

Werner Tochtermann und Birger Knickel

Organische at-Komplexe, I

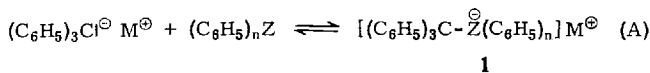
Zur Bildung und Spaltung von at-Komplexen aus Tritylkalium, Acenaphthylenen und Triphenylboran¹⁾

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 28. April 1969)

Die Anlagerung von Tritylkalium bzw. -natrium und Triphenylboran an Acenaphthylen-Derivate führt zu Kalium- bzw. Natrium-triphenyl-[(*trans*-1-trityl)-acenaphthenyl-(2)]-boraten des Typs **3c**, deren Struktur ¹H-NMR-spektroskopisch gesichert wurde. Die saure Spaltung derartiger Produkte führt im Sinne einer 1.5-S_E2'-Reaktion zu den chinoiden 1.5-Dihydroacenaphthylenen **4** und **11**. Im Gegensatz dazu ergibt die Hydrolyse analoger Triäthylborat- und Triphenylaluminat-Komplexe 1-Trityl-acenaphthen-Derivate. Die Bildungs- und Hydrolysemechanismen der verschiedenen at-Komplexe werden diskutiert.

Eingehende Untersuchungen von Wittig und Mitarbb.²⁻⁵⁾ haben gezeigt, daß Lewis-Base/Lewis-Säure-Paare der allgemeinen Struktur (C₆H₅)₃CM/(C₆H₅)_nZ (M = Na, Z = B, Al, Be) sich zwar noch zu at-Komplexen **1**⁶⁾ vereinigen, diese jedoch aus sterischen Gründen in Lösung teilweise in die Komponenten dissoziieren:



Dabei liegt vor allem für Z = B, n = 3 und M = Na das Gleichgewicht A bei Raumtemperatur in Äther zu einem erheblichen Teil auf der Seite der Komponenten,

¹⁾ Teilweise veröffentlicht bei G. Wittig, W. Tochtermann und B. Knickel, *Angew. Chem.* **80**, 149 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* **7**, 139 (1968). Die vorliegenden Untersuchungen wurden auf Anregung von Herrn Professor Dr. G. Wittig begonnen, dem wir an dieser Stelle für zahlreiche Hinweise und Diskussionen herzlich danken möchten. Dieses Problem war auch Gegenstand einer Diskussion auf der Robert A. Welch Foundation Conference vom 15.—17. 11. 1965 in Houston/Texas. Siehe dazu Proceedings of the Robert A. Welch Foundation Conferences IX. Organometallic Compounds, Nov. 15.—17. 1965 Houston/Texas, Kap. III, S. 36—45.

²⁾ G. Wittig und A. Rückert, *Liebigs Ann. Chem.* **566**, 101 (1950).

³⁾ G. Wittig und H. Schloeder, *Liebigs Ann. Chem.* **592**, 38 (1955).

⁴⁾ G. Wittig und D. Wittenberg, *Liebigs Ann. Chem.* **606**, 1 (1957).

⁵⁾ G. Wittig, H. G. Reppe und Th. Eicher, *Liebigs Ann. Chem.* **643**, 47 (1961).

worauf die intensive Rotfärbung solcher Lösungen hinweist. Derartige „antagonistisch wirkenden“ Tritylmetall/ $(C_6H_5)_nZ$ -Paare erlauben es nun, durch Anlagerung der alkaliorganischen Verbindung an ein Olefin eine neue metallorganische Verbindung zu erzeugen, die durch die anwesende Lewis-Säure unter Bildung eines — im allgemeinen nicht mehr dissoziierenden — at-Komplexes abgefangen wird²⁻⁶).

In diesem Zusammenhang war die Anlagerung von Tritylnatrium/Triphenylboran bzw. -aluminium an Acenaphthylen **2**, die zu at-Komplexen **3** ($Z = B$ bzw. Al) führen sollte, eingehend untersucht worden⁵). Hierbei erhielt man im ersten Fall ($Z = B$) nach der sauren Hydrolyse das chinoide 1-Trityl-1.5-dihydro-acenaphthylen (**4**), im zweiten ($Z = Al$) dagegen nach der Aufarbeitung mit $2n NaOH$ 1-Trityl-acenaphthen (**5**)⁵). Die Strukturzuordnung für **4** beruhte vor allem auf einem UV-spektroskopischen Vergleich mit ähnlich gebauten Modellverbindungen sowie auf der Umwandlung von **4** in **5** mit heißem Eisessig⁵).

Ungeklärt war jedoch, ob **4** durch 1.6-Addition des TNa/Triphenylboran-Paares⁷) an **2** und anschließende Hydrolyse des Komplexes **3a** entsteht (S_E2 -Reaktion) oder ob eine 1.4- oder 1.2-Addition zu **3b** oder **3c** mit anschließender Spaltung unter ein- bzw. zweifacher „Allylverschiebung“ (S_E2' -Reaktionen) vorliegt.

Mit den zuletzt genannten Möglichkeiten mußte schon deshalb gerechnet werden, weil von elektrophilen Substitutionen bei anderen metallorganischen Verbindungen her bekannt ist, daß dort S_E2' -Reaktionen mit S_E2 -Reaktionen kinetisch durchaus konkurrieren können⁸).

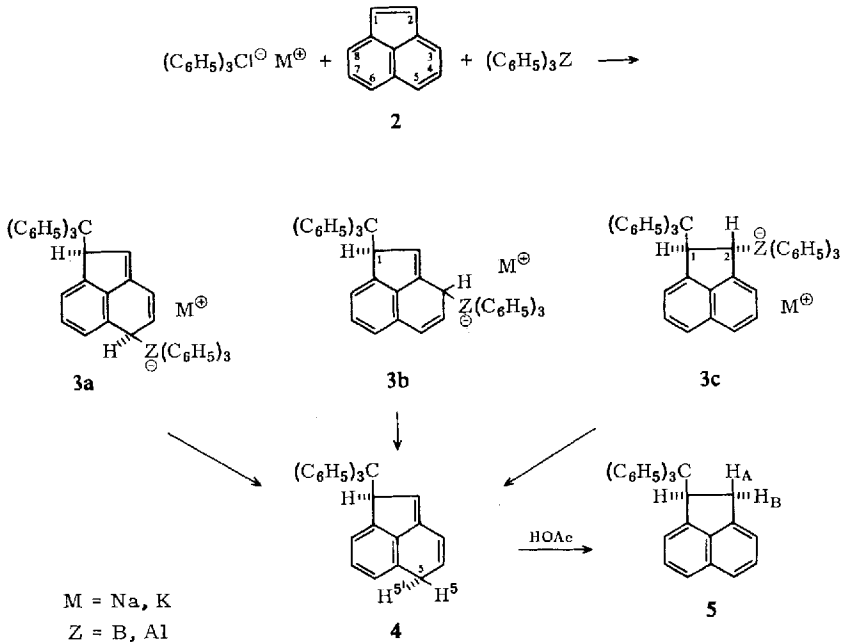
Die direkte Bildung von **5** aus dem analogen Aluminat-Komplex ließ sich dagegen zwanglos mit der Annahme einer 1.2-Anlagerung zu **3c** ($Z = Al$, $M = Na$) und nachfolgender Spaltung der Kohlenstoff-Aluminium-Bindung erklären; dabei blieb jedoch zunächst das unterschiedliche Verhalten der analogen Bor- und Aluminium-Derivate offen.

Zur Entscheidung zwischen den genannten Möglichkeiten war es notwendig, das Komplex-Salz **3** ($Z = B$) zu isolieren und seine Struktur mit Hilfe der 1H -NMR-Spektroskopie, die zum Zeitpunkt der früheren Arbeit⁵) noch nicht zur Verfügung stand, eindeutig aufzuklären. Danach konnte dann auch entschieden werden, in welchem Reaktionsschritt — Komplexbildung oder -spaltung — die „Allylumlagerungen“ eintreten.

6) Übersichten bei: *G. Wittig*, *Angew. Chem.* **70**, 65 (1958); *Quart. Rev. (chem. Soc., London)* **20**, 191 (1966); *W. Tochtermann*, *Angew. Chem.* **78**, 355 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* **5**, 351 (1966).

7) Tritylnatrium bzw. -kalium werden im folgenden als TNa bzw. TK bezeichnet.

8) ^{8a}) Siehe dazu *D. J. Cram*, „Fundamentals of Carbanion Chemistry“ S. 122/123, Academic Press, New York 1965. ^{8b}) *L. Miginiac-Groizeleau*, *P. Miginiac* und *Ch. Prévost*, *Bull. Soc. chim. France* **1965**, 3560; *C. Agami*, *M. Andrac-Taussig* und *Ch. Prévost*, ebenda **1966**, 1915. ^{8c}) *H. Lehmkuhl*, *Angew. Chem.* **78**, 675 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* **5**, 663 (1966). ^{8d}) *H. G. Kuivila* und *J. C. Cochran*, *J. Amer. chem. Soc.* **89**, 7152 (1967). ^{8e}) *J. J. Eisch* und *G. R. Husk*, *J. organomet. Chem.* **4**, 415 (1965); *H. Hoberg*, *Angew. Chem.* **78**, 492 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* **5**, 513 (1966). ^{8f}) *B. M. Mikhailov* und Mitarbb., *Nachr. Akad. Wiss. UdSSR* **1965**, 931, *C. A.* **63**, 5664 f (1965); ebenda **1966**, 386, *C. A.* **65**, 595 c (1966).



Unabhängig davon war es von Interesse, ob mit Hilfe von Protonenresonanzuntersuchungen Aussagen über die Stereochemie der Lewis-Base/Lewis-Säure-Addition an Olefine gemacht werden können. Hierfür erschien gerade das Acenaphthylen als Modellsubstanz besonders geeignet, da *Dewar* und *Fahey*⁹⁾ durch Verwendung dieses Systems wertvolle Aufschlüsse über den Mechanismus der elektrophilen Addition von Mineralsäuren an Olefine erhalten hatten.

Darstellung und Isolierung von Tetramethylammonium- und Kalium-1-trityl-acenaphthenyl-boraten

Da man nach der Umsetzung von Triphenylboran mit Acenaphthylen (2) in Gegenwart von Triphenylboran bislang stets direkt hydrolysiert hatte⁵⁾, mußten zunächst Bedingungen zur Isolierung des Komplex-Salzes 3 ($\text{Z} = \text{B}$) ausgearbeitet werden.

Hierzu wurde im abgedunkelten Doppel-Schlenk-Rohr eine ätherische Lösung von 2 mit einer Lösung von Triphenylboran in Benzol vereinigt und anschließend rasch eine ätherische TNA-Lösung hinzugefügt, wobei alsbald das farblose Borat 3 ausfiel⁵⁾. Der nach dem Dekantieren der Mutterlauge und Waschen mit aufdestilliertem Lösungsmittel gereinigte Komplex konnte in (unter Stickstoff destilliertem) Wasser gelöst und durch sofortige Zugabe einer wäßrigen Tetramethylammoniumbromid-Lösung gefällt werden.

⁹⁾ *M. J. S. Dewar* und *R. C. Fahey*, *Angew. Chem.* **76**, 320 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* **3**, 245 (1964).

Das so in 90proz. Ausb. (bez. auf TNa) erhaltene Tetramethylammonium-Derivat (**3**, $Z = B$, $M = N(CH_3)_4$) zersetzte sich nach der Umkristallisation aus Aceton/Äthanol bei 154–155°; die Elementaranalyse eines solchen Präparates lieferte befriedigende Werte.

Versuche, dieses Verfahren auch auf 5.6-Dichlor-acenaphthylen (**2**, Cl statt 5-H und 6-H) zu übertragen, führten jedoch nicht zu einem analogen Ammonium-Derivat.

Wie später besprochen wird, ließ das 1H -NMR-Spektrum von **3** ($Z = B$, $M = N(CH_3)_4$) allein keine Entscheidung zwischen den verschiedenen Strukturen zu, so daß eine Reihe von Komplexen aus substituierten Acenaphthylenen synthetisiert und untersucht werden mußte. Da sich die Kalium-Salze von organischen Boraten durch besondere Kristallisationsfreudigkeit und Schwerlöslichkeit auszeichnen, führte man die obige Umsetzung von **2** mit dem nach House und Kramar¹⁰⁾ leicht zugänglichen Tritylkalium (TK) in Glykoldimethyläther durch.

Hierbei fiel direkt das farblose, licht- und luftempfindliche Kalium-Salz **3** ($Z = B$, $M = K$) aus, das nach Waschen mit Äther/Benzol praktisch analysenrein war (Zers.-P. 139–141°; 64% Ausb.). Die Elementaranalyse ergab, daß **3** mit 2 Moll. Glykoldimethyläther kristallisiert. Dieser Weg ließ sich nun auch auf 5.6-Dichlor- und 4.7-Di-tert.-butyl-acenaphthylen^{5,11)} (**2**, Cl statt 5-H und 6-H bzw. $C(CH_3)_3$ statt 4-H und 7-H) übertragen, wobei die analogen Komplexe **3** ($Z = B$, $M = K$, Cl statt 5-H und 6-H bzw. $C(CH_3)_3$ statt 4-H und 7-H) zu 89 bzw. 45% erhalten wurden. Während das Dichlor-Derivat eine befriedigende Elementaranalyse lieferte, fiel der recht empfindliche Di-tert.-butyl-Komplex weniger rein an. Seine Konstitution darf jedoch aufgrund der nachstehend beschriebenen Spektren sowie der Hydrolyse als gesichert angesehen werden.

1H -NMR-Spektren der Triphenyl-[1-trityl-acenaphthenyl]-borate

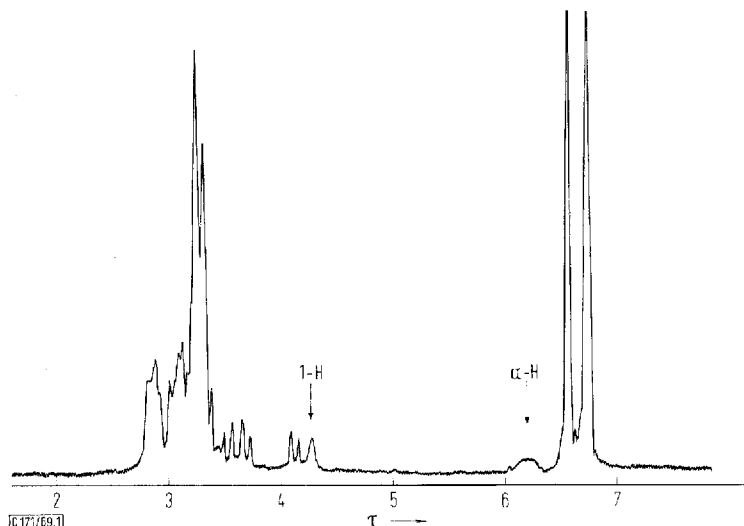
Das in Aceton- d_6 aufgenommene 1H -NMR-Spektrum¹²⁾ (s. Abbild. 1) des Kalium-Salzes **3** ($Z = B$, $M = K$) zeigt für die aromatischen Protonen ein Multiplett zwischen τ 2.6 und 3.4 (~ 33 H) sowie drei dublettähnliche Absorptionen bei τ 3.55 ($J = 7$ Hz), 3.70 ($J = 8$ Hz) und 4.13 ($J = 7$ Hz), die je einem Wasserstoff entsprechen. Daneben erscheinen ein verbreitertes Singulett bei τ 4.29 (1 H, Halbwertsbreite ca. 5 Hz) sowie ein breites strukturloses Signal bei τ 6.2 (1 H). Außerdem treten bei τ 6.54 und 6.72 die Methylen- und Methylsignale des Glykoldimethyläthers im Verhältnis 4 : 6 auf.

Das über das Natrium-Salz dargestellte Tetramethylammonium-Derivat **3** ($Z = B$, $M = N(CH_3)_4$) zeigt die gleichen Absorptionen für den at-Teil des Moleküls. Es fehlen lediglich die Resonanzen des Glykoldimethyläthers. Dafür erscheint bei τ 6.76 das Singulett der Tetramethylammonium-Protonen.

¹⁰⁾ H. O. House und V. Kramar, J. org. Chemistry **27**, 4146 (1962).

¹¹⁾ Th. Eicher, Dissertat. Univ. Heidelberg, 1960, S. 25, 132–134.

¹²⁾ Aufgenommen mit dem Varian HA-100. Herrn Dr. J. C. Jochims und Fräulein G. Taigel, Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Heidelberg, sind wir für die Aufnahme dieser Spektren zu ganz besonderem Dank verpflichtet.



Abbild. 1. ^1H -NMR-Spektrum des Kalium-triphenyl-[1-trityl-acenaphthenyl-(2)]-borats ($3e$, $Z = B$, $M = K$) in Aceton- d_6

Durch diese Übereinstimmung war zunächst einmal gezeigt, daß hier identische Borat-Anionen in 3 für $M = K$ und $N(\text{CH}_3)_4$ vorliegen, d. h. die Auflösung des Natrium-Salzes von 3 ($Z = B$, $M = \text{Na}$) in Wasser und rasche Fällung als Tetramethylammonium-Derivat hatte keine Strukturänderung bewirkt.

