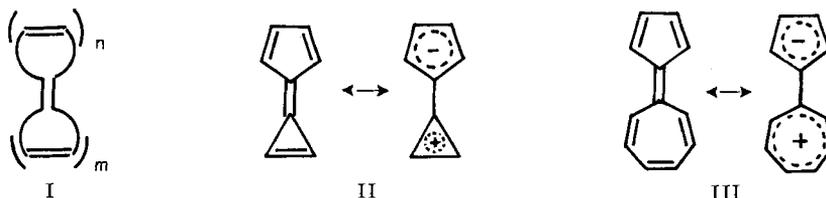


112. Cyclische, gekreuz-konjugierte Bindungssysteme. XIII.¹⁾ NMR.-Untersuchungen am Phenafulven-System

von H. Prinzbach²⁾, V. Freudenberg³⁾ und U. Scheidegger⁴⁾

(23. II. 67)

Polyene mit einem cyclischen gekreuz-konjugierten π -Bindungssystem des allgemeinen Typs I werden gegenwärtig theoretisch und experimentell intensiv bearbeitet. Besonderes Interesse finden dabei jene Repräsentanten dieser Reihe, die potentiell zwei $[4n + 2]$ - π -Systeme enthalten.



Nachdem die zwei aus jeweils gleich grossen Ringen – $m = n = 2$ und $m = n = 3$ – bestehenden Kohlenwasserstoffe, das extrem instabile, nur in hochverdünnter Lösung existenzfähige Fulvalen [2] und das immerhin isolierbare Heptafulvalen [3] schon vor einiger Zeit von DOERING und Mitarbeitern beschrieben wurden⁵⁾, haben wir mehrfach und ausführlich über die einfachsten, potentiell dipolaren Verbindungen mit $m = 1$, $n = 2$ (II) und $m = 3$, $n = 2$ (III), Calicen [6] und Sesquiful-

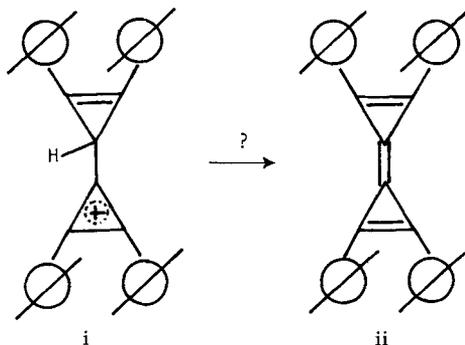
¹⁾ XII. Mitteilung s. [1].

²⁾ Laboratoire de chimie organique, Université de Lausanne.

³⁾ Chemisches Laboratorium, Universität Freiburg i. Br., Deutschland.

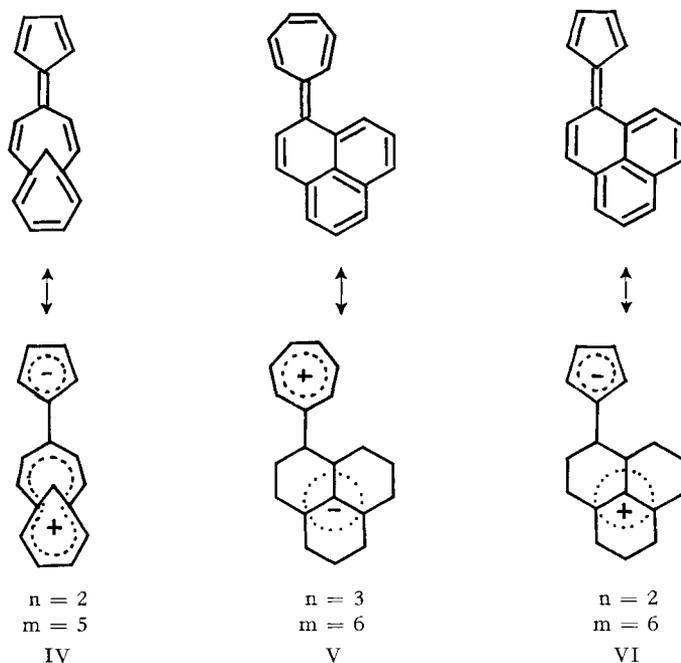
⁴⁾ Varian AG, Zürich.

⁵⁾ Das bislang auch nicht in Form stabilisierter Derivate bekannt gewordene Grundgerüst mit $m = n = 1$, Triafulvalen, wurde als allerdings wenig wahrscheinliches Zerfallsprodukt des Benzoldiazonium-4-carboxylats diskutiert [4]. In Substanz jedoch konnten BRESLOW und Mitarbeiter [5] vor kurzem die konjugate Säure i des Tetraphenyltriafulvalens (ii) gewinnen; dessen Umwandlung zu ii scheint indes bislang nicht gelungen zu sein.



valen [7], berichtet. Insbesondere zum Calicenproblem sind seither mehrere Arbeiten auch aus anderen Arbeitsgruppen, insbesondere von KENDE *et al.*, erschienen [8]. In diese Untersuchungen konnten wir dank des Entgegenkommens von Prof. E. VOGEL auch das vinyloge Penta-hendeca-fulvalen (IV, $m = 5$, $n = 2$) miteinbeziehen [9].

Bislang erfolglos blieben unsere Versuche zur Darstellung der unsubstituierten höheren Vinylogen V [10] und VI [11], in deren dipolaren Grenzstrukturen der Phenalen-Teil einmal positiver Pol zum anderen Mal negativer Pol ist. Aus Gründen,



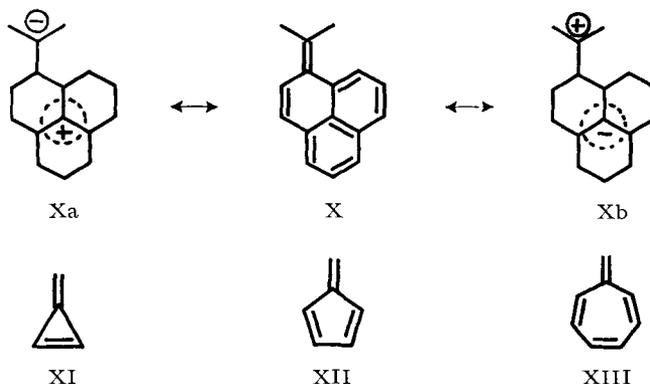
die mit der besonderen Stabilität des Phenalenylradikals VII [12] und der leichten Reduzierbarkeit bzw. Oxydierbarkeit des Phenalenylkations VIII bzw. Phenalenylanions IX erklären lassen⁶⁾ [13] sind wir bei der Isolierung und Identifizierung von selbst mehrfach substituierten Derivaten von V und VI auf bislang unüberwindliche Schwierigkeiten gestossen.



Wir haben uns deshalb in Paralleluntersuchungen mit dem sowohl V als auch VI zugrundeliegenden Phenalfulvensystem (X) beschäftigt [14]. Dabei war aus den Arbeiten von REID [15] bereits bekannt, dass sicherlich das Grundgerüst die hohe

⁶⁾ Eine schöne Übersicht der Chemie des Phenalens hat kürzlich REID [13] publiziert.

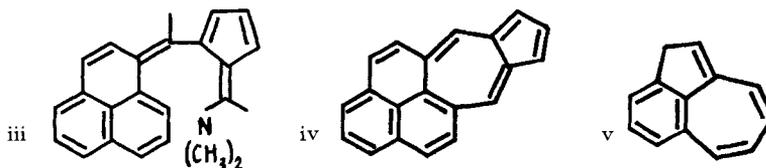
Reaktivität und Instabilität der zumindest formal analogen, allerdings nicht-alterierenden Systeme des Triafulvens (XI), Fulvens (XII) und Heptafulvens (XIII) teilt⁷⁾.



Wegen der vergleichbaren Stabilität des $12\text{-}\pi$ -Kations VIII und des $14\text{-}\pi$ -Anions IX dürfte allerdings erwartet werden, dass X durch Elektronen-Acceptor- und Donatorreste in 10-Stellung etwa gleichermassen stabilisiert würde. Eine Umkehrung der Polarisierung im Sinne der Dipolformeln Xa und Xb wäre die Konsequenz.

Während wir bislang nach den in der Fulvenreihe [19] bewährten Verfahren keine in 10-Stellung amino-substituierten Derivate von X isolieren konnten⁸⁾, liessen sich die Verbindungen XIV a–d rein herstellen, entweder durch säurekatalysierte Kondensation des Phenalenons mit den entsprechenden C–H-aziden Partnern oder über das auch in reiner Form vorliegende Äthyloxonium-Salz des Phenalenons. Nur mit stärksten Acceptor-Resten in Position 10 ist das System X vernünftig manipulierbar. Zwei Äthoxycarbonylgruppen reichen beispielsweise nicht mehr aus. Selbst die in *p*-Stellung geeignet substituierten Phenylphenalfulvene XIV e–i sind

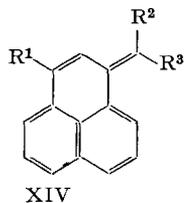
⁷⁾ Demgegenüber ist das von JUTZ & KIRCHLECHNER [16] aus dem Phenalfulven-Derivat iii gewonnene Azulenophenalen iv thermisch recht stabil. Der grüne Kohlenwasserstoff muss jedoch auf Grund seiner chemischen wie auch physikalischen Eigenschaften eher als Azulenabkömmling denn als vinyloges Phenalfulven angesprochen werden.



