

Gekreuz-konjugierte polychlorierte Cycloheptatrienderivate aus Octachlorcycloheptatrien und Hexachlortropon

Stefan Drücke^b, Peter Imming^a, Thomas Kämpchen^a und Gunther Seitz^{*a}

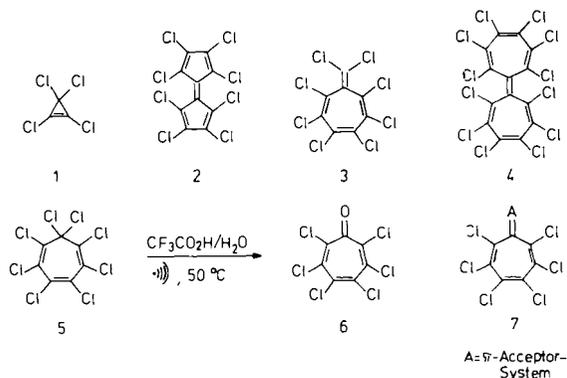
Pharmazeutisch-Chemisches Institut der Universität Marburg^a,
Marbacher Weg 6, D-3550 Marburg/Lahn

Fachbereich Chemie der Universität Marburg^b,
Hans Meerwein-Straße, D-3550 Marburg/Lahn

Eingegangen am 11. März 1988

Wir beschreiben eine neue, ergiebige Synthese von Hexachlortropon (**6**) und einige Kondensationsreaktionen von **6** zu neuen polychlorierten, gekreuz konjugierten Cycloheptatrienderivaten. Umsetzungen von Octachlorcycloheptatrien (**5**) mit Benzol/ $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Ag}$ bzw. mit Phenylmalononitril (**28**) führen zu ersten stabilen [1.6.7]Quinarenen **19** und **29**. Die Struktur von **19** wird mit Hilfe einer Röntgenstrukturanalyse bewiesen und ein Bildungsweg vorgeschlagen. Der Einfluß der Polychlorierung auf Stabilität und Elektronenspektren wird diskutiert.

Die Perchlorierung mehrfach ungesättigter, konjugierter π -Systeme führt häufig zu einer ungewöhnlichen Stabilisierung sonst oxidationsempfindlicher und leicht zersetzlicher Moleküle¹⁾. Beispiele reichen vom Tetrachlorcyclopropen (**1**)^{2,3)} über das Octachlorpentafulvalen (**2**)¹⁾ bis zum Perchlorheptafulven (**3**)⁴⁾ oder -fulvalen (**4**)⁵⁾. Wir haben versucht, aus Octachlorcycloheptatrien (**5**)⁶⁾ und Hexachlortropon (**6**)⁷⁾ neue perchlorierte Heptafulvene des Typs **7** darzustellen, um die Auswirkung der Perchlorierung auf cyclisch wie gekreuz konjugierte Moleküle eingehender zu studieren. Da das Reaktionsverhalten von **5** und **6** bisher kaum untersucht ist^{6,8,9)}, erschienen uns zudem nucleophile Austauschreaktionen der Chlorsubstituenten erfolversprechend zur Synthese neuer Heptafulvene mit interessantem Substitutionsmuster.



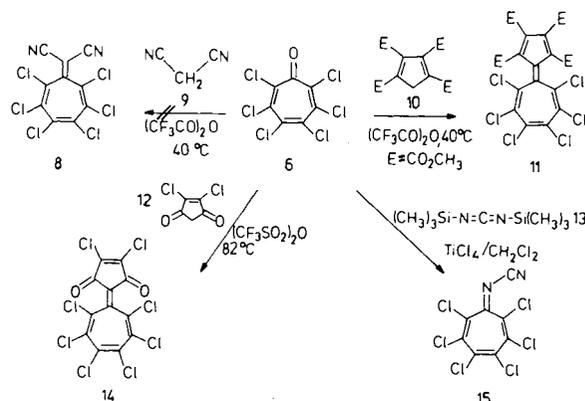
Während **5** nach Angaben der Literatur⁶⁾ gut zugänglich ist, ließen sich Synthesevorschriften für **6** nur in unbefriedigender Weise reproduzieren⁷⁾. In der Hydrolyse von **5** durch wäßrige Trifluoressigsäure im Ultraschallbad fanden

Cross-Conjugated Polychlorinated Derivatives of Cycloheptatriene from Octachlorocycloheptatriene and Hexachlorotropon

A new convenient synthesis of hexachlorotropon (**6**) and some condensation reactions of **6** are described, yielding novel polychlorinated cross-conjugated derivatives of cycloheptatriene. Treatment of octachlorocycloheptatriene (**5**) with benzene/ $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Ag}$ and phenylmalononitrile (**28**) leads to the first stable [1.6.7]quinarenes **19** and **29**, respectively. The structure of **19** is proved by X-ray diffraction and a mechanism is proposed for the reaction. The influence of polychlorination on stability and electronic spectra is discussed.

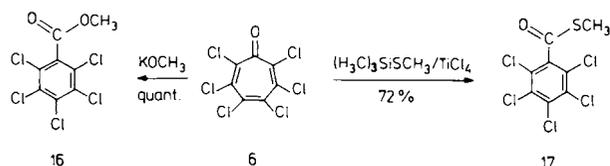
wir jedoch eine elegante und sehr einfache Herstellungsmethode für **6**, die es erlaubt, auch größere Mengen des Troponderivates rein darzustellen.

6 läßt sich unter geeigneten Reaktionsbedingungen mit einer Reihe methylen-aktiver Verbindungen in neue, im Siebenring perchlorierte Heptafulvene mit interessanten Eigenschaften überführen. Mit Trifluoressigsäureanhydrid als Kondensationsmittel und Malononitril (**9**) als CH-acider Komponente läßt sich das schon bekannte¹⁰⁾ Heptafulven **8** überraschenderweise nicht gewinnen. Im Gegensatz dazu entsteht aus **6** und dem stark aciden Cyclopentadien-tetracarbonsäure-tetramethylester **10**¹¹⁾ – wiederum in Gegenwart von Trifluoressigsäureanhydrid – das ungewöhnlich substituierte Sesquifulvalen **11** in guter Ausb. Zur Reaktion von **6** mit 4,5-Dichlor-4-cyclopenten-1,3-dion (**12**)¹²⁾ ist Trifluormethansulfonsäureanhydrid als Kondensationsmittel erforderlich. Das an der Luft oxidationsempfindliche Sesquifulvalenchinon **14** läßt sich so in 15% Ausb. gewinnen.

