

Elektronentransferreaktionen nichtalternierender chinoider und hydrochinoider Verbindungen

Verhalten von 5,12-Dimethoxynaphth[2,3-*a*]azulen bei der Oxidation¹⁾

Johann Bindl, Petra Seitz, Ulrich Seitz, Erika Salbeck, Josef Salbeck und Jörg Daub*

Institut für Organische Chemie der Universität Regensburg,
Universitätsstr. 31, D-8400 Regensburg

Eingegangen am 21. April 1987

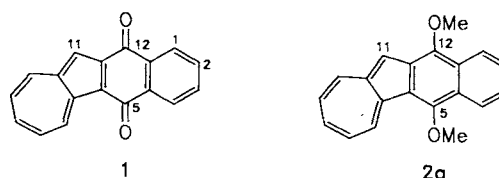
Untersuchungen über das Oxidationsverhalten der Titelverbindung **2a** mit cyclischer Voltammetrie und der Spektroelektrochemie ergeben: Das primär gebildete Radikalkation **21** wird in einer schnellen chemischen Folgereaktion unter C–C-Verknüpfung in die Biazulenium-Verbindung **19** umgewandelt. Durch Reduktion von **19** wird **2a** zurückgebildet (Schema 1). Auch über mehrere Reaktionscyclen hinweg bleiben die Elektrodenströme konstant. Diese Stabilität der Reaktionscyclen wird auch durch die Spektroelektrochemie nachgewiesen. Bei der chemischen Reaktionsführung entscheiden die Bedingungen über die Chemoselektivität. Dabei konkurrieren elektrophile Substitution (S_E -Mechanismus) und oxidative Kupplung (SET-Mechanismus). Mit Eisen(III)-chlorid in Dimethylformamid reagiert **2a** unter Bildung von 5,5',12,12'-Tetramethoxy-11,11'-binaphth[2,3-*a*]azulen (**3a**), das chiral ist. Die Umsetzung von **2a** mit Tropylium-tetrafluoroborat (**8**) ergibt zunächst die Azulenium-Zwischenstufe **10b**, die mit Triethylamin zum Substitutionsprodukt **11** umgewandelt wird. Ohne Triethylamin erfolgt oxidative Kupplung zum Biazulen **3a**. Für letzteren Reaktionsweg ist die Bildung der Azulenium-Zwischenstufe reaktionshemmend. Triphenylmethyl-Kationen verhalten sich ähnlich, allerdings ist die S_E -Reaktion bei diesen Verbindungen, wohl aufgrund sterischer und elektronischer Faktoren, nicht belegbar. **2a** und Trichlorocyclopropenyl-tetrachloroaluminat (**9**) liefern das Triazulenylcyclopropenyl-Salz **12**. Über die Struktureigenschaften der Azulene und der Azulenium-Verbindungen und über weitere elektrochemische Eigenschaften wird berichtet.

Bei natürlichen und künstlichen Prozessen, wie z. B. bei der Photosynthese und der Elektronentransfer(ET)-Katalyse, spielen oxidative und reduktive Elektronenübertragungen eine zentrale Rolle. Ein kontinuierliches Arbeiten der Elektronen-Carrier-Moleküle erfordert, daß beide Prozesse reversibel ablaufen. Mit der zwischenzeitlichen Änderung der Oxidationsstufe des Elektronentransfer-aktiven Moleküls ist zwangsweise eine intra- und intermolekulare Reorganisation verbunden²⁾. Um weitere Erkenntnisse über den Zusammenhang zwischen Struktur und ET-Verhalten zu gewinnen, sollten möglichst verschiedene Strukturtypen im Hinblick auf die oben erwähnten Eigenschaften untersucht werden. Das bisherige Studium der kathodischen Reduktion von Naphth[2,3-*a*]azulen-5,12-dion (**1**) und 5,12-Dimethoxynaphth[2,3-*a*]azulen (**2a**) mit der Cyclovoltammetrie (CV) ergab: Der Elektronenübertragung unter Bildung des Radikalanions schließt sich eine rasche chemische Folgereaktion an. In der CV-Zeitskala ist dieser Prozeß reversibel³⁾. Falls dieses Verhalten zu den strukturspezifischen

Electron-Transfer Reactions of Non-alternant Chinoide and Hydrochinoide Compounds: Single-Electron-Transfer Oxidation of 5,12-Dimethoxynaphth[2,3-*a*]azulene¹⁾

Title compound **2a** is subjected to single-electron-transfer oxidation by chemical and electrochemical methods. Cyclovoltammetry and spectroelectrochemistry reveal a reaction cycle involving complex EC-type behavior. The anodically formed radical cation **21** is transformed to dication **19** by C–C-bond formation in a fast chemical step. Electrochemical reduction of **19** refurnishes **2a** (Scheme 1). Chiral 5,5',12,12'-tetramethoxy-11,11'-binaphth[2,3-*a*]azulene (**3a**) is formed by oxidative coupling of **2a** with iron(III) chloride in dimethylformamide. The reaction of **2a** with tropylium tetrafluoroborate (**8**), triphenylcarbenium salts **7**, or trichlorocyclopropenyl tetrachloroaluminate (**9**) yields either biazulene **3a** or electrophilic substitution at C-11, depending on the specific reaction conditions. In case of **2a** and **8** the azulenium **10b**, formed in the primary step, is transformed into **11** by reaction with triethylamine. Without base the formation of biazulene **3a** by a SET mechanism via radical cation **18** as intermediate is favored. **7** behaves similar, however, because of steric and electronic reasons an S_E reaction could not be observed. Triazulenylcyclopropenyl perchlorate **12** is obtained by the reaction of **2a** with **9**. Structural details of the newly formed azulenes, biazulenes, and azulenium compounds are discussed with specific considerations of electrochemical and UV/VIS spectral properties.

Eigenschaften dieser Verbindungsklasse gehört und seine Ursache in der nichtalternierenden topologischen Struktur von **1** und **2** zu suchen ist, könnte ähnliches Verhalten bei Elektronenübertragung im oxidativen Bereich erwartet werden.



Der Hydrochinon-dimethylether **2a** ist geeignet dies zu prüfen. Die cyclovoltammetrischen Untersuchungen werden durch Dünnschicht-Spektroelektrochemie (thin layer spectroelectrochemistry) mit Hilfe optisch-transparenter Dünnschichtelektroden (OTTLE) ergänzt. Damit wird die Strukturinterpretation der Zwischenstufen durch UV/VIS-Spektren ermöglicht. Präparative Umsetzungen erfolgen sowohl

mit anorganischen als auch organischen Einelektronen-transfer-Reagentien⁴⁾. Die organischen Oxidationsmittel, die zugleich Elektrophile sind, führen zwangsweise zu konkurrierendem Reaktionsverhalten, an dem die oxidative Kupplung und die elektrophile Substitution beteiligt sein können. Damit verbunden ist auch die Frage der Selektivität bei Aromaten-Reaktionen, die nach einem sogenannten Ein-elektron-Transfer-(SET-)Mechanismus oder einem Weg über ausschließlich diamagnetische Zwischenstufen verlaufen^{5,6)}.

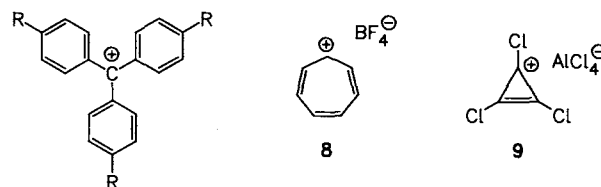
Chemische Reaktionen⁷⁾

5,12-Dimethoxynaphth[2,3-*a*]azulen (**2a**) ist durch Reduktion/Alkylierung aus dem Naphthazulendion **1** gut zugänglich⁸⁾. Die chemische Oxidation von **2a** und **2b** mit Eisen(III)-chlorid in wasserfreiem Dimethylformamid⁹⁾ liefert in guten Ausbeuten die Biazulene **3a** und **3b**¹⁰⁾. Vergleichbare Ausbeuten werden auch durch Umsetzung von **2a** mit Mangan(III)-acetat in Eisessig und mit Pyridinium-chlorochromat in Dichlormethan erreicht^{6a)}. Ebenfalls in guten Ausbeuten entsteht **3a** bei der Oxidation von **2a** mit Cer(IV)-ammoniumnitrat, wobei das Chinon **1** in Spuren durch Dünnschichtchromatographie nachgewiesen wurde. Dies ist ein Hinweis für die in Konkurrenz ablaufende Ether-spaltung^{6a)}. Bei der Umsetzung von **2a** mit Bleitetraacetat in Benzol/Pyridin und Dimethylsulfoxid entsteht **3a** lediglich zu 7%^{6a)}. Wird ein 1:1-Gemisch aus **2a** und **2b** mit Eisen(III)-chlorid in Dimethylformamid umgesetzt, entsteht neben den beiden aus gleichen Teilfragmenten aufgebauten

Verbindungen **3a** und **3b** auch das gemischte Kupplungsprodukt **4**. Die Strukturzuordnung von **4** erfolgte durch hochaufgelöste Massenspektrometrie. Auch die oxidierende Dimerisierung der Monomethoxyverbindung **5** mit Eisen(III)-chlorid verläuft regiospezifisch und ausschließlich unter Bildung der fünfringverknüpften Verbindung **6**¹⁰⁾.

Aus diesen Reaktionen kann der Schluß gezogen werden, daß die entsprechenden Radikalkationen von **2** Zwischenstufen bei der Bildung von **3** und **4** sind und daß wie beim Radikalkation des unsubstituierten Azulens die höchste Spindichte am Fünfringkohlenstoff des Azulen-Strukturteils lokalisiert ist¹¹⁾.

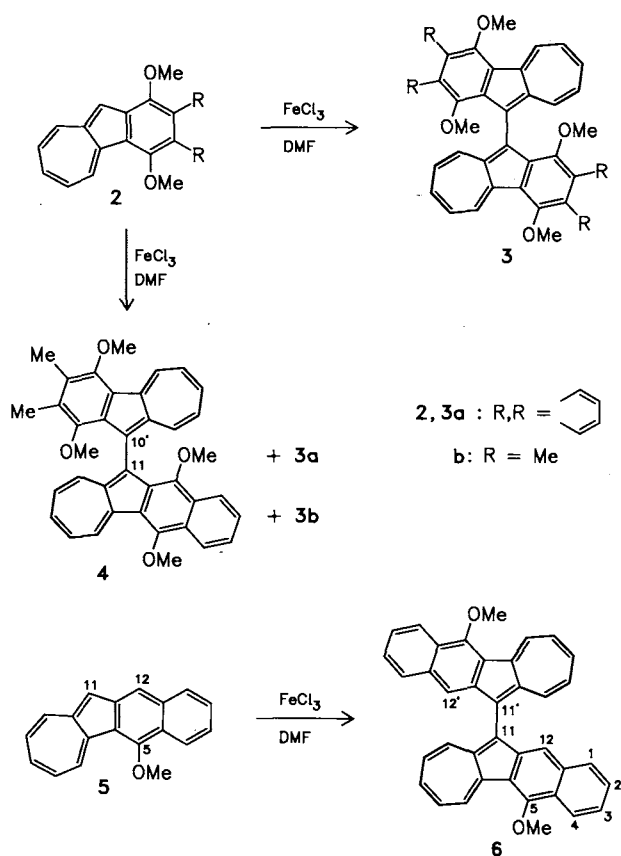
Stabile Carbokationen, insbesondere Verbindungen mit den Strukturen **7–9**, haben die Tendenz, als Ein-Elektron-Oxidationsmittel zu reagieren¹²⁾. Die Umsetzung von **2a** mit den Triphenylmethyl-Kationen **7a–c**¹³⁾, der Cycloheptatrienyl-Kation **8**¹⁴⁾ und dem Trichlorcyclopropenyl-Kation **9**¹⁵⁾ sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Zur Charakterisierung der Carbokationen sind die pK_R^+ -Werte angegeben¹⁶⁾.



