

Konsequenzen: Es besteht nun die Möglichkeit, Querverbindungen zwischen der Reaktivität von Aliphaten und Arenen zu erkennen und aufgrund von bekannten Reaktionen auf einem Gebiet der Chemie neue Reaktionen auf einem anderen zu planen. Die Erfahrung des präparativen Chemikers, daß Methyleniminium-Ionen einerseits mit α -Methylstyrol, nicht aber mit Styrol und Dialkylethylenen, andererseits mit 1,3,5-Trimethoxybenzol und 1,3-Dimethoxybenzol, nicht aber mit Anisol reagieren^[9], steht mit der Nucleophilie-Reihung in Abbildung 2 in Einklang. Interessanterweise ermöglicht Abbildung 2 auch die Deutung von Reaktionen mit anderen Klassen von Elektrophilen. So ist aus der Chemie der Arene bekannt, daß Anisol mit dem 2,4-Dinitrobenzoldiazonium-Ion reagiert, nicht aber mit dem *p*-Nitrobenzoldiazonium-Ion^[10]. Entsprechend wurden Umsetzungen des 2,4-Dinitrobenzoldiazonium-Ions mit zahlreichen 1,1-Dialkylethylenen^[11], Styrol^[11] und Allylsilanen^[12] beschrieben, während uns die Umsetzung mit monoalkylierten Ethylenen nicht gelang.

Bei den Reaktionen von Carbenium-Ionen mit aliphatischen π -Systemen hatten wir gefunden, daß die relative Nucleophilie der π -Systeme in manchen Fällen eine geringe Abhängigkeit von der Art des Referenz-Elektrophils zeigt^[7a, 13]. Dieser Tatsache soll durch Einführung eines zusätzlichen Parameters Rechnung getragen werden, um so die Voraussagekraft der in Abbildung 2 dargestellten Nucleophilie-Skala zu erhöhen.

Eingegangen am 10. Juli 1992 [Z 5458]

- [1] a) *Friedel-Crafts and Related Reactions, Vol. 1–4* (Hrsg.: G. A. Olah), Interscience, New York, 1963–1965; b) G. A. Olah, *Friedel-Crafts Chemistry*, Wiley, New York, 1973; c) R. M. Roberts, A. A. Khalaf, *Friedel-Crafts Alkylation Chemistry*, Dekker, New York, 1984; d) M. Zander, C. Grundmann in *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* 4th Ed., 1981, Band V/2b, S. 154; e) G. A. Olah, *Acc. Chem. Res.* 1971, 4, 240; f) R. Taylor, *Electrophilic Aromatic Substitution*, Wiley, New York, 1990; g) T. H. Lowry, K. S. Richardson, *Mechanismen und Theorie in der Organischen Chemie*, VCH, Weinheim, 1980, S. 387; h) L. M. Stock, H. C. Brown, *Adv. Phys. Org. Chem.* 1963, 1, 35; i) G. A. Olah, R. Malhotra, S. C. Narang, *Nitration: Methods and Mechanism*, VCH, Weinheim, 1989; j) E. Berliner, *Prog. Phys. Org. Chem.* 1964, 2, 253; k) J. March, *Advanced Organic Chemistry*, 3. Aufl., Wiley, New York, 1985.
- [2] a) In [1 b], Kap. 5, 6; b) in [1 f], Kap. 6.
- [3] a) G. R. John, L. A. P. Kane-Maguire, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1979, 1196; b) T. I. Odiaka, L. A. P. Kane-Maguire, *Inorg. Chem. Acta* 1979, 37, 85; c) J. C. Calabrese, S. D. Ittel, H. S. Choi, S. G. Davis, D. A. Sweigart, *Organometallics* 1983, 2, 226; d) G. R. John, L. A. P. Kane-Maguire, T. I. Odiaka, C. Eaborn, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1983, 1721; e) L. A. P. Kane-Maguire, E. D. Honig, D. A. Sweigart, *Chem. Rev.* 1984, 84, 525; f) T. G. Bonner, K. A. Holder, P. Powell, *J. Organomet. Chem.* 1974, 77, C 37; g) T. G. Bonner, K. A. Holder, P. Powell, E. Styles, *ibid.* 1977, 131, 105.
- [4] a) F. Cozens, J. Li, R. A. McClelland, S. Steenken, *Angew. Chem.* 1992, 104, 753; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1992, 31, 743; b) vgl. auch F. P. DeHaan, W. H. Chan, J. Chang, T. B. Cheng, D. A. Chiriboga, M. M. Irving, C. R. Kaufmann, G. Y. Kim, A. Kumar, J. Na, T. T. Nguyen, D. T. Nguyen, B. R. Patel, N. P. Sarin, J. H. Tidwell, *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 356, zit. Lit.
- [5] a) H. Mayr, R. Schneider, C. Schade, J. Bartl, R. Bederke, *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 4446; b) R. Schneider, U. Grabis, H. Mayr, *Angew. Chem.* 1986, 98, 94; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1986, 25, 89.
- [6] Die Formulierung GaCl_4^- wird der Einfachheit halber gewählt, ohne damit ausdrücken zu wollen, daß nur einkernige Gegenionen vorliegen.
- [7] a) Übersicht: H. Mayr, *Angew. Chem.* 1990, 102, 1415; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1990, 29, 1371; b) G. Hagen, H. Mayr, *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 4954; c) J. Bartl, S. Steenken, H. Mayr, *ibid.* 1991, 113, 7710; d) H. Mayr, R. Schneider, B. Irrgang, C. Schade, *ibid.* 1990, 112, 4454.
- [8] a) R. Stewart, *The Proton: Applications to Organic Chemistry*, Academic Press, Orlando, 1985; b) O. A. Reutov, I. P. Beletskaya, K. P. Butin, *CH-Acids*, Pergamon, Oxford, 1978; c) D. M. Brouwer, E. L. Mackor, C. MacLean in *Carbocation-Ions*, Vol. 2 (Hrsg.: G. A. Olah, P. von R. Schleyer), Wiley, New York, 1970, S. 837.
- [9] H. Böhme, H. G. Viehe, *Iminium Salts in Organic Chemistry*, Vol. 9/1, Wiley, New York, 1979, S. 190, 202.

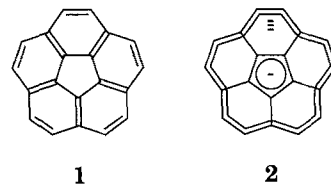
- [10] H. K. Schündehütte, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* 4th Ed., 1965, Band X/3, S. 232.
- [11] a) H. Marxmeier, E. Pfeil, *Chem. Ber.* 1964, 97, 815; b) H. Marxmeier, E. Pfeil, *Liebigs Ann. Chem.* 1964, 678, 28.
- [12] H. Mayr, K. Grimm, *J. Org. Chem.* 1992, 57, 1057.
- [13] H. Mayr, R. Schneider, U. Grabis, *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 4460.
- [14] J. Bartl, S. Steenken, H. Mayr, unveröffentlichte Ergebnisse.

Das Corannulen-Tetraanion, eine neuartige Spezies mit konzentrischen anionischen Ringen**

Von Ari Ayalon, Mordecai Rabinovitz*, Pei-Chao Cheng und Lawrence T. Scott*

Professor Emanuel Vogel und Professor Klaus Hafner zu ihren 65. Geburtstagen gewidmet

Tetraanionen polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe wurden bisher nur selten beobachtet^[1]. Die Ergebnisse von Rechnungen ließen vermuten, daß das Corannulen 1 leicht reduzierbar ist und mit vier Elektronen zum stabilen, spingepaarten Tetraanion 2 beladen werden kann. Nach den Rechnungen ist das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (LUMO) dieses ungewöhnlichen schalenförmigen Moleküls doppelt degeneriert, und seine Energie liegt noch unterhalb der des antibindenden Niveaus ($E_{\text{LUMO}} = -0.922$ eV, nach MNDO-Rechnungen)^[2]. Die Aussicht, daß das Corannulen-Tetraanion 2 als aromatisches Cyclopentadienyl-Anion (6e/5C), das über fünf radiale Bindungen an ein aromatisches 18e/15C-Annulen-Trianion gebunden ist, besonders stabil sein könnte, regte unser Interesse an diesem System zusätzlich an. Eine solche Spezies könnte die lange Suche nach einem π -Elektronensystem mit konzentrischen aromatischen Ringen beenden, welche mit der heroischen Synthese des Kekuléns begonnen hat^[3]. Wir beschreiben hier Darstellung, ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren sowie die Protonierungsprodukte des Corannulen-Tetraanions 2.



Bei der Reduktion von Corannulen 1^[4] bei -78°C mit Lithium im Überschuß in deuteriertem Tetrahydrofuran (D_8THF) werden über mehrere Tage drei Farbveränderungen beobachtet: Die Lösung wird zuerst grün, dann violett und schließlich bräunlich-rot. Nur im letzten Stadium konnte ein NMR-Spektrum aufgenommen werden, was vermutlich an der paramagnetischen Natur der Reduktionsstufenstufen liegt^[5]. Nach Zugabe von Wasser zu dieser Lösung wird als Hauptprodukt das Tetrahydrocorannulen (GC-MS, m/z 254) – neben geringeren Anteilen Dihydrocorannulen und Corannulen (Verhältnis $\approx 4:2:1$) – isoliert. Die

[*] Prof. Dr. M. Rabinovitz, A. Ayalon
Department of Organic Chemistry
The Hebrew University of Jerusalem
Jerusalem 91904 (Israel)

Prof. Dr. L. T. Scott, P. C. Cheng
Department of Chemistry and Center for Advanced Study
University of Nevada
Reno, NV 89557-0020 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der US-Israel Binational Science Foundation und dem US Department of Energy gefördert. P. W. Rabideau danken wir für den Informationsaustausch.

Bildung des Tetrahydrocorannulens als Protonierungsprodukt deutet auf eine vierfach negativ geladene Vorstufe hin.

Weitere Hinweise auf das Tetraanion als Reduktionsendprodukt liefert sein ^{13}C -NMR-Spektrum ($[\text{D}_8]\text{THF}$): $\delta = 86.8$ (d, $^1J_{\text{CH}} = 151$ Hz, randständige CH), 95.1 (tt \approx Heptett, $^3J_{\text{CH}} = 7.0$ Hz, $^2J_{\text{CH}} = 3.6$ Hz, randständige quartäre C)^[6], 112.4 (Multipl. $^3J_{\text{CH}}$ und $2 \times ^4J_{\text{CH}}$, innere C). Alle drei ^{13}C -NMR-Signale des Reduktionsproduktes sind im Vergleich zu denen des neutralen Kohlenwasserstoffs (1: $\delta = 127.9$, 132.3 und 136.9, in $[\text{D}_8]\text{THF}$) beträchtlich hochfeldverschoben. Das Zentrum der ^{13}C -NMR-Banden verschiebt sich um $\Delta\delta = -36.1$. Die zuerst von Fraenkel et al.^[7a] entwickelte Korrelation von Ladung und chemischer Verschiebung läßt eine Gesamtverschiebung der ^{13}C -NMR-Signale von $\Delta\delta \approx 160$ pro negative Ladung erwarten. Eine von Eliasson, Edlund und Müllen^[7b] vorgeschlagene Modifikation dieser Korrelation, welche Anisotropien des π -Elektronensystems berücksichtigt, läßt eine Verschiebung von $\Delta\delta \approx 150$ pro Ladungseinheit erwarten. Experimentell fanden wir einen Wert $\Sigma\Delta\delta = 722$ (!) oder 180.5 pro Ladungseinheit; dieser Befund ist ein überzeugender Beweis dafür, daß die beobachtete Spezies tatsächlich ein vierfach geladenes System ist.

Das ^1H -NMR-Spektrum des Corannulen-Tetraanions **2** in $[\text{D}_8]\text{THF}$ zeigt nur ein einziges Signal bei $\delta = 6.95$ (1: $\delta = 7.93$, in $[\text{D}_8]\text{THF}$). Diese chemische Verschiebung bei noch immer relativ tiefem Feld überrascht, wenn man die hohe Elektronendichte an den randständigen Methinkohlenstoffatomen bedenkt (siehe ^{13}C -NMR-Ergebnisse und Ladungsdichteberechnungen). In der Regel sind Protonen an anionischen Kohlenwasserstoff-C-Atomen stark abgeschirmt und absorbieren bei hohem Feld, z.B. beim Penta-dienyl-Anion bei durchschnittlich $\delta = 4$ ^[8]. Offenbar induziert das π -System des Corannulen-Tetraanions **2** einen (oder zwei) diamagnetischen Ringstrom, welcher die abschirmende Wirkung der vier negativen Ladungen wieder ausgleicht.

Ob diese „Annulen-im-Annulen“-Struktur **2** die beste Beschreibung des Tetraanions ist, bleibt noch offen. MNDO-Rechnungen, welche die Lithium-Ionen berücksichtigen^[2], ergeben ein globales Minimum, bei dem sich alle vier Lithium-Ionen auf der konvexen Seite des schalenförmigen Moleküls befinden, wobei sich jedes Lithium-Ion über einem anderen Benzolring befindet. Diese Struktur hat 1.1 Einheiten negativer Ladung an den fünf inneren Kohlenstoffatomen, 2.2 Ladungseinheiten an den zehn Methin- und 0.7 Ladungseinheiten an den fünf randständigen quartären Kohlenstoffatomen. Die fünf radialen C-C-Bindungen sind laut Berechnung 0.1–0.6 Å länger als die fünf Bindungen des inneren Rings, wie das für **2** auch zu erwarten ist. Eine theoretische Behandlung der übrigen reduzierten (und oxidierten) Spezies – auf hohem Niveau – wäre sehr wünschenswert^[9]. Aber schon aus den hier beschriebenen vorläufigen Ergebnissen ist erstens ersichtlich, daß sich das Corannulen **1** ohne Schwierigkeiten zum stabilen Tetraanion **2** reduzieren läßt und zweitens daß dieses Tetraanion beträchtliche negative Ladung sowohl an den inneren als auch den äußeren Kohlenstoffatomen trägt. Das Tetraanion kann daher als Molekül mit konzentrischen anionischen Ringen betrachtet werden.

Eingegangen am 24. August 1992 [Z 5531]

CAS-Registry-Nummern:
1, 5821-51-2; 2 · 4 Li⁺, 144467-82-3.

- [1] a) K. Müllen, *Chem. Rev.* **1984**, *84*, 603; b) M. Rabinovitz, *Top. Curr. Chem.* **1988**, *146*, 99; c) B. C. Becker, W. Huber, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7803; d) W. Huber, K. Müllen, O. Wennerström, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 636; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 624.

- [2] Eine komplette Liste der berechneten Molekülorbitale des Corannulens wurde bisher noch nicht veröffentlicht. Hückel-MO-Rechnungen ergeben ein doppelt degeneriertes LUMO mit $E = \alpha - 0.589 \beta$. MNDO-Rechnungen wurden nach der Methode von M. J. S. Dewar und W. Thiel (*J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 4899, 4907) durchgeführt. Thiels Parameter für Lithium (W. Thiel, *QCPE No. 38*, **1982**, 2, 63), die in der MOPAC-Version 6.0 enthalten sind (J. J. P. Steward, *QCPE No. 455*, **1990**), wurden angewendet.
- [3] F. Diederich, H. A. Staab, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 383; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 372; C. Krieger, F. Diederich, D. Schweitzer, H. A. Staab, *ibid.* **1979**, *91*, 733 bzw. **1979**, *18*, 699.
- [4] a) W. E. Barth, R. G. Lawton, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 380; b) R. G. Lawton, W. E. Barth, *ibid.* **1971**, *93*, 1730; c) L. T. Scott, M. M. Hashemi, D. T. Meyer, H. B. Warren, *ibid.* **1991**, *113*, 7082; d) A. Borchardt, A. Fuchicello, K. V. Kilway, K. K. Baldrige, J. S. Siegel, *ibid.* **1992**, *114*, 1921.
- [5] Für das Corannulen-Radikalanion haben wir das gleiche ESR-Spektrum gemessen wie J. Janata, J. Gendell, C.-Y. Ling, W. E. Barth, L. Backes, H. B. Mark, Jr. und R. G. Lawton (*J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 3056). Die stärker reduzierten paramagnetischen Spezies werden wir demnächst untersuchen.
- [6] Die Werte für $^3J_{\text{CH}}$ in benzenoiden Systemen sind typischerweise größer als für $^2J_{\text{CH}}$ und $^4J_{\text{CH}}$: P. E. Hanson, *Org. Magn. Reson.* **1978**, *215*; J. B. Stothers, *Carbon NMR Spectroscopy*, Academic Press, New York, **1972**, S. 358; G. C. Levy, G. N. Nelson, *Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance for Organic Chemists*, Wiley-Interscience, New York, **1972**, S. 103.
- [7] a) G. Fraenkel, R. E. Carter, A. MacLean, J. H. Richards, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 5846; b) B. Eliasson, U. Edlund, K. Müllen, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1986**, 937.
- [8] R. B. Bates, D. W. Gosselink, J. A. Kaczynski, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 205.
- [9] Ergebnisse von ab-initio-3-21G-Berechnungen, welche die Lithium-Ionen nicht berücksichtigen, lassen vermuten, daß auch das Tetraanion schalenförmig ist und daß sich über 75% seiner negativen Ladung an den fünfzehn randständigen Kohlenstoffatomen befinden. P. W. Rabideau, Louisiana State University, persönliche Mitteilung.

Wechselseitige Katalyse bei den CO-Austauschreaktionen neutraler und anionischer Cobaltcarbonyle**

Von Giuseppe Fachinetti* und Tiziana Funaioli

Carbonylsubstitutionen gelten als wichtiger Schritt bei vielen stöchiometrischen und katalytischen Prozessen mit Metallcarbonylen, und es besteht beträchtliches Interesse an Methoden, die die thermische Substitution von CO-Liganden erleichtern^[1]. So ist bekannt, daß $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$, wie viele einkernige 18-Elektronen-Carbonylmetallate, z.B. $[\text{V}(\text{CO})_6]^-$, $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$, $[\text{Re}(\text{CO})_5]^-$, nicht mit markiertem CO oder mit Phosphanen reagiert^[2]. Vor wenigen Jahren wurde jedoch gezeigt, daß Alkalimetall-Gegenionen in Tetrahydrofuran (THF) die Substitution von CO-Liganden in $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ beschleunigen^[3]; man erkannte daran die wichtige Rolle von Ionenpaarbildung und postulierte das Auftreten der 16-Elektronen-Spezies $[\text{Co}(\text{CO})_3]^-$. Die nun von uns vorgestellten Untersuchungen über die Faktoren, die die Labilität der CO-Liganden in $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ bestimmen, zeigen jedoch, daß Ionenpaarbildung mit Alkalimetall-Gegenionen die thermische Dissoziation von CO-Liganden aus dem Carbonylmetallat bei Raumtemperatur nicht beschleunigt.

Liefe eine solche Dissoziation ab, so müßte bei $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ in THF, wo sicher Ionenpaare vorliegen^[4], ein Austausch mit ^{13}CO zu beobachten sein. Dies ist jedoch nicht der Fall, wenn die Lösung vorher mit einem Reduktionsmittel behandelt wurde, um Fremdoxidantien zu zerstören. So wird durch Zugabe von 0.1 Äquivalenten des homogenen Reduktionsmittels $[\text{CoCp}_2]$ ($\text{Cp} = \eta^5\text{-Cyclopentadienyl}$) zu einer 0.02 M Lösung von $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ die Austauschreak-

[*] Prof. Dr. G. Fachinetti, Dr. T. Funaioli
Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale Università di Pisa
Via Risorgimento, 35, I-56106 Pisa (Italien)

[**] Diese Arbeit wurde vom Ministero dell'Università e della Ricerca Scientifica e Tecnologica (MURST) gefördert. Wir danken Dr. G. Fochi für hilfreiche Diskussionen.