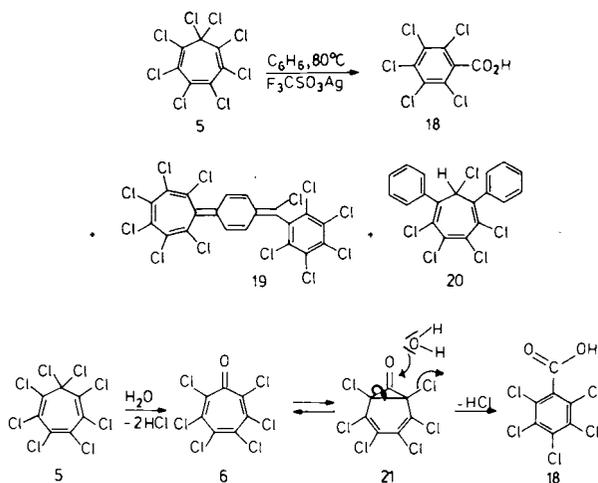


Mit dem neuen Reagenssystem Bis(trimethylsilyl)carbodiimid (**13**)/TiCl₄¹³ läßt sich mit **15** erstmals auch ein stabiles *N*-Cyaniminderivat des Cycloheptatriens gewinnen, das als blaßgelbe Kristalle in 74% Ausb. anfällt. Die analoge Umsetzung mit unsubstituiertem Tropon führt überraschenderweise nicht zum Ziel.

Versuche, die Chlorsubstituenten in **6** durch Sauerstoff- oder Schwefelnucleophile zu ersetzen, führen nicht zu den gewünschten Siebenringderivaten. Aus der Umsetzung mit Kaliummethanolat resultiert nahezu quantitativ Pentachlorbenzoesäure-methylester (**16**)¹⁴, während mit Methyl(trimethylsilyl)sulfid/TiCl₄ Pentachlorbenzoesäure-*S*-mylester (**17**) in über 70% Ausb. entsteht.



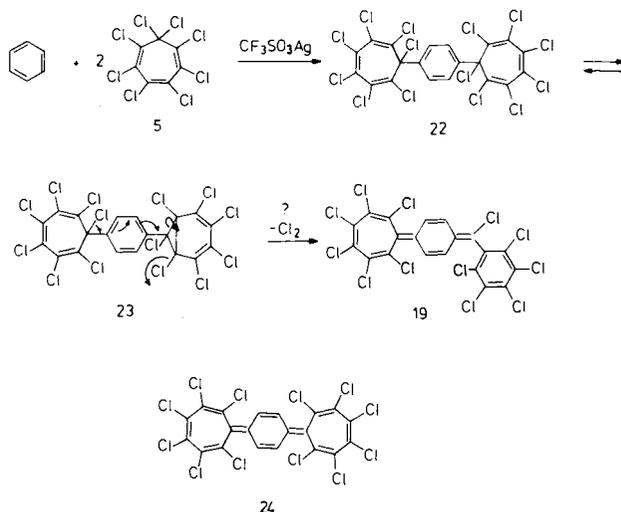
Zur Untersuchung der Reaktivität von **5** haben wir dieses mit überschüssigem Benzol in Gegenwart von Silber-trifluormethansulfonat umgesetzt, einer Kombination aus stark „halogenophiler“ Lewis-Säure und sehr schwach nucleophilem Anion. Nach dreitägiger Reaktionszeit und chromatographischer Auftrennung des Reaktionsgemisches lassen sich drei Reaktionsprodukte isolieren und identifizieren. Pentachlorbenzoesäure (**18**)¹⁵ dürfte durch Hydrolyse von **5** zu **6** und nachfolgender, von Wasser als Nucleophil ausgelöster Ringverengung¹⁶ gemäß Reaktionsfolge **5** → **6** → **21** → **18** entstehen.



Das zweite Produkt, das als gelbe Kristalle anfällt, stammt aus einer zweifachen Alkylierung von Benzol durch **5**. Wir nehmen an, daß aus den Primärprodukten (**22** ↔ **23**) Chlor eliminiert wird. Dabei entsteht aber nicht das gewünschte [7.6.7]Chinaren **24**¹⁷ sondern das dazu isomere **19**.

Erste Hinweise auf Konstitution **19** lieferten massenspektrometrische Daten. Das Molekül-Ion zeigt ein für zwölf Chloratome charakteristisches Isotopenmuster und läßt in

Kombination mit der Elementaranalyse auf die Summenformel C₂₀H₄Cl₁₂ schließen. Im ¹H-NMR-Spektrum werden vier getrennte Signale für die vier Sechsringsprotonen registriert, jeweils als Doppeldublett (s. Exp. Teil).



Zur endgültigen Absicherung der Konstitution von **19** wurde eine Röntgenstrukturanalyse eines Einkristalls vorgenommen. Die Abb. verdeutlicht, daß der Cycloheptatrienring eine wannenförmige Konformation einnimmt mit lokalisierten Einfach- und Doppelbindungen. Die C–C-Bindungslängen sind mit 145–148 pm für C(sp²)–C(sp²)-Bindungen und mit 133–134 pm für C(sp²)=C(sp²)-Bindungen typisch alternierend. Die intramolekulare Abstoßung zwischen 2/7-Cl und den gegenüberliegenden H-Atomen des Cyclohexadienrings führt dazu, daß der Winkel zwischen C-2, C-1 und C-7 mit 111° um 10° kleiner ist als die anderen CCC-Winkel im Siebenring (121–124°). **19** stellt das erste stabile [1.6.7]Chinaren dar. Das zu **19** isomere [7.6.7]Chinaren **24** ließ sich auch nach Variation der Versuchsbedingungen nicht isolieren oder auch nur nachweisen.

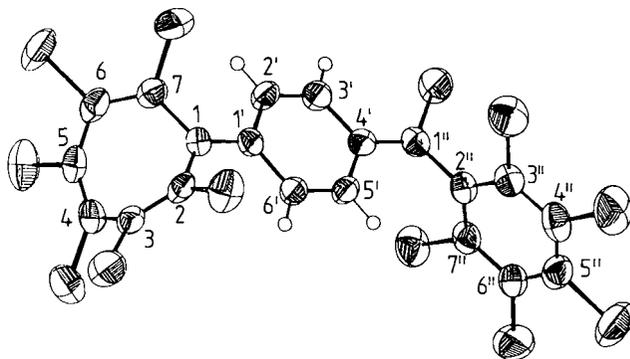
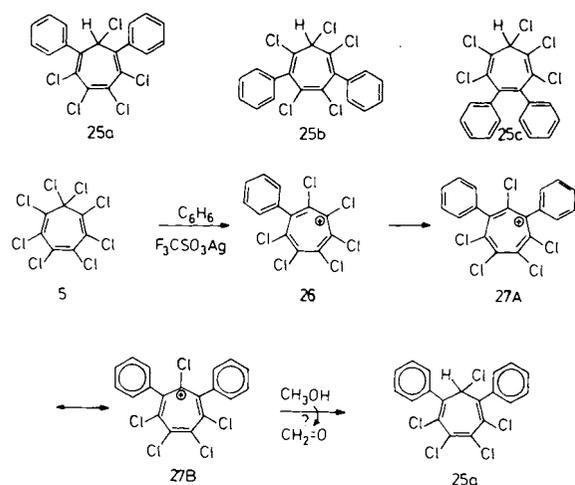


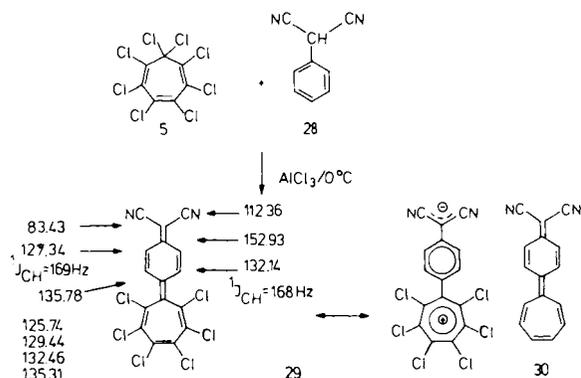
Abb. ORTEP-Zeichnung¹⁸) von **19** im Kristall; die Schwingungsellipsoide geben 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit wieder.

Für das dritte Reaktionsprodukt ergeben analytische Daten die Summenformel C₁₉H₁₁Cl₅. Spektroskopische Untersuchungen lassen auf drei isomere Konstitutionen wie

25a–c schließen. Da das Signal der sp^3 -Methingruppe im ^{13}C -NMR-Spektrum eine komplexe Aufspaltung von ca. 2.5 Hz zeigt, favorisieren wir Konstitution **25a** für das dritte, isolierbare Reaktionsprodukt. Die Aufspaltung dürfte von einer 4J -Kopplung des sp^3 -Kohlenstoffs im Siebenring mit den *ortho*-ständigen Aromatenprotonen herrühren. Für Konstitutionen wie **25b** und **c** wären Kopplungskonstanten dieser Größenordnung nicht zu erwarten. Die Bildung von **25a** läßt sich plausibel deuten, wenn man zweifache Arylierung des Heptachlortropyliumkations unter Silberionenkatalyse via **26** zu (**27A** ↔ **27B**) annimmt, das als Oxidationsmittel möglicherweise vom zugefügten Methanol ein Hydrid-Ion abstrahiert.



Ein zweites, stabiles [1.6.7]Chinaren **29** resultiert aus der Umsetzung von **5** mit Phenylmalononitril (**28**) bei 0°C in Gegenwart von Aluminium(III)-chlorid. Das in 48% Ausbeute als orangefarbene Nadeln isolierbare Produkt **29** erweist sich überraschenderweise als stabil gegenüber Luft-, Feuchtigkeits- und Lichteinfluß. Die spektroskopischen Daten bestätigen die formulierte Konstitution. Das IR-Spektrum weist eine charakteristische $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ -Schwingung bei 2215 cm^{-1} auf, das ^1H -NMR-Spektrum zeigt nach Zusatz eines Lanthanid-Shift-Reagenzes [$\text{Eu}(\text{thd})_3$] das erwartete AA'BB'-Signalmuster für die Sechsringsprotonen. Im ^{13}C -NMR-Spektrum werden zehn Signale registriert, die mit Hilfe eines zweidimensionalen INADEQUATE-Spektrums¹⁹⁾ den entsprechenden C-Atomen (mit Ausnahme der des Cycloheptatrienrings) zugeordnet werden konnten.



Interessant ist ein Vergleich mit dem analogen, im Siebenring nicht chlorierten Chinaren **30**²⁰⁾, das nur als Oligomeres isolierbar ist und lediglich in verdünnter Lösung als Monomeres spektroskopisch charakterisiert werden kann. Es zeigt in Methanol eine intensiv blaue Farbe, die es einem langstwelligen Maximum bei 672 nm ($\lg \epsilon = 4.25$) verdankt. Bemerkenswert für **30** ist eine ausgeprägte positive Solvatochromie²¹⁾. Bei Übergang zu unpolaren Lösungsmitteln findet man im Elektronenspektrum eine Bandenverschiebung nach kürzeren Wellenlängen [z. B. in CHCl_3 : λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 640 (4.23), in C_6H_6 : λ_{max} = 627 nm]. Das läßt schließen, daß für den Grundzustand von **30** die unpolare Grenzstruktur bestimmend ist. Im Gegensatz dazu zeigt das orangefarbene chloresubstituierte Analogon **29** in CH_3OH ein langstwelliges Maximum bei 406 nm ($\lg \epsilon = 4.41$), das mit abnehmender Lösungsmittelpolarität nach höheren Wellenlängen verschoben wird [in CH_2Cl_2 : λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 412 (4.38); in C_6H_6 : λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 420 nm (4.34)]. Die negative Solvatochromie deutet an, daß der Grundzustand des chlorierten Chinarens **29** polarer ist als der des unsubstituierten Systems **30**. Der Vergleich der langstwelligen Absorptionsbanden in den Elektronenspektren der hier vorgestellten, chloresubstituierten gekreuzt konjugierten Cycloheptatrienderivate **11**, **14** und **29** mit den entsprechend wasserstoffsubstituierten Analoga macht generell deutlich, daß die Perchlorierung zu einer ungewöhnlichen, hypsochromen Verschiebung führt. Da die Chloresubstituenten dem Siebenring eine wannenförmige Konformation aufzwingen, ist die Annahme naheliegend, daß dadurch die Ausdehnung des konjugierten Systems über den Cycloheptatrienring signifikant beeinträchtigt wird; daneben könnte eine stärkere Verdrillung der durch die intercyclische Doppelbindung verknüpften Ringebenen für die beobachteten Effekte verantwortlich sein. Dies dürfte jedoch nur in untergeordnetem Maße zutreffen, da z. B. der Verdrillungswinkel in **19** zwischen der Ebene des Cyclohexadienrings und der aus C-2, C-1 und C-7 konstruierten des chloresubstituierten Siebenrings nur 4.05° beträgt.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Förderung dieser Untersuchungen, der BASF AG, der Hoechst AG und der Bayer AG für großzügige Chemikalienspenden.