Andererseits besitzt das kürzlich von BOEKELHEIDE & SMITH [17] beschriebene, mit dem Phenalen XV isomere Benz-azulen v keine für die Isolierung ausreichende Beständigkeit; selbst die aus v hergestellten, VIII–IX entsprechenden Ionen bzw. Radikale liessen sich wegen allzu geringer Beständigkeit nicht zufriedenstellend identifizieren. Allerdings reichen nach früheren Untersuchungen von HAFNER & SCHAUM [18] Methylsubstituenten in 3-, 4- und 9-Stellung aus, um v in Form goldgelber Nadeln isolierbar zu machen.

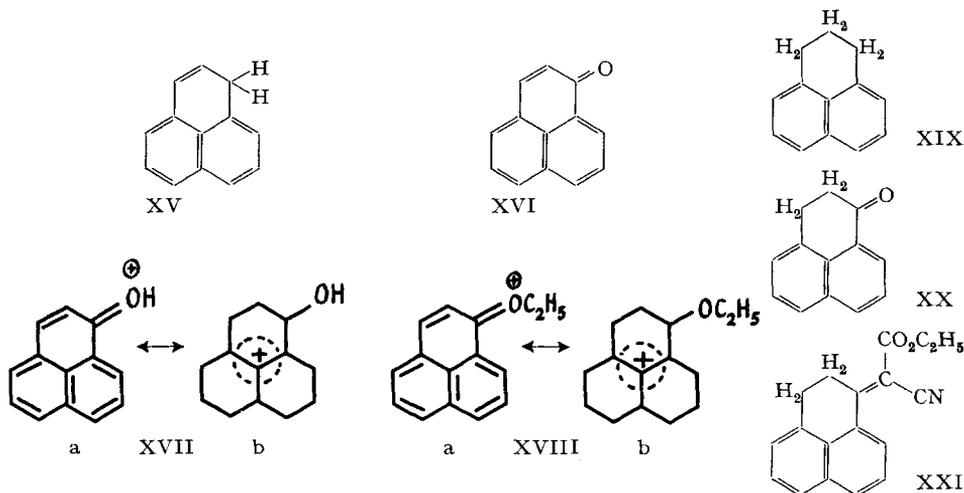
⁸⁾ Vinyloge aminosubstituierte Phenalfulvene können jedoch elegant nach JUTZ & KIRCHLECHNER [16] aus Phenalen und Azacyanin-Salzen gewonnen werden.

derart Sauerstoff-empfindlich, dass paramagnetische Verunreinigungen bisher immer wieder die Aufnahme hochauflöster NMR.-Spektren verhindert haben [20].



a	R ¹ = H;	R ² = CN	R ³ = CN ⁹⁾
b	R ¹ = H;	R ² = CO ₂ C ₂ H ₅ ;	R ³ = CN ⁹⁾
c	R ¹ = OC ₂ H ₅ ;	R ² = CO ₂ C ₂ H ₅ ;	R ³ = CN
d	R ¹ = Br;	R ² = CO ₂ C ₂ H ₅ ;	R ³ = CN
e	R ¹ = H;	R ² = C ₆ H ₅ ;	R ³ = H [21]
f	R ¹ = H;	R ² = C ₆ H ₄ -CN (<i>p</i>);	R ³ = H
g	R ¹ = H;	R ² = C ₆ H ₄ -Cl (<i>p</i>);	R ³ = H
h	R ¹ = H;	R ² = C ₆ H ₄ -OCH ₃ (<i>p</i>);	R ³ = H
i	R ¹ = H;	R ² = C ₆ H ₄ -N(CH ₃) ₂ (<i>p</i>);	R ³ = H

Unsere NMR.-Messungen mussten deshalb vorläufig auf die Phenanthrene XIV a-d beschränkt bleiben; nichtsdestoweniger konnten erste qualitative Hinweise auf die Auswirkung einer durch die spezielle Substitution begünstigten partiellen Ladungstrennung im Sinne der Extremformel Xa auf die chemische Verschiebung der einzelnen Protonen wie auch auf die Grösse der Kopplungsparameter erwartet werden (z.B. [23]); umgekehrt sollten diese Daten eine zumindest grob qualitative Korrela-



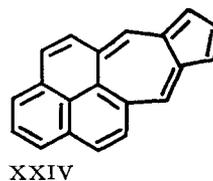
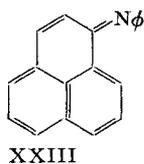
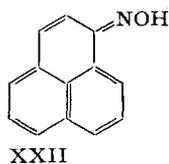
tion mit der π -Elektronendichteverteilung sowie den einzelnen Bindungsordnungen [24] ermöglichen. Damit erfahren frühere Versuche einer derartigen Korrelation im Falle der vinylogenen Systeme XI, XII und XIII, für die zudem ganz analog substituierte Derivate bekannt sind [25, 26, 27], eine wünschenswerte Ergänzung¹⁰⁾.

Mit einbezogen in diese Arbeit haben wir das Phenalen XV, die hinsichtlich der Ladungsdichte extremen Ionen VIII und IX, das Phenalenon XVI, dessen konjugate Säure XVII und dessen Äthyloxoniumsalz XVIII sowie die Dihydroverbindungen XIX, XX und XXI.

⁹⁾ Die Darstellung dieser beiden Phenanthrene sowie ESR.-Studien ihrer Ionenradikale wurden nach Abschluss unserer Untersuchungen auch von MUKHERJEE & GOLUBOVIC publiziert [22].

¹⁰⁾ Für eine Diskussion der Beziehung zwischen ring-current und Resonanzenergie sowie weitere Literatur zu diesem Thema s. [28].

Dank dem freundlichen Entgegenkommen von Prof. Dr. S. HÜNIG und Doz. Dr. C. JURZ standen uns auch die beiden Iminoderivate XXII und XXIII sowie das Azulenophenalen XXIV zur Verfügung. Für letzteres war eine Analyse der Phenalenprotonen nicht möglich; es wurde deshalb nicht in die Tabelle aufgenommen.



Die Verbindungen wurden in der Regel in einem apolaren Lösungsmittel (Deuteriochloroform, Tetrachlorkohlenstoff) und in wasserfreier Trifluoressigsäure gemessen. Falls spezielle Lösungsmittelleffekte auf Grund von Kollisionskomplexen zu erwarten waren, wurden zudem die Benzolspektren analysiert. Die chemischen Verschiebungen der hier interessierenden Substanzen sind in Tabelle 1, die Kopplungskonstanten in Tabelle 2 zusammengestellt. Die zum Vergleich wertvollen Daten für das Phenalenylianion IX sind der Arbeit von RAUTENSTRAUCH & WINGLER [29] entnommen.

Phenalen (XV). Obwohl der Kohlenwasserstoff Phenalen (XV) bekanntlich instabil ist und selbst im geschlossenen Gefäss langsam zum Phenalenylnradikal VII oxydiert wird¹¹⁾, weisen kurz nach der Herstellung von XV registrierte Kernresonanzspektren keine wesentliche Linienverbreiterung auf, im Gegensatz z. B. zu den Phenafulvenen XIV e-i, für die wir zwar zufriedenstellende Ergebnisse bei der Elementaranalyse, annehmbare IR.-Aufnahmen und der speziellen Art der Substitution entsprechende UV.-Absorptionen sichern, jedoch bisher nur stark verwaschene NMR.-Spektren erhalten konnten [20]. Dieser Befund im Falle von XV war insofern erfreulich, als sich dadurch die in diesem System auftretenden, sehr bemerkenswerten Fernkopplungen zuverlässig bestimmen liessen (s. Fig. 1).

Die Analyse der Phenalenspektren liess sich mittels Doppel- und Dreifach-Resonanz-Experimenten vollständig durchführen. Am Beispiel des in CCl_4 registrierten Spektrums (Fig. 1) sei diese im folgenden kurz erläutert: durch genügend starke Einstrahlung bei $\delta = 3,88$ ppm (Protonen H-1) liessen sich sämtliche mit den allylischen Protonen auftretenden Spin-Spin-Kopplungen festlegen, nämlich eine vizinale Kopplung (mit H-2) und fünf Fernkopplungen. Gleichzeitig konnte damit das Spektrum soweit vereinfacht werden, dass dieses nur noch aus leicht analysierbaren Zwei- bzw. Dreispinsystemen bestand (Fig. 1 B). Die chemischen Verschiebungen der Protonen H-2 und H-3 ergaben sich auf Grund der vizinalen und allylischen Kopplungen mit den Protonen H-1 ($J = 4,0$ Hz und $J = 2,1$ Hz). Die Lage dieser Signale deutet darauf hin, dass die Doppelbindung $\text{C}(2) = \text{C}(3)$ weitgehend olefinischen Charakter besitzt.¹²⁾ Die restlichen sechs aromatischen Protonen bilden die beiden *AMX*-Systeme H-4-5-6 und H-7-8-9, welche durch eine zusätzliche Ein-

¹¹⁾ Derartige NMR.-Proben wurden anschliessend von FALLE & LUCKHURST [12b] für ihre ESR.-Arbeiten eingesetzt.

¹²⁾ Vgl. z. B. die nur sehr lockere Kopplung der Teilsysteme Äthylen/Naphtalin im Grundzustand des Acenaphylens: s. [30].

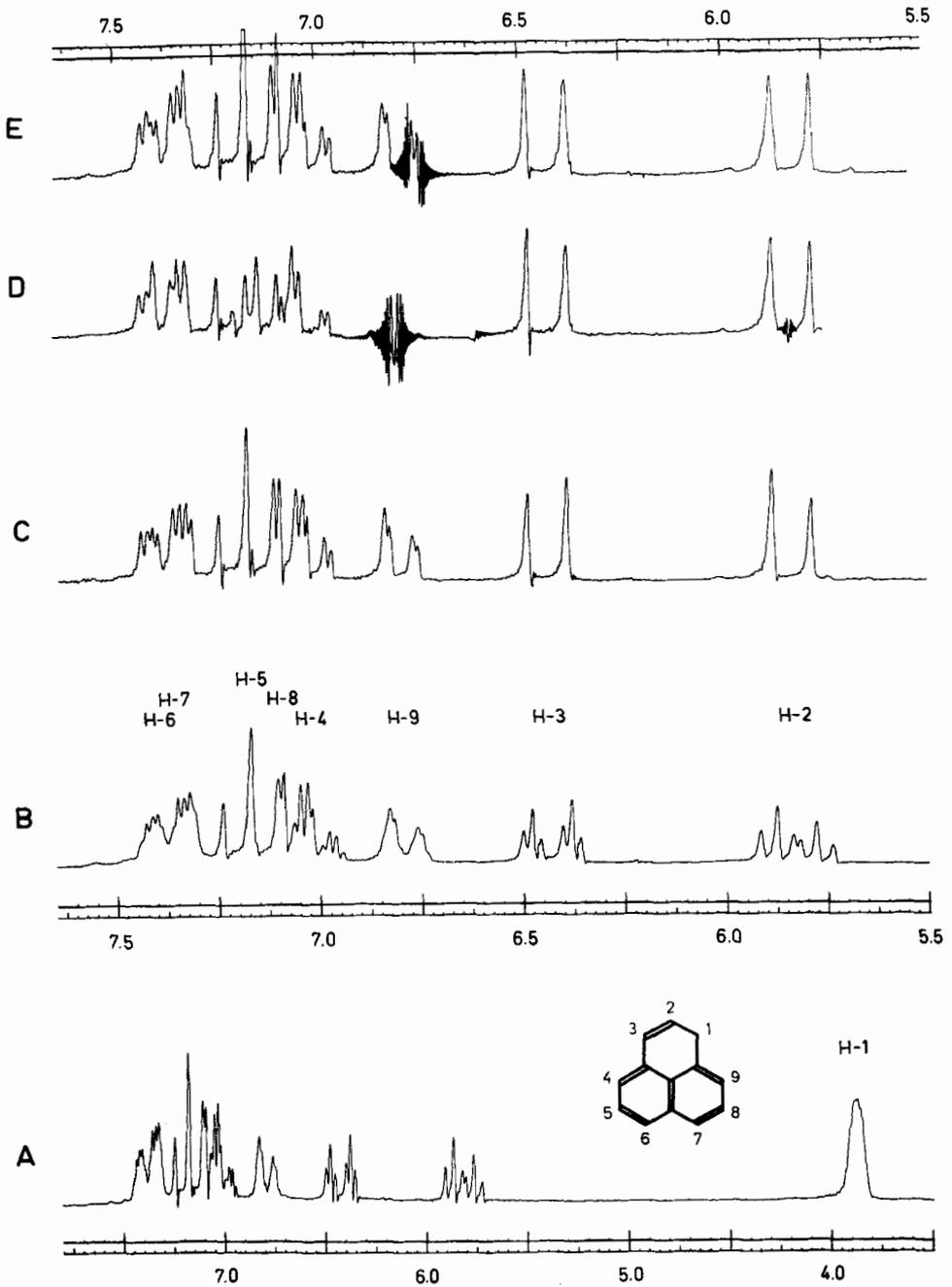


Fig. 1. 100-MHz-Spektrum von Phenalen (XV) in CCl_4

- A) Gesamtes Spektrum; B) Bereich der Protonen H-2-H-9; C) Doppelresonanz-Experiment: Bestrahlung von H-1; D) Dreifachresonanz-Experiment: totale Bestrahlung von H-1 und H-9; E) Dreifachresonanz-Experiment: totale Bestrahlung von H-1 und partielle Bestrahlung von H-9.

Tabelle 1. Chemische Verschiebungen (ppm)

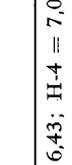
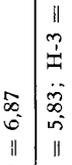
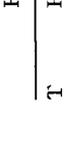
XV		<p>C H-1 = 3,91; H-2 = 5,88; H-3 = 6,49; H-4 = 7,08; H-5 = 7,23; H-6 = 7,45; H-7 = 7,42; H-8 = 7,16; H-9 = 6,87</p> <p>T H-1 = 3,88; H-2 = 5,83; H-3 = 6,43; H-4 = 7,02; H-5 = 7,17; H-6 = 7,39; H-7 = 7,36; H-8 = 7,09; H-9 = 6,80</p> <p>B H-1 = 3,65; H-2 = 5,66; H-3 = 6,41; H-4 = 6,88; H-5 = 7,13; H-6 = 7,38; H-7 = 7,35; H-8 = 7,07; H-9 = 6,77</p>
VIII		<p>A H-1 = H-3 = H-4 = H-6 = H-7 = H-9 = 9,30; H-2 = H-5 = H-8 = 8,48</p>
IX		<p>D H-1 = H-3 = H-4 = H-6 = H-7 = H-9 = 5,17; H-2 = H-5 = H-8 = 5,91 [29]</p>
XIX		<p>C H-1 = H-3 = 3,01; H-2 = 1,97; H-4 = H-9 = 7,12; H-5 = H-8 = 7,28; H-6 = H-7 = 7,59</p> <p>B H-1 = H-3 = 2,76; H-2 = 1,70; H-4 = H-9 = 7,00; H-5 = H-8 = 7,20; H-6 = H-7 = 7,53</p>
XXVI		<p>C H-2 = 6,66; H-3 = 7,63; H-4 = 7,63; H-5 = 7,48; H-6 = 7,91; H-7 = 8,08; H-8 = 7,67; H-9 = 8,52</p> <p>B H-2 = 6,63; H-3 = 7,06; H-4 ~ 7,1; H-5 = 7,05; H-6 = 7,43; H-7 = 7,55; H-8 = 7,19; H-9 = 8,62</p>

Tabelle 1 (Fortsetzung)

XVII		S	H-2 = 7,76; H-3 = 8,88; H-4 = 8,78; H-5 = 8,20; H-6 = 8,86; H-7 = 9,01; H-8 = 8,30; H-9 = 9,46
XVIII		N	H-2 = 7,81; H-3 = 9,04; H-4, H-6 = 8,57-8,60; H-5 = 8,14; H-7 = 8,96; H-8 = 8,21; H-9 = 9,26 (CH ₂ = 4,96; CH ₃ = 1,78)
XVIII		S	H-2 = 7,88; H-3 = 9,15; H-4, H-6 = 8,90-8,95; H-5 = 8,24; H-7 = 9,07; H-8 = 8,34; H-9 = 9,15 (CH ₂ = 4,99; CH ₃ = 1,84)
XX		C	H-2 = 2,81; H-3 = 3,22; H-4 = 7,25; H-5 = 7,32; H-6 = 7,62; H-7 = 7,90; H-8 = 7,41; H-9 = 8,08
XX		B	H-2 = 2,57; H-3 = 2,84; H-4 = 6,98; H-5 = 7,17; H-6 = 7,46; H-7 = 7,66; H-8 = 7,20; H-9 = 8,22
S	S	H-2 = 2,77; H-3 = 3,07; H-4 = 7,20; H-5 = 7,29; H-6 = 7,51; H-7 = 7,85; H-8 = 7,29; H-9 = 7,93	
XIVa		C	H-2 = 7,50; H-3 = 7,50; H-4 = 7,77; H-5 = 7,64; H-6 = 8,02; H-7 = 8,23; H-8 = 7,78; H-9 = 9,39
XIVa		S	H-2 = 7,36; H-3 = 7,65; H-4 = 7,90; H-5 = 7,74; H-6 = 8,13; H-7 = 8,32; H-8 = 7,78; H-9 = 9,23
XIVb		C	H-2 = 8,46; H-3 = 7,30; H-4 = 7,59; H-5 = 7,52; H-6 = 7,88; H-7 = 8,06; H-8 = 7,67; H-9 = 9,35
S	S	H-2 = 8,26; H-3 = 7,47; H-6 = 7,98; H-7 = 8,16; H-8 ~ 7,7; H-9 = 9,11	

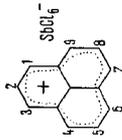
Tabelle 1 (Schluss)

XXI		<p>C H-2 = 3,47; H-3 = 3,20; H-4 = 7,28; H-5 = 7,38; H-6 = 7,68; H-7 = 7,92; H-8 = 7,47; H-9 = 8,20</p>
S		<p>H-2 = 3,50; H-3 = 3,31; H-4 = 7,34; H-5 = 7,43; H-6 = 7,72; H-7 = 8,01; H-8 = 7,50; H-9 = 8,17</p>
XIVc		<p>C H-2 = 8,22; H-4 = 8,14; H-5 = 7,55; H-6 = 7,94; H-7 = 8,02; H-8 = 7,62; H-9 = 9,40</p>
S		<p>H-2 = 8,12; H-4 = 9,00; H-5 = 8,27; H-6 = 9,19; H-7 = 9,11; H-8 = 8,34; H-9 = 9,53</p>
XIVd		<p>C H-2 = 8,95; H-4 = 8,06; H-5 = 7,57; H-6 = 7,92; H-7 = 8,06; H-8 = 7,67; H-9 = 9,30</p>
S		<p>H-2 = 8,66; H-4 ~ 8,1; H-5 = 7,58; H-6 = 7,95; H-7 = 8,10; H-8 = 7,62; H-9 = 9,05</p>
XXII		<p>C H-2 = 7,09; H-3 = 7,36; H-4 ~ 7,4; H-5 ~ 7,35; H-6 = 7,70; H-7 = 7,82; H-8 = 7,51; H-9 = 8,32</p>
S		<p>H-2 = 7,67; H-3 = 8,18; H-4 = 8,15; H-5 = 7,86; H-6 = 8,32; H-7 = 8,53; H-8 = 7,96; H-9 = 8,71</p>
XXIII		<p>C H-2 = 6,63; H-3 = 7,09; H-4 ~ 7,35; H-5 ~ 7,35; H-6 = 7,75; H-7 = 7,91; H-8 = 7,60; H-9 = 8,72</p>
S		<p>H-2 = 7,41; H-3 = 8,34; H-4 = 8,35; H-5 = 7,98; H-6 = 8,53; H-7 = 8,76; H-8 = 8,18; H-9 = 9,19</p>
<p>C: in Deuteriochloroform A: in Arsenichlorid N: in Nitromethan</p>	<p>T: in Tetrachlorkohlenstoff D: in Diäthyläther</p>	<p>B: in Deuterobenzol S: in Trifluoressigsäure</p>

Tabelle 2. *Kopplungskonstanten* (Hz)Genauigkeit $\pm 0,1$ Hz, Genauigkeit der mit \sim angegebenen Werten $\pm 0,2$ Hz

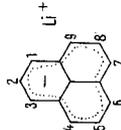
XV

C^a) $J_{1,2} = 4,0$; $J_{1,3} = 2,1$; $J_{1,4} = 1,6$; $J_{1,6} = 1,1$; $J_{1,7} = 0,7$; $J_{1,9} = 1,2$; $J_{2,3} = 9,6$; $J_{4,5} = 7,0$;
 $J_{4,6} = 1,6$; $J_{5,6} = 7,8$; $J_{7,8} = 8,2$; $J_{7,9} = 1,3$; $J_{8,9} = 6,8$



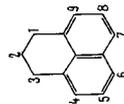
VIII

A $J_{ortho} = 7,2$



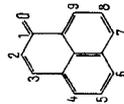
IX

D $J_{ortho} = 7,5$ [29]



XIX

C^b) $J_{1,9} \sim 1,0$; $J_{1,7} \sim 0,7$; $J_{4,5} = 6,8$; $J_{4,6} = 1,4$; $J_{5,6} = 8,0$



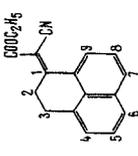
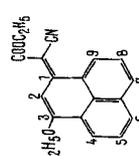
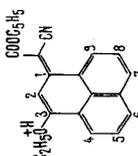
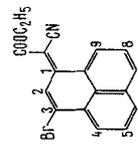
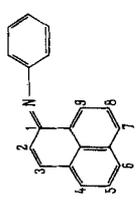
XVI

C^b) $J_{2,3} = 9,6$; $J_{4,5} = 7,5$; $J_{7,8} = 8,0$; $J_{7,9} = 1,2$; $J_{8,9} = 7,2$

Tabelle 2 (Fortsetzung)

XVII		S	$J_{2,3} = 9,0; J_{4,5} = 7,6; J_{4,6} = 1,4; J_{5,6} = 7,6; J_{7,8} = 7,8; J_{7,9} = 1,4; J_{8,9} = 7,7$
XVIII		N	$J_{2,3} = 9,2; J_{4,5} = 7,7; J_{4,6} = 1,3; J_{5,6} = 7,7; J_{7,8} = 7,8; J_{7,9} = 1,2; J_{8,9} = 7,8$
		S	$J_{2,3} = 9,3; J_{4,5} = 7,5; J_{4,6} = 1,2; J_{5,6} = 7,5; J_{7,8} = 7,8; J_{7,9} = 1,2; J_{8,9} = 7,9$
		C	$J_{7,8} = 8,2; J_{7,9} = 1,3; J_{8,9} = 7,1$
XX		B	$J_{3,4} = 1,2; J_{3,6} = 0,9; J_{4,5} = 6,9; J_{4,6} = 1,4; J_{5,6} = 7,9; J_{7,8} = 8,0; J_{7,9} = 1,3; J_{8,9} = 7,1$
		S	$J_{3,4} \sim 1,0; J_{3,6} \sim 0,6; J_{7,8} = 8,3; J_{7,9} = 1,1; J_{8,9} = 7,4$
XIVa		C	$J_{4,5} = 7,0; J_{4,6} = 1,5; J_{7,8} = 8,0; J_{7,9} = 1,0; J_{8,9} = 7,8$
		S	$J_{2,3} = 9,6; J_{4,5} = 7,3; J_{4,6} = 1,3; J_{5,6} = 7,8; J_{7,8} = 8,0; J_{7,9} < 1; J_{8,9} = 8,0$
XIVb		C	$J_{2,3} = 10,0; J_{4,5} = 7,0; J_{4,6} = 1,0; J_{5,6} = 8,0; J_{7,8} = 8,0; J_{7,9} \sim 1; J_{8,9} = 7,8$
		S	$J_{2,3} = 9,6; J_{8,9} = 8,0$

Tabelle 2 (Schluss)

	C	$J_{3,4} \sim 1,0$; $J_{3,6} < 1,0$; $J_{4,5} = 7,3$; $J_{4,6} = 1,2$; $J_{5,6} = 8,1$; $J_{7,8} = 8,2$; $J_{7,9} = 1,2$; $J_{8,9} = 7,4$
XXI	S	$J_{3,4} \sim 1,0$; $J_{3,6} < 1,0$; $J_{4,5} = 7,0$; $J_{5,6} = 8,0$; $J_{7,8} = 8,2$; $J_{7,9} = 1,0$; $J_{8,9} = 7,3$
	C	$J_{4,5} = 7,4$; $J_{4,6} = 1,0$; $J_{5,6} = 8,0$; $J_{7,8} = 8,0$; $J_{7,9} < 1$; $J_{8,9} = 7,8$
XXIVc	S	$J_{4,5} = 8,0$; $J_{4,6} \sim 1,0$; $J_{5,6} = 8,0$; $J_{7,8} = 8,0$; $J_{7,9} = 1,2$; $J_{8,9} = 8,0$
	C	$J_{4,5} = 7,2$; $J_{4,6} \sim 1,0$; $J_{5,6} = 8,0$; $J_{7,8} = 7,8$; $J_{7,9} = 1,0$; $J_{8,9} = 7,8$
XIVd	S	$J_{4,5} \sim 7,5$; $J_{5,6} = 8,0$; $J_{7,8} \sim 8,0$; $J_{8,9} = 7,8$
	C	$J_{2,3} = 10,0$; $J_{7,8} = 8,0$; $J_{7,9} = 1,0$; $J_{8,9} = 7,5$
XXII	S	$J_{2,3} = 9,5$; $J_{4,5} = 7,2$; $J_{4,6} = 1,0$; $J_{5,6} = 8,1$; $J_{7,8} = 7,6$; $J_{7,9} = 0,7$; $J_{8,9} = 7,6$
	C	$J_{2,3} = 10,0$; $J_{7,8} = 8,0$; $J_{7,9} = 1,3$; $J_{8,9} = 7,3$
XXXIII	S	$J_{2,3} = 9,5$; $J_{4,5} = 8,1$; $J_{4,6} = 1,0$; $J_{5,6} = 7,4$; $J_{7,8} = 8,0$; $J_{7,9} = 1,0$; $J_{8,9} = 7,8$

a) Die Abweichungen der entsprechenden Kopplungskonstanten in CCl_4 oder C_6D_6 sind nicht grösser als $\pm 0,1$ Hz.

b) Die Abweichungen der entsprechenden Kopplungskonstanten in C_6D_6 sind nicht grösser als $\pm 0,1$ Hz.

strahlung (Dreifach-Resonanz) wie folgt verifiziert werden konnten. Das in Fig. 1 B bei höchstem Feld auftretende aromatische Proton ($\delta = 6,80$ ppm) wurde H-9 zugeordnet, weil H-5 und H-8 wegen der Kopplungen, H-6 und H-7 dagegen auf Grund der chemischen Verschiebung (vgl. α - und β -Protonen in Naphtalin) ausgeschlossen werden konnten. Eine Unterscheidung zwischen H-4 und H-9 gelingt dann, wenn man die zusätzliche paramagnetische Abschirmung von H-4 durch die C2 = C3-Doppelbindung berücksichtigt. Von H-9 ausgehend liessen sich dann die dem gleichen Spin-System angehörenden H-7 und H-8 ($\delta = 7,36$ bzw. $7,09$ ppm) mittels einer zusätzlichen Einstrahlung eruieren; Fig. 1 D zeigt eine totale Entkopplung, Fig. 1 E eine partielle Entkopplung. Ganz analog und unter Berücksichtigung der chemischen Verschiebungen wurden schliesslich die Protonen H-4 ($\delta = 7,02$ ppm), H-5 ($\delta = 7,17$ ppm) und H-6 ($\delta = 7,39$ ppm) zugeordnet. Wie im Falle des Naphtalins sind auch hier die beiden *ortho*-Kopplungen $J_{7,8} = 8,2$ Hz und $J_{8,9} = 6,8$ Hz (analog $J_{4,5}$ und $J_{5,6}$) ungleich. Dies hat seinen Grund in den verschiedenen allgemeinen Bindungsordnungen der dazugehörenden C-C Bindungen [24].

Ein guter Hinweis für die korrekte Zuordnung von H-4 und H-9 in Phenalen (XV) ist durch die Tatsache gegeben, dass von den beiden Fernkopplungen $J_{1,4} = 1,6$ Hz und $J_{1,9} = 1,2$ Hz letztere viel besser mit den entsprechenden allylischen Kopplungen in Phenalanon XX ($J_{3,4} = 1,2$ Hz), in Phenalan (XIX) ($J_{1,9} = 0,5$ Hz) und im Dihydro-phenalen Derivat XXI ($J_{3,4} = 1,0$ Hz) übereinstimmt. Damit ist auch der erstaunliche Befund bestätigt, dass im Phenalen (XV) die über sechs Bindungen führende Fernkopplung $J_{1,4}$ bezüglich des absoluten Wertes grösser ist als die allylische Kopplung $J_{1,9}$.

Auch die weiteren im Phenalen (XV) beobachteten Fernkopplungen, die mehrfach über sechs Bindungen führen, sind bemerkenswert. Allerdings sind zu $J_{1,9}$ (1,2 Hz) und $J_{1,7}$ (0,7 Hz) analoge Fernkopplungen schon mehrfach beobachtet worden. ROTTENDORF & STERNHELL [31] haben sich eingehend mit der Art und Grösse der Fernkopplungen zwischen Seitenketten- und Ringprotonen in aromatischen Systemen befasst und gezeigt, dass allgemein Benzylprotonen mit den *ortho*- und *para*-Ringprotonen, nicht aber mit den *meta*-Protonen koppeln. Auch DEWAR & FABEY [32] diskutierten die beobachteten Fernkopplungen der Benzylprotonen in Acenaphthen mit den Protonen in «*ortho*» (1,5 Hz) und «*para*» (0,5 Hz).

Für die Fernkopplungen $J_{1,4}$ (1,6 Hz) und $J_{1,6}$ (1,1 Hz) in Phenalen können dagegen keine Vergleichswerte beigezogen werden. In Acenaphthen und seinen Derivaten, in denen nämlich eine entsprechende Fernkopplung durch beide aromatischen Ringe führen müsste (intercyclische Kopplung), sind keine solchen Spin-Spin-Wechselwirkungen zu beobachten. Auch in den Phenalenderivaten XIV, Phenalanon (XX) und 1-[Äthoxycarbonyl-cyan-methylen]-2,3-dihydrophenalen (XXI), deren aliphatischer Ring allerdings im Gegensatz zu Phenalen (XV) nicht planar ist, sind keine solchen Fernkopplungen, die wiederum durch beide aromatischen Ringe führen müssten, feststellbar. Diese Tatsache deutet darauf hin, dass die Fernkopplungen $J_{1,4}$ und $J_{1,6}$ in Phenalen vorwiegend von der olefinischen C2=C3-Doppelbindung übertragen werden¹³⁾.

¹³⁾ Für einige Beispiele einer intercyclischen Kopplung zwischen Protonen an nicht-benachbarten Benzolkernen s. [33].

Phenalenyl-Radikal (VII). Die ersten ESR.-Studien von SOGO *et al.* [34] sind inzwischen mehrfach erweitert und verfeinert worden; GERSON [12a] hat die Kopplungskonstanten der Protonen, sowie der ^{13}C -Kerne an zwölf der dreizehn Zentren exakt bestimmt. Durch Messungen in kristallin-flüssigen Medien konnten FALLE & LUCKHURST [12b] auch die Vorzeichen der isotropen Kopplungskonstanten festlegen. ESR.-Daten liegen auch bereits von einigen substituierten Phenalenyl-Radikalen vor [35].

Phenalenyl-Kation (VIII). Die Resistenz des $12\text{-}\pi$ -Kations VIII gegen Luftoxydation wird sehr stark durch die Natur des zugehörigen Anions bestimmt. So ergaben sich anfänglich Schwierigkeiten bei den NMR.-Untersuchungen mit den diversen Halogeniden oder auch BF_4 -Salzen. Während wir selbst mit dem Hexachloroantimonat in Arsentrichlorid Erfolg hatten, erzielten SCHNEIDER [36] und DAUBEN [37] mit dem Perchlorat gute Ergebnisse. Entsprechend der zu erwartenden Ladungsverteilung besitzt das aromatische Ion nur zwei Arten von Protonen, was im Kernresonanzspektrum durch das einfache A_2X -System bestätigt wurde. Die Protonen H-1,-3,-4,-6,-7,-9 absorbieren bei $\delta = 9,30$ ppm, die Protonen H-2,-5,-8 bei $\delta = 8,38$ ppm.

Phenalenyl-Anion (IX). Die NMR.-Daten dieses $14\text{-}\pi$ -Anions, das als Li-Salz in herrlichen rostroten Nadeln isoliert werden kann, wurden von WITTIG, RAUTENSTRAUCH & WINGLER [29] sowie SCHNEIDER [36] publiziert. Das Spektrum stellt weitgehend ein Spiegelbild des Spektrums des Phenalenyl-Kations dar, es besteht aus einem AX_2 -System.

Erste orientierende Vergleiche zwischen der aus den beobachteten chemischen Verschiebungen abgeleiteten und anhand einfacher MO-Berechnungen erhaltenen Ladungsdichteverteilung sind wenig befriedigend [36].

Phenalan (XIX). Die sechs aliphatischen Protonen ergeben ein 6-Spin-System des Typus $AA'BB'XY$. Das beobachtete Spektrum ist «scheinbar einfach» (deceptively simple) und wurde nicht analysiert. Die sechs aromatischen Protonen erscheinen wegen der Symmetrie als ein einziges 3-Spin-System (nahezu AMX). Sie konnten auf Grund ihrer chemischen Verschiebungen zugeordnet werden. Auch hier treten kleine Fernkopplungen zwischen den Benzylprotonen und den Ringprotonen in «ortho» und «para» Stellung (über 4 und 6 Bindungen) auf. Die Grösse dieser Kopplungskonstanten ($J_{1,7} \sim 0,7$, $J_{1,9} \sim 1,0$ Hz) deckt sich weitgehend mit den analogen Fernkopplungen in Phenalen (XV).

Phenalenon (XVI) (Fig. 2). Bedingt durch die anisotrope Abschirmung durch die C=O-Doppelbindung tritt in dieser Molekel das Proton H-9 bei tiefster Feldstärke auf. Mittels Doppelresonanzuntersuchungen liessen sich davon ausgehend die dem gleichen Spin-System angehörenden H-7 und H-8 eruieren. Die Protonen H-4, H-5 und H-6 bilden ein ABX -System mit H-6 bei tiefstem Feld (X-Teil). Die Zuordnung von H-2 und H-3 (AX -System) ist eindeutig gegeben durch die verschiedenen chemischen Verschiebungen (α bzw. β zur Carbonylgruppe).

Nach den Arbeiten von WILLIAMS, BHACCA *et al.* [38] über die durch Benzol induzierten chemischen Verschiebungen bei Ketonen müssten auch im Falle des Phenalenons beim Vergleich des Chloroform- und Benzol-Spektrums charakteristische Lösungsmittelleffekte zu erwarten sein. Dies ist in der Tat der Fall (s. Fig. 2A

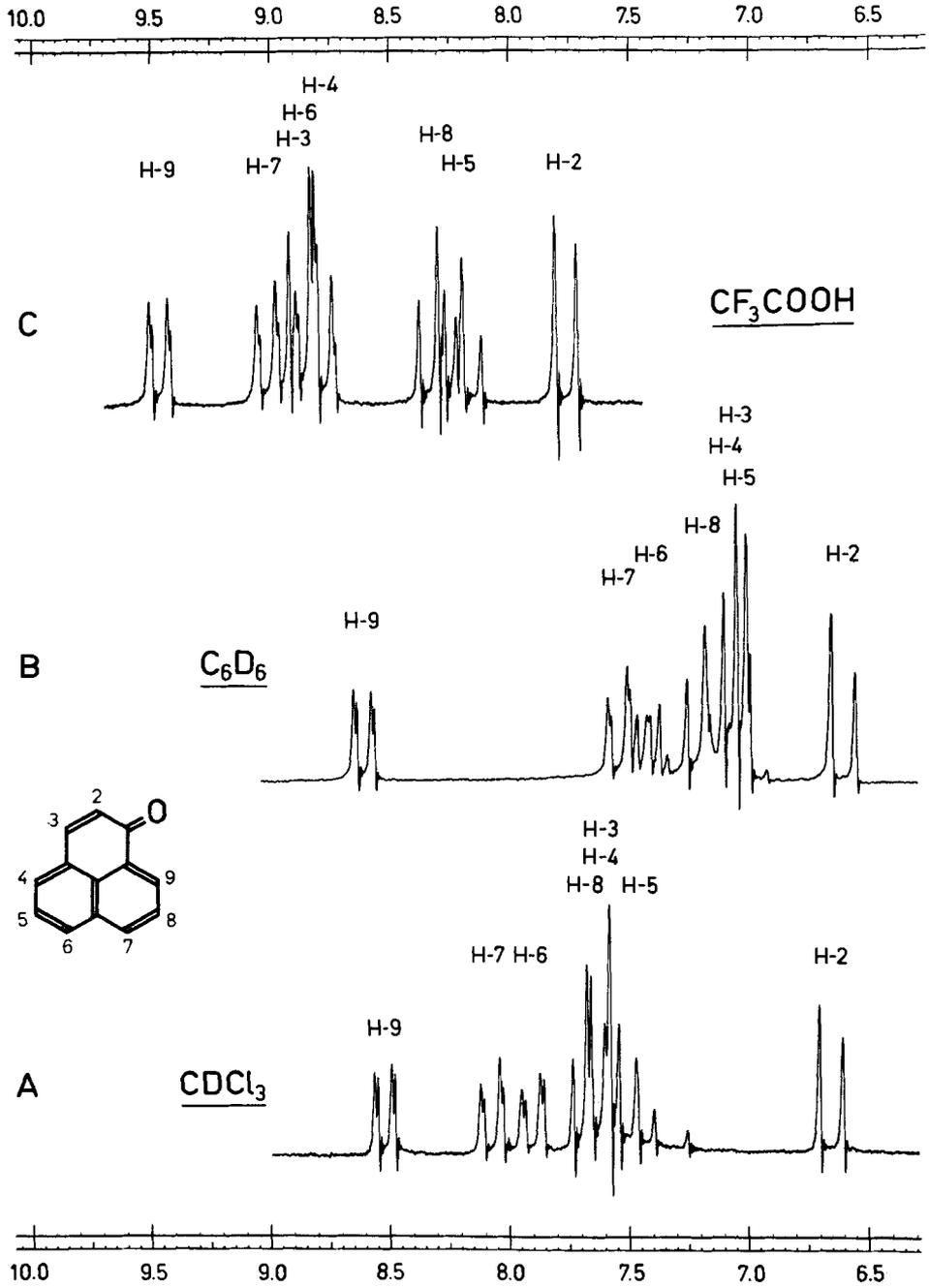


Fig. 2. 100-MHz-Spektrum von Phenalenon (XVI)

A) in Deuteriochloroform; B) in Deuterobenzol; C) in Trifluoressigsäure

und 2B). Zieht man durch C-1 senkrecht zur Doppelbindung die bekannte Trennlinie, so befindet sich nur H-9 auf der Sauerstoff-Seite. Dieses Proton zeigte denn auch die einzige negative Verschiebung ($\Delta = \delta_{\text{CHCl}_3} = \delta_{\text{C}_6\text{H}_6}$) von $-0,10$ ppm. Für alle anderen Protonen wurden starke $+\Delta$ -Werte gemessen (meist um $0,6$ ppm) mit Ausnahme von H-2, das, nahe der Trennlinie liegend, eine Verschiebung von $\Delta = +0,03$ ppm aufwies.

Protoniertes Phenalenon (XVII). Die hohe Basizität des Ketons XVI wurde schon von PETTIT [39] auf die Stabilität des Phenalenyl-Kations zurückgeführt. Im Einklang damit kommt nach Ausweis des NMR.-Spektrums (Fig. 2C) der Hydroxyphenalenyl-Grenzformel XVIIb neben XVIIa bei der Beschreibung des Resonanzhybrids zumindest vergleichbares Gewicht zu [40]: die Signale der beiden Protonengruppen (H-3, -4, -6, -7, -9 bzw. H-2, -5, -8) rücken zusammen, die Resonanzfeldstärken liegen etwa zwischen denen entsprechender Protonen im Keton XVI und Kation VIII; die diversen Kopplungskonstanten werden folglich auch ähnlicher.

Alkyliertes Phenalenon XVIII. Für XVIII wird eine derjenigen der konjugierten Säure XVII etwa gleiche π -Elektronenverteilung (und vergleichbarer Kreisstrom) erwartet: in der Tat sind die Spektren von XVII und XVIII sowohl hinsichtlich der Lage der Signale als auch der Grössenordnung der Kopplungskonstanten praktisch gleich. Zusätzlich wird die Bedeutung der Oxoniumstruktur XVIIIa in der relativ tiefen Lage der Äthylprotonen offenkundig.

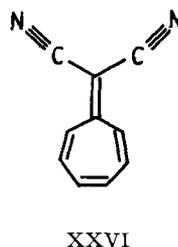
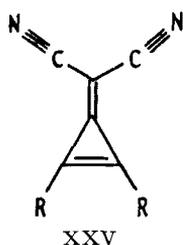
Phenalanon (XX). Mittels Doppelresonanz liessen sich auch hier das *AMX*-System der Protonen H-7, -8, -9 und das *ABX*-System von H-4, -5, -6 des Chloroformspektrums auffinden und analysieren. Zur Unterscheidung zwischen H-7 und H-9 dienten die unterschiedlichen *ortho*-Kopplungen dieser Protonen mit H-8. Die grössere Kopplung ($8,2$ Hz) muss $J_{7,8}$, die kleinere ($7,1$ Hz) $J_{8,9}$ entsprechen. Wiederum sind Fernkopplungen zwischen den Benzylprotonen H-3 und H-4 ($J_{3,4} = 1,2$ Hz, allylisch) und H-6 ($J_{3,6} = 0,9$ Hz) wie in Phenalen (XV) oder Phenalan (XIX) beobachtbar. Auch die durch Benzol induzierten Lösungsmittelleffekte unterstreichen diese Parallelität zum Phenalenon (XVI), indem einzig H-9 nach tieferem Feld, alle anderen Protonen nach höherem Feld verschoben wurden.

Das Trifluoressigsäurespektrum unterscheidet sich nur unwesentlich von den Spektren in den weniger aziden Lösungsmitteln.

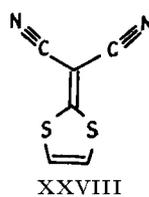
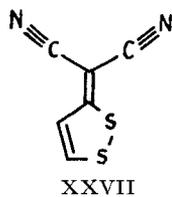
1-[Dicyan-methylen]-phenalen (XIVa). Die beiden Protonen H-2 und H-3 wiesen in Chloroform zufälligerweise genau die gleiche chemische Verschiebung auf. Die beiden verbleibenden *AMX*-Systeme liessen sich wiederum durch Doppelresonanzuntersuchungen nachweisen. Die starke Verschiebung von H-9 nach tieferem Feld ($\delta = 9,39$ in Chloroform und $\delta = 9,23$ in Trifluoressigsäure) hat ihre Ursache in den Abschirmungen der exocyclischen Doppelbindung und der Cyangruppe¹⁴⁾. Der Vergleich mit dem ebenfalls in Chloroform gemessenen Spektrum des Ketons XVI lässt sofort erkennen, dass mit Ausnahme von H-2 und H-9 – hier sind anisotrope Einflüsse der C1-Funktionen entscheidend – die Signale der Dicyanmethylenverbindung durchweg paramagnetisch verschoben, also vor allem wohl auf Grund einer geringeren π -Elektronendichte an den Träger-C-Atomen weniger abgeschirmt sind. Auch

¹⁴⁾ Untersuchungen über die Grösse und die Art der Abschirmung von Cyangruppen auf Protonen sind von REDDY, GOLDSTEIN & MANDELL [41] und CROSS & HARRISON [42] angestellt worden.

bei dieser Verbindung schliesst die Ähnlichkeit der Spektren in Chloroform und Trifluoressigsäure eine Protonierung in letzterem Medium aus. Die damit angezeigte geringe Basizität des 14,14-Dicyan-phenalvens (XIVa) gegenüber $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ setzt die Reihe der Analogien zwischen den gekreuzt-konjugierten Systemen XI, XIII und XIV fort. Weder das 4,4-Dicyan-triafulven XXV [25] noch das 8,8-Dicyan-heptafulven XXVI [27] werden in diesem Medium nachweisbar protoniert.



Das gleiche Verhalten hatten wir auch für die iso- π -elektronischen Dithia-analogen XXVII und XXVIII [43] nachgewiesen.



In allen diesen Beispielen liegt das Säure-Base-Gleichgewicht – entgegen den Verhältnissen bei den Grundkörpern – weit auf der Seite der Neutralmolekeln.

1-[Äthoxycarbonyl-cyan-methylen]-phenalen (XIVb). Das Spektrum dieser Verbindung unterscheidet sich von demjenigen des Dicyan-Derivates XIVa im wesentlichen durch die starke zusätzliche paramagnetische Verschiebung von H-2 ($\delta = 8,46$ in Chloroform und $\delta = 8,26$ in Trifluoressigsäure), was auf den gegenüber der Cyangruppe grösseren paramagnetischen Abschirmungseffekt der Äthoxycarbonylgruppe zurückzuführen ist. Diese Beobachtung erlaubte es denn auch, die Stereochemie in Stellung C10 (Äthoxycarbonyl-Substituent *cis*-ständig zu C2) festzulegen. Im Chloroform-Spektrum bilden die Protonen H-4, H-5 und H-6 ein *ABX*-System, in dem der *AB*-Teil (H-4, H-5) dem bekannten Spezialfall mit nur 5 Linien entspricht, weil zufälligerweise $\nu_4 - \nu_5 = 1/2 (J_{5,6} - J_{4,6})$. Der Ersatz einer Cyangruppe in XIVb durch den Äthoxycarbonylrest in XIVa bedingt darüberhinaus für H-3-H-8 eine erhöhte Abschirmung; beurteilt nach der Signallage für diese Protonen sollte die π -Elektronenverteilung im Phenalfulven XIVb recht genau derjenigen des Ketons XVI entsprechen.

1-[Äthoxycarbonyl-cyan-methylen]-2,3-dihydrophenalen (XXI). Im Vergleich zum durchkonjugierten Derivat XIVb erfuhr in diesem Dihydroderivat das aromatische Proton H-9 eine wesentlich kleinere paramagnetische Verschiebung. Dies dürfte seinen Grund im nicht planaren aliphatischen Ring der Verbindung XXI haben, da sich in diesem Fall die anisotrope paramagnetische Abschirmung durch die exo-

cyclische Doppelbindung und die Nitrilgruppe auf H-9 weniger auswirkt. Im weiteren kann angenommen werden, dass wegen der unterbrochenen Konjugation in XXI (im Vergleich zum durchkonjugierten Derivat XIVb) die Elektronendichte im aromatischen Ringsystem grösser ist, und deshalb die Ringprotonen ganz allgemein bei höherem Feld absorbieren. Eine solche Tendenz konnte in der Tat bestätigt werden. Wie bereits in den anderen 2,3-Dihydroderivaten XIX und XX festgestellt, wurden auch hier kleine Fernkopplungen der Benzylprotonen (H-3) mit den Ringprotonen H-4 (*ortho*) und H-6 (*para*) beobachtet. Der Wechsel von Chloroform zu Trifluoressigsäure bringt nur geringfügige Änderungen.

1-[*Äthoxycarbonyl-cyan-methylen*]-3-*äthoxy-phenalen* (XIVc). Mechanistische Überlegungen machten für den Äthoxysubstituenten in XIVc die Position 3 wahrscheinlich; diese Erwartung wird durch die NMR.-Daten vollauf bestätigt: verglichen mit dem Spektrum des unsubstituierten Analogens XIVb finden wir nur $\delta_{\text{H-2}}$ und $\delta_{\text{H-4}}$ charakteristisch beeinflusst, diamagnetisch bzw. paramagnetisch.

Protoniertes 1-[*Äthoxycarbonyl-cyan-methylen*]-3-*äthoxy-phenalen*. Die Einführung einer Äthoxygruppe (Elektronendonator) in Stellung 3 des Derivates XIVb bewirkt eine beträchtliche Erhöhung der Basizität und eine Protonierung der Molekel in Trifluoressigsäure. Dieser Prozess wird auch durch die Elektronenspektren in den beiden Lösungsmitteln Chloroform und Trifluoressigsäure manifestiert [11]. Die Analyse des Spektrums dieser protonierten Verbindung basiert wiederum auf Doppelresonanz-Experimenten. Dabei lässt sich anhand der chemischen Verschiebungen aussagen, dass die positive Ladung grösstenteils auf dem Dienteil der Molekel (O-C3-C2-C1-C10) verteilt bleibt. Immerhin deutet die Tatsache, dass die Protonen H-4, H-6, H-7 und H-9 bei tiefem Feld zusammenrücken, darauf hin, dass auch hier wie im Falle des protonierten Phenalenons (XVII) eine wirksame Delokalisierung im gesamten π -System vorliegt.

1-[*Äthoxycarbonyl-cyan-methylen*]-3-*brom-phenalen* (XIVd). Die Struktur, insbesondere der Ort der Substitution, des je nach Synthesebedingungen bei XIVb mitgebildeten bromierten Produktes lässt sich aus den NMR.-Daten eindeutig ableiten. Verglichen mit dem Chloroformspektrum von XIVb werden auch in diesem Beispiel nur die Protonen H-2 und H-4 durch den zusätzlichen Substituenten deutlich beeinflusst; dass gegensätzlich zu XIVc beide Signale unter dem Einfluss des Br-Restes in Position 3 paramagnetisch (um 0,49 bzw. 0,47 ppm) verrückt sind, ist durchaus verständlich im Hinblick auf die unterschiedlichen induktiven bzw. mesomeren Effekte. Gleichermassen zu deuten ist auch die gegenüber XIVc abgeschwächte, jedoch XIVb analoge Basizität; ebenso wie XIVb wird XIVd in Trifluoressigsäure – im Rahmen der Genauigkeit der Methode – nicht nachweisbar protoniert.

Phenalenonoxim (XXII). Das in Chloroform registrierte Spektrum der Verbindung XXII besteht aus dem *AB*-Spektrum der Protonen H-2 und H-3 sowie dem *ABX*-Spektrum (nahezu *AMX*) der Protonen H-7, H-8 und H-9. Wegen der anisotropen Abschirmung durch die C=N-Doppelbindung erschien dabei das Proton H-9 als *X*-Teil bei tiefstem Feld ($\delta = 8,32$ ppm). Die Protonen H-4, H-5 und H-6 ergaben ein *ABX*-System, dessen δ -Werte sich infolge teilweiser Überlagerung mit anderen Linien nur approximativ bestimmen liessen. Die Werte für diese von Anisotropie-

einflüssen freien Protonen sind immerhin ausreichend genau zur Aussage, dass der Oxim-Rest in 1-Stellung den Phenalenring weniger positiviert als die C=O-Funktion des Ketons XVI oder die Cyan- und Äthoxycarbonylmethylen-Gruppen in XIVa–d. Gleiches gilt auch für die Verhältnisse in Trifluoressigsäure: die Signale sämtlicher Ringprotonen erscheinen bei tieferem Feld, H-4, H-6, H-7 und H-9 rücken leicht zusammen; dass weitgehend die konjugate Säure vorliegt, steht ausser Zweifel. Vergleichen wir die Daten jedoch mit denjenigen des in $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ protonierten Ketons, XVII, so wird eine erhöhte Abschirmung der Ringprotonen im protonierten Oxim an einer diamagnetischen Verschiebung der Signale für H-4, H-6 und H-7 um 0,5 bis 0,65 ppm, und für H-5 und H-8 um 0,34 ppm offenkundig.

N-Phenyl-phenalenonimin (XXIII). Die Analyse dieses Spektrums ist wegen der Vielzahl von aromatischen Protonen kompliziert. Dennoch lässt sich mittels Doppelresonanzuntersuchungen feststellen, dass das Spektrum der Verbindung XXIII demjenigen des Phenalenonoxims (XXII) sehr ähnlich ist. Einzig H-2 und H-9 unterliegen wegen der andersartigen Substituenten am Stickstoff einer stärkeren diamagnetischen (H-2) bzw. paramagnetischen Verschiebung (H-9). Ob sich daraus eine – sterisch weniger wahrscheinliche – *cis*-Anordnung für den Phenylring und H-9 ableiten lässt, ist fraglich.

Wie das Oxim addiert auch das Imin XXIII in $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ glatt ein Proton. Die chemischen Verschiebungen der von Substituenten nicht anisotrop beeinflussten Ringprotonen liegen durchschnittlich bei niedrigerem Feld als im Falle des protonierten Oxims – was möglicherweise auf eine O-Protonierung bei letzterem zurückzuführen ist – und bei durchschnittlich höherem Feld als im Falle des protonierten Phenalenons (XVII). Wie üblich [40], ist der Carboniumcharakter abgeschwächt, signifikanter durch den Amino- als durch den Hydroxirest.

Die Autoren danken für grosszügige Unterstützung dem SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTLICHEN FORSCHUNG (Projekt 3709) sowie der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT.

Experimentelles. – Über die Herstellung der in dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen wird an anderer Stelle berichtet.

Alle Kernresonanz-Untersuchungen wurden mit einem VARIAN-HA-100-Spektrometer durchgeführt. Als Nullpunkt der ppm-Skala (δ -Werte) diente das zur Feld-Frequenz-Stabilisierung beigefügte Tetramethylsilan. Alle verwendeten Lösungsmittel waren deuteriert (> 99%). Die Mehrfachresonanz-Experimente wurden mittels eines zusätzlichen Audio-Oszillators durchgeführt, wobei jeweils in der «frequency sweep»-Anordnung gearbeitet wurde.

SUMMARY

The HNMR. spectra of phenalene, phenalenone, of some protonated and alkylated derivatives and the spectra of some substituted phenafulvenes are discussed and very qualitatively correlated with the π -electron distribution in some of these systems.

Laboratoire de Chimie Organique
Université de Lausanne

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H. PRINZBACH, D. SEIP & G. ENGLERT, *Liebigs Ann. Chem.* 698, 57 (1966).
- [2] W. v. E. DOERING in «Theoretical Organic Chemistry» (P.E. VERKADE, ed.), Butterworths Scientific Publ., London 1959, p. 35.
- [3] W. v. E. DOERING & D. W. WILEY, *Tetrahedron* 17, 183 (1960).

- [4] R. S. BERRY, J. CLARDY & M. E. SCHAFER, *Tetrahedron Letters* 1965, 1003.
- [5] R. BRESLOW, P. GAL, H. W. CHANG & L. J. ALTMANN, *J. Amer. chem. Soc.* 87, 5139 (1965).
- [6] H. PRINZBACH, *Angew. Chem.* 76, 235 (1964); *Chimia* 20, 156 (1966); H. PRINZBACH, D. SEIP & U. FISCHER, *Angew. Chem.* 77, 258 (1965); H. PRINZBACH & U. FISCHER, *ibid.* 77, 621 (1965); 78, 268, 642 (1966).
- [7] H. PRINZBACH & W. ROSSWOG, *Tetrahedron Letters* 1963, 1217; H. PRINZBACH, D. SEIP, L. KNOTHE & W. FAISST, *Liebigs Ann. Chem.* 698, 34 (1966); H. PRINZBACH, D. SEIP & G. ENGLERT, *ibid.* 698, 57 (1966); Y. KITAHARA, I. MURATA & S. KATAGIRI, *Angew. Chem.* 77, 345 (1965).
- [8] A. S. KENDE & P. T. IZZO, *J. Amer. chem. Soc.* 87, 1609, 4162 (1965); A. S. KENDE, P. T. IZZO & P. T. MCGREGOR, *ibid.* 88, 3359 (1966); A. S. KENDE, P. T. IZZO & W. FULMORE, *Tetrahedron Letters* 1966, 3697; W. M. JONES & R. S. PYRON, *J. Amer. chem. Soc.* 87, 1608 (1965); E. D. BERGMANN & I. AGRANAT, *Chem. Comm.* 21, 512 (1965); M. UENO, I. MURATA & Y. KITAHARA, *Tetrahedron Letters* 1965, 2967; I. MURATA, M. UENO, Y. KITAHARA & H. I. WATANABE, *ibid.* 1966, 1831; Y. KITAHARA, I. MURATA, M. UENO, K. SATO & H. WATANABE, *Chem. Comm.* 1966, 180; H. SHIMANOCHI, T. ASHIDA, Y. SASADA, M. KAKUDÓ, I. MURATA & Y. KITAHARA, *Tetrahedron Letters* 1967, 61.
- [9] H. PRINZBACH, L. KNOTHE & B. SCHNELLBACHER, in Vorbereitung.
- [10] I. MANSMANN, Diplomarbeit, Universität Freiburg i. Br. 1966.
- [11] V. FREUDENBERGER, Dissertation, Universität Freiburg i. Br. 1966.
- [12] a) F. GERSON, *Helv.* 49, 1463 (1966); b) H. R. FALLE & G. R. LUCKHURST, *J. molec. Physics* 71, 299 (1966).
- [13] D. H. REID, *Quart. Revs.* XIX, 274 (1965).
- [14] H. PRINZBACH & V. FREUDENBERGER, *Angew. Chem.* 77, 346 (1965); H. PRINZBACH, *Chimia* 19, 352 (1965).
- [15] D. H. REID & R. G. SUTHERLAND, *J. chem. Soc.* 1963, 3295.
- [16] CH. JUTZ & R. KIRCHLECHNER, *Angew. Chem.* 78, 493 (1966).
- [17] V. BOEKELHEIDE & C. D. SMITH, *J. Amer. chem. Soc.* 88, 3950 (1966).
- [18] K. HAFNER & H. SCHAUM, *Angew. Chem.* 75, 90 (1963).
- [19] K. HAFNER, K. H. VÖPEL, G. PLOSS & G. KÖNIG, *Liebigs Ann. Chem.* 667, 52 (1963).
- [20] E. WOISCHNIK, Diplomarbeit, Universität Freiburg i. Br. 1967.
- [21] V. BOEKELHEIDE & C. E. LARRABEE, *J. Amer. chem. Soc.* 72, 1245 (1950).
- [22] T. K. MUKHERJEE & A. GOLUBOVIC, *J. org. Chemistry* 30, 3166 (1965).
- [23] G. FRAENKEL, R. E. CARTER, A. McLACHLAN & J. H. RICHARDS, *J. Amer. chem. Soc.* 82, 5846 (1960).
- [24] H. M. Mc CONNELL, *J. molec. Spectroscopy* 7, 11 (1957); N. JONATHAN, S. GORDON & B. P. DAILEY, *J. chem. Physics* 36, 2443 (1962).
- [25] A. S. KENDE & P. T. IZZO, *J. Amer. chem. Soc.* 86, 3587 (1964).
- [26] H. PRINZBACH, Habilitationsschrift, Universität Freiburg i. Br. 1962; D. MEUCHE, *Helv.* 49, 1278 (1966), und frühere Arbeiten; W. B. SMITH & B. A. SHOULDERS, *J. Amer. chem. Soc.* 86, 3118 (1964).
- [27] H. J. DAUBEN, priv. Mitteilung; D. J. BERTELLI, C. GOLINO & D. L. DREYER, *J. Amer. chem. Soc.* 86, 3329 (1964); M. RABINOVITZ, I. AGRANAT & E. D. BERGMANN, *Tetrahedron* 22, 225 (1966).
- [28] R. J. ABRAHAM & W. A. THOMAS, *J. chem. Soc. (B)* 1966, 127.
- [29] V. RAUTENSTRAUCH, F. WINGLER, *Tetrahedron Letters* 1965, 4703; G. WITTIG, V. RAUTENSTRAUCH & F. WINGLER, *Tetrahedron*, Suppl. 7, 189 (1966).
- [30] E. HEILBRONNER, *Chimia* 20, 330 (1966).
- [31] H. ROTTENDORF & S. STERNHELL, *Austr. J. Chemistry* 17, 1315 (1964).
- [32] M. J. S. DEWAR & R. C. FABEY, *J. Amer. chem. Soc.* 85, 2704 (1963).
- [33] R. H. MARTIN, N. DEFAY & F. GEERTS-EVRARD, *Tetrahedron* 21, 2435 (1965); *Chimia* 20, 117 (1966).
- [34] P. B. SOGO, M. NAKAZAKI & M. CALVIN, *J. physic. Chemistry* 26, 1343 (1957).
- [35] H. PRINZBACH, I. MANSMANN & G. R. LUCKHURST, unpubliziert.
- [36] W. G. SCHNEIDER in «Nuclear Magnetic Resonance in Chemistry», edited by B. PESCE, Academic Press 1965; W. BONTHORNE & D. H. REID, *J. chem. Soc. (B)* 1966, 91.

- [37] H. J. DAUBEN, priv. Mitteilung.
 [38] D. H. WILLIAMS & N. S. BHACCA, *Tetrahedron* 21, 2021 (1965); J. H. BOWIE, D. W. CAMERON, P. E. SCHÜTZ & D. H. WILLIAMS, *ibid.* 22, 1771 (1966).
 [39] G. CULBERTSON & R. PