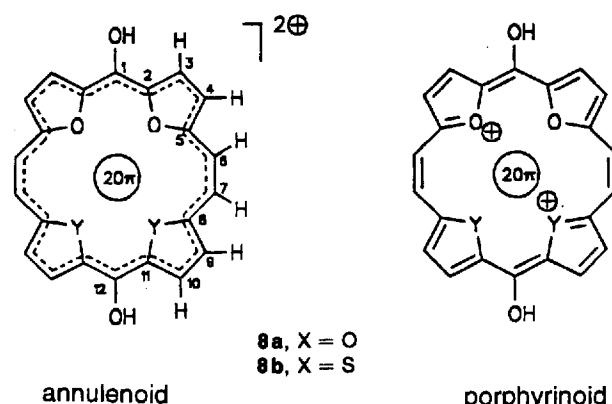
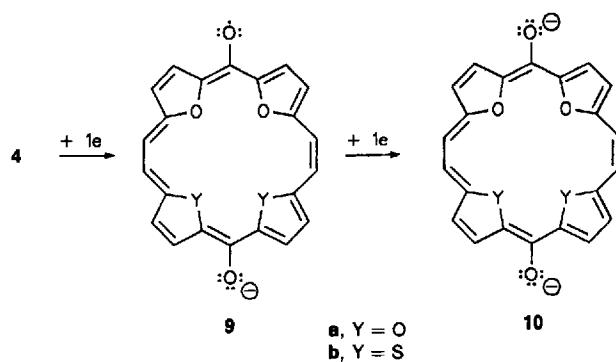
Abb. 2. UV/VIS-Spektren von **4b** in CHCl_3 und konz. H_2SO_4 .

Tabelle 1. UV/VIS- und ^1H -NMR-Daten von **4a**, **b**. Kopplungskonstanten $^3J(\text{H},\text{H})$ in Hz.

UV/VIS	$\lambda_{\max} [\text{nm}] (\varepsilon)$					
4a (CHCl_3)	326 (38.200), 408 (sh, 9.300), 452 (sh 3.000)					
4a (konz. H_2SO_4)	344 (12.400), 363 (28.700), 414 (54.000), 490 (sh, 6.200)					
4b (CHCl_3)	297 (31.360), 343 (25.100), 423 (6.300)					
4b (konz. H_2SO_4)	328 (31.600), 438 (79.400)					
^1H -NMR	3-H	4-H	6-H	7-H	9-H	10-H
4a (CDCl_3 , 250 MHz)						
δ [$^3J(\text{H},\text{H})$]	7.30(d) [3.60]	6.50(d)	6.40(s)			
4a (CF_3COOD , 250 MHz)						
δ	7.60(d)	7.40(d)	6.50(s)			
4b (CDCl_3 , 80 MHz)						
δ [$^3J(\text{H},\text{H})$]	7.83(d) [4.2]	7.13(d)	6.95(AB) [12.1]	6.45(AB)	6.60(d) [3.5]	7.36(d)
4b (konz. H_2SO_4 , CF_3COOH , grüne Lösung)						
δ [$^3J(\text{H},\text{H})$]	8.89(d) [4.1]	8.13(d)	7.93(AB) [12.4]	7.46(AB)	7.67(d) [4.6]	8.52(d)
4b ($\text{CF}_3\text{COOD}/\text{CF}_3\text{COOH}$, rote Lösung)						
δ [$^3J(\text{H},\text{H})$]	8.04(d) [4.2]	7.32(d)	7.15(AB) [12.0]	6.65(AB)	6.84(d) [4.2]	7.72(d)

die sowohl als annulenoide als auch als porphyrinoide antiaromatische 20π -Elektronensysteme beschrieben werden können.

