

- [2] J. J. Stelzowski, H. Hoier, D. Wilhelm, T. Clark, P. von R. Schleyer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 1263.
 [3] H. Butenschön, A. de Meijere, *Helv. Chim. Acta* 68 (1985) 1658.
 [4] Vgl. H. Butenschön, A. de Meijere, *Chem. Ber.* 118 (1985) 2557.
 [5] a) A. Streitwieser, Jr.: *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists*, Wiley, New York 1961, S. 290f; b) R. Zahradník, J. Michl, J. Koutecký, *Coll. Czech. Chem. Commun.* 29 (1964) 1932; c) R. Zahradník, J. Michl, *ibid.* 30 (1965) 3529; d) B. A. Hess, Jr., L. J. Schaad, *J. Org. Chem.* 36 (1971) 3418; e) F. Tomas, J. I. Fernandez-Alonso, *An. Quim.* 72 (1976) 122; f) I. Gutman, N. Trinajstić, *Croat. Chem. Acta* 47 (1975) 35; g) I. Gutman, M. Milun, N. Trinajstić, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 1692.
 [6] K. Müllen, H. Butenschön, A. de Meijere, unpublizierte Ergebnisse.
 [7] Vgl. L. Lochmann, J. Pospisil, D. Lim, *Tetrahedron Lett.* 1966, 257; vgl. M. Schlosser, S. Strunk, *ibid.* 25 (1984) 741.
 [8] Analog der Darstellung zahlreicher Polyanionen durch Metallierung-Eliminierung; D. Wilhelm, T. Clark, T. Friedl, P. von R. Schleyer, *Chem. Ber.* 116 (1983) 751; D. Wilhelm, T. Clark, P. von R. Schleyer, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 4071.
 [9] Alle an anderen Systemen gesammelten experimentellen Erfahrungen sprechen für das Vorliegen eines Dikaliumsalzes. Vgl. D. Wilhelm, T. Clark, P. von R. Schleyer, J. L. Courtneidge, A. G. Davies, *J. Organomet. Chem.* 273 (1984) C1.
 [10] Nach MNDO-Rechnungen ist das 10-Me₃Si-Anion 4 um 2.9 kcal/mol stabiler als das 4-Me₃Si-Anion 3. Danach zeigt 4 im 10π-Perimeter erstaunlicherweise kaum Bindungsalternanz. T. Clark, unpublizierte Ergebnisse.
 [11] Dies überrascht in Anbetracht der Berichte, daß die silatropo 1,5-Verschiebung an Cyclopentadienen 10⁶mal so schnell ist wie die prototrope. Vgl. A. J. Ashe III, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 1233; S. McLean, G. W. B. Reed, *Can. J. Chem.* 48 (1970) 3110; C. W. Spangler, *Chem. Rev.* 76 (1976) 187.

Synthesen und spektroskopische Eigenschaften von Triafulvalenderivaten**

Von Richard Neidlein*, Volker Poignée, Walter Kramer und Christian Glück

Professor Siegfried Hünig zum 65. Geburtstag gewidmet

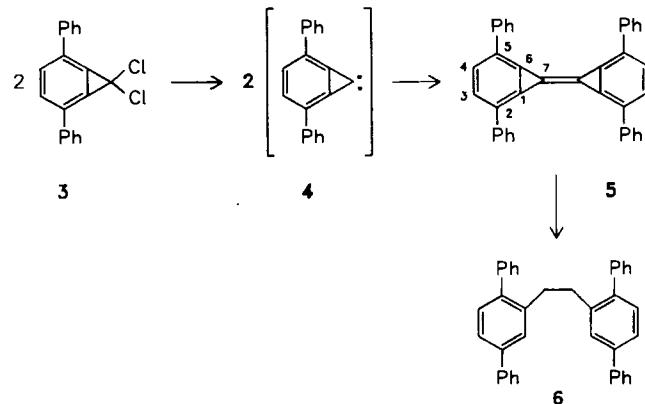
Während Triafulven 1, das einfachste cyclisch-gekreuzt-konjugierte Molekül, vor kurzem synthetisiert wurde^[1,2], ist Triafulvalen 2 noch unbekannt^[3]. Von seinen Derivaten wurde lediglich das Benzophenanthrofulvalen-Radikal-Kation anhand massenspektrometrischer Untersuchungen postuliert^[4]. Bei Untersuchungen über neue Reaktionen von Cyclopropabenzol und seinen Derivaten ist es uns nun gelungen, substituierte Dibenzotriafulvalene darzustellen.