7	R	X
a	H	BF ₄
b	OCH ₃	ClO ₄
c	N(CH ₃) ₂	Cl

Tab. 1. Umsetzung von **2a** mit stabilen Carbokationen **7–9**

	pK_R^+	Art der Reaktion
7a	–6.75 ^{16a)}	Oxidative Kupplung
7b	0.82 ^{16a)}	Oxidative Kupplung
7c	9.36 ^{16b)}	Keine Reaktion
8	4.75 ^{16c)}	S _E -Reaktion
8	4.75 ^{16c)}	Oxidative Kupplung
9	–5.00 ^{16d)}	S _E -Reaktion



Im einzelnen werden folgende Reaktionsabläufe gefunden:
1. Die Umsetzung von Hydrochinon-dimethylether **2a** mit Tritylium-tetrafluoroborat (**7a**) in Dichlormethan führt zunächst zu einem Farbumschlag von Grün nach Rot. Wir interpretieren diese Farbänderung mit der Ausbildung des Azulenium-Kations **10a**. Abb. 1 zeigt, wie sich das Absorptionsspektrum von 5,12-Dimethoxynaphth[2,3-*a*]azulen (**2a**) in Dichlormethan bei sukzessiver Zugabe von **7a** ändert. Die längstwellige Bande von **2a** mit einem Maximum bei 590 nm nimmt an Intensität ab, während neue Banden, die **10a** zuzuordnen sind, bei $\lambda_{\max} = 404$ und 530 nm hervortreten¹⁷⁾. Dieser σ -Komplex ist über mehrere Tage stabil. Nach anschließender Zugabe von Triethylamin wird die Lösung durch das Entstehen von 5,5',12,12'-Tetramethoxy-11,11'-binaphth[2,3-*a*]azulen (**3a**) grün.

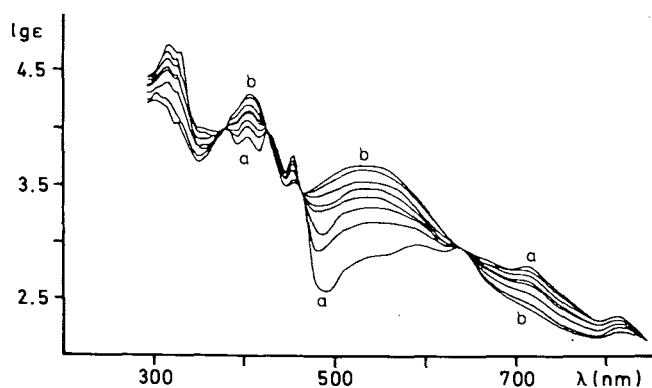
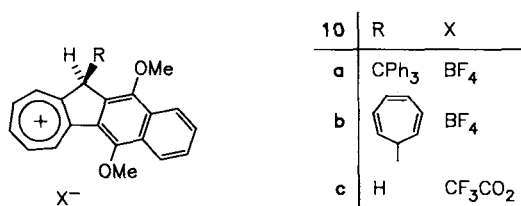
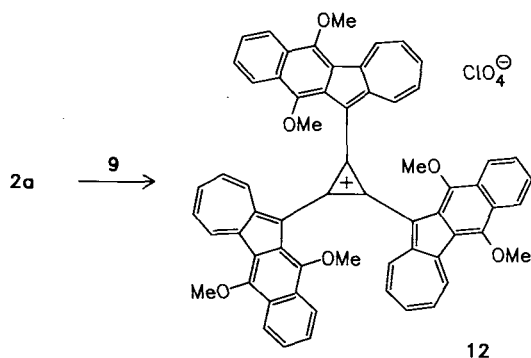
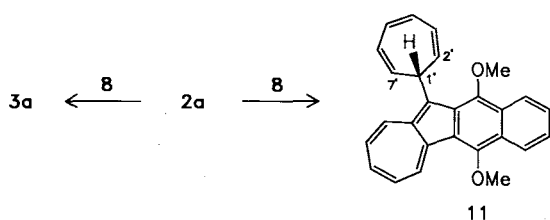


Abb. 1. UV/VIS-Spektren von 5,12-Dimethoxynaphth[2,3-*a*]azulen (**2a**) (a) in Dichlormethan bei sukzessiver Zugabe von Tritylium-tetrafluoroborat (**7a**); Azuleniumverbindung **10a** (b)



2. Die Dünnschichtchromatographie der Reaktionen von **2a** mit **7** in verschiedenen Lösungsmitteln unter sonst gleichen Bedingungen ergibt: Das Solvens hat einen starken Einfluß auf den Reaktionsablauf. Binaphthazulen **3a** entsteht nicht bei den Umsetzungen in Dimethylformamid oder Dimethylsulfoxid; auch kann die primäre Farbänderung dabei nicht beobachtet werden. In Aceton erfolgt dagegen im Gegensatz zu der Reaktion in Dichlormethan bereits ohne Zusatz von Triethylamin die sofortige Bildung von **3a**.



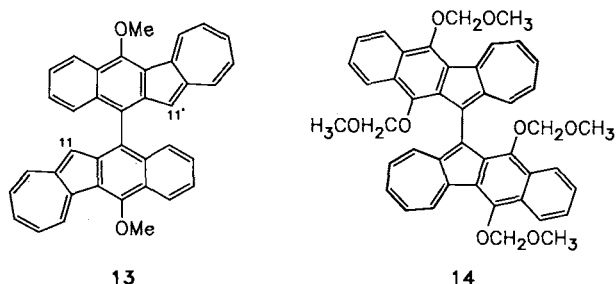
3. Die *p*-Methoxyverbindung **7b** reagiert mit **2a** zum Kupplungsprodukt **3a**. Die Zugabe von Triethylamin ist dabei nicht notwendig. Mit der Tris[4-(dimethylamino)phenyl]-Verbindung **7c** findet keine Reaktion statt. Farbänderung nach dem Zusammengeben der Reagentien, die auf die Bildung von Azuleniumverbindungen hindeuten, wurde bei keinem der beiden Reaktionsansätze beobachtet.

4. Tropylium-tetrafluoroborat (**8**) reagiert mit **2a** im ersten Reaktionsschritt wie Tritylium-tetrafluoroborat (**7a**). Eine Farbvertiefung der Lösung, die wiederum auf die Ausbildung der Azuleniumverbindung hindeutet, wird beobachtet. Der weitere Ablauf hängt von den Reaktionsbedingungen ab. Ohne Zugabe von Triethylamin entsteht nach zwei-stündiger Reaktionsdauer das Binaphthazulen **3a**. Bei Zugabe von Triethylamin wird das Substitutionsprodukt **11** erhalten.

5. Trichlorcyclopropenylm-tetrachloroaluminat (**9**) ergibt mit dem Dimethylether **2a** ausschließlich das Substitutionsprodukt **12**. Wiederum ist im Verlauf der Reaktion ein Farbumschlag von Rot nach Grün zu erkennen.

Einige spektroskopische und strukturelle Eigenschaften der Binaphthazulene

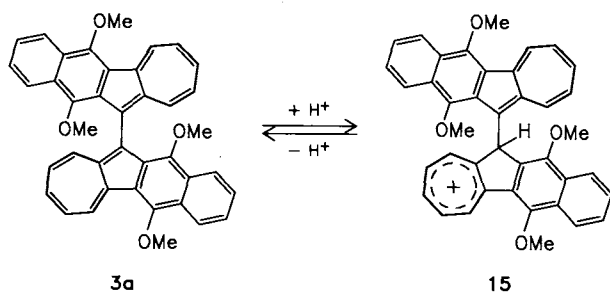
Die Singulets der Aromatenteile der ¹H-NMR-Spektren der Naphth[2,3-*a*]azulene **3**, **4**, **6** und **13**^{18,6a)} sind geeignete Sonden für die Strukturzuordnungen. In **3a** und auch in **4** fehlt ein derartiges Signal. Dagegen weisen **6** bei δ = 7.69 (12-H, 12'-H), **13** bei δ = 6.39 (11-H, 11'-H)^{6a)} und **2a** bei δ = 7.27 (11-H) jeweils Singulets für die CH-Gruppen auf.



Die sterischen Verhältnisse in **3** und **4** erschweren die Rotation um die zentralen C-11—C-11'- bzw. C-11—C-10'-Bindungen, aufgrund der Verdrillung sind die Verbindungen chiral¹⁹⁾. Dies ergibt sich aus verschiedenen spektroskopischen und analytischen Beobachtungen: Die chemischen Verschiebungen der „inneren“ Methoxygruppen von **3a** sind, verglichen mit den entsprechenden Protonen in **2a**, um ca. 1 ppm hochfeldverschoben. Diese Protonen liegen also im Anisotropiefeld des aromatischen π-Strukturteils. Die beiden Enantiomeren 5,12-Dimethoxynaphth[2,3-*a*]azulen (*M*)-**3a** und (*P*)-**3a** bilden mit (–)-1-(9-Anthryl)-2,2,2-trifluorethanol diastereomere Assoziate und weisen im ¹H-NMR-Spektrum Signalverdopplung für die Methoxyprotonen auf, die Signalaufspaltung für die „inneren“ Methoxygruppen an C-12 und C-12' ist mit Δδ = 0.03 ppm größer als für die Methoxygruppen an C-5 und C-5'. In dem Meth-

oxymethylderivat **14** weisen lediglich die Methylenprotonen des „inneren“ Methoxymethylether-Strukturteils ein AB-Spektrum auf. Koaleszenz ist mit $^1\text{H-NMR}$ (Betriebsfrequenz 90 MHz) bis zu einer Meßtemperatur von 152°C nicht zu beobachten. Durch Chromatographie an Cellulosetris(4-chlorphenyl)carbammat und unter HPLC-Bedingungen konnte eine Anreicherung des Isomeren mit positivem Drehwert erreicht werden²⁰⁾.