Experimenteller Teil

^1H -NMR-Spektren: Varian T60 und Jeol JNM-GX-400; ^{13}C -NMR-Spektren: Jeol JNM-FX-100 und JNM-GX-400; chemische Verschiebung in ppm (δ -Skala) relativ zu TMS. – IR-Spektren: Perkin-Elmer, Modelle 257 und 398. – Elektronenspektren: Beckman Acta M VI. – Schmelzpunkte: Bestimmungsgesetz nach Dr. Tottoli (Fa. Büchi); unkorrigiert. – Präparative Schichtchromatographie: Chromatotron® (Fa. Harrison Research, Palo Alto, Kalifornien); rotierende Platten, mit Kieselgel 60 PF₂₅₄ „gipshaltig“ (Fa. Merck) beschichtet. – Kugelrohrdestillation: Glasrohrföfen GKR-50 (Fa. Büchi).

Hexachlor-2,4,6-cycloheptatrien-1-on (**6**): 5.0 g (14 mmol) **5** werden in einem Gemisch aus 90 ml Trifluoressigsäure und 10 ml Wasser suspendiert. Man läßt bei 50°C 5 h lang Ultraschall einwirken; dabei entsteht eine grüngelbe Lösung. Die nach 2stdg. Aufbewahren

der Lösung bei etwa 5 °C ausgefallenen Kristalle werden abgesaugt und zweimal mit wenig Trifluoressigsäure gewaschen. Ausb. 4.2 g (96%); Schmp. 85 °C (Lit.⁷⁾ Schmp. 83 °C). — IR (KBr): $\nu = 1652 \text{ cm}^{-1}$, 1432, 1425, 1277, 1179, 1122, 1017, 720, 710. — ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 177.6, 136.6, 134.5, 132.4$. — MS (70 eV, 60 °C): m/z (%) = 310 (5) [M⁺], 284 (100).

C₇Cl₆O₃ (312.8) Ber. C 26.88 Gef. C 26.82

5-(Hexachlor-2,4,6-cycloheptatrienyliden)-1,3-cyclopentadien-1,2,3,4-tetracarbonsäure-tetramethylester (**11**): 200 mg (0.6 mmol) **6** und 240 mg (0.6 mmol) **10** werden 1 h unter Feuchtigkeitsausschluß in 30 ml Trifluoressigsäureanhydrid unter Rückfluß erhitzt. Der nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. erhaltene rote Rückstand wird durch PSC an Kieselgel gereinigt (Chromatotron[®]; Schichtdicke: 4 mm; Eluens: CHCl₃). Man kristallisiert aus Hexan um und erhält rote Plättchen. Ausb. 200 mg (56%); Schmp. 150 °C. — IR (KBr): $\nu = 3000 \text{ cm}^{-1}$, 2945, 1720 (CO), 1545, 1432, 1348, 1260, 1248, 1218, 1155, 1115. — UV (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ϵ) = 242 nm (4.380), 308 (4.240). — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 3.82$ (s, 6H, OCH₃), 3.85 (s, 6H, OCH₃). — ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 162.5, 162.1$ (CO), 143.1, 140.0, 139.6, 133.0, 130.4, 128.2, 124.6, 53.15, 52.91 (OCH₃). — MS (70 eV, 60 °C): m/z (%) = 590 (0.01) [M⁺], 216 (82).

C₂₀H₁₂Cl₆O₈ (593.0) Ber. C 40.51 H 2.04 Cl 35.87
Gef. C 40.70 H 2.12 Cl 35.66

4,5-Dichlor-2-(hexachlor-2,4,6-cycloheptatrienyliden)-4-cyclopenten-1,3-dion (**14**): 1.2 g (3.8 mmol) **6** und 0.6 g (3.8 mmol) **12** werden 3 h unter sorgfältigem Ausschluß von Feuchtigkeit in 3 ml Trifluormethansulfonsäureanhydrid unter Rückfluß erhitzt. Den nach Entfernen des Lösungsmittels erhaltenen Rückstand reinigt man zunächst durch Filtration durch eine Kieselgelsäule (20 cm, 3 cm Ø, Eluens: CHCl₃), dann durch PSC an Kieselgel (Chromatotron[®]; Schichtdicke 4 mm; Eluens: CCl₄) und kristallisiert aus Pentan um. **14** fällt in Form intensiv gelber Kristalle an, die sich innerhalb weniger Tage mindestens oberflächlich braun verfärben. Ausb. 0.3 g (15%); Schmp. 156 °C. — IR (KBr): $\nu = 1700 \text{ cm}^{-1}$ (CO), 1645, 1560, 1215, 1136, 1078, 965, 707, 670, 656. — UV (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ϵ) = 241 nm (4.460), 280 (4.250), 384 (3.330). — ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 177.8$ (CO), 153.2, 138.4, 132.3, 128.3, 125.3. — MS (70 eV; 50 °C): m/z (%) = 458 (0.01) [M⁺], 421 (22) [M⁺ - 35], 43 (100).