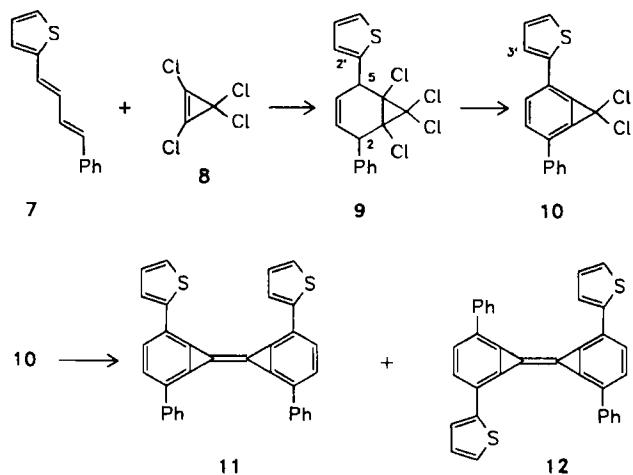
Als Edukt für die erste Synthese benutzten wir 7,7-Dichlor-2,5-diphenyl-bicyclo[4.1.0]hepta-1,3,5-trien 3^[5]. Aus 3 ließ sich mit einer geeigneten Base das Carben 4 erzeugen, welches zu 7,7'-Bis(2,5-diphenyl-bicyclo[4.1.0]hepta-1,3,5-trienyliden)5 dimerisierte. Diese Reaktion hängt sehr von der gewählten Base ab. Mit Methylolithium reagiert 3 zu anderen, jedoch nicht erwünschten Produkten^[6]; dagegen wird mit *n*-Butyllithium aus 3 das Triafulvalenderivat 5 erhalten. Bezeichnend für 5 ist die geringe Löslichkeit.

Zur Aufnahme des ¹H-NMR-Spektrums wurde CS₂ benutzt, in welchem die Verbindung eine starke gelbe Fluoreszenz zeigt. Das ¹H-NMR-Spektrum steht im Einklang mit der angegebenen Struktur. Die aromatischen Protonen sind bezüglich chemischer Verschiebung und Aufspaltungsmuster denen von 3, H₂ statt Cl₂, sehr ähnlich^[7]. ¹³C-NMR-Untersuchungen von 5 scheiterten an der außerordentlich geringen Löslichkeit.

Die Hydrierung von 5 mit Pd/C und Wasserstoff bei Raumtemperatur ergibt in sehr guter Ausbeute das zu erwartende 1,2-Bis(1,1':4',1"-terphenyl-2'-yl)ethan 6.



Zwei isomere Triafulvalenderivate lassen sich über 7,7-Dichlor-2-phenyl-5-(2-thienyl)-bicyclo[4.1.0]hepta-1,3,5-trien 10 darstellen. Zu Verbindung 10 gelangt man, indem man 2-(4-Phenyl-1,3-butadienyl)thiophen 7 mit Tetrachlorcyclopropen 8 reagieren läßt.



Das dabei entstandene Diels-Alder-Produkt 9 wird bei -78°C mit Kalium-*tert*-butylalkoholat zu 10 umgesetzt. In Analogie zu 3 ergibt 10 mit *n*-Butyllithium bei -78°C ein 1:1-Gemisch von 11 und 12. Wegen der gleichfalls geringen Löslichkeit konnten die reinen Isomeren 11 und 12 nicht isoliert werden. Das Isomerenverhältnis konnte ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmt werden.

Arbeitsvorschriften

5: 625 mg (2 mmol) 3 werden in 50 mL wasserfreiem Tetrahydrofuran (THF) unter Argon gelöst. In die auf -78°C gekühlte Lösung gibt man 0.65 mL 1.6 M *n*-BuLi in Hexan. Nach 15 min läßt man aufstauen, saugt den intensiv roten Niederschlag durch eine Porzellanfräte ab und wäscht ihn mit Diethylether. Man erhält nach Trocknen an der Luft 110 mg (23%) 5 als mikro-

[*] Prof. Dr. R. Neidlein, Dipl.-Chem. V. Poignée, Dr. W. Kramer, C. Glück

Pharmazeutisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 364, D-6900 Heidelberg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

kristallines Pulver, $F_p = 240\text{--}242^\circ\text{C}$ (Zers.); Umkristallisieren aus 1-Bromnaphthalin ergibt feine tiefrote Nadeln, $F_p = 245^\circ\text{C}$ (Zers.), $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, $\text{CS}_2/\text{CD}_2\text{Cl}_2$ 4:1): δ (bez. auf CDHCl_2) = 7.34 (m, 4 H, p-H), 7.45 (m, 8 H, m-H, m'-H), 7.67 (s, 4 H, H-3,4), 7.95 (m, 8 H, o-H, o'-H). MS (100 eV, 280°C): m/z 481 (32%), 480 (100, M^+), 479 (24), 403 (22), 241 (26), 240 (7), 78 (25); M , ber. 480.18780, gef. 480.18791.

6: Eine Suspension von 48 mg (0.1 mmol) 5 und 10 mg Pd/C in THF wird 48 h bei Raumtemperatur unter H_2 gerührt, bis die Fluoreszenz verschwindet. Man filtriert und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Nach dem Umkristallisieren des Rückstands aus $\text{CHCl}_3/\text{Hexan}$ (1:1 v:v) erhält man 46 mg (95%) 6 als farblose Kristalle, $F_p = 242^\circ\text{C}$. $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CD_2Cl_2): δ = 7.55–7.09 (m, 26 H, arom. H), 2.84 (s, 4 H, CH_2). MS (100 eV, 180°C): m/z 487 (3%), 486 (5, M^+), 244 (23), 243 (100), 166 (9), 165 (25), 115 (12), 91 (23), 77 (2).

9: 9 g (42 mmol) 7, 5.2 mL (42 mmol) 8 und 100 mg Hydrochinon werden in 60 mL Toluol gelöst. Man erhitzt 12 h auf 110°C, zieht das Lösungsmittel ab, nimmt den Rückstand mit Methanol auf und trennt die ungelösten Bestandteile ab. Die auskristallisierende braune Masse wird vorsichtig mit wenig Aceton gewaschen, getrocknet und aus 1-Propanol umkristallisiert. Man erhält 5.5 g (33%) 9 als fast farblose Kristalle, $F_p = 167^\circ\text{C}$. $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ = 4.1 (m, 1 H, H-2), 4.5 (m, 1 H, H-5), 5.77 (m, 2 H, H-3,4), 7.2–7.43 (m, 8 H, arom. H). $^{13}\text{C-NMR}$ (62.89 MHz, CDCl_3): δ = 41.67 (d, C-4 oder C-3), 46.92 (d, C-3 oder C-4), 56.40 (s, C-6 oder C-1), 56.46 (s, C-1 oder C-6), 70.11 (s, C-7), 125.73 (CH), 125.83 (CH), 126.58 (CH), 127.43 (CH), 127.57 (CH), 128.43 (CH), 128.50 (CH), 129.78 (CH), 140.28 (s, C-1' oder C-2'), 143.34 (s, C-2' oder C-1').

10: 2.25 g (20 mmol) KO^+Bu werden unter Argon in 100 mL wasserfreiem THF gelöst. In die auf -78°C gekühlte Lösung tropft man innerhalb von 15 min eine Lösung von 3.9 g (10 mmol) 9 in 50 mL wasserfreiem THF. Nach 1 h bei -30°C läßt man das Gemisch auftauen. Das Solvens wird im Vakuum entfernt und der Rückstand mit 50 mL CHCl_3 aufgenommen. Nach Filtration wird die Lösung auf ein Drittel eingeengt, mit der gleichen Menge n -Hexan versetzt und unter Kühlung zur Kristallisation gebracht. Man erhält 890 mg (28%) 10 als farblose Prismen, $F_p = 105\text{--}107^\circ\text{C}$ (Zers.). $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ = 7.19 (dd, 1 H, H-4'), 7.45 (m, 2 H, p-H, H-3' oder H-5'), 7.55 (m, 2 H, m-H, m'-H), 7.65 (dd, 1 H, H-5' oder H-3'), 7.71 (d, 1 H, H-3 oder H-4), 7.86 (d, 1 H, H-4 oder H-3), 7.91 (m, 2 H, o-H, o'-H).

11, 12: 635 mg (2 mmol) 10 werden in 50 mL wasserfreiem THF unter Argon gelöst. In die auf -78°C gekühlte Lösung gibt man 0.65 mL 1.6 M $n\text{BuLi}$ in Hexan. Man läßt auftauen und saugt den violetten mikrokristallinen Niederschlag durch eine Porzellantröhre ab. Nach Waschen mit Diethylether und Trocknen an der Luft erhält man 95 mg (19%) eines 1:1-Gemisches von 11 und 12, $F_p = 210^\circ\text{C}$ (Zers.). $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, $\text{CS}_2/\text{CD}_2\text{Cl}_2$ 4:1): δ (bez. auf CDHCl_2) = 7.17–7.78 (m, 32 H), 7.98 (m, 4 H, o-H (11), o'-H (11) oder o'-H (12)), 8.07 (m, 4 H, o-H (12), o'-H (12) oder o'-H (11)). MS (100 eV, 240°C): m/z 492 (2%, M^+), 414 (1), 247 (2), 91 (2), 84 (6), 78 (4), 77 (4), 44 (100). M , ber. 492.100646, gef. 492.1007767.

Eingegangen am 24. März,
ergänzte Fassung am 2. Mai 1986 [Z 1709]

- [1] W. E. Billups, L.-J. Lin, E. W. Casserly, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 3698.
 [2] S. W. Staley, T. D. Norden, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 3699.
 [3] J. Aihara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 56 (1983) 1935.
 [4] J. Agranat, *Org. Mass Spectrom.* 7 (1973) 907.
 [5] B. Halton, P. J. Milsom, *Chem. Commun.* 1971, 814.
 [6] B. Halton, A. D. Woolhouse, P. J. Milsom, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1977, 735.
 [7] P. Müller, *Helv. Chim. Acta* 57 (1974) 704.

Zur Natur der Ni- und Cu-Spezies in reduzierten Bimetallkatalysatoren $\text{Ni-Cu/Al}_2\text{O}_3$

Von Gopinathan Sankar und C. N. Ramachandra Rao*

Ni^{2+} -Ionen in calcinierten $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren besetzen spinellartig sowohl Tetraeder- als auch Oktaederplätze^[1–3] und werden selbst bei hohen Temperaturen (770 K) von H_2 nicht reduziert. Die gleiche Koordination findet man für die Cu^{2+} -Ionen in calcinierten $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren^[1, 2, 4], wobei man bei höherer Cu-Konzentration das Ausscheiden von CuO beobachtet^[5], aber anders

[*] Prof. Dr. C. N. R. Rao, G. Sankar
Solid State and Structural Chemistry Unit
Indian Institute of Science
Bangalore 560012 (Indien)

als die Ni^{2+} - können die Cu^{2+} -Ionen mit H_2 reduziert werden. Daher interessierten wir uns für die Spezies, die in einem reduzierten $\text{Ni-Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator, wie er beispielsweise für katalytische Hydrierungen eingesetzt wird, vorhanden sind. Zum einen soll Kupfer die Bildung von Ni^0 begünstigen^[6], zum anderen scheint Nickel die Reduktion von Cu^{2+} zu unterstützen. Über die Natur der Ni- und Cu-Spezies in reduzierten Bimetallkatalysatoren wurde noch nichts berichtet, wenn man davon absieht, daß Ertl et al.^[1] in $\text{Ni}_{23}\text{-Cu}_{77}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Proben Ni^0 -Spezies identifizieren konnten.

Wir haben $\text{Ni-Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren mit folgenden Ni/Cu-Verhältnissen Röntgen-photo(ESCA)- und Auger(AES)-elektronenspektroskopisch untersucht: 100:0, 75:25, 50:50, 25:75, 0:100. Der Gesamtgehalt an Metall betrug in den untersuchten Katalysatoren fünf Gewichtsprozent. Die Katalysatorproben wurden zunächst in Gegenwart von Luft 8 h bei 870 K calciniert. Anschließend wurden die Spektren nach in-situ-Reduktion (300 Torr H_2 -Druck, 6 h, 720 K) der Katalysatoren in der Probenkammer des Spektrometers^[7] aufgenommen. Als Referenzen für die ESCA-Bindungsenergien dienten das 2p-Niveau von Al (74.0 eV) in Al_2O_3 und das 4f_{7/2}-Niveau von Au (83.6 eV).

Calcinierte $\text{Ni-Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren enthalten Ni^{2+} -Ionen als NiAl_2O_4 mit einer $\text{Ni}(2p_{3/2})$ -Bindungsenergie von etwa 856.6 eV. Die $\text{Cu}(2p_{3/2})$ -Bindungsenergie ähnelt der in CuAl_2O_4 . ESCA-Spektren nach der Reduktion geben eindeutig Aufschluß über die vorliegenden Ni-Spezies: Abbildung 1 ($\text{Ni}(2p_{3/2})$ -Spektren) zeigt, daß bei höherem Kupfergehalt sowohl Ni^0 - als auch Ni^{2+} -Spezies (Bindungsenergie 853.2 bzw. 856.3 eV) im Katalysator enthalten sind, wobei der Anteil an Ni^0 mit dem an Kupfer wächst (Abb. 2). Dagegen sind die $\text{Cu}(2p_{3/2})$ -Spektren weitgehend unabhängig von der Probenzusammensetzung. Aus ihnen läßt sich auch nicht entnehmen, ob Cu^0 -neben Cu^0 -Spezies gebildet werden, wie früher von Ertl et al.^[1] beobachtet wurde. Bei der Reduktion von $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren sollen Cu^0 -Ionen entstehen^[8]. Wir benutzten nun die Auger-Elektronenspektroskopie, um reduzierte $\text{Cu-Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren auf Cu^0 - und Cu^0 -Spezies zu untersuchen. Das obere Spektrum in Abbildung 3 zeigt, daß tatsächlich beide Spezies vorkommen. In Einklang da-

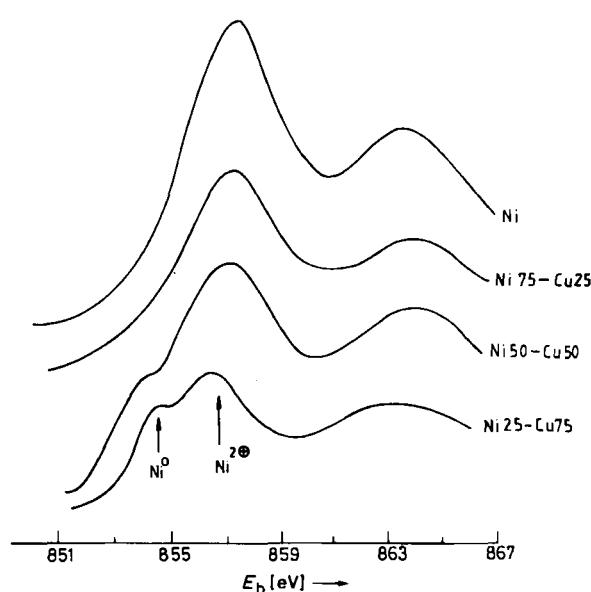


Abb. 1. $\text{Ni}(2p_{3/2})$ -Spektren (ESCA) der reduzierten $\text{Ni-Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren; E_b = Bindungsenergie.