Um eine Zuordnung der zahlreichen Resonanzen von 3 ($Z = B$) zu erleichtern, wurden auch die Spektren der Kohlenwasserstoffe 4 und 5 aufgenommen: 1-Trityl-acenaphthen (5) zeigt in Deuteriochloroform außer dem Multiplett der aromatischen Protonen als charakteristisches Merkmal ein typisches ABX-System für die Protonen in 1- und 2-Stellung. 1-H erscheint als X-Teil bei τ 4.55 mit *trans*- und *cis*-Kopplungen von $J_{AX} = 2.2$ Hz und $J_{BX} = 7.8$ Hz⁹⁾; die chemischen Verschiebungen für H_A und H_B an C-2 betragen τ 6.8 ($J_{AX} = 2.2$ Hz, $J_{AB} = 17$ Hz) und τ 6.27 ($J_{BX} = 7.8$ Hz, $J_{AB} = 17$ Hz, analysiert nach AMX)¹³⁾. Im Spektrum des 1-Trityl-1.5-dihydro-acenaphthylens (4) tritt das 1-H bei einer ähnlichen chemischen Verschiebung (τ 4.6; s, Halbwertsbreite ca. 6 Hz, 1H) auf wie in 5 ; weitere, außerhalb des breiten Aromaten-Multipletts (τ 2.0–3.5, $\sim 18\text{H}$) liegende Signale bei τ 3.7, 4.0 und 4.1 (je 1H) sowie bei τ 6.52 (2H)^{13a)} konnten mit Hilfe der Spin-Spin-Entkopplung den Protonen 3-H, 2-H, 4-H und 5-H, 5'-H zugeordnet werden. Es ließ sich nämlich zeigen, daß 1-H mit 2-H, 3-H mit 4-H und schließlich 4-H mit 5-H, 5'-H und 3-H koppelt.

Danach erschien es angebracht, die Absorption bei τ 4.29 in 3 ($Z = B$, $M = K$ und $N(\text{CH}_3)_4$) dort ebenfalls dem 1-H zuzuschreiben. Die bei höchster Feldstärke

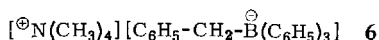
¹³⁾ S. Sternhell, Sydney (Privatmittel. vom 1. 11. 1968) ermittelte durch iterative Analyse (220-MHz-Gerät) folgende Kopplungskonstanten bei dem von uns dargestellten 1-Trityl-acenaphthen (5): $J_{AX} = 2.4$ Hz; $J_{BX} = 8.3$ Hz; $J_{AB} = -17.6$ Hz. Wir danken Herrn Prof. Sternhell für die Mitteilung dieser Werte.

^{13a)} S. dazu J. A. Elvidge in Nuclear Magnetic Resonance for Organic Chemists (D. W. Mathieson, Ed.), S. 182, Academic Press, London 1967.

(τ 6.2) auftretende Resonanz des at-Teiles von **3** sollte demnach von demjenigen Methinproton (α -H) herrühren, das sich an dem zum Bor α -ständigen Kohlenstoffatom befindet.

Von Tetrabutylboraten ist bekannt¹⁴⁾, daß der Ersatz von Kohlenstoff in Alkanen durch Bor in Boraten eine Verschiebung der α -Protonen-Signale um ca. 1.5–2 τ -Einheiten nach höherem Feld bewirkt. Überträgt man diesen Wert auf **3**, so tritt beim Ersatz einer Tritylgruppe durch einen Triphenylborat-Rest ein ähnlicher Unterschied von $\Delta(\tau_{\alpha\text{-H}} - \tau_{\text{I-H}}) \approx 1.9$ auf.

Außerdem ist in dem als Modellsubstanz untersuchten Tetramethylammonium-triphenyl-benzyl-borat (**6**)¹⁵⁾ die Methylengruppe bei τ 7.43 durch Kopplung mit dem Bor (¹¹B, $I = 3/2$) zu einem 1 : 1 : 1 : 1-Quartett ($J_{\text{B-C-H}} = 5$ Hz) aufgespalten^{15a)}. Somit dürfte die aufgefundene starke Verbreiterung der α -H-Resonanz in **3** sowohl auf Wechselwirkungen mit dem Bor als auch mit benachbarten Protonen in **3a**, **3b** oder **3c** zurückzuführen sein.



Die Schwierigkeit in der Interpretation des Spektrums von **3** bestand jedoch in der Frage, ob es sich bei den drei vom breiten Aromatenmultiplett getrennt erscheinenden Protonen (Resonanzen bei τ 3.55, 3.7 und 4.13) um Vinylprotonen (Strukturen **3a** oder **3b**) oder aber um nach höherer Feldstärke verschobene „Naphthalinprotonen“ (Struktur **3c**) handelte. Aus einer Bestimmung der Position von α -H würde jedoch zwangsläufig die Stellung des Bors folgen, womit auch die Struktur von **3** eindeutig geklärt wäre.

Daher wurde zunächst versucht, weitere Informationen aus den Spektren der analogen Komplexe aus 5.6-Dichlor- und 4.7-Di-tert.-butyl-acenaphthylen zu erhalten. Das im Versuchsteil näher beschriebene Spektrum des Kalium-triphenyl-[5.6-dichlor-1-trityl-acenaphthenyl]-borats ist demjenigen von **3** außerordentlich ähnlich, d. h. der Ersatz von 5-H und 6-H durch Chlor bedingt keine wesentlichen Änderungen. Daraus darf der Schluß gezogen werden, daß die Signale von 5-H und 6-H bei **3** innerhalb des breiten Aromatenmultipletts und nicht davon getrennt erscheinen. Von Bedeutung ist jedoch, daß auch hier wieder die breite Resonanz für α -H bei τ 6.19 auftritt, was eindeutig gegen eine 1.6-Addition des Lewis-Base/Lewis-Säure-Paares spricht. In diesem Falle würde sich ja hier Chlor und kein Proton in α -Stellung zum Bor befinden.

Auch im Spektrum des analogen Komplex-Salzes aus 4.7-Di-tert.-butyl-acenaphthylen treten wieder die charakteristischen Signale für 1-H und α -H bei τ 4.53 und τ 6.25 auf. Wichtiger als eine weitergehende Interpretation der einzelnen Absorptionen war jedoch der Befund, daß sich ein derartiger Komplex überhaupt bildet. Dies legte nämlich die Vermutung nahe, daß es sich hierbei um ein 1.2-Addukt (Strukturtyp **3c**) handelt, da der bei einer 1.4- oder 1.6-Addition notwendige Angriff des Triphenylborans in *ortho*-Stellung zu einer tert.-Butylgruppe wenig wahrscheinlich ist.

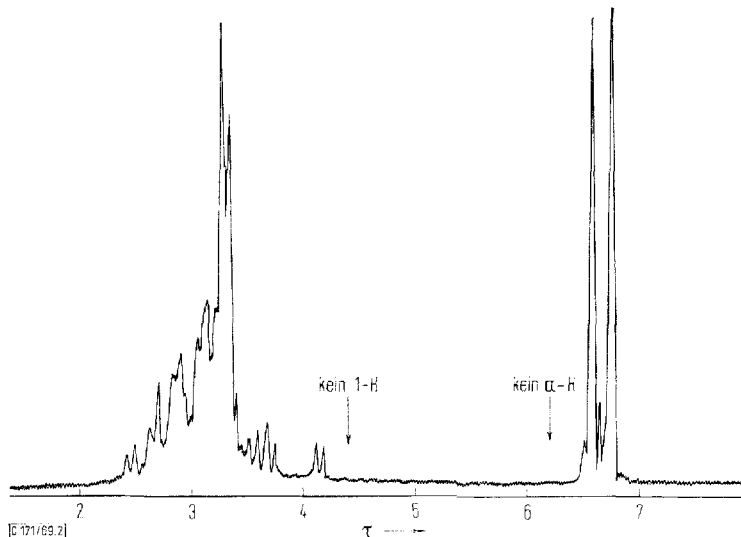
¹⁴⁾ R. Damico, J. org. Chemistry **29**, 1971 (1964).

¹⁵⁾ W. Tochtermann und H.-D. Trautwein, unveröffentlicht.

^{15a)} S. dazu M. A. Grassberge und R. Köster, Angew. Chem. **81**, 261 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. **8**, 275 (1969).

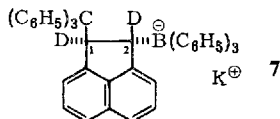
Die vorliegenden Ergebnisse sprachen somit für eine 1.2-Anlagerung an das Acenaphthylen (2) zu 3c. War diese Annahme richtig, so mußte bei Verwendung von 1.2-Dideutero-acenaphthylen (2, D statt 1-H und 2-H) ein Komplex-Salz resultieren, in dessen Spektrum die Absorptionen für 1-H und α -H verschwinden. Glücklicherweise wurde 1967 von *Trost*¹⁶⁾ eine eindeutige Synthese für diesen zweifach deuterierten Kohlenwasserstoff beschrieben.

In der Tat fehlten im ¹H-NMR-Spektrum (Abbild. 2) des analog aus TK, 1.2-Dideutero-acenaphthylen¹⁶⁾ und Triphenylboran dargestellten Adduktes die Signale bei τ 4.29 und 6.2 völlig.



Abbild. 2. ¹H-NMR-Spektrum des Kalium-triphenyl-[1-trityl-1,2-dideutero-acenaphthenyl-(2)]-borats (7) in Aceton-d₆

Damit war bewiesen, daß die zuletzt genannte Resonanz dem 2-H zukommt (α -H = 2-H) und sich somit das Bor am C-Atom 2 des Acenaphthen-Gerüsts befindet. Diesem at-Komplex kann demnach nur die Struktur 7 zukommen. Sonst entsprach das Spektrum demjenigen des nicht-deuterierten Komplexes 3 (Z = B, M = K).



Nachdem somit das zu lösende Problem eindeutig zugunsten von 3c, d. h. im Sinne einer 1.2-Anlagerung des TK (oder TNa)/Triphenylboran-Paares an 2 und dessen 1,2-Dideutero-, 5,6-Dichlor- und 4,7-Di-tert.-butyl-Derivate geklärt sein dürfte, kann auch eine mögliche Zuordnung der bislang noch nicht interpretierten Signale zu 3-H, 8-H bzw. 4-H und 7-H diskutiert werden:

¹⁶⁾ B. M. *Trost*, J. Amer. chem. Soc. **89**, 1847 (1967).

Dabei muß zunächst berücksichtigt werden, daß im Acenaphthen und 5.6-Dichloracenaphthen die Signale für 3-H und 8-H bei höherer Feldstärke auftreten als die für 4-H und 7-H¹⁷⁾. Demnach dürften die in den vier untersuchten Komplex-Salzen jeweils zwischen τ 4.06 und 4.16 auftretenden Signale dem 3-H zugesprochen werden. Diese Annahme, daß 3-H bei höherer Feldstärke als 4-H, 7-H und 8-H auftritt, stützt sich auf Modellbetrachtungen (s. Abbild. 3), nach denen dieses Proton oberhalb einer Phenylgruppe des Triphenylborat-Teiles liegen kann. Gleiches gilt in bezug auf die Lage von 8-H relativ zur Tritylgruppe, so daß die jeweils zwischen τ 3.70 und 3.84 erscheinenden Resonanzen von diesem Proton herrühren dürften. Diese relative Zuordnung von 3-H und 8-H beruht sonst nur auf der Annahme, daß die Triphenylborat-Gruppe mit ihrer negativen Ladung eine etwas stärkere Abschirmung als die Tritylgruppe bewirkt. Durch Spin-Spin-Entkopplung konnte nun bei **3c** ($Z = B$, $M = K$) und seinem 5.6-Dichlor-Derivat (**3c**, $Z = B$, $M = K$, Cl statt 5-H und 6-H) gezeigt werden, daß 3-H mit den Signalen bei τ 3.55 bzw. 3.46, 8-H dagegen nur mit Resonanzen innerhalb des breiten Aromatenmultipletts koppelt, so daß die genannten Absorptionen jeweils dem 4-H zukommen. 7-H erscheint dagegen ebenso wie 5-H und 6-H bei tieferem Feld.

Im Di-tert.-butyl-Derivat (**3c**, $Z = B$, $M = K$, $C(CH_3)_3$ statt 4-H und 7-H) tritt für 5-H, 6-H und 8-H ein nicht aufgespaltenes Signal bei τ 3.77 auf, was vermutlich auf den Einfluß der jeweils *ortho*-ständigen tert.-Butylgruppen zurückzuführen sein dürfte.

Von besonderer Bedeutung ist jedoch, daß in allen at-Komplexen des Strukturtyps **3c** das 1-H keine große Kopplung zeigt. Da bei *cis*-Stellung von 1-H und 2-H (Interplanarwinkel von $\sim 0^\circ$) eine Kopplungskonstante von etwa 8 Hz zu erwarten wäre, ist dieses Resultat nur mit einer *trans*-Anordnung dieser beiden Wasserstoffe (Interplanarwinkel von $\sim 120^\circ$) vereinbar¹⁸⁾. Dies bedingt gleichzeitig die *trans*-Stellung der Trityl- und Triphenylborat-Gruppen, d. h. es liegen hier die *trans*-1.2-Anlagerungsprodukte des Antagonistenpaares TK(TNa)/Triphenylboran an Acenaphthylene vor. Die Stereochemie des Triphenyl-[(*trans*-1-trityl)-acenaphthenyl-(2)]-borat-Anions ist in Abbild. 3 angegeben.

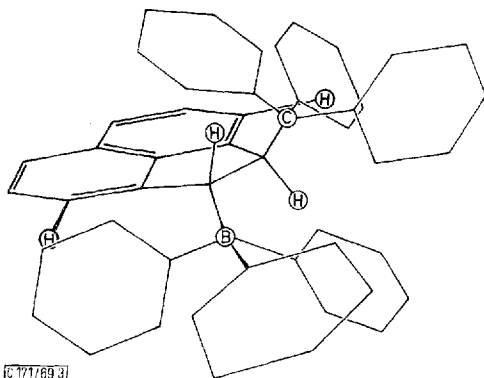
Die Bevorzugung der *trans*- vor der *cis*-Addition ist aus sterischen Gründen leicht verständlich und steht auch in guter Übereinstimmung mit den Vorstellungen von Wittig²⁻⁶⁾ zum Mechanismus derartiger Reaktionen. Demnach besteht der erste Schritt in der Anlagerung des Trityl-Anions an ungesättigte Verbindungen¹⁹⁾ und das hieraus resultierende neue — im allgemeinen primäre oder sekundäre — Carbanion wird durch die anwesende Lewis-Säure, die von der am wenigsten gehinderten Seite her angreift, abgefangen.

Eine für die 1.2-Anlagerung ebenfalls zu diskutierende „Synchron-Addition“ des intakten Trityl-triphenylborat-Komplexes **1**, die zu einem *cis*-Produkt führen sollte, ist demnach wenig wahrscheinlich.

¹⁷⁾ M. J. S. Dewar und R. C. Fahey, J. Amer. chem. Soc. **85**, 2704 (1963).

¹⁸⁾ Die bei *cis*- und *trans*-disubstituierten Acenaphthenen beobachteten Linienaufspaltungen stimmen recht gut mit den von M. Karplus, J. chem. Physics **30**, 11 (1959), berechneten Werten überein. Siehe dazu l. c.⁹⁾ sowie W. H. Mueller und P. E. Butler, J. org. Chemistry **32**, 2925 (1967).

¹⁹⁾ Zur Addition von Tritylnatrium an Butadien siehe K. Ziegler und Mitarbb., Liebigs Ann. Chem. **511**, 13, 45 (1934).



Abbild. 3. Modell des Triphenyl-[(*trans*-1-trityl-acenaphthenyl-(2))-borat] (Die Doppelbindungen in den Phenylresten sind nicht eingezeichnet.)

Allerdings kann hier nicht mit letzter Sicherheit ausgeschlossen werden, daß sich ein zunächst entstehendes *cis*-Addukt (**3c**, 1-H und 2-H in *cis*- statt *trans*-Stellung) durch reversible Dissoziation zu 1-Trityl-acenaphthenyl-(2)-kalium und Triphenylboran in die sicher thermodynamisch günstigere *trans*-Verbindung **3c** umlagert. Jedoch sind bislang keine Beispiele bekannt geworden, in denen ein reversibles Gleichgewicht zwischen solchen Borat-Komplexen einerseits und sekundären oder primären metallorganischen Verbindungen und Boranen andererseits beobachtet wurde; derartige Fälle scheinen auf tertiäre Systeme, wie sie in **1** vorliegen, beschränkt zu sein.

Gestützt wird der oben angegebene Reaktionsmechanismus auch dadurch, daß derartige Lewis-Base/Lewis-Säure-Paare mit Butadienen eine 1,4-Addition eingehen können¹⁵⁾.

Allerdings scheint uns die Frage, ob und inwieweit ein möglicherweise aus TNA/Triphenylboran durch Elektronenübertragung in geringer Konzentration entstehendes Tritylradikal/Triphenylboran-Natrium-Paar bei derartigen Additionen eine Rolle spielt, noch nicht endgültig geklärt^{2,19a)}.

Zum Hydrolysemechanismus von Triphenyl-[1-trityl-acenaphthenyl-(2)]-boraten und -aluminaten

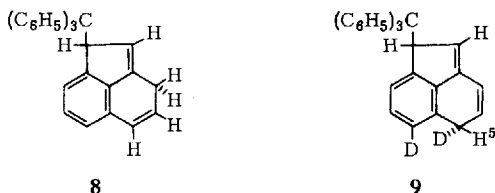
Aus der Strukturaufklärung des at-Komplexes **3c** ($Z = B$, $M = K, Na$) folgt nun zwangsläufig, daß die zum Kohlenwasserstoff **4** führende saure Hydrolyse als eine 1,5- S_E2' -Reaktion aufzufassen ist, d. h. die zur Bildung von **4** notwendigen „Doppelbindungsverschiebungen“ finden erst auf dieser Stufe statt. Ein Proton greift demnach nicht die sterisch abgeschirmte Kohlenstoff-Bor-Bindung, sondern die hierfür ohnehin begünstigte 5-Position des Acenaphthen-Systems⁵⁾ elektrophil an; eine zweifache „Allylumlagerung“ und Eliminierung von Triphenylboran führt dann zum Endprodukt **4**.