C₁₂Cl₆O₂ (459.8) Ber. C 31.35 Cl 61.69
Gef. C 31.52 Cl 60.79

N-(Hexachlor-2,4,6-cycloheptatrienyliden)cyanamid (**15**): 0.7 g (2.4 mmol) **6** werden in 10 ml getrocknetem Dichlormethan gelöst. Nach Abkühlen auf 0 °C gibt man tropfenweise unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß (Argon) 4.6 g (25 mmol) Titan(IV)-chlorid zu und dann eine Lösung von 4.6 g (25 mmol) **13** in 10 ml Dichlormethan. Die Mischung wird ca. 12 h bei Raumtemp. gerührt, wobei sie sich allmählich orange färbt. Man filtriert durch eine kurze Kieselgelsäule (10 cm × 2 cm Ø), engt das gelbe Eluat ein und reinigt weiter durch PSC an Kieselgel mit Essigsäure-ethylester als Laufmittel. Umkristallisation aus Essigsäure-ethylester liefert gelbe Kristalle. Ausb. 0.6 g (74%); Schmp. 134 °C. — IR (KBr): $\nu = 2195 \text{ cm}^{-1}$ (CN), 1602, 1547, 1294, 1200, 1155, 1000, 878, 742, 719, 685, 655, 650, 605, 595. — ¹³C-NMR ([D₆]DMSO): $\delta = 173.1$ (C-1), 164.5, 135.5, 132.5, 131.6, 128.8, 110.1, 109.0. — MS (70 eV): m/z (%) = 334 (<1) [M⁺], 299 (<1) [M⁺ - 35], 282 (4) [M⁺ - 52], 264 (21) [M⁺ - 70], 36 (100). — UV (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ϵ) = 278 nm (4.200), 412 (3.600).

C₈Cl₆N₂ (336.8) Ber. C 28.53 Cl 63.15 N 8.32
Gef. C 28.65 Cl 62.38 N 8.02

Pentachlorbenzoesäure-methylester (**16**): 625 mg (2 mmol) **6** werden in 30 ml Toluol gelöst. Unter Feuchtigkeitsausschluß werden

bei 0 °C 1263 mg (18 mmol) Kaliummethanolat innerhalb von 2 h portionsweise zugegeben. Man versetzt mit Diethylether, filtriert durch eine Kieselgelsäule (15 cm × 4 cm Ø), wäscht mit Diethylether nach und dampft die farblose Lösung i. Vak. ein. Umkristallisation aus Methanol liefert farblose Plättchen. Ausb. 600 mg (97%); Schmp. 97 °C (Lit.¹⁴) 97 °C). — IR (KBr): $\nu = 1731 \text{ cm}^{-1}$, 1252. — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 3.98$ (s; OCH₃). — MS (70 eV, 35 °C): m/z (%) = 306 (17) [M⁺], 277 (100).

C₈H₃Cl₅O₂ (308.4) Ber. C 31.16 H 1.00
Gef. C 31.29 H 1.31

Pentachlorbenzoesäure-S-methylester (**17**): 500 mg (1.6 mmol) **6** werden in 10 ml getrocknetem Dichlormethan gelöst. Unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß tropft man bei 0 °C 910 mg (4.8 mmol) Titan(IV)-chlorid zu. Anschließend werden zur hellgelben Suspension 240 mg (2.0 mmol) Methyl(trimethylsilyl)sulfid in 5 ml Dichlormethan getropft. Die tiefrote Mischung wird 2 h bei Raumtemp. gerührt, mit 10 ml Pentan und 5 ml Wasser versetzt; hierauf werden die Phasen getrennt, und die organische Phase wird zweimal mit 5 ml Wasser gewaschen. Man trocknet mit Natriumsulfat, filtriert, entfernt das Lösungsmittel i. Vak. und kristallisiert aus Hexan um. Ausb. 374 mg (72%) farblose Nadeln; Schmp. 111 °C. — IR (KBr): $\nu = 1675 \text{ cm}^{-1}$. — UV (Pentan): λ_{max} (lg ϵ) = 239 nm (4.200), 292 (br; 2.840). — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 2.55$ (s; SCH₃). — ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 189.6$ (CO), 137.9, 135.3, 132.6, 129.2, 12.4 (SCH₃). — MS (70 eV, 50 °C): m/z (%) = 322 (3) [M⁺], 277 (100) [M⁺ - SCH₃].

C₈H₃Cl₅OS (324.4) Ber. C 29.62 H 0.93 S 54.64
Gef. C 29.03 H 1.03 S 54.25

Umsetzung von Octachlorcycloheptatrien mit Benzol: 1800 mg (5 mmol) **5** und 1400 mg (5 mmol) Silber-trifluormethansulfonat werden 64 h unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß in 30 ml wasserfreiem Benzol zum Sieden erhitzt. Der zunächst entstehende gelbe Niederschlag löst sich im Laufe der Reaktion auf, und es entsteht eine violette Lösung. Man gibt 3 Tropfen Methanol zu, woraufhin die Lösung gelbbraun wird. Man fraktioniert durch SC (30 cm × 3 cm Ø) an Kieselgel zunächst mit Hexan, dann mit Chloroform als Eluens.

1. Fraktion (Hexan): 1,2,3,4,5,6-Hexachlor-7-(4-[chlor(pentachlorphenyl)methylen]-2,5-cyclohexadienyliden)-1,3,5-cycloheptatrien (**19**): Die Substanz wird durch PSC an Kieselgel (Chromatotron[®]; Schichtdicke: 4 mm; Eluens: Hexan) weiter gereinigt und aus Hexan umkristallisiert; man erhält gelbe würfelförmige Kristalle. Ausb. 190 mg (11%); Schmp. 206 °C. — IR (KBr): $\nu = 1603 \text{ cm}^{-1}$, 1342, 1314, 1177, 1141, 782, 689. — UV (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ϵ) = 259 nm (4.040), 268 (4.020; sh), 382 (4.580). — ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.45, 7.43, 7.35, 7.33$ (dd; 1H, ³J = 10 Hz, ⁴J = 1.8 Hz), 7.11, 7.09, 7.01, 6.99 (dd; 1H, ³J = 9.9 Hz, ⁴J = 1.7 Hz), 6.83, 6.81, 6.73, 6.71 (dd; 1H, ³J = 9.9 Hz, ⁴J = 1.7 Hz), 6.30, 6.21, 6.20 (dd; 1H, ³J = 9.9 Hz, ⁴J = 1.7 Hz). — ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 137.2, 135.5, 135.0, 132.9, 132.8, 132.2, 131.5, 128.3, 127.8, 127.5, 127.3, 125.2, 123.8$. — MS (70 eV, 290 °C): m/z (%) = 664 (5) [M⁺], 36 (100).

C₂₀H₄Cl₁₂ Ber. 663.6581 Gef. 663.6579 (MS)

Röntgenstrukturanalyse^{*)} von **19**: Ein gelber Kristall, ca. 1.1, 0.6, 0.3 mm wurde bei 296 K auf einem Vier-Kreis-Diffraktometer (CAD4, Enraf-Nonius) vermessen (Mo-K_α-Strahlung, Graphitmo-

^{*)} Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51983, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

nochromator). Die Substanz kristallisiert monoklin; systematische Auslöschungen führen auf die Raumgruppe $P2_1/n$. Die Gitterkonstanten wurden aufgrund der Beugungswinkel von 20 starken Reflexen mit hohem Θ verfeinert: $a = 1519(2)$, $b = 1257(3)$, $c = 1540(6)$ pm, $\beta = 108.20(5)^\circ$, $V = 2793 \cdot 10^6$ pm³, $Z = 4$, $d_c = 1.59$ gcm⁻³. Die Intensitäten von insgesamt 4735 Reflexen (Θ : 2–24°C, $\pm h$, $+k$, $+l$) wurden mit ω -Scans über (1.1 + 0.35 tg Θ)^o – sowie jeweils 25% vor und nach einem Reflex zur Untergrunderfassung – vermessen. Die variable Meßzeit betrug max. 30 s/Reflex. Nach der Mittelung über symmetriäquivalente Reflexe blieben 4327 unabhängige, von denen 2528 beobachtete [$F_o > 4\sigma(F_o)$] verwendet wurden. Die Auswertung erfolgte an einer Sperry-100/62-Anlage des HRZ Marburg im System STRUX²²⁾, wobei die Lösung mit direkten Methoden (MULTAN 80²³⁾) gelang. Sämtliche Atome – mit Ausnahme der Wasserstoffatome – konnten mit anisotropen Tem-

Tab. 1 Atomkoordinaten (ohne H-Atome) und äquivalente Temperaturfaktoren für **19**; $B_{\text{äq.}} = 8/3 \pi^2 \sum_i \sum_j U_{ij} a^* i a^* j$; [berechnet nach Lit.^{25)]^{a)}}

Atom	X/A	Y/B	Z/C	$B_{\text{äq.}}$
7-C1	.5293(1)	.1719(1)	-.1994(1)	5.36(8)
6-C1	.5699(1)	.2834(1)	-.3639(1)	5.89(9)
5-C1	.7801(1)	.3638(1)	-.3120(1)	6.68(11)
4-C1	.8216(1)	.5481(1)	-.1727(1)	6.45(10)
3-C1	.6602(1)	.6064(1)	-.0932(1)	6.14(9)
2-C1	.5967(1)	.4188(1)	.0055(1)	5.31(9)
1"-C1	.9391(1)	.0257(1)	.2794(1)	4.76(7)
3"-C1	.0447(1)	-.0724(1)	.1103(1)	5.41(9)
4"-C1	.0611(1)	-.3105(1)	.0690(1)	6.18(10)
5"-C1	.9154(2)	-.4709(1)	.0956(1)	7.54(9)
6"-C1	.7534(1)	-.3892(1)	.1612(1)	7.28(11)
7"-C1	.7353(1)	-.1473(1)	.1950(1)	6.01(10)
C-1	.6746(3)	.2846(4)	-.0883(3)	3.02(26)
C-7	.6225(4)	.2580(4)	-.1832(4)	3.44(27)
C-6	.6387(4)	.3064(4)	-.2530(4)	3.62(27)
C-5	.7147(4)	.3807(5)	-.2401(4)	4.04(30)
C-4	.7346(4)	.4589(4)	-.1774(4)	3.96(29)
C-3	.6849(4)	.4759(4)	-.1123(4)	3.93(28)
C-2	.6596(3)	.3968(4)	-.0679(3)	3.42(26)
C-4"	.8351(3)	.0658(4)	.1056(3)	3.01(24)
C-3"	.7889(3)	.0373(4)	.0118(3)	3.06(24)
C-2"	.7399(3)	.1064(4)	-.0499(3)	3.16(24)
C-1"	.7281(3)	.2150(4)	-.0258(3)	2.89(25)
C-6'	.7773(3)	.2450(4)	.0669(3)	3.30(25)
C-5'	.8268(3)	.1756(4)	.1280(3)	3.41(25)
C-1'	.8816(3)	-.0071(4)	.1665(3)	3.29(26)
C-2'	.8889(4)	-.1218(4)	.1471(3)	3.25(26)
C-3'	.9630(4)	-.1603(4)	.1213(3)	3.53(28)
C-4"	.9703(4)	-.2677(5)	.1033(3)	4.01(30)
C-5"	.9053(5)	-.3373(5)	.1144(4)	4.41(32)
C-6"	.8323(4)	-.3015(5)	.1424(4)	4.41(32)
C-7"	.8249(4)	-.1936(5)	.1581(4)	3.74(29)

^{a)} In Klammern Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimale.

Tab. 2. Bindungslängen [pm] in **19**^{a)}

C-1 - C-2	147.8(7)	C-1 - C-1'	136.4(6)	C-4' - C-1"	134.3(6)
C-2 - C-3	132.9(8)	C-1' - C-2'	144.0(6)	C-1" - C-2"	148.3(7)
C-3 - C-4	144.7(10)	C-2' - C-3'	133.0(6)	C-2" - C-3"	139.1(8)
C-4 - C-5	134.3(8)	C-3' - C-4'	144.0(6)	C-3" - C-4"	139.0(8)
C-5 - C-6	145.0(8)	C-4' - C-5'	143.9(7)	C-4" - C-5"	137.0(9)
C-6 - C-7	132.3(8)	C-5' - C-6'	132.9(6)	C-5" - C-6"	138.5(10)
C-7 - C-1	146.7(7)	C-6' - C-1'	144.1(6)	C-6" - C-7"	138.9(8)
C-2 - C1-2	171.7(6)			C-7" - C-2"	137.6(8)
C-3 - C1-3	172.9(6)			C-1" - C1-1"	173.4(5)
C-4 - C1-4	171.7(5)			C-3" - C1-3"	170.9(6)
C-5 - C1-5	171.7(5)			C-4" - C1-4"	171.0(7)
C-6 - C1-6	172.4(5)			C-5" - C1-5"	171.9(6)
C-7 - C1-7	173.8(5)			C-6" - C1-6"	171.8(7)
				C-7" - C1-7"	173.1(7)

^{a)} In Klammern Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimale.

Tab. 3. Bindungswinkel [°] in **19**

C1/C2/C3	121.1(5)	C1'/C2'/C3'	121.5(4)
C2/C3/C4	122.9(5)	C2'/C3'/C4'	122.9(4)
C3/C4/C5	123.8(5)	C3'/C4'/C5'	115.2(4)
C4/C5/C6	124.1(6)	C4'/C5'/C6'	122.2(4)
C5/C6/C7	121.7(5)	C5'/C6'/C1'	122.2(5)
C6/C7/C1	121.8(5)	C6'/C1'/C2'	115.8(4)
C7/C1/C2	111.0(4)	C1/C1'/C2'	121.4(4)
C1'/C1/C2	124.1(4)	C1/C1'/C6'	122.8(4)
C1/C2/C1-C2	116.6(4)	C3'/C4'/C1''	121.1(4)
C1-C2/C2/C3	121.9(4)	C5'/C4'/C1''	123.7(4)
C2/C3/C1-C3	120.6(5)	C4'/C1''/C2''	125.3(4)
C1-C3/C3/C4	116.5(4)	C4'/C1''/C1-C1''	121.8(4)
C3/C4/C1-C4	115.8(4)	C1-C1''/C1''/C2''	112.8(3)
C1-C4/C4/C5	120.3(5)	C1''/C2''/C3''	120.9(5)
C4/C5/C1-C5	120.6(5)	C2''/C3''/C1-C3''	118.7(4)
C1-C5/C5/C6	115.3(4)	C1-3''/C3''/C4''	120.1(5)
C5/C6/C1-C6	117.0(4)	C3''/C4''/C1-C4''	119.3(5)
C1-C6/C6/C7	121.3(4)	C1-4''/C4''/C5''	121.3(5)
C6/C7/C1-C7	121.3(4)	C4''/C5''/C1-C5''	119.8(6)
C1-C7/C7/C1	116.5(4)	C1-C5''/C5''/C6''	119.5(5)
C7/C1/C1'	125.0(4)	C5''/C6''/C1-C6''	120.8(5)
C2''/C3''/C4''	121.2(5)	C1-C6''/C6''/C7''	119.9(5)
C3''/C4''/C5''	119.3(6)	C6''/C7''/C1-C7''	120.0(5)
C4''/C5''/C6''	120.7(6)	C1-C7''/C7''/C2''	118.6(4)
C5''/C6''/C7''	119.2(6)	C7''/C2''/C1''	120.8(5)
C6''/C7''/C2''	121.4(6)		
C7''/C2''/C3''	118.2(5)		

peraturfaktoren verfeinert werden (SHELX 76²⁴⁾). Bei $\mu = 11.15$ cm⁻¹ wurde keine Absorptionskorrektur durchgeführt. Daraus resultierten mit Gewichten schließlich die folgenden Zuverlässigkeitsfaktoren:

$$R = \Sigma \|F_o\| - |F_c| / \Sigma |F_o| = 0.047, R_w = \Sigma \sqrt{w} \Delta / \Sigma \sqrt{w} |F_o| = 0.042$$

und

$$R_g = (\Sigma w \Delta^2 / \Sigma w F_o^2)^{1/2} = 0.040 (\Delta = \|F_o\| - |F_c|); w = 1/\sigma^2 (F_o).$$

2. *Fraktion (Hexan): 2,3,4,5,7-Pentachlor-1,6-diphenyl-1,3,5-cycloheptatrien (20 \equiv 25a)*: Die Substanz wird durch PSC an Kieselselge (Chromatotron®; Schichtdicke: 4 mm, Eluens: Hexan) weiter gereinigt. Umkristallisation aus Pentan liefert farblose Kristalle. Ausb. 350 mg (17%); Schmp. 137°C. – IR (KBr): $\nu = 3070$ cm⁻¹, 3040, 1358. – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 6.61$ (s; 1H), 7.11–7.35 (m; 10H, Aromaten-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 140.3$, 139.1, 134.4, 132.9, 129.1 (d; ¹J_{CH} = 160 Hz), 128.3 (d; ¹J_{CH} = 162 Hz), 126.8 (d; ¹J_{CH} = 163 Hz), 54.34 (d; ¹J_{CH} = 124 Hz, beide Linien zu Quartetts aufgespalten mit ⁴J_{CH} = 2.5 Hz, C-7). – MS (70 eV, 90°C): m/z (%) = 414 (54) [M⁺], 165 (100).

C₁₉H₁₁Cl₅ (416.6) Ber. C 54.78 H 2.67 Cl 42.55
Gef. C 54.66 H 2.72 Cl 42.02

3. *Fraktion (Chloroform): Pentachlorbenzoesäure (18)*: Ausb. 900 mg (61%); Schmp. 180°C (Zers.). – IR (KBr): $\nu = 355$ –2700 cm⁻¹, 1724. – MS (70 eV, 70°C): m/z (%) = 292 (56) [M⁺], 277 (100).