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **3a** bei verschiedenen Temperaturen und in CDCl_3 als Lösungsmittel wiesen eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit auf¹⁾. Bei 60°C (Meßfrequenz 90 MHz) wurden im gesamten Absorptionsbereich breite Linien beobachtet. Weitergehende Untersuchungen ergaben nun, daß die Linienverbreiterung mit den im Lösungsmittel vorhandenen Säurespuren und damit mit der Basizität von **3a** zusammenhängen²¹⁾. Wir deuten diese Befunde mit einer reversiblen Protonierung von **3a** an C-11 bzw. C-11' unter Ausbildung von **15** oder einer zweifach protonierten Spezies. Es ist zu erwarten, daß mit der Protonierung am Fünfringkohlenstoff eine deutliche Erniedrigung der Energiebarriere für die Rotation um die zentrale C—C-Bindung verbunden ist²²⁾.



Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **12** weisen die drei Azulenstrukturteile jeweils die gleichen chemischen Verschiebungen und das für diese substituierten Azulene typische Kopplungsmuster auf. Die Isochronie der Azulenstrukturteile wird zudem durch das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum bestätigt: Für

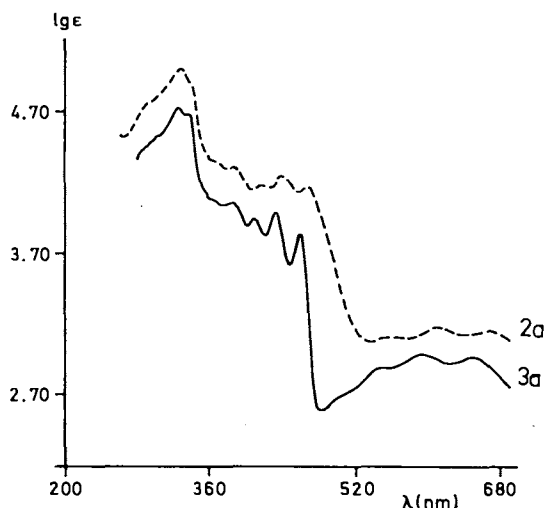


Abb. 2. Elektronenspektren von **2a** und **3a** in Chloroform

die Ringkohlenstoffe werden 17 Signale im Bereich $\delta = 106.9$ bis 153.6 beobachtet. Die Elektronenspektren sind weitere Indikatoren für die Verdrillung und auch für die Chiralität von **3** und **4** (Abb. 2). Die λ_{max} -Werte der Absorptionsmaxima weisen nur geringfügige Unterschiede auf. Die längstwellige Bande (A-Bande) in **3a** ist im Vergleich zu **2a** bathochrom verschoben²³⁾. Auf die chromophoren Gruppen normiert, sind die Extinktionskoeffizienten nahezu gleich.

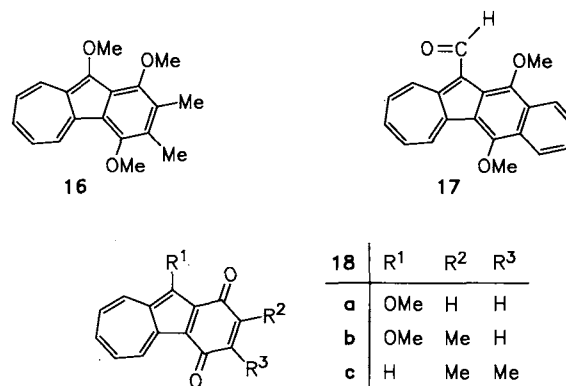
Elektrochemische und spektroelektrochemische Untersuchungen

Naphthalin ist schwerer zu oxidieren und auch schwerer zu reduzieren als Azulen. Dies besagt die HMO-Betrachtung²⁴⁾ [$\chi_{\text{HOMO}}(\text{Naphthalin}) = +0.618$, $\chi_{\text{HOMO}}(\text{Azulen}) = +0.477$; $\chi_{\text{LUMO}}(\text{Naphthalin}) = -0.618$, $\chi_{\text{LUMO}}(\text{Azulen}) = -0.400$] und wird durch die Elektronenaffinitäten [$E_{\text{A}}(\text{Naphthalin}) = 0.65 \text{ eV}$ ²⁵⁾, $E_{\text{A}}(\text{Azulen}) = 0.75 \text{ eV}$ ²⁶⁾] und die Ionisierungsenergien [$I(\text{Naphthalin}) = 8.26 \text{ eV}$ ²⁷⁾, $I(\text{Azulen}) = 7.72 \text{ eV}$ ²⁷⁾] bestätigt. Aromatische Radikalkationen sind im Vergleich zu den Radikalanionen reaktionsfähiger, und Folgereaktionen mit dem Lösungsmittel oder mit nucleophilen Verunreinigungen werden daher mit letzterem häufig beobachtet²⁸⁾. Diese Beobachtung wurde auch bei den hier beschriebenen elektrochemischen Untersuchungen

Tab. 2. Cyclovoltammetrie: Peakpotentiale (in mV vs. FOC; falls nicht anders angegeben, erfolgten die Messungen in $\text{CH}_3\text{CN}/\text{TBAHFP}$ 0.1 N an Pt-Elektroden, scan 250 mV)

	$\text{A}^\bullet \rightarrow \text{A}^{\bullet+}$	$\text{A}^{\bullet+} \rightarrow \text{A}^{2+}$	$\text{A}^{2+} \rightarrow \text{A}^{3+}$
3a	+63 ^{c)}	+200 ^{c)}	+835 ^{a)}
2a	+140 ^{a)}		
16	+165 ^{b)}	+1830 ^{a)}	
11	+180 ^{a)}		
12	+440 ^{b,d)}	+900 ^{a,d)}	
17	+520 ^{b)}	+710 ^{a)}	
18b	+720 ^{b)}	+1110 ^{a)}	
18a	+780 ^{b)}	+1185 ^{a)}	
18d	+785 ^{b)}	+1100 ^{a)}	
18c	+1035 ^{a)}		
1	+1200 ^{a)}		

a) Diffusionskontrollierte Oxidation mit irreversibler Folgereaktion. — b) Reversible Oxidation. — c) Reversibel in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{TBAHFP}$. — d) Mehrelektronenübergang.



gen gemacht. Verschiedene Lösungsmittel wurden erprobt, Dichlormethan und in den meisten Fällen auch Acetonitril erwiesen sich als inert und für die Messung brauchbar. Tab. 2 führt die Peakpotentiale der Anodenprozesse²⁹⁾ auf.

Einige der Schlußfolgerungen und Erkenntnisse sind im folgenden zusammengefaßt: 1. Die Peakpotentiale zeigen die erwartete Substituentenabhängigkeit: $E_{pa}(2a) < E_{pa}(17) < E_{pa}(1)$. — 2. Substituenten am Fünfringkohlenstoffatom des Azulenstrukturteils verzögern chemische Folgereaktionen, und es wird reversibles Verhalten gefunden, wie die Cyclovoltammogramme der Verbindungen **16**, **12**, **18a**, **18b** und **18d** zeigen. Als Folgereaktion wird somit C—C-Verknüpfung am Fünfring angedeutet. Eine Ausnahme macht das Cycloheptatrienderivat **11** mit seinem irreversiblen CV-Verhalten. Dies kann mit dem Cycloheptatrienring und damit mit einer möglichen Hydrid-Verschiebung in Zusammenhang gebracht werden. — 3. Radikalkationen der Chinone **18** mit Peakpotentialen im Bereich von +720 bis +1035 mV (vs. FOC) werden mit cyclischer Voltammetrie nachweisbar³⁰⁾. Wiederum werden mit Substituenten am Fünfring chemische Folgeprozesse blockiert (**18a, b** und **d**). — 4. Das Biazulen **3a** nimmt eine Sonderstellung ein³¹⁾. Abb. 3 zeigt das *i*/*E*-Diagramm: Im Vergleich zu **2a** wird

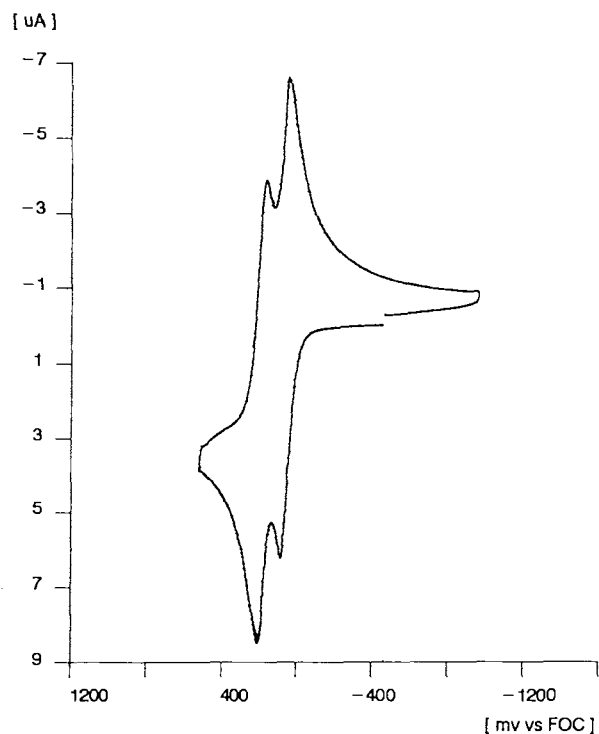


Abb. 3. Cyclovoltammogramm von **3a** in Dichlormethan/0,1 M TBAHFP. Reversible Bildung von Radikalkation und Dikation

3a in einer ersten Stufe leichter zum Radikalkation oxidiert ($E_{pa} = +63$ mV). Dieser Vorgang ist, wie auch der sich anschließende weitere Oxidationsschritt ($E_{pa} = +200$ mV), reversibel. Das arithmetische Mittel der beiden Potentiale liegt bei $\tau = 130$ mV (vs. FOC). Dies entspricht dem Potential, bei dem die Einelektron-Oxidation von **2a** erfolgt. Die Peakdifferenz für die beiden ET-Schritte beträgt

137 mV. Diese Potentialdifferenz läßt auf eine schwache elektronische Kopplung der beiden Azulenstrukturteile in **3a** schließen. Dies ist wiederum auf die im vorhergehenden Kapitel angesprochene sterische Hinderung und die damit verbundene Verdrillung zurückzuführen. — 5. Wie bereits in der Einleitung erwähnt, schließt sich, wie die cyclische Voltammetrie zeigt, der Reduktion von **2a** zum Radikalanion ($E_{pc} = -1.86$ V) ein schneller chemischer Folgeprozeß an. Die Rückoxidation der dabei entstehenden Spezies führt zurück zu **2a** ($E_{pa} = -1.26$ V)³²⁾. Gleiches wird nun, wie Abb. 4 zeigt, bei der anodischen Oxidation gefunden. Wiederum nehmen bei mehreren Cyclen im Potentialbereich +400 bis -1200 mV die kathodischen und anodischen Stromflüsse nicht ab. Der Gesamtprozeß ist somit reversibel, wobei allerdings den einzelnen Elektronenübergängen schnelle chemische Folgeprozesse (EC_{irr}-Mechanismen) angekoppelt sind. Auffallend ist die nahezu inversionssymmetrische Linienführung der beiden Kurven mit dem Symmetriezentrum bei einem Potential von $E = -860$ mV (vs. FOC).

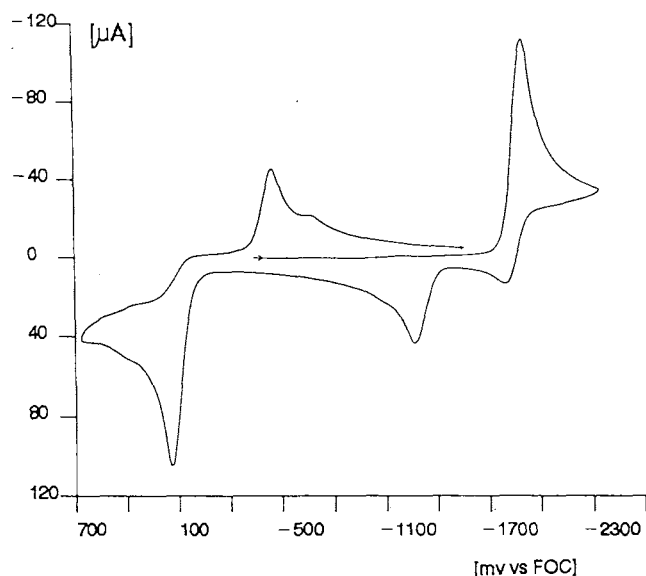


Abb. 4. Cyclovoltammogramm von **2a** in Acetonitril/0,1 M TBAHFP. Radikalkation- und Radikalanion-Bildung mit chemischen Folgereaktionen

Um dies durch eine weitere von den elektrochemischen Potentialen unabhängige Strukturaussage belegen zu können, wurde der Gesamtcyclen mit einer spektroelektrochemischen Versuchsanordnung verfolgt³³⁾. Als Meßkammer diente die im experimentellen Teil beschriebene Dünnschichtzelle. In Abb. 5 sind die Meßkurven für die Redoxvorgänge im Potentialbereich von +350 bis +440 mV (vs. Ag/AgCl) dargestellt.

Kurve a entspricht der Neutralverbindung **2a**, Kurve b gibt das Elektronenspektrum der bei einem Potential von +440 mV (vs. Ag/AgCl) vorliegenden Substanz wieder. Beide Kurvenzüge sind reversibel ineinander überführbar, mehrere isosbestische Punkte belegen dies zusätzlich. Das Elektronenspektrum der bei +440 mV (vs. Ag/AgCl) vorliegenden Substanz zeichnet sich durch die hypsochrome Ver-

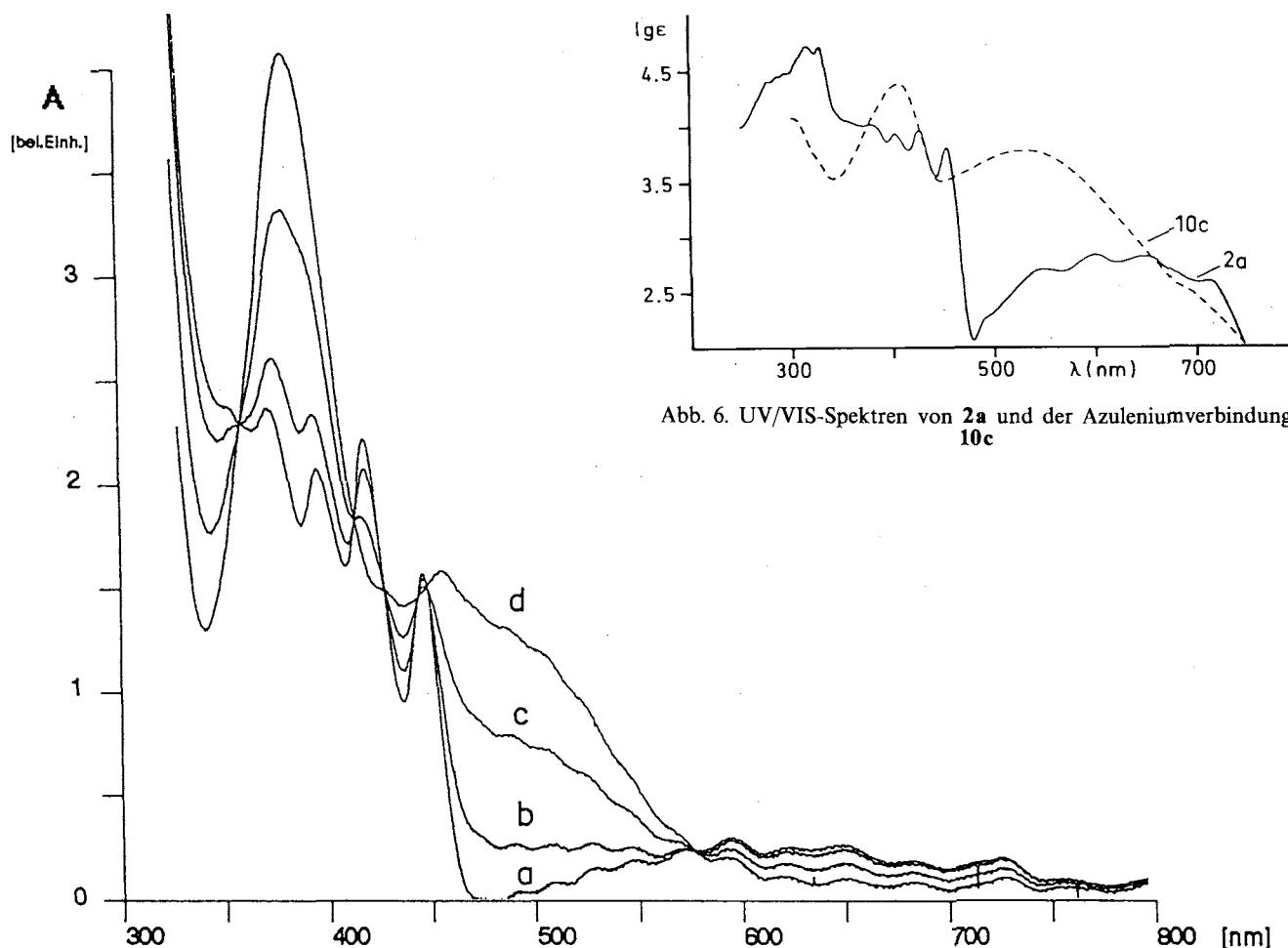


Abb. 6. UV/VIS-Spektren von **2a** und der Azuleniumverbindung **10c**

Abb. 5. Spektroelektrochemie der Oxidation von **2a** in Acetonitril/0.1 M TBAHFP. Kurve a Neutralverbindung **2a**, Kurve b bei +400 mV (vs. Ag/AgCl), Kurve c bei +420 mV (vs. Ag/AgCl), Kurve d bei +440 mV (vs. Ag/AgCl). Durch Reduktion bei -600 mV (vs. Ag/AgCl) wird Kurve a zurückgebildet

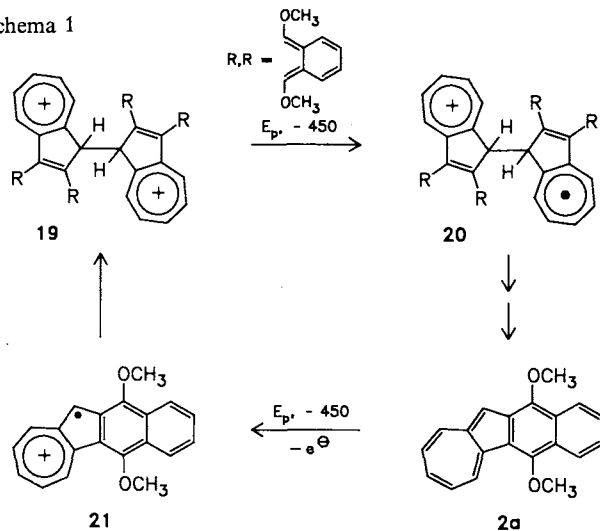
schiebung der im Azulen **2a** vorliegenden längstwelligen A-Bande aus. Charakteristisch bei der entstandenen Verbindung ist auch die intensitätsstarke Bande bei 385 nm. Vergleichsmessungen zeigen, daß Absorptionen bei gleicher Wellenlänge ebenfalls bei der durch Protonierung von **3a** mit Trifluoressigsäure entstehenden Verbindung und beim Azulenium-trifluoracetat **10c** vorliegen (Abb. 6)¹⁷⁾. **10c** wird durch Umsetzung von **2a** mit Trifluoressigsäure gebildet und durch das ¹H-NMR-Spektrum mit dem Singulett der CH₂-Gruppe bei $\delta = 4.93$ strukturell abgesichert.

Einige Anmerkungen zum Elektronentransferverhalten von **2a**

Die aufgeführten spektroelektrochemischen und elektrochemischen Untersuchungen belegen: Der Bildung des Radikalkations **21** bei der Oxidation von **2a** schließt sich ein schneller chemischer Folgeschritt an³⁴⁾. Der dabei gebildeten Verbindung, die im Vergleich zum Radikalkation **21** erst bei negativerem Potential reduziert wird, weisen wir aufgrund UV/VIS-spektroskopischer Untersuchungen die Biazulenium-Struktur **19** zu. Für die Bildung von **19** kommen die derzeit in der Diskussion stehenden beiden Reaktionswege

Radikalkation-Radikalkation-Dimerisierung (RRD-Mechanismus) oder Radikalkation-Substrat-Kupplung (RSK-Mechanismus) in Frage^{35,36)}. Im Vergleich zum Radikalkation **21** ist das Dikation **19** weniger leicht zu reduzieren. Die C-11—C-11'-Bindungsenergie in dem aus **19** durch e⁻-Auf-

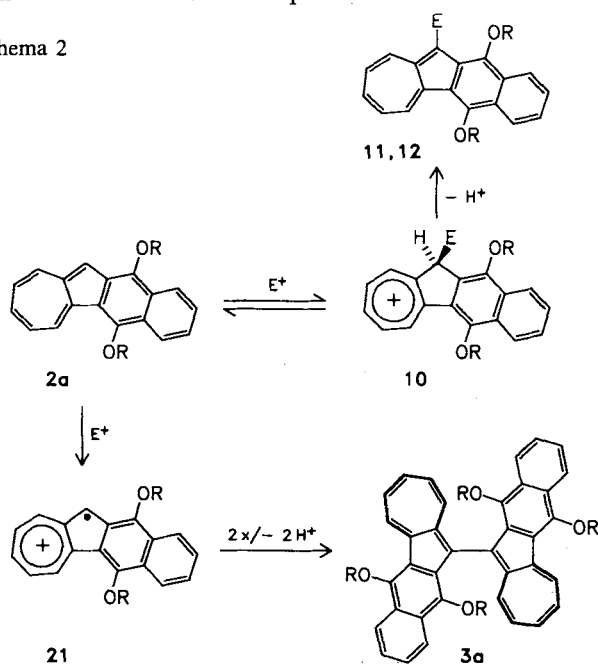
Schema 1



nahme entstehenden **20** ist herabgesetzt, so daß eine Dissoziation in **2a** und **21** erfolgt. Bei dem dabei vorliegenden Potential wird das Radikalkation **21** zum Hydrochinon-dimethylether **2a** reduziert (Schema 1)³⁷⁾.

Azulene mit chinoiden und hydrochinoiden Strukturelementen verhalten sich somit in Bezug auf den Elektronentransfer sowohl als Verbindungen mit einer ausgeprägten reversiblen Struktur- und Redoxdynamik als auch als vielstufige ET-Reagentien³⁸⁾. Das Verhalten von **2a** bei der chemischen Oxidation und der dabei gefundenen Konkurrenz von oxidativer Dimerisierung und elektrophiler Substitution bei der Umsetzung von **2a** mit stabilen Carbokationen ist in Schema 2 allgemein dargestellt. Folgende Faktoren sind dabei von Bedeutung: pK_R -Werte bzw. Redoxpotentiale der Carbokationen, sterische Verhältnisse in den intermediär gebildeten Azulenium-Verbindungen und Eigenschaften des Solvens. Azulenium-Verbindungen **10** sind Zwischenstufen bei der Bildung der Substitutionsprodukte **11** und **12** (SE-Mechanismus), d. h. bei dem Reaktionsweg nach einem „Zweielektronen-Mechanismus“. Wir folgern außerdem aus diesen Untersuchungen, daß die Bildung der Verbindungen **10** den Reaktionskanal nach dem Einelektronentransfer (SET)-Mechanismus und damit die oxidative Kupplung blockieren. Alle Faktoren, die das Gleichgewicht $2a \rightleftharpoons 10$ in Richtung **2a** verschieben, sind, falls das Potential des Oxidationsmittels ausreichend ist, für die oxidative Kupplung und damit für den Einelektronentransfer (SET)-Mechanismus hilfreich. Eine Gleichgewichtsverschiebung kann bei sterisch gehinderten Elektrophilen (E^+) wie den Triphenylmethylkationen **7** durch die Zugabe von Triethylamin erfolgen oder auch durch Aceton als Lösungsmittel. In Dimethylformamid ist offensichtlich das Oxidationsvermögen von **7** so weit erniedrigt, daß die Elektronenübertragung aus thermodynamischen bzw. kinetischen Gründen nicht erfolgt. Sterisch weniger gehinderte Carbokationen wie **8** und **9** führen über die Deprotonierung des intermediären Azulenium-Ions **10** zu den Substitutionsprodukten **11** bzw. **12**.

Schema 2



Die analytischen Untersuchungen wurden in der Zentralen Analytik der Universität Regensburg durchgeführt: Dr. T. Burgemeister (NMR), Dr. K. Mayer (MS), G. Wandering (Elementaranalyse). Die computerunterstützten elektrochemischen, spektroelektrochemischen und elektronenspektroskopischen Meßapparaturen wurden in Zusammenarbeit mit dem Rechenzentrum der Universität Regensburg und den Zentralen Werkstätten der Fakultät Chemie/Pharmazie aufgebaut. Der Stiftung Volkswagenwerk danken wir für die Förderung unserer Arbeiten.

Experimenteller Teil

Elektrochemische und spektroelektrochemische Untersuchungen: Reinigung von Acetonitril: Lit.³⁹⁾. — Herstellung und Reinigung von Tetrabutylammonium-hexafluorophosphat (TBAHFP): Lit.⁴⁰⁾. — Ferrocen (FOC) (EGA-Chemie) wurde durch zweimalige Umkristallisation aus MeOH gereinigt.

Cyclovoltammetrie: Cyclische Voltammogramme wurden aufgenommen mit einem Amel-568-Funktionsgenerator und Amel-553-Potentiostaten, wobei die Meßwerterfassung über einen Mehrkanal-Analog/Digital-Wandler ANA 86/3 (Entwicklung Rechenzentrum Regensburg) auf einem Computer Olivetti M 24 erfolgte. Die ungeteilte Meßzelle war mit einer Pt-Scheibenelektrode (\varnothing 3 mm), einer Ag/AgCl-Quasireferenzelektrode nach Moe⁴¹⁾ und einer Pt-Spirale als Gegenelektrode bestückt. Die Eichung der Quasireferenzelektrode wurde nach jeder Messung mit Ferrocen durchgeführt⁴²⁾. Weitere Informationen über den Ablauf der Messungen: Lit.^{6c,43)}.

Spektroelektrochemie: Die Durchführung der Messungen erfolgte in einer selbstentwickelten Zelle, bestehend aus einem zylindrischen Gefäß aus Pyrexglas mit Teflonkopf. Der dicht schließende Teflonkopf ist mit Stromdurchführungen für die drei Elektroden, zwei Schutzgaseinleitungen und einem Septum zur Probenzugabe versehen. Er besitzt weiterhin an der Unterseite zwei Bohrungen zur Aufnahme der Teflonhalter für die eigentliche Dünnschicht-Meßzelle. Diese wird durch einen Spalt von 0.1 mm zwischen zwei optisch transparenten Elektroden (Indiumoxid auf Glas Balzers Baltacon Z 20) gebildet, welche als Arbeitselektrode wirken. Die Meßzelle taucht mit der Unterkante in die Meßlösung und wird durch Kapillarwirkung gefüllt. In die Meßlösung taucht ein mit AgCl überzogener Ag-Draht als Referenzelektrode und ein mit Ni und Au elektrolytisch beschichtetes Cu-Blech als Gegenelektrode. Die Kontrolle des Potentials erfolgte durch einen Amel-550-Potentiostaten. Die VIS-Spektren wurden mit einem modifizierten Shimadzu Spectronic UV 210 über einen Mehrkanal A/D-Wandler ANA 86/3 (Entwicklung Rechenzentrum Regensburg) unter Verwendung eines Computers Olivetti M 24 aufgenommen. Nähere Einzelheiten zur Meßzelle und zur Durchführung der Messungen in Lit.⁴³⁾.

Weitere Geräte: IR-Spektren: Beckman Acculab 1 bzw. 3 und Perkin-Elmer 325. — NMR-Spektren: ¹H-NMR: Varian T 60, Bruker-Physik WM 250. — ¹³C-NMR: Bruker WH 90. TMS als interner Standard. — Elektronenspektren: Beckman Acta M VI; Fa. Shimadzu Spectronic UV 210 A. — Massenspektren: Varian MAT CH-5; Varian MAT 311 A. — Schmelzpunkte: Büchi SMP 20 (unkorrigiert). — Dünnschichtchromatographie: DC-Aluminiumfolien, Fa. Merck 60 F₂₅₄, Schichtdicke 0.2 mm. — Säulenchromatographie: Kieselgel 63–200 μ m, Fa. Woelm. — Wenn nicht anders angegeben, werden die Reaktionen in wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt.

5,12-Dimethoxynaphth[2,3-a]azulen (**2a**): Siehe Lit.^{8b)}.

1,4-Dimethoxy-2,3-dimethylbenz[a]azulen (**2b**): 520 mg (2.2 mmol) 2,3-Dimethylbenz[a]azulen-1,4-dion (**18c**)^{8a)} werden in 16 ml

Ethanol suspendiert (Ultraschallbad). Dann wird zum Sieden erhitzt, mit 1.0 g (5.7 mmol) Natriumdithionit in 8 ml heißem H₂O versetzt und 5 min in der Siedehitze gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wird der grüne Niederschlag abgesaugt und anschließend unter Stickstoff bei Raumtemp. in einer mit Stickstoff gesättigten Lösung von 0.35 g (8.8 mmol) NaOH in 10 ml H₂O gelöst. Bei 0°C werden unter Rühren im Verlauf von 10 min 1.1 g (8.8 mmol) Dimethylsulfat zugetropft. Anschließend wird 30 min bei 0°C und 6 h bei Raumtemp. kräftig gerührt. Es bildet sich ein öliges blauer Niederschlag, der mit 100 ml CH₂Cl₂ extrahiert wird. Die organische Phase wird mit verd. NaOH und H₂O gewaschen, mit Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Nach Chromatographie an Kieselgel mit CH₂Cl₂/Petrolether (40–60°C) (2:1) werden 290 mg (50%) **2b** erhalten; Umkristallisation aus Pentan ergibt blaue Kristalle mit Schmp. 87–89°C. — IR (KBr): 1590 cm⁻¹, 1280, 1075, 980. — UV/VIS (Hexan): λ_{max} (lg ε) = 258 nm (4.3), 297 (4.8), 388 (4.3), 374 (3.8), 395 (3.8), 416 (3.4), 530 (2.6), 572 (2.8), 624 (2.8), 690 (2.7), 762 (2.1), 784 (2.1). — ¹H-NMR (60 MHz/CDCl₃): δ = 2.42 (s, 6H, CH₃), 3.88 (s, 3H, OCH₃), 3.92 (s, 3H, OCH₃), 6.53–7.12 (m, 3H, 6,7,8-H), 7.30 (s, 1H, 10-H), 7.83 (dm, *J* = 10.5 Hz, 1H, 9-H), 8.79 (dm, *J* = 8.0 Hz, 1H, 5-H).

C₁₈H₁₈O₂ (266.3) Ber. C 81.18 H 6.81 Gef. C 81.09 H 6.73

5,5',12,12'-Tetramethoxy-11,11'-binaphth[2,3-*a*]azulen (3a): Zu einer Lösung von 288 mg (1.0 mmol) **2a** in 20 ml Dimethylamin werden 162 mg (1.0 mmol) wasserfreies Eisen(III)-chlorid in 4 ml Dimethylformamid getropft. Anschließend wird 20 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Zugabe von 10 ml H₂O und kurzem Rühren wird das Reaktionsgemisch mit 100 ml CH₂Cl₂ extrahiert. Die organische Phase wird mit NaHCO₃-Lösung und mehrmals mit H₂O gewaschen. Nach Trocknen mit MgSO₄ wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand an Kieselgel chromatographiert [CH₂Cl₂/Petrolether (40–60°C) 2:1]. Neben geringen Mengen Edukt erhält man 258 mg (90%) **3a**; Umkristallisation aus CH₂Cl₂/Petrolether (40–60°C) liefert schwarze Kristalle mit Schmp. 297–298°C. — IR (KBr): 3073 cm⁻¹, 2938, 2840, 1610, 1590, 1570, 1350, 1300, 1290, 1068, 770, 729, 709. — UV/VIS (CHCl₃): λ_{max} (lg ε) = 323 nm (5.0), 385 (4.3), 412 (4.2), 437 (4.3), 463 (4.2), 553 (3.1), 605 (3.2), 665 (3.2). — ¹H-NMR (250 MHz/CDCl₃): δ = 3.26 (s, 6H, 12-OCH₃, 12'-OCH₃), 4.22 (s, 6H, 5-OCH₃, 5'-OCH₃), 6.39 (dm, *J* = 11.4; 7.7; 1.2 Hz, 2H), 6.70–6.88 (m, 4H), 7.13 (d, *J* = 11.4 Hz, 2H, 10,10'-H), 7.51–7.59 (m, 4H, 2,2'-H, 4,4'-H), 8.14–8.19 (m, 2H, 1,1'-H), 8.43–8.46 (m, 2H, 4,4'-H), 8.55 (dd, *J* = 8.1; 1.2 Hz, 2H, 6,6'-H).

C₄₀H₃₀O₄ (574.7) Ber. C 83.60 H 5.26 Gef. C 83.16 H 5.28
Ber. 574.2144 Gef. 574.2146 (MS)

1,1',4,4'-Tetramethoxy-2,2',3,3'-tetramethyl-10,10'-bibenz[*a*]azulen (3b): Eingesetzte Mengen: 266 mg (1.0 mmol) **2b**, 162 mg (1.0 mmol) wasserfreies Eisen(III)-chlorid. Reaktionsdurchführung und Aufarbeitung wie bei der Synthese von **3a** beschrieben. Ausb. 238 mg (90%), grüne Kristalle mit Schmp. 227–228°C. — IR (KBr): 1595 cm⁻¹, 1285, 1080, 755. — UV/VIS (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 232 nm (4.7), 299 (5.1), 379 (4.1), 400 (4.2), 423 (4.1), 584 (3.0), 637 (3.0), 700 (2.8). — ¹H-NMR (60 MHz/CDCl₃): δ = 2.30 (s, 6H, CH₃), 2.85 (s, 6H, 1,1'-OCH₃), 4.03 (s, 6H, 4,4'-OCH₃), 6.40–7.20 (m, 6H, 6,6'-H, 7,7'-H, 8,8'-H), 7.40 (dm, *J* = 11 Hz, 2H, 9,9'-H), 8.80–8.95 (m, 2H, 5,5'-H).

C₃₆H₃₄O₄ Ber. 530.2453 Gef. 530.2457

Kreuzungsexperiment; Umsetzung von 2a und 2b mit Eisen(III)-chlorid: 200 mg (0.69 mmol) **2a**, 140 mg (0.53 mmol) **2b** und 343 mg (2.1 mmol) wasserfreies Eisen(III)-chlorid werden mit 15 ml Dimethylformamid versetzt. Unter Stickstoff wird 20 h bei Raumtemp. gerührt. Die Reaktionslösung wird mit wäßriger NaHCO₃-Lösung versetzt, bis kein Niederschlag mehr ausfällt. Der Nieder-

schlag wird abgesaugt, die Lösung mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Das Dünnschichtchromatogramm (Petrolether/Dichlormethan 1:2) weist fünf Verbindungen auf (**2a**, **2b**, **3a**, **3b** und **4**). Die Ausgangsverbindungen **2a** und **2b** haben die niedrigsten, das Kreuzungsprodukt **4** den höchsten R_F-Wert. Eine vollständige Auftrennung wurde nicht vorgenommen. Durch Säulenchromatographie wurde jedoch **4** abgetrennt und durch ein hochauflösendes Massenspektrum identifiziert.

C₃₈H₃₂O₄ Ber. 552.23005 Gef. 552.23169

5-Methoxynaphth[2,3-*a*]azulen (5): 244 mg (1.0 mmol) Naphth[2,3-*a*]azulen-5(12*H*)-on¹⁸ werden im Zweiphasensystem aus 5 ml CH₂Cl₂, 0.63 g (5.0 mmol) Dimethylsulfat, 48 mg (0.25 mmol) Benzyltriethylammonium-chlorid, 2 g (50 mmol) NaOH und 10 ml H₂O unter N₂ 1 h bei Raumtemp. gerührt (organische Phase anfangs rot, später grün). Nach Zugabe von 30 ml H₂O wird mit CH₂Cl₂ extrahiert, die organische Phase nacheinander mit 2 N HCl, NaHCO₃-Lösung und H₂O gewaschen, mit Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Chromatographie [Kieselgel, CH₂Cl₂/Petrolether (40–60°C) 1:1] ergibt 206 mg (80%) schwarze Kristalle mit Schmp. 103–104°C. — IR (KBr): 1620 cm⁻¹, 1580, 790, 750, 730. — UV/VIS (CDCl₃): λ_{max} (lg ε) = 322 nm (4.8), 332 (4.8), 375 (4.0), 397 (3.9), 419 (3.9), 446 (3.7), 540 (2.8), 578 (2.8), 635 (2.8). — ¹H-NMR (60 MHz/CDCl₃): δ = 4.08 (s, 3H, OCH₃), 6.42–6.88 (m, 3H, 7,8,9-H), 7.05 (s, 1H, 11-H), 7.16–8.08 (m, 5H), 8.27–8.33 (m, 4,6-H). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 258 (91, M⁺), 243 (100, M⁺ – CH₃), 215 (51, M⁺ – CH₃O).

C₁₉H₁₄O Ber. 258.1045 Gef. 258.1039

5,5'-Dimethoxy-11,11'-binaphth[2,3-*a*]azulen (6): Eingesetzte Mengen: 258 mg (1.0 mmol) **5**, 162 mg (1.0 mmol) wasserfreies Eisen(III)-chlorid; Reaktionsdurchführung und Aufarbeitung wie bei **3a**, Reaktionszeit 5 h. Chromatographie [Kieselgel CH₂Cl₂/Petrolether (40–60°C) 1:2] ergibt 84 mg **5** und 120 mg (68%) **6**. Umkristallisation aus CH₂Cl₂/Petrolether (40–60°C) liefert schwarze Plättchen mit Schmp. 259–261°C. — IR (KBr): 1610 cm⁻¹, 1595, 1570, 1515, 870, 740. — UV/VIS (CHCl₃): λ_{max} (lg ε) = 322 nm (5.0), 431 (4.2), 450 (4.1), 547 (3.1), 602 (3.1), 655 (3.0). — ¹H-NMR (250 MHz/CD₂Cl₂): δ = 4.27 (s, 6H, OCH₃), 6.47–7.02 (m, 6H, 7,7'-H, 8,8'-H, 9,9'-H), 7.20 (dm, *J* = 11.4 Hz, 2H, 10,10'-H), 7.49–7.60 (m, 4H, 2,2'-H, 3,3'-H), 7.69 (s, 2H, 12,12'-H), 7.87 (dm, *J* = 8.0 Hz, 2H, 1,1'-H), 8.47 (dm, *J* = 8.0 Hz, 2H, 4,4'-H), 8.64 (dd, *J* = 8.1 Hz, 1.2 Hz, 2H, 6,6'-H).

C₃₈H₂₆O₂ (514.6) Ber. C 88.87 H 5.09 Gef. C 88.66 H 5.08

Oxidative Dimerisierung von 5,12-Dimethoxynaphth[2,3-*a*]azulen (2a) mit Tritylium-tetrafluoroborat (7a): Zu 50.0 mg (0.17 mmol) **2a** in 2.00 ml Dichlormethan tropft man bei 0°C eine Lösung von 57.4 mg (0.17 mmol) **7a** in 3.00 ml Dichlormethan. Die Lösung wird sofort rot. Man rührt 50 min bei 0°C. Nach Zugabe von 17.6 mg (0.17 mmol) Triethylamin wird die Lösung grün. Im Dünnschichtchromatogramm [Dichlormethan/Petrolether (40–60°C)] ist das Dimere erkennbar. Nach Säulenchromatographie [Kieselgel, Dichlormethan/Petrolether (40–60°C) 2:1] Ausb. 40.7 mg (81%) **3a** als grüner Feststoff.

Umsetzung von 2a mit 7a in Dichlormethan: Zu einer Lösung von 51.0 mg (0.18 mmol) **2a** in 4.00 ml Dichlormethan gibt man 137 mg (0.42 mmol) **7a**. Die Lösung wird sofort rot. Man rührt bei Raumtemp. und verfolgt die Reaktion mit Dünnschichtchromatographie. **3a** ist auch nach 3 d nur in Spuren nachweisbar.

Umsetzung von 2a mit 7a in Aceton: Zu einer Lösung von 10.0 mg (0.03 mmol) **2a** in 2.0 ml Aceton gibt man 23.0 mg (0.07 mmol) **7a** und rührt bei Raumtemp. Die Lösung färbt sich braun. Die Reaktion wird dünnschichtchromatographisch (Laufmittel: Dichlormethan/Petrolether 2:1) verfolgt. Es zeigt sich, daß die Dimerisie-

ung ohne Basenzugabe schnell und vollständig erfolgt. R_f -Werte: **2a**: 0.63; **3a**: 0.52.

Umsetzung von 2a mit Tris(4-methoxyphenyl)methylum-perchlorat (7b) in Dichlormethan: Zu einer Lösung von 55.8 mg (0.19 mmol) **2a** in 4.0 ml Dichlormethan gibt man 91.2 mg (0.21 mmol) **7b**. Die Lösung bleibt grün. Man rührt 17 h bei Raumtemperatur. Das Dünnschichtchromatogramm zeigt, daß die Lösung **3a** enthält. Säulenchromatographie [Kieselgel, CH_2Cl_2 /Petrolether (40–60°C) 2:1] ergibt 44.7 mg (80%) **3a** als hellgrünen Feststoff.

Umsetzung von 2a mit Tris[4-(dimethylamino)phenyl]methylum-chlorid (7c) in Dichlormethan: Zu einer Lösung von 10.8 mg (0.040 mmol) **2a** in 2.00 ml Dichlormethan gibt man 15.4 mg (0.040 mmol) **7c**. Die Lösung wird nicht rot. Man rührt 10 d bei Raumtemp. Im Dünnschichtchromatogramm [CH_2Cl_2 /Petrolether (40–60°C) 2:1] sind nur die Ausgangsverbindungen erkennbar.

Umsetzung von 2a mit Tropylium-tetrafluoroborat (8) in Dichlormethan: Zu einer Lösung von 56.0 mg (0.19 mmol) **2a** in 4.00 ml Dichlormethan gibt man 72.8 mg (0.41 mmol) **8** und rührt bei Raumtemperatur. Die Reaktion wird auf dem Dünnschichtchromatogramm verfolgt. Nach 2 d bricht man die Reaktion ab. Es hat sich das Dimere **3a** gebildet. Säulenchromatographie [Kieselgel, CH_2Cl_2 /Petrolether (40–60°C) 2:1] ergibt 35.0 mg (63%) **3a** als hellgrünen Feststoff.

Umsetzung von 2a mit 8 und Triethylamin in Acetonitril: Zu einer Lösung von 107 mg (0.37 mmol) **2a** in 17.5 ml Acetonitril gibt man 188 mg (1.06 mmol) **8**. Die grüne Lösung färbt sich braun. Nach 10 min tropft man 0.10 ml (0.70 mmol) Triethylamin zu. Die Lösung wird sofort wieder grün. Man rührt 30 min bei Raumtemp. und bricht dann die Reaktion ab. Säulenchromatographie [Kieselgel, CH_2Cl_2 /Petrolether (40–60°C) 2:1] ergibt 88.0 mg (60%) **11-(2,4,6-Cycloheptatrien-1-yl)-5,12-dimethoxynaphth[2,3-a]azulen (11)** als dunkelgrünen Feststoff mit Schmp. 164 bis 166°C. — IR (KBr): 3010 cm^{-1} , 2930, 1610, 1590, 1575, 1340, 1295, 770. — UV/VIS (CDCl_3): λ_{max} (lg ϵ) = 380 nm (4.10), 410 (4.0), 435 (4.10), 463 (3.90), 556 (2.8), 603 (2.90), 663 (2.90), 743 (2.70). — $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz/ CDCl_3): δ = 3.80 (s, 3H, 12-OCH₃), 4.12 (s, 3H, 5-OCH₃), 4.49 (m, 1H, 1'-H), 5.61 (dd, J = 8.7, 5.2 Hz; 1',2',7'-H), 6.37 (m, 2H, 3',6'-H), 6.51 (m, 1H, 9-H), 6.78 (m, 4H, 7,8,4',5'-H), 7.59 (m, 2H, 2,3-H), 7.71 (d, J = 11.5 Hz, 1H, 10-H), 8.34 (m, 2H, 1,4-H), 8.49 (dm, J = 7.5 Hz, 1H, 6-H). — MS (70 eV): m/z (%) = 378 (81, M⁺), 363 (54, M – CH₃), 348 (31, M – 2CH₃).

$\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{O}_2$ Ber. 378.16197 Gef. 378.16179

Umsetzung von 2a mit Trichlorcyclopropenylum-tetrachloroaluminat (9): Zu einer Suspension aus 412 mg (3.09 mmol) Aluminiumchlorid und 15.0 ml Dichlormethan tropft man unter Wasserausschluß und Stickstoff eine Lösung von 500 mg (2.81 mmol) Tetrachlorcyclopropen in 3.00 ml Dichlormethan⁴⁴⁾. Die Mischung wird 15 min bei Raumtemp. gerührt, wobei sich **9** bildet. Man gibt noch 5.00 ml absol. Dichlormethan zu, kühlt die resultierende Suspension auf –70°C ab und versetzt diese tropfenweise mit einer Lösung von 2.29 g (7.95 mmol) **2a** in 20 ml Dichlormethan. Der entstehende rote Komplex, welcher mit der Zeit dunkler wird (über braun nach schwarz), wird 40 min bei –70°C gehalten. Anschließend wird die Kühlung entfernt und über Nacht gerührt. Der Komplex wird bei –60°C mit 1.20 ml wäßrigem Aceton (20%) zersetzt. Man erwärmt auf Raumtemp. und gibt Wasser und Dichlormethan zu. Die organische Phase wird abgetrennt, mit Wasser gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Die Lösung wird auf ca. 30 ml eingeeengt, mit 4.10 ml Perchlorsäure (70%) versetzt und 2.5 h bei Raumtemp. gerührt. Die organische Phase wird abgetrennt, mit Wasser gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. bleibt ein schwarzgrüner Rück-

stand. Säulenchromatographie (Kieselgel): 1. Laufmittel: CH_2Cl_2 , 2. Laufmittel: $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ (10:1) ergibt 560 mg (42%) **1,2,3-Tris-(5,12-dimethoxynaphth[2,3-a]azulen-11-yl)cyclopropenylum-perchlorat (12)** als blauen Feststoff mit Schmp. 244°C. — IR (KBr): 2940 cm^{-1} , 2930, 1610, 1600, 1570, 1445, 1425, 765, 735, 720. — UV/VIS (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 233 nm (4.90), 312 (5.20), 472 (4.20), 592 (4.50). — $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz/ $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 373 K): δ = 3.70 (s, 9H, 12-OCH₃, 12'-OCH₃, 12''-OCH₃), 4.32 (s, 9H, 5-OCH₃, 5'-OCH₃, 5''-OCH₃), 6.73 (dd, J = 9.9 Hz, 3H), 7.32 (dd, J = 9.8 Hz, 3H), 7.61 (m, 9H), 7.93 (d, J = 8.4 Hz, 3H, 1,1',1''-H), 8.50 (d, J = 8.0 Hz, 3H, 4,4',4''-H), 8.59 (d, J = 11.1 Hz, 3H, 10,10',10''-H), 9.39 (d, J = 8.3 Hz, 3H, 6,6',6''-H). — $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 62.05 (s, OCH₃), 62.81 (s, OCH₃), 106.92 (s, C-11), 122.50, 123.49, 123.77, 125.70, 126.73, 127.76, 129.99, 130.14, 133.25, 134.67, 137.21, 138.50, 142.90, 145.33, 146.08, 152.16, 153.73. — MS (FD, CH_2Cl_2): m/z (%) = 898 (M⁺).

$\text{C}_{63}\text{H}_{45}\text{ClO}_{10}$ (997.51) Ber. C 75.85 H 4.55

Gef. C 74.24 H 4.83

Bildung des Azulenium-Kations 10c von 2a: In einem NMR-Röhrchen wird **2a** in Trifluoressigsäure gelöst. Die Lösung ist tiefrot. — UV/VIS ($\text{CHCl}_3/\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ 25:1): λ_{max} (lg ϵ) = 276 nm (4.40), 300 (4.09, s), 404 (4.39), 530 (3.77). — $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz/ $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$): δ = 4.27 (s, 6H, 5-OCH₃, 12-OCH₃), 4.93 (s, 2H, 11,11'-H), 7.67–8.00 (m, 2H), 8.20–8.60 (m, 2H), 8.66–9.26 (m, 4H), 10.07–10.37 (m, 1H).

CAS-Registry-Nummern

2a: 89398-67-4 / **2b**: 109532-54-9 / **3a**: 109532-42-5 / **3b**: 109532-55-0 / **4**: 109552-68-3 / **5**: 109532-43-6 / **6**: 109532-44-7 / **7a**: 341-02-6 / **7b**: 5492-77-3 / **8**: 109532-46-9 / **9**: 10438-65-0 / **10c**: 109532-50-5 / **11**: 109532-51-6 / **12**: 109532-53-8 / **18c**: 87121-84-4 / **18c** (1,4-Dihydroxy): 109552-69-4 / Naphth[2,3-a]azulen-5(12H)-on: 99732-14-6

¹⁾ J. Bindl, G. Pilidis, J. Daub, *Angew. Chem.* **96** (1984) 294; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 314.

²⁾ Einige Hinweise zu diesen Problemkreisen: ^{2a)} R. K. Clayton, *Photosynthesis: Physical Mechanisms and Chemical Patterns*, Cambridge University Press, Cambridge 1980. — ^{2b)} M. Chanon, M. L. Tobe, *Angew. Chem.* **94** (1982) 27; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 1. — ^{2c)} L. Eberson, *Adv. Phys. Org. Chem.* **18** (1982) 79.

³⁾ ^{3a)} M. Baier, J. Daub, A. Hasenhündl, A. Merz, K. M. Rapp, *Angew. Chem.* **93** (1981) 196; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 198. — ^{3b)} J. Bindl, J. Salbeck, J. Daub, *Chimia* **39** (1985) 360. — ^{3c)} J. Bindl, T. Burgemeister, J. Daub, *Liebigs Ann. Chem.* **1985**, 1346.

⁴⁾ Übersicht: ^{4a)} R. Stewart in *Oxidation in Organic Chemistry* (K. B. Wiberg, Ed.), Part A, S. 1, Academic Press, New York 1965. — ^{4b)} W. A. Waters, J. S. Littler, in Lit.^{4a)}, S. 185.

⁵⁾ ^{5a)} S. Nagakura, *Tetrahedron* **19**, Suppl. 2 (1963) 361. — ^{5b)} E. B. Pedersen, T. E. Petersen, K. Torssell, S.-O. Lawesson, *Tetrahedron* **29** (1973) 579. — ^{5c)} C. L. Perrin, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 5516. — ^{5d)} Z. V. Todres, *Russ. Chem. Rev. (Engl. Transl.)* **47** (1978) 148. — ^{5e)} V. A. Koptug, *Top. Curr. Chem.* **122** (1984) 1. — ^{5f)} L. Eberson, F. Radner, *Acc. Chem. Res.* **20** (1987) 53.

⁶⁾ Ausschnitte aus: ^{6a)} J. Bindl, *Dissertation*, Univ. Regensburg, 1985. — ^{6b)} U. Seitz, *Dissertation*, Univ. Regensburg, 1987. — ^{6c)} J. Salbeck, *Diplomarbeit*, Univ. Regensburg, 1985. — ^{6d)} P. Seitz, *Diplomarbeit*, Univ. Regensburg, 1986.

⁷⁾ Übersicht Azulenchemie: K.-P. Zeller in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl, H. Kropf, Ed.), Bd. V/2c, Carbocyclische π -Elektronen-Systeme, S. 127, Thieme Verlag, Stuttgart 1985.

⁸⁾ ^{8a)} J. Bindl, J. Daub, A. Hasenhündl, M. Meinert, K. M. Rapp, *Chem. Ber.* **116** (1983) 2408. — ^{8b)} U. Seitz, J. Daub, *Synthesis* **1986**, 686.

- ⁹⁾ S. Tobinaga, E. Kotani, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 309.
- ¹⁰⁾ Über verschiedene Aspekte der Synthese von Biazulen-Verbindungen: ^{10a)} W. Treibs, K.-H. Jost, C. Kurpijn, G. Grundke-Schroth, *Chem. Ber.* **94** (1961) 1728. — ^{10b)} R. Hagen, E. Heilbronner, P. A. Straub, *Helv. Chim. Acta* **51** (1968) 45. — ^{10c)} M. Pailer, H. Lobenstein, *Monatsh. Chem.* **102** (1971) 1558. — ^{10d)} M. Hanka, C. Jutz, *Angew. Chem.* **91** (1979) 227; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **18** (1979) 214. — ^{10e)} T. Morita, K. Takase, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **55** (1982) 1144. — ^{10f)} S. Hünig, B. Ort, *Liebigs Ann. Chem.* **1984**, 1905. — ^{10h)} T. Nozoe, S. Takekuma, M. Doi, Y. Matsubara, H. Yamamoto, *Chem. Lett.* **1984** 627. — ¹⁰ⁱ⁾ M. Iyoda, K. Sato, M. Oda, *Tetrahedron Lett.* **26** (1985) 3829. — ^{10j)} Y. Matsubara, S. Takekuma, K. Yokoi, H. Yamamoto, T. Nozoe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **60** (1987) 1415.
- ¹¹⁾ ^{11a)} A. V. El'tsov, O. P. Studzinskii, V. M. Grebenkina, *Russ. Chem. Rev. (Engl. Transl.)* **46** (1977) 93. — ^{11b)} R. M. Dessau, S. Shih, *J. Chem. Phys.* **53** (1970) 3169. — ^{11c)} J. Nowakowski, *Z. Naturforsch., Teil A*, **28** (1973) 233.
- ¹²⁾ Carbokationen als Ein-Elektron-Transfer-Reagentien, siehe z. B. ^{12a)} K. Okamoto, K. Komatsu, O. Sakaguchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **47** (1974) 2431. — ^{12b)} B. Dreher, W. Abraham, F. Pragst, *J. Prakt. Chem.* **325** (1983) 104. — ^{12c)} A. Ledwith, M. Sambhi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1965**, 64. — ^{12d)} H. J. Dauben jr., J. D. Wilson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1968**, 1629.
- ¹³⁾ ^{13a)} H. H. Freedman in *Carbonium Ions* (G. A. Olah, P. v. R. Schleyer, Eds.), Vol. IV, S. 1501, Wiley-Interscience, New-York 1973. — ^{13b)} E. C. Kirby, D. H. Reid, *Tetrahedron Lett.* **1960**, 1. — ^{13c)} K. Hafner, A. Stephan, C. Bernhard, *Liebigs Ann. Chem.* **650** (1961) 42.
- ¹⁴⁾ ^{14a)} K. M. Harmon in Lit.^{13a)}. — ^{14b)} A. G. Anderson, L. L. Replogle, *J. Org. Chem.* **28** (1963) 262. — ^{14c)} Lit.^{13c)}. — ^{14d)} T. Nozoe, T. Toda, T. Asao, A. Yamanouchi, *Bull. Chem. Soc., Jpn.* **41** (1968) 2935.
- ¹⁵⁾ ^{15a)} R. West, *Acc. Chem. Res.* **3** (1970) 130. — ^{15b)} B. Föhlisch, P. Bürgle, D. Krockenberger, *Angew. Chem.* **77** (1965) 1019; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **4** (1965) 972. — ^{15c)} T. Eicher, A. Hansen, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 4321. — ^{15d)} I. Agranat, E. Aharon-Shalom, *J. Org. Chem.* **41** (1976) 2379. — ^{15e)} G. Becker, H. Blaschke, in Lit.⁷⁾, S. 1.
- ¹⁶⁾ ^{16a)} N. C. Deno, J. J. Jaruzelski, A. Schriesheim, *J. Am. Chem. Soc.* **77** (1955) 3044; E. M. Arnett, R. D. Bushick, *ibid.* **86** (1964) 1564. — ^{16b)} R. J. Goldacre, J. N. Phillips, *J. Chem. Soc.* **1949**, 1724. — ^{16c)} G. D. Kolomnikova, Z. N. Parnes, *Russ. Chem. Rev. (Engl. Transl.)* **36** (1967) 735. — ^{16d)} Z. Yoshida, H. Ogoshi, S. Hiroto, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 869.
- ¹⁷⁾ Über die Elektronenspektren von Azulenium-Verbindungen: ^{17a)} Lit.^{10b)}. — ^{17b)} Z. Yoshida, M. Shibata, E. Ogino, T. Sugimoto, *Tetrahedron Lett.* **25** (1984) 3343. — ^{17c)} S. Hünig, B. Ort, *Liebigs Ann. Chem.* **1984**, 1936. — ^{17d)} J. W. Lewis, R. V. Nauman, *Can. J. Chem.* **63** (1985) 2081.
- ¹⁸⁾ J. Bindl, T. Burgemeister, J. Daub, *Chem. Ber.* **118** (1985) 4934.
- ¹⁹⁾ Vgl. auch A. Tajiri, M. Fukada, M. Hatano, T. Morita, K. Takase, *Angew. Chem.* **95** (1983) 911; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 870.
- ²⁰⁾ ^{20a)} Wir danken Prof. Y. Okamoto, Osaka University, für diese Untersuchungen: J. Daub, L. Jakob, J. Salbeck, Y. Okamoto, *Chimia* **39** (1985) 393. — ^{20b)} L. Jakob, *Dissertation*, Univ. Regensburg, 1986.
- ²¹⁾ Weitere Untersuchungen über die Protonierung von Azulen: P. deWit, H. Cerfontain, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **104** (1985) 25, und dort zitierte Literatur.
- ²²⁾ Über die Rotation um sp³-sp³-Bindungen: M. Oki, *Top. Stereochem.* **14** (1983) 1.
- ²³⁾ Über die Nomenklatur und Zuordnung: Lit.^{10b)}.
- ²⁴⁾ E. Heilbronner, H. Bock, *Das HMO-Modell und seine Anwendung*, Verlag Chemie, Weinheim 1970.
- ²⁵⁾ W. J. Wedenejew, L. W. Gurwitsch, W. H. Konratjew, W. A. Medwedew, E. L. Frankewitsch, *Energien chemischer Bindungen, Ionisationspotentiale und Elektronenaffinitäten*, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1971.
- ²⁶⁾ E. P. Grimsrud, G. Cladwell, S. Chowdhury, P. Kebarle, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 4627.
- ²⁷⁾ R. J. Van Brunt, M. S. Wacks, *J. Chem. Phys.* **41** (1964) 3195.
- ²⁸⁾ Vgl. ^{28a)} L. A. Tinker, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 2316. — ^{28b)} M. Dietrich, J. Mortensen, J. Heinze, *Angew. Chem.* **97** (1985) 502; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 508.
- ²⁹⁾ Definition der Begriffe: J. Heinze, *Angew. Chem.* **96** (1984) 823; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 831.
- ³⁰⁾ Über Radikalkationen von Chinonen: ^{30a)} H. Chandra, M. C. R. Symons, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 29. — ^{30b)} R. Gompper, R. Binder, H.-U. Wagner, *Tetrahedron Lett.* **27** (1986) 691.
- ³¹⁾ Untersuchungen über das ET-Verhalten von Azulenverbindungen: ^{31a)} Y. Ikegami, S. Seto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **43** (1970) 2409. — ^{31b)} F. Gerson, J. Lopez, A. Metzger, C. Jutz, *Helv. Chim. Acta* **630** (1980) 2135. — ^{31c)} S. Hünig, B. Ort, *Liebigs Ann. Chem.* **1984**, 1959. — ^{31d)} S. Hünig, B. Ort, M. Hanke, C. Jutz, T. Morita, K. Takase, Y. Fukazawa, M. Aoyagi, S. Ito, *Liebigs Ann. Chem.* **1984**, 1952. — ^{31e)} Lit.²⁰⁾.
- ³²⁾ ^{32a)} siehe Lit.^{3b)}. — ^{32b)} Über die spektroelektrochemische Untersuchung dieses Prozesses wird getrennt berichtet: J. Salbeck, *Dissertation*, in Vorbereitung.
- ³³⁾ ^{33a)} T. Kuwana, W. R. Heinemann, *Acc. Chem. Res.* **9** (1976) 241. — ^{33b)} E. Steckhan, T. Kuwana, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **78** (1974) 253. — ^{33c)} F. Pragst, *Z. Chem.* **21** (1981) 241. — ^{33d)} W. R. Heinemann, *J. Chem. Educ.* **60** (1983) 305.
- ³⁴⁾ Über die Chemie von organischen π -Radikalkationen: ^{34a)} A. J. Bard, A. Ledwith, H. J. Shine, *Adv. Phys. Org. Chem.* **13** (1976) 155. — ^{34b)} V. D. Parker, *Adv. Phys. Org. Chem.* **19** (1983) 131.
- ³⁵⁾ Über die mechanistischen Alternativen der oxidativen Dimerisierung: ^{35a)} H. J. Schäfer, *Angew. Chem.* **93** (1981) 978; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 911. — ^{35b)} O. Hammerich, V. D. Parker, *Adv. Phys. Org. Chem.* **20** (1984) 55. — ^{35c)} E. Steckhan, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 3526. — ^{35d)} J. M. Savéant, *Acta Chem. Scand., Ser. B*, **37** (1983) 365.
- ³⁶⁾ Aufgrund der Reversibilität der Radikalkation-Bildung $16 \rightarrow 16^+$ in der CV-Zeitskala sollte mit der Spektroelektrochemie und einem 16^+ erzeugenden Potential das Absorptionsspektrum von 16^+ erhalten werden. Als längstwellige Banden finden wir jedoch zwei intensive Absorptionen bei $\lambda_{\text{max}} = 400$ und 416 nm. Diese liegen im gleichen Bereich wie die der Azulenium-Verbindungen **10**. Wir führen dies auf die Zeitauflösung unserer derzeitigen spektroskopischen Meßmethode zurück, die offensichtlich im Gegensatz zur cyclischen Voltammetrie nur die Detektion des durch den chemischen Folgeschritt entstehenden Produkts ermöglicht. Über die elektrochemischen und spektroelektrochemischen Untersuchungen und die genaue Strukturzuordnung werden wir ausführlich berichten.
- ³⁷⁾ Der jetzige Stand der Untersuchungen besagt, daß bei oxidativen ET-Reaktionen die C-C-Verknüpfung über den Fünfring erfolgt. Bei den für die reduktiven Prozesse von **2a** gefundenen CV-Ergebnissen nehmen wir eine C-C-Verknüpfung über den Siebenring an^{3a,3c)}. Inzwischen haben wir dieses EC-Verhalten auch beim Grundkörper Azulen gefunden: J. Salbeck, *Dissertation*, in Vorbereitung.
- ³⁸⁾ Mit Cyclovoltammetrie kann gezeigt werden, daß die Reduktion der Chinone **5** und **21** bis zu den Trianionen erfolgt: J. Salbeck, *Dissertation*, in Vorbereitung.
- ³⁹⁾ J. F. Coetzee (Ed.), *Recommended Methods for Purification of Solvents as Test for Impurities*, Pergamon Press, Oxford, 1982; H. Kiese, *Anal. Chem.* **52** (1980) 2230.
- ⁴⁰⁾ J. A. Ferguson, *Interface* **6** (1970) 2.
- ⁴¹⁾ N. S. Moe, *Anal. Chem.* **46** (1974) 968.
- ⁴²⁾ G. Gritzner, J. Kuta, *Pure Appl. Chem.* **56** (1984) 461.
- ⁴³⁾ J. Salbeck, *Dissertation*, in Vorbereitung.
- ⁴⁴⁾ C. Glück, V. Poignée, H. Schwager, *Synthesis* **1987**, 260.

[129/87]