^{19a)} Aus der Kinetik von Eliminierungen mit TNA/Triphenylboran ergeben sich gleichfalls neue mechanistische Probleme (*M. Schlosser*, Privatmitteilung).

Zwar ist die Annahme, daß hier eine Reaktion 2. Ordnung vorliegt, nicht durch kinetische Messungen gesichert, doch dürfte eine S_E1 -Reaktion aus bereits oben diskutierten Gründen – keine Neigung derartiger at-Komplexe zur Dissoziation – wenig wahrscheinlich sein. Außerdem wäre auch die ausschließliche Protonierung eines 1-Triptyl-acenaphthenyl-Anions in 5-Stellung schwieriger zu erklären.

Während 1.3- S_E' -Reaktionen, die unter einfacher Allylumlagerung verlaufen, bei elektrophilen Substitutionen metallorganischer Verbindungen wohlbekannt sind⁸⁾, liegt hier unseres Wissens der erste Fall vor, bei dem die Hydrolyse eines Borates im Sinne einer 1.5- S_E' -Reaktion abläuft.

Da sich somit die Spaltung von **3c** ($Z = B$) als ein vom Mechanismus her bemerkenswerter Reaktionstyp erwiesen hatte, erscheint es angebracht, nochmals auf die Konstitutionsermittlung für das Hydrolyseprodukt **4** einzugehen: Für diesen Kohlenwasserstoff standen ursprünglich die beiden isomeren Strukturen **4** und **8** zur Diskussion, wobei die von *Wittig, Reppe* und *Eicher*⁵⁾ zugunsten von **4** getroffene Entscheidung auf einem eindeutigen UV-spektroskopischen Vergleich mit 1-Alkyliden-2.2- und -4.4-dimethyl-1.2- bzw. -1.4-dihydro-naphthalinen beruhte. Das Isomere **8** könnte durch eine einfache „Allylumlagerung“ (1.3- S_E' -Reaktion) bei der sauren Spaltung von **3c** ($Z = B$) entstehen.



Das auf S. 3512 angegebene ¹H-NMR-Spektrum von **4** ist mit der beschriebenen Strukturzuordnung⁵⁾ durchaus im Einklang.

Eine weitere Bestätigung der Konstitution von **4** bestünde in der Synthese der dideutierten Verbindung **9**, die nur noch einen Wasserstoff an C-5 besitzen sollte. Von uns durchgeführte Versuche zur Darstellung von **9** aus 5.6-Dibrom-acenaphthen über 5.6-Dideutero-acenaphthylen waren nicht mehr beweiskräftig, nachdem das beschriebene 5.6-Dibrom-acenaphthen^{20a)} als das 3.5-Dibrom-Isomere erkannt worden war^{20b)}. Eine eindeutige Synthese von **9**, z. B. aus dem erst 1969 hergestellten 5.6-Dibrom-acenaphthen^{20b)}, steht somit noch aus.

Durch die besprochenen Ergebnisse wird nun auch das abweichende Verhalten des analogen Aluminat-Komplexes **3c** ($Z = Al$, $M = Na$) verständlich, der bereits durch Wasser oder wäßrige Natronlauge gespalten wird. Hier sind einmal aufgrund der größeren Bindungslänge und Elektronegativitätsunterschiede die Voraussetzungen für einen elektrophilen Angriff an der Kohlenstoff-Aluminium-Bindung günstiger. Außerdem kann die Spaltung im Gegensatz zu den Boraten über eine Zwischenstufe

²⁰⁾ ^{20a)} *M. M. Dashevskii* und *A. P. Karishin*, *Org. Chem. Ind. (UdSSR)* **4**, 406 (1937); *C. A.* **32**, 4974 (1938); *G. L. Avoyan* und *Y. T. Struchkov*, *Zhur. Strukt. Khim.* **2**, 67 (1961); *C. A.* **55**, 22988 d (1961); *R. L. Letsinger*, *J. A. Gilpin* und *W. J. Vullo*, *J. org. Chemistry* **27**, 672 (1962). ^{20b)} *G. L. Avoyan* und *Y. T. Struchkov*, *Zhur. Strukt. Khim.* **3**, 605 (1962); *C. A.* **58**, 3978 a (1963); *P. R. Constantine*, *L. W. Deady* und *R. D. Topsom*, *J. org. Chemistry* **34**, 1113 (1969).

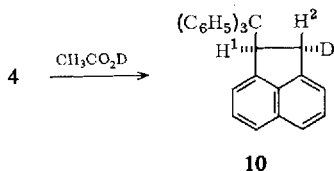
mit fünf- oder sechsbindigem Aluminium verlaufen, in der dann die Ablösung eines Liganden besonders leicht erfolgen sollte. Auch hier halten wir eine S_E2 - für wahrscheinlicher als eine S_E1 -Reaktion²¹⁾.

So konnte z. B. beim Lithium-tetraphenylaluminat²¹⁾ ausgeschlossen werden, daß die Hydrolyse über eine Dissoziation zu Phenyllithium und Triphenylaluminium verläuft.

In Einklang mit unserer Annahme steht auch der Befund, daß bei der Spaltung von **3c** ($Z = Al$, $M = Na$) mit Deuteriumoxid *trans*-1-Trityl-2-deutero-acenaphthen (**10**) gebildet wird. Diese konfigurative Zuordnung beruht wiederum darauf, daß 1-H und 2-H keine großen Kopplungskonstanten zeigen¹⁸⁾ und lediglich als verbreiterte Singulets bei τ 4.57 (1-H) und 6.78 (2-H, Halbwertsbreiten $\sim 6-7$ Hz) erscheinen. Geht man davon aus, daß die zu diesem selektiv deuterierten Kohlenwasserstoff **5** führende elektrophile Substitution wie bei anderen metallorganischen Verbindungen unter Konfigurationserhaltung an C-2 abläuft²²⁾, so folgt daraus, daß es sich bei **3c** ($Z = Al$, $M = Na$) wie beim analogen Borat-Komplex **3c** ($Z = B$) ebenfalls um das *trans*-1,2-Additionsprodukt von TNa und Triphenylaluminium an **2** handelt.

Zur Umwandlung der 1,5-Dihydro-acenaphthylene in Acenaphthene²³⁾

Das bei der Hydrolyse von **3c** ($Z = B$) entstehende chinoid 1-Trityl-1,5-dihydro-acenaphthylen (**4**) ist außerordentlich säureempfindlich und nur isolierbar, wenn es möglichst rasch (entweder durch Ausfällen oder Extraktion in ein organisches Lösungsmittel) dem Säureeinfluß entzogen wird. So wie **4** durch Eisessig unter „Aromatisierung“ zu **5** isomerisiert wird⁵⁾, geht es durch Essigsäure-1-d in *trans*-1-Trityl-2-deutero-acenaphthen (**10**) über, d. h. auch diese Umsetzung kann als 1,5- S_E2' -Reaktion angesehen werden, wobei das elektrophile Agens weitgehend von der der sperrigen Tritylgruppe abgewandten Seite angreift.

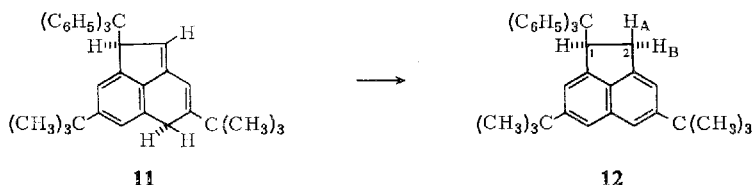


Während es bisher nicht gelang, bei der Hydrolyse des at-Komplexes aus 5,6-Dichlor-acenaphthylen einen chinoiden Kohlenwasserstoff des Typs **4** zu fassen, erhielt man durch Zersetzung des 4,7-Di-tert.-butyl-Derivates (**3c**, $Z = B$, $M = K$, $C(CH_3)_3$ statt 4-H und 7-H) das außerordentlich empfindliche 4,7-Di-tert.-butyl-1-trityl-1,5-dihydro-acenaphthylen (**11**) vom Schmp. 172–174°, dessen Struktur durch das ¹H-NMR-Spektrum gesichert wurde. Beim Erwärmen mit Eisessig ging **11** wieder in das Acenaphthen **12** über.

²¹⁾ G. Wittig und G. Keicher, *Naturwissenschaften* **34**, 216 (1947); G. Wittig und O. Bub, *Liebigs Ann. Chem.* **566**, 113 (1950).