C₇HCl₅O₂ (294.4) Ber. C 28.56 H 0.34 Cl 60.22
Gef. C 28.64 H 0.00 Cl 60.68

2-[4-(2,3,4,5,6,7-Hexachlor-2,4,6-cycloheptatrienyliden)-2,5-cyclohexadienyliden]-1,3-propandinitril (**29**): 2.94 g (8 mmol) **5** und 1.40 g (10 mmol) Aluminium(III)-chlorid werden in 30 ml getrocknetem Dichlormethan suspendiert, auf 0°C abgekühlt und innerhalb 0.5 h eine Lösung von 1.14 g (8 mmol) **28** in 10 ml Dichlormethan zugetropft. Man läßt ca. 12 h bei Raumtemp. rühren, wobei die Mischung dunkelrot wird. Nach Einengen wird an einer Kieselselgsäule (50 cm, \varnothing 3 cm) mit Tetrachlormethan chromatographiert. Das Produkt wird aus Tetrachlormethan umkristallisiert, wobei orangefarbene Nadeln anfallen. Ausb. 1.67 g (48%); Schmp. 211°C. – IR (KBr): $\nu = 2215$ cm⁻¹ (CN). – UV (CH₃OH): λ_{max} (lge) = 370 nm (4.26), 406 (4.41); (CH₂Cl₂): λ_{max} (lge) = 360 nm

(4.24), 412 (4.38); (C_6H_6): λ_{max} (Ige) = 365 nm (4.14), 420 (4.34). — 1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 7.37 [s, nach Zusatz von 0.1 mol Europium(III)-tris(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptandionat) pro mol Substanz Aufspaltung zu einem AA'BB'-System mit Signalen bei δ = 7.87, 7.72, 7.37 und 7.20]. — ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ = 152.9, 135.8, 135.3, 132.5, 132.1 ($^1J_{CH}$ = 168 Hz), 129.4, 127.3 ($^1J_{CH}$ = 169 Hz), 125.7, 112.4 (CN), 83.43. — MS (70 eV, 130°C): m/z (%) = 434 (17) [M^+], fragmentiert unter mehrfacher Abspaltung von m/z = 35 bzw. 36.

$C_{16}H_4Cl_6N_2$ (436.9) Ber. C 43.98 H 0.92 N 6.41

Gef. C 44.02 H 1.29 N 6.22

CAS-Registry-Nummern

5: 21703-93-5 / 6: 21505-24-8 / 10: 10432-61-8 / 11: 114379-14-5 / 12: 3229-28-5 / 13: 1000-70-0 / 14: 114379-15-6 / 15: 114379-16-7 / 16: 51877-62-4 / 17: 114379-17-8 / 18: 1012-84-6 / 19: 114379-18-9 / 20: 114379-19-0 / 28: 3041-40-5 / 29: 114379-13-4 / Methyl-(trimethylsilyl)sulfid: 3908-55-2 / Benzol: 71-43-2 / Silber-trifluor-methansulfonat: 2923-28-6

- ¹⁾ Zusammenfassung: R. West, *Pure Appl. Chem.* **28** (1971) 379.
- ²⁾ S. W. Tobey, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **86** (1964) 1459, sowie **88** (1966) 2481.
- ³⁾ D. C. F. Law, S. W. Tobey, *J. Am. Chem. Soc.* **90** (1968) 2376.
- ⁴⁾ A. Roedig, M. Försch, B. Hauveaux, D. Scheutzow, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 2613.
- ⁵⁾ M. Ishimori, R. West, B. K. Teo, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **93** (1971) 7101.
- ⁶⁾ K. Kusuda, R. West, V. N. M. Rao, *J. Am. Chem. Soc.* **93** (1971) 3627.
- ⁷⁾ K. V. Scherer jr., *J. Am. Chem. Soc.* **90** (1968) 7552, sowie R. West, K. Kusuda, *J. Am. Chem. Soc.* **90** (1968) 7354.

- ⁸⁾ K. Kusuda, N. Hara, R. West, *Chem. Lett.* **1982**, 1119.
- ⁹⁾ R. West, K. Kusuda, V. N. M. Rao, *Synthesis* **1972**, 553.
- ¹⁰⁾ A. Roedig, M. Försch, *Chem. Ber.* **111** (1978) 2738.
- ¹¹⁾ G. Seitz, *Angew. Chem.* **78** (1966) 680; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **5** (1966) 670. Zusammenfassung: G. Seitz, *Angew. Chem.* **81** (1969) 518; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **8** (1969) 478.
- ¹²⁾ A. Roedig, L. Hoernig, *Chem. Ber.* **88** (1955) 2003.
- ¹³⁾ A. Aumüller, S. Hünig, *Liebigs Ann. Chem.* **1986**, 142.
- ¹⁴⁾ A. Kirpal, H. Kunze, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **62** (1929) 2102.
- ¹⁵⁾ G. B. Deacon, P. W. Felder, *Aust. J. Chem.* **20** (1967) 1587.
- ¹⁶⁾ Vgl. F. Pietra, *Acc. Chem. Res.* **12** (1979) 132, sowie *Chem. Rev.* **73** (1973) 293.
- ¹⁷⁾ Zur Bezeichnung Chinaren, englisch quinarené, vgl. K. Takahashi, S. Takenaka, Y. Kikuchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **47** (1974) 2272; neuere Zusammenfassung: K. Takahashi, *Yuki Gosei Kagaku Kyokai Shi* **44** (1986) 806.
- ¹⁸⁾ C. K. Johnson, ORTEP, A Fortran Thermal-Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustration, Report ORNL-3794, Oak Ridge, Tennessee 1965.
- ¹⁹⁾ P. Imming; *Dissertation*, Universität Marburg 1987.
- ²⁰⁾ K. Takahashi, N. Hirata, K. Takase, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 1285.
- ²¹⁾ Übersicht: C. Reichardt, *Solvent Effects in Organic Chemistry*, S. 189, Verlag Chemie, Weinheim 1979.
- ²²⁾ R. E. Schmidt, M. Birkhan, W. Massa, STRUX, Programmsystem zur Verarbeitung von Röntgendaten, Marburg 1980.
- ²³⁾ P. Main, S. J. Fiske, S. E. Hull, Lessinger, G. Germain, J.-P. Declercq, M. M. Woolfson, MULTAN 80, A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-Ray Diffraction Data, York (England) und Louvain (Belgien) 1980.
- ²⁴⁾ G. M. Sheldrick, SHELX 76, Program for Crystal Structure Determination, Cambridge 1976.
- ²⁵⁾ W. C. Hamilton, *Acta Crystallogr.* **12** (1979) 609.

[63/88]