Die ^1H -NMR-Spektren von **4a**, **b** (Tabelle 1) sprechen für eine dynamische Struktur in Lösung, wobei durch konformative Austauschbewegungen eine in der Zeitskala der NMR-Spektroskopie symmetrische, planare Moleküllstruktur resultiert. Im Gegensatz zu der Erwartung, daß die Ringprotonen in den diprotonierten Spezies **8a**, **b** als antiaromatische, paratropie 20π -Systeme in den ^1H -NMR-Spektren im Vergleich zu **4** eine Hochfeldverschiebung erfahren, sind z.T. sehr deutliche Tieffeldverschiebungen (für **4b** in H_2SO_4 : $\Delta\delta = 0.98 - 1.16$) zu beobachten. Dieser Befund ist möglicherweise so zu interpretieren, daß die durch die zweifache positive Ladung bewirkte Tieffeldverschiebung stärkeres Gewicht hat als mögliche Hochfeldverschiebungen durch das paratropie System. Danach wäre die von Ogawa et al.^[11a] an einem [15]Annulenon bei der Protonierung mit CF_3COOH beobachteten Tieffeldverschiebungen im ^1H -NMR-Spektrum nicht unbedingt mit der Bildung eines aromatischen, diatropen [14]Annulens zu korrelieren.



Die elektrochemischen Untersuchungen von **4a**, **b** zeigen sowohl in CH_3CN wie in DMF zwei diskrete reversible Ein-Elektronenübergänge zunächst zu den Radikal-Anionen (Semiquinonen) **9** und dann zu den Dianionen **10** (Abb. 3). In Tabelle 2 sind die Reduktionspotentiale E_1 und E_2 von **4a**, **b** denjenigen von *p*-Benzochinon, 1,4-Naphthochinon sowie von **5a**

und **5c** gegenübergestellt. Entsprechend den Überlegungen von Breslow et al.^[8] spiegeln die $(E_1 + E_2)$ -Werte den Energiewechsel vom Dion zum Dianion und damit zu den aromatisch stabilisierten „Hydrochinonen“ wider. Für die relativ hohen $(E_1 + E_2)$ -Werte von **4a** und **4b** ist wahrscheinlich auch die notwendige Einebnung von **4** beim Übergang vom Dion zum Semiquinon **9** und zu den aromatischen „Hydrochinon“-Dianionen **10** mit verantwortlich.

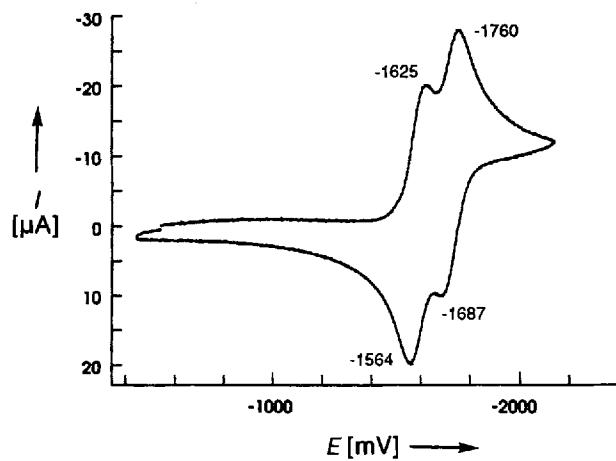


Abb. 3. Cyclovoltammogramm von **4b** (Acetonitril, Leitsatz Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat; Arbeitselektrode: Pt; Referenzelektrode: Ag/AgCl; 250 mV s^{-1} ; Potentialwerte gegen Ferrocen als Referenz, Eichwerte: Ferrocen gegen Ag/AgCl: **4a**, 518 mV; **4b**, 546 mV).

Tabelle 2. Elektrochemische Reduktionspotentiale.

Verbindung	E_1	E_2	$E_1 + E_2$	$E_1 - E_2$
p-Benzochinon	-0.42	-1.18	-1.60	0.76
1,4-Naphthochinon	-0.59	-1.30	-1.89	0.71
5a	-0.70	-1.04	-1.74	0.34
5c	-0.72	-0.92	-1.64	0.20
4a	-1.58	-1.72	-3.31	0.13
4b	-1.66	-1.77	-3.43	0.11

Beweisend für die chinoiden Eigenschaften der Annuleno-chinone **4** sind ferner die Ergebnisse von spektroelektrochemischen Untersuchungen sowie von Reaktivitätsstudien, über die an anderer Stelle berichtet wird.

Eingegangen am 2. April 1993 [Z 5971]

- [1] E. Vogel, N. Jux, E. Rodriguez-Val, J. Lex, H. Schwickler, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1431; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1387; N. Jux, P. Koch, H. Schwickler, J. Lex, E. Vogel, *ibid.* **1990**, *102*, 1429 bzw. **1990**, *29*, 1385.
- [2] M. Gossmann, B. Franck, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 1107; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 1100.
- [3] G. Knübel, B. Franck, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1203; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1170.
- [4] E. Vogel, *Pure Appl. Chem.* **1990**, *62*, 557.
- [5] E. Vogel, M. Köcher, H. Schwickler, J. Lex, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 262; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 257.
- [6] H. König, C. Eickmeier, M. Möller, U. Rodewald, B. Franck, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1437; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1393.
- [7] N. Darby, K. Yamamoto, F. Sondheimer, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 248.
- [8] R. Breslow, D. Murayama, R. Drury, F. Sondheimer, *ibid.* **1974**, *96*, 249.
- [9] Y. Onishi, M. Iyoda, M. Nakagawa, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *37*, 3641; M. Iyoda, Y. Onishi, M. Nakagawa, *ibid.* **1981**, *37*, 3645.
- [10] J.-H. Fuhrhop, S. Besecke, J. Subramanian, C. Mengersen, D. Riesner, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 7141.
- [11] a) T. M. Cresp, M. V. Sargent, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1973**, 2961; b) **6a**, Ausb. 51%; Schmp. 189–191 °C ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Petrolether}$); IR (KBr): $\tilde{\nu}(\text{C=O})$, Aldehyd) = 1665 cm^{-1} ; $\tilde{\nu}(\text{C=O})$, Keton) = 1625 cm^{-1} ; UV (CHCl_3): λ_{max} = 294 (13600), 325 nm (25100); $^1\text{H-NMR}$: δ = 9.90 (s, 2 H, CHO); **6b**: Ausb. 67%; Schmp. 202–203 °C (Aceton); IR (KBr): $\tilde{\nu}(\text{C=O})$ = 1660 cm^{-1} ; UV (CHCl_3): λ_{max} = 260 (9000), 327 nm (24500); $^1\text{H-NMR}$: δ = 9.92 (s, 2 H, CHO); 7, Ausb. 90%; Schmp. ca. 210 °C (Zers.).
- [12] H. Gilman, G. F. Wright, *J. Am. Chem. Soc.* **1930**, *52*, 1170; **8a**: Ausb. 90%; Sdp. 135 °C/15 Torr.
- [13] S. Gronowitz, A. Biezaas, B. Mathiasson, *Ark. Kemi* **1964**, *21*, 265; **8b**: Ausb. 98%; Sdp. 138–141 °C/15 Torr.
- [14] U. Michael, A.-B. Hörfeldt, *Tetrahedron Lett.* **1970**, *11*, 2013.
- [15] **4a**: Schmp. > 300 °C (Zers), Ausb. 10%; MS (70 eV), m/z (%): 372 (100) [M^+], 344 (2) [$M^+ - \text{CO}$], 316 (3) [$M^+ - 2\text{CO}$], 186 (5) [$M/2^+$]; IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3140, 3100, 3050 cm^{-1} (m, CH arom.), 1620 cm^{-1} (s, C=O); **4b**: Schmp. 275–276 °C, gelbe Nadeln, Ausb. 19%; MS (70 eV), m/z (%): 404 (100) [M^+], 376 (22) [$M^+ - \text{CO}$], 348 (9) [$M^+ - 2\text{CO}$], 202 (12) [$M/2^+$]; $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 177.2 (C-1), 172.0 (C-12), 146.5 (C-2), 134.2, 132.8 (C-3, C-4), 142.4 (C-5), 129.2 (C-6), 120.8 (C-7), 152.3 (C-8), 116.8, 114.6 (C-9, C-10), 154.6 (C-11); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3120, 3080 cm^{-1} (m, C-H arom.), 1610, 1585 cm^{-1} (s, C=O).
- [16] **4b**: $\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{S}_2$, M_r = 404.4, gelbe Nadeln; orthorhombisch, a = 5.998(2), b = 10.909(4), c = 27.733(9) Å, V = 1817(1) Å^3 , Z = 4, ρ_{her} = 1.480 Mg m^{-3} , $F(000)$ = 832. Datensammlung: Siemens P4, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, Einkristall: 0.14 × 0.40 × 0.6 mm³, 2θ = 2–50° in h , k , ± 1 , variable Meßgeschwindigkeit: 3.3–60° pro min, ω -Scans, 4309 Reflexe, davon 3174 unabhängig und 2517 beobachtet ($F > 3\sigma(F)$). Strukturlösung: SHELXTL PLUS PC. Direkte Methoden, $w^{-1} = \sigma^2 F + 0.0004 F^2$, 253 Parameter, H : fixiertes U_i , Nichtwasserstoffatome anisotrop, R = 0.0512, R_w = 0.0564; alle Daten: R = 0.0664, GOF 1.37, Differenz-peaks: 0.52/–0.37 eÅ^{–3}. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57152, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [17] S. Berger, P. Hertl, A. Riecker in *The Chemistry of Quinoid Compounds, Part I* (Hrsg.: S. Patai), Wiley, Chichester, England **1974**, S. 231.
- [18] H. Ogawa, N. Shimojo, M. Yoshida, *Tetrahedron Lett.* **1971**, *12*, 2013, siehe aber auch G. P. Cotterrell, G. H. Mitchell, F. Sondheimer, G. M. Pilling, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 259.

Dicyanpolyine: neue stäbchenförmige Moleküle aus dem Kohlenstoffplasma **

Von Thomas Grösser und Andreas Hirsch*

Fullerene lassen sich in präparativen Mengen durch Verdampfen von Graphit in einer Heliumatmosphäre gewinnen^[1]. Die Substitution von Kohlenstoffatomen gegen Heteroatome im sphärischen Gerüst dieser reizvollen Moleküle ist eine große synthetische Herausforderung. Von uns durchgeführte Berechnungen der Bildungswärmen von Azafullerenen^[2] ergaben, daß Dicyan (CN_2) aufgrund seiner thermodynamischen Eigenschaften und seiner Reaktivität im Plasma^[3] ein vielversprechendes Molekül für den Einbau von Stickstoffatomen in das Fullerengerüst ist. Dies veranlaßte uns, die Wechselwirkung von Kohlenstoffdampf mit (CN_2) experimentell zu untersuchen. Dafür haben wir Graphit unter Krätschmer-Huffman-Bedingungen in Gegenwart von (CN_2) verdampft. Als Hauptprodukte erhielten wir unter den gewählten Bedingungen eine homologe Reihe von Dicyanpolyinen.

Die Reaktionen wurden in einem einfachen Fullerenreaktor durchgeführt^[4], der für diesen Zweck modifiziert wurde (Abb. 1). Der zitronengelbe Toluolextrakt der erhaltenen

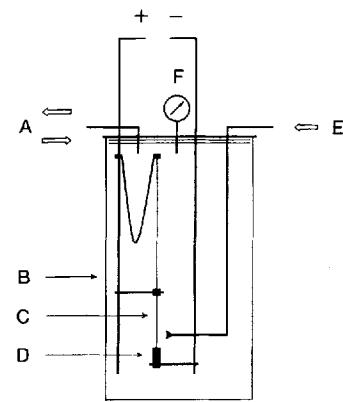


Abb. 1. Schematischer Aufbau des Reaktors zur Verdampfung von Graphit in Gegenwart von (CN_2) oder Cl_2 . Zufuhr von He und Anschluß an das Vakuum (A), Pyrex-Glocke (B), Graphitstange (3 mm) (C), Graphitblock (10 mm) (D), Gaseinleitungsrohr für (CN_2) oder Cl_2 (E), Manometer (F).

Reaktionsprodukte besteht aus mehreren Komponenten und enthält keine herkömmlichen Fullerene (HPLC). Der Hauptanteil besteht aus fünf Komponenten, die gemeinsam als erste Fraktion an einer Kieselgelsäule (Toluol/Hexan, 80:20) eluiert werden. Diese Produkte sind die erstmals in Substanz hergestellten D_{nn} -symmetrischen Dicyanpolyine C_8N_2 **1**, C_{10}N_2 **2**, C_{12}N_2 **3**, C_{14}N_2 **4** und C_{16}N_2 **5**^[5]. Die nachfolgenden Fraktionen wurden noch nicht identifiziert.



[*] Dr. A. Hirsch, Dipl.-Chem. T. Grösser
Institut für Organische Chemie der Universität
Auf der Morgenstelle 18, D-72074 Tübingen
Telefax: Int. +7071/29-5244

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.