²²⁾ Siehe dazu I. c.^{8a)} und zwar S. 116–130; H. C. Brown, *Hydroboration*, W. A. Benjamin, Inc., New York 1962.

²³⁾ Über formal verwandte Umlagerungen siehe K. v. Auwers und K. Ziegler, *Liebigs Ann. Chem.* **425**, 217 (1921); R. C. Fuson und Th. G. Miller, *J. org. Chemistry* **17**, 316 (1952); sowie Lit.^{8a)} und zwar S. 102/103, 190–193.



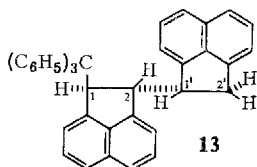
Die überaus große Säureempfindlichkeit von **11** geht schon daraus hervor, daß ein in Deuteriochloroform aufgenommenes Spektrum schon nach einigen Minuten Anzeichen einer beginnenden Umwandlung in das stabilere Isomere zeigte. Das Spektrum in Benzol- d_6 ist dagegen nach zwei Tagen noch praktisch unverändert.

Mit diesem Versuch dürfte gezeigt sein, daß dieser Weg über die Borate **3c** ($Z = B$) unter vorsichtiger Aufarbeitung auch andere bislang nur schwer zugängliche Derivate vom Struktur-Typ **4** bzw. **11** präparativ erschließt.

Triethylkalium/Triäthylboran und Acenaphthylen

Schließlich wurde noch versucht, ob mit dem Paar Triethylkalium/Triäthylboran²⁴⁾ eine ähnliche Additionsreaktion an Acenaphthylen **2** erreicht werden kann.

Ein zu (A) analoges Gleichgewicht scheint bei diesem Lewis-Base/Lewis-Säure-Paar weitgehend auf der Seite der Komponenten zu liegen, da sowohl nach 12stdg. Rühren bei Raumtemperatur als auch bei -80° die blutrote Farbe des TK bestehen blieb. Auch nach 12stdg. Einwirkung auf **2** war keine sichtbare Veränderung — Entfärbung oder Abscheidung eines Komplex-Salzes — eingetreten. Die Hydrolyse lieferte neben 32% 1-Trityl-acenaphthen (**5**) einen neuen Kohlenwasserstoff vom Schmp. $199-201^\circ$, dem aufgrund von Elementaranalyse, Massenspektrum und 1H -NMR-Spektrum die Struktur eines 1-Trityl-2-[acenaphthenyl-(1)]-acenaphthens (**13**) zuzuordnen ist. **13** war in 19proz. Ausbeute entstanden. Das gemeinsame Auftreten von **5** und **13** läßt sich durch die Annahme erklären, daß das zunächst durch Anlagerung von TK an Acenaphthylen entstandene 1-Trityl-acenaphthenyl-kalium sowohl mit Triäthylboran



als auch mit **2** weiterreagiert, so daß hier die Polymerisation von **2** nicht nur bevorzugt auf der ersten Stufe, sondern teilweise auch erst später inhibiert wird. Möglicherweise bilden sich verschiedene (monomere, dimere und höhermolekulare [?]) Borat-Komplexe nebeneinander, die bei der Hydrolyse dann die entsprechenden Kohlenwasserstoffe liefern. Das gegenüber der Triphenyl-Verbindung unterschiedliche Verhalten des Triäthylborans ist vielleicht auf den schwachen Lewis-Säure-Charakter — bedingt durch die Größe und den induktiven Elektronendruck der Äthylgruppen — des letzteren zurückzuführen.

²⁴⁾ Herrn Dr. R. Köster, Mülheim/Ruhr, möchten wir für die Überlassung einer größeren Menge Triäthylboran bestens danken.

Das Nichtauffinden von chinoiden Kohlenwasserstoffen bei der Hydrolyse spricht dafür, daß die hydrolytische Spaltung der Triäthyl-acenaphthenyl-borate bevorzugt die Kohlenstoff-Bor-Bindung angreift.

Da im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **13** das 1-H ebenfalls als verbreitertes Singulett auftritt, folgt wieder die *trans*-Stellung des 1-Trityl- und 2-Acenaphthenyl-Restes, d. h. im zweiten Schritt der „Acenaphthylen-Polymerisation“ lagert sich wieder ein Molekül auf der der Tritylgruppe abgewandten Seite an.

Dieser letzte Versuch zeigt, daß die mechanistischen und präparativen Aspekte der durch Tritylmetall-Derivate gestarteten und durch Lewis-Säuren inhibierten Acenaphthylen-Polymerisation noch nicht ausgeschöpft sind.

Für die Unterstützung dieser Arbeit mit Personal- und Sachmitteln möchten wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie bestens danken.

Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren wurden – wenn nicht anders angegeben – mit dem Varian HA-100-Gerät aufgenommen, wobei man die chemischen Verschiebungen der zu komplexen Signalen aufgespaltenen Absorptionen auf indirektem Wege mit Hilfe der Spin-Spin-Entkopplung ermittelte. ABX- und kompliziertere Systeme sind lediglich nach erster Ordnung analysiert. Die zur besseren Kennzeichnung der Spektren angegebenen Formen der Signale („s“, „d“) stellen daher häufig nur eine grobe Näherung dar. Die Halbwertsbreite derartiger Absorptionen ist infolge von Kopplungen erhöht. Alle Versuche mit metallorganischen Verbindungen wurden unter Reinst-Stickstoff und in völlig trockenen Lösungsmitteln ausgeführt.

1. *Tetramethylammonium-triphenyl-1-trityl-acenaphthenyl-(2)-borat* (**3c**, $Z = \text{B}$, $M = \text{N}(\text{CH}_3)_4$): Eine Lösung von 3.1 g (20.4 mMol) *Acenaphthylen* (**2**)²⁵ in 10 ccm Äther wurde mit einer Lösung von 4.92 g (20.4 mMol) *Triphenylboran*²⁶ in 30 ccm absol. Benzol in einem abgedunkelten Doppel-Schlenk-Rohr vereinigt. Unter Rühren ließ man nun dazu schnell 143 ccm (16.3 mMol) einer 0.114 *m* ätherischen *TNa*-Lösung⁵⁾ fließen. Schon während der Zugabe schlug die Farbe von Rot nach Gelborange um, und alsbald fiel das Komplex-Salz **3c** ($Z = \text{B}$, $M = \text{Na}$) aus. Diesen nach dreimaligem Waschen mit Äther/Benzol nahezu farblosen Niederschlag löste man dann rasch in 100 ccm unter Stickstoff destilliertem Wasser und versetzte die resultierende, seifig viskose Lösung sofort mit 3.14 g (20.4 mMol) *Tetramethylammonium-bromid* in 30 ccm Wasser. Nach dem Umkristallisieren des ausgefallenen *Tetramethylammonium-Salzes* **3c** ($Z = \text{B}$, $M = \text{N}(\text{CH}_3)_4$) aus Aceton/Äthanol betrug die Ausb. 10.4 g (90%, bez. auf *TNa*). Der luft- und lichtempfindliche Komplex **3c** zersetzte sich bei etwa 154–155°.

$\text{N}(\text{CH}_3)_4[\text{C}_{49}\text{H}_{38}\text{B}$ (711.8) Ber. C 89.43 H 7.08 N 1.97 Gef. C 88.89 H 7.06 N 1.86

$^1\text{H-NMR}$ (Aceton- d_6): τ 2.2–3.4 (m, $\sim 33\text{H}$); „dublettähnliche Absorptionen“ bei τ 3.52 ($J = 7\text{ Hz}$), 3.70 ($J = 8\text{ Hz}$) und 4.12 ($J = 7\text{ Hz}$) (je 1H, wahrscheinlich 4-H, 8-H und 3-H); τ 4.29 (s, Halbwertsbreite ca. 6 Hz, 1H, 1-H); τ 6.2 (breites Signal, Halbwertsbreite ca. 13 Hz, 1H, 2-H); τ 6.76 (s, 12H, $\text{N}(\text{CH}_3)_4$ -Protonen).

²⁵ Das Handelsprodukt der Fa. *Carl Roth OHG*, Karlsruhe, wurde bis zum Erreichen eines Schmp. von 92° aus Äthanol umkristallisiert.

²⁶ *G. Wittig und P. Raff*, Liebigs Ann. Chem. **573**, 195 (1951).

Zum spektroskopischen Vergleich wurde aus **3c** ($Z = B$, $M = Na$) *1-Trityl-1.5-dihydro-acenaphthylen* (**4**) nach der in l. c.⁵⁾ angegebenen Vorschrift dargestellt.

¹H-NMR (CDCl₃): τ 2.0–3.5 (m, \sim 18 H); τ 3.7 („d“, 1 H, 3-H); sich überlagernde Signale bei τ 4.0 und 4.1 (m, je 1 H und zwar 2-H, 4-H); τ 4.6 (s, Halbwertsbreite ca. 6 Hz, 1 H, 1-H); τ 6.52 (s, Halbwertsbreite ca. 9 Hz, 2 H, 5-H, 5'-H).

2. *Kalium-triphenyl-[1-trityl-acenaphthenyl-(2)]-borat* (**3c**, $Z = B$, $M = K$): In einem Schenkel eines abgedunkelten Doppel-Schlenk-Rohres mit Fritte wurden 0.57 g (3.7 mMol) **2** in 100 ccm Äther gelöst und unter Rühren 0.9 g (3.7 mMol) *Triphenylboran*²⁶⁾ in 30 ccm Benzol zugegeben. Hierzu ließ man dann 17 ccm (2.9 mMol) einer 0.17 *m* TK-Lösung¹⁰⁾ in Glykoldimethyläther fließen. Dabei entfärbte sich die TK-Lösung, und alsbald fiel **3c** ($Z = B$, $M = K$) aus. Nach 2stdg. Rühren im evakuierten, abgeschmolzenen Doppelrohr saugte man den Komplex auf der Fritte ab und wusch ihn mehrmals mit überdestilliertem Lösungsmittel. Das farblose *Kalium-Salz* wurde schließlich unter Stickstoff in ein Schlenk-Rohr übergeführt und 4 Stdn. i. Vak. bei 50° getrocknet; Ausb. 1.6 g (64%, bez. auf TK), Zers.-P. 139–141° (unter Rotfärbung).

K[C₄₉H₃₈B · 2C₄H₁₀O₂ (857.0) Ber. C 79.88 H 6.82 Gef. C 80.16 H 6.52

¹H-NMR (Aceton-d₆): s. S. 3511 sowie Abbild. 1.

Zur *Hydrolyse* wurde **3c** ($Z = B$, $M = K$) in dest. Wasser aufgeschlämmt, mit $2n$ HCl versetzt und rasch mit Benzol/Äther (3:2) kräftig geschüttelt, wobei sich alles löste. Anschließend wurde die organische Phase sofort mit $2n$ NaOH zur Entfernung von Säure und gelöstem Triphenylboran behandelt. Nach dem Neutralwaschen mit Wasser und Trocknen über Natriumsulfat wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der verbleibende Rückstand aus CHCl₃/Äthanol umkristallisiert. Auf diese Weise erhielt man bei einem Ansatz mit 6.6 mMol **2** und Triphenylboran sowie 5.3 mMol TK 1.09 g (52%, bez. auf TK) *1-Trityl-1.5-dihydro-acenaphthylen* (**4**) vom Schmp. 184°.

trans-1-Trityl-2-deutero-acenaphthen (**10**) aus **4** und *Essigsäure-1-d*: 60 mg **4** löste man in 50 ccm heißer *Essigsäure-1-d* (98% 1-d-Gehalt) und saugte **10** nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur ab. Nach dem Waschen mit Petroläther (Sdp. 40°) und Trocknen i. Vak. erhielt man 55 mg (92%) **10** vom Schmp. 240–241°.

¹H-NMR (CDCl₃): τ 2.1–3.9 (m, \sim 21 H); τ 4.57 (s, Halbwertsbreite ca. 6 Hz, 1 H, 1-H); τ 6.78 (s, Halbwertsbreite ca. 7 Hz, 1 H, 2-H).

3. *Kalium-triphenyl-[5.6-dichlor-1-trityl-acenaphthenyl-(2)]-borat* (**3c**, $Z = B$, $M = K$, Cl statt 5-H und 6-H): Wie unter 2) beschrieben, wurden 500 mg (2.3 mMol) *5.6-Dichlor-acenaphthylen*⁵⁾ in 150 ccm Äther, 550 mg (2.3 mMol) *Triphenylboran* in 30 ccm Benzol und 3.43 ccm (1.8 mMol) einer 0.53 *m* TK-Lösung in Glykoldimethyläther vereinigt. Nach 12stdg. Rühren bei Raumtemperatur hatte sich ein farbloses Komplex-Salz abgeschieden, das durch Waschen mit aufdestilliertem Lösungsmittel gereinigt werden konnte. Ausb. an dem trockenen *Dichlor-Komplex* 1.48 g (89%, bez. auf TK) vom Zers.-P. 141–143° (unter Rotfärbung). Die zur Elementaranalyse verwendete Probe enthielt wiederum ca. 2 Moll. Glykoldimethyläther.

K[C₄₉H₃₆Cl₂B · 2C₄H₁₀O₂ (925.9) Ber. C 73.94 H 6.10 Gef. C 74.25 H 5.58

¹H-NMR (Aceton-d₆): τ 2.1–3.4 (m, \sim 31 H); „dublettähnliche Absorptionen“ bei τ 3.46 ($J = 7.5$ Hz), 3.84 ($J = 8$ Hz) und 4.08 ($J = 7.5$ Hz) (je 1 H, wahrscheinlich 4-H, 8-H und 3-H); τ 4.44 (s, Halbwertsbreite ca. 5 Hz, 1 H, 1-H); τ 6.19 (breites Signal, Halbwertsbreite ca. 10 Hz, 1 H, 2-H). Bei τ 6.53 und 6.72 treten wieder die Methyl- und Methylsignale des Glykoldimethyläthers im rel. Verhältnis 4:6 auf.

Die zu 5,6-Dichlor-1-trityl-acenaphthen (**5**, Cl statt 5-H und 6-H) führende Spaltung des Natrium-triphenyl-[5,6-dichlor-1-trityl-acenaphthenyl-(2)]-borats ist in l. c.⁵⁾ beschrieben. Eigene Versuche, durch Variation der dort angegebenen Bedingungen zu einem chinoiden Kohlenwasserstoff des Typs **4** zu gelangen, führten bislang nicht zum Erfolg.

4. Kalium-triphenyl-[4,7-di-tert.-butyl-1-trityl-acenaphthenyl-(2)]-borat (**3c**, $Z = B$, $M = K$, $C(CH_3)_3$ statt 4-H und 7-H)

a) 4,7-Di-tert.-butyl-acenaphthylen wurde nach Eicher¹¹⁾ aus 4,7-Di-tert.-butyl-acenaphthen²⁷⁾ dargestellt.

¹H-NMR (CDCl₃)²⁸⁾: τ 2.3 (s, 4H, 3-H, 5-H, 6-H, 8-H); τ 2.99 (s, 2H, 1-H, 2-H); τ 8.6 (s, 18H der tert.-Butylgruppen).

b) Die Darstellung des entsprechenden Komplex-Salzes erfolgte nach der bei 2. angegebenen Vorschrift aus 0.8 g (3.0 mMol) 4,7-Di-tert.-butyl-acenaphthylen in 20 ccm Äther, 0.73 g (3.0 mMol) Triphenylboran in 20 ccm Benzol und 4.57 ccm (2.4 mMol) einer 0.53 *m* TK-Lösung in Glykoldimethyläther. Ausb. an farblosem **3c** ($Z = B$, $M = K$, $C(CH_3)_3$ statt 4-H und 7-H) 1.04 g (45%, bez. auf TK); Zers.-P. bei etwa 143°.

$K[C_{57}H_{54}B \cdot 2 C_4H_{10}O_2$ (969.2) Ber. C 80.55 H 7.70 Gef. C 76.58 H 7.08

¹H-NMR (Aceton-d₆): τ 2.1–3.6 (m, ~30H); 3.77 (s, 3H, wahrscheinlich 5-H, 6-H und 8-H); τ 4.06 (s, 1H, wahrscheinlich 3-H); τ 4.53 (s, Halbwertsbreite ca. 6 Hz, 1H, 1-H); τ 6.25 (breite Absorption, Halbwertsbreite ca. 11 Hz, 1H, 2-H); τ 6.54 und 6.72 Methyl- und Methylsignale des Glykoldimethyläthers; τ 8.9 und 9.0 (s, je 9H, tert.-Butylgruppen in 4- und 7-Stellung). Laut Elementaranalyse enthält dieser Komplex nicht-stöchiometrische Mengen an Glykoldimethyläther.

c) Zur Hydrolyse wurde das bei einer Umsetzung von 1.2 g (4.5 mMol) 4,7-Di-tert.-butyl-acenaphthylen mit 1.1 g (4.5 mMol) Triphenylboran und 4.6 ccm (3.6 mMol) einer 0.78 *m* TK-Lösung in Glykoldimethyläther ausgefallene Komplex-Salz in dest. Wasser aufgeschlämmt, mit 2*n* HCl versetzt und anschließend rasch mit Benzol/Äther (3:2) ausgeschüttelt, wobei sich alles löste. Nach der unter 2. beschriebenen weiteren Aufarbeitung erhielt man aus der organischen Phase 660 mg (36%, bez. auf TK) 4,7-Di-tert.-butyl-1-trityl-1,5-dihydro-acenaphthylen (**II**) vom Schmp. 172–174° (aus Petroläther, Sdp. 40°/Äther).

¹H-NMR (CDCl₃): τ 2.0–3.7 (m, ~17H); 3.8 (s, s²⁹⁾, 1H, vermutlich 3-H); τ 4.14 (s, s²⁹⁾, 1H, vermutlich 2-H); τ 4.66 (s, Halbwertsbreite ca. 6 Hz, 1H, 1-H); τ 6.49 (s, Halbwertsbreite ca. 6 Hz, 2H, 5-H, 5'-H); τ 8.70 und 8.83 (s, je 9H, tert.-Butylgruppen in 4- und 7-Stellung). Das in CDCl₃ aufgenommene Spektrum zeigte bereits nach wenigen Minuten Anzeichen beginnender Veränderung; dagegen blieben die **II** zuzuschreibenden Absorptionen bei Verwendung von Benzol-d₆ als Solvens über zwei Tage hin nahezu unverändert.

d) Zur Umwandlung in 4,7-Di-tert.-butyl-1-trityl-acenaphthen (**12**) löste man 100 mg **II** in heißem Eisessig und saugte das beim Abkühlen ausfallende **12** ab. Nach mehrmaligem Waschen mit Petroläther (Sdp. 40°) und Trocknen i. Vak. schmolz **12** bei 188–189° (Ausb. 94%).

$C_{39}H_{40}$ (508.7) Ber. C 92.07 H 7.93 Gef. C 91.81 H 8.35

¹H-NMR (CDCl₃): τ 1.8–3.8 (m, ~19H); ABX-System bei τ 4.6 ($J_{AX} \approx 2$ Hz, $J_{BX} \approx 8$ Hz, 1H, $H_X = 1$ -H); τ 6.26 ($J_{BX} \approx 8$ Hz, $J_{AB} \approx 17$ Hz, 1H, $H_B = 2$ -H); τ 6.82 ($J_{AX} \approx 2$ Hz, $J_{AB} \approx 17$ Hz, 1H, $H_A = 2$ -H); τ 8.67 und 8.83 (s, je 9H, tert.-Butylgruppen in 4- und 7-Stellung).

27) A. Th. Peters, J. chem. Soc. [London] 1942, 562.

28) Varian A-60-Gerät. Wir danken Herrn Priv.-Doz. Dr. A. Mannschreck für diese Aufnahmen.

29) Diese Signale zeigen Anzeichen einer geringen Aufspaltung.

5. Kalium-triphenyl-[1-trityl-1,2-dideutero-acenaphthenyl-(2)]-borat (7)

a) 1,2-Dideutero-acenaphthylen (2, D statt 1-H und 2-H) wurde nach *Trost*¹⁶⁾ dargestellt. Die dort angegebene Vorschrift zur Darstellung von 1,8-Bis-[brom-dideuteromethyl]-naphthalin wurde jedoch wie folgt abgeändert: 9,49 g (49,4 mMol) 1,8-Bis-[hydroxy-dideuteromethyl]-naphthalin gab man in 200 ccm auf 0° abgekühlte 48proz. Bromwasserstoffsäure und rührte 18 Stdn. zwischen 0 und +5°. Anschließend wurde das Reaktionsprodukt abgesaugt, mit Wasser neutral gewaschen und dann in Äther gelöst. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat kristallisierte man den Rückstand der organischen Phase mehrmals aus Benzol/Petroläther (Sdp. 40°) um, wobei 10,2 g (65%) Dibromverbindung vom Schmp. 130–131° anfielen.

Das für die anschließend beschriebene Umsetzung verwendete Präparat bestand laut Massenspektrum³⁰⁾ zu 85% aus 1,2-Dideutero-acenaphthylen und enthält noch 11% 1,1,2,2-Tetradeutero-acenaphthen. Ein Blindversuch zeigte, daß unter den Darstellungsbedingungen für 7 bei der analogen Umsetzung von TK mit Acenaphthen und Triphenylboran kein schwer löslicher (möglicherweise störender) Niederschlag ausfiel.

b) 7 wurde wie unter 2. beschrieben aus 0,8 g (5,2 mMol) 1,2-Dideutero-acenaphthylen in 10 ccm Äther, 1,26 g (5,2 mMol) Triphenylboran in 30 ccm Benzol und 5,3 ccm (4,2 mMol) einer 0,8 m TK-Lösung in Glykoldimethyläther dargestellt. Dabei erhielt man 2,24 g (62%, bez. auf TK) farbloses 7 vom Zers.-P. 139–141° (Rotfärbung). Der Komplex enthielt laut ¹H-NMR-Spektrum 2 Moll. Glykoldimethyläther.

$K[C_{49}H_{36}D_2B \cdot 2 C_4H_{10}O_2$ (859,0) Ber. C 79,70 H + D 7,04 Gef. C 79,85 H + D 6,26

¹H-NMR (Aceton-d₆): τ 2,3–3,4 (m, ~33H); τ 3,56 („d“, $J = 7$ Hz, 1H, 4-H); τ 3,72 („d“, $J = 8$ Hz, 1H, 8-H); τ 4,13 („d“, $J = 7$ Hz, 1H, 3-H); τ 6,56 und 6,74, Methyl- und Methylprotonen des Glykoldimethyläthers.

6. 1-Trityl-acenaphthen (5) und trans-1-Trityl-2-deutero-acenaphthen (10) durch Umsetzung von TNa, Acenaphthylen und Triphenylaluminium

a) 5 wurde wie beschrieben⁵⁾ dargestellt.

¹H-NMR (CDCl₃): τ 2,1–3,9 (m, ~21H); ABX-System bei τ 4,55 ($J_{AX} = 2,2$ Hz, $J_{BX} = 7,8$ Hz, 1H, $H_X = 1$ -H); τ 6,27 ($J_{BX} = 7,8$ Hz, $J_{AB} = 17$ Hz, 1H, $H_B = 2$ -H); τ 6,80 ($J_{AX} = 2,2$ Hz, $J_{AB} = 17$ Hz, 1H, $H_A = 2$ -H).

b) In einem zweiten Versuch wurde ein Ansatz mit 15 mMol TNa, Acenaphthylen und Triphenylaluminium⁵⁾ mit 2 ccm (100 mMol) Deuteriumoxid (99,7% D-Gehalt) hydrolysiert. Die beschriebene⁵⁾ Aufarbeitung lieferte 1,92 g (32%) 1-Trityl-2-deutero-acenaphthen vom Schmp. 240–241° (aus Chloroform).

¹H-NMR (CDCl₃) siehe S. 3518.

7. Tritylkalium, Acenaphthylen und Triäthylboran: In einem Schlenk-Rohr wurden 1,07 g (7,0 mMol) Acenaphthylen in 50 ccm Äther gelöst und nacheinander 1 ccm (ca. 7 Mol) Triäthylboran²⁴⁾ und 7 ccm (5,6 mMol) einer 0,8 m TK-Lösung in Glykoldimethyläther zugegeben. Nach 12stdg. Rühren war die Reaktionslösung noch immer tiefrot; ein Komplexsalz hatte sich nicht abgeschieden. Nach der vorsichtigen Hydrolyse mit Wasser schüttelte man die organische Phase zur Entfernung von Borsäuren mit 2*n* NaOH aus und kristallisierte dann den Rückstand der Ätherlösung aus Chloroform/Äthanol um. Dabei kristallisierten in der Kälte (-15°) zunächst 650 mg 5 vom Schmp. 241–242° und anschließend 760 mg eines Kohlenwasserstoff-Gemisches vom Schmp. 185–190°. Das letztere wurde durch präparative Dünnschichtchromatographie (Kieselgel G, CCl₄) weiter aufgetrennt, wobei nochmals 70 mg 5

³⁰⁾ Aufgenommen mit dem MAT Atlas CH4-Gerät. Wir danken Fräulein Dr. D. Krauß und Herrn Dr. Ch. Wünsche für diese Aufnahmen.

und — nach mehrfacher Umkristallisation der sich in der langsamer laufenden Zone befindlichen Substanz aus Chloroform/Äthanol — 580 mg *1-Triptyl-2-[acenaphthenyl-(1)]-acenaphthen* (**13**) vom Schmp. 199–201° erhalten wurden. Gesamtausb. an **5** bzw. **13**: 32% bzw. 19%.

C₄₃H₃₂ (548.7) Ber. C 94.12 H 5.88

Gef. C 93.97 H 5.91 Mol.-Gew. 548 (M⁺ im Massenspektrum)³⁰⁾

¹H-NMR (CDCl₃)²⁸⁾: τ 2.0–3.8 (m, ~27H); τ 4.45 (s, Halbwertsbreite ca. 3.5 Hz, 1H, 1-H); τ 5.54 (m, 1H, 1'-H); τ 5.86 (breit, Halbwertsbreite ca. 6 Hz, 1H, 2-H); τ 6.66 („d“, breit, Aufspaltung ca. 6 Hz, 2H, 2'-H und 2''-H).

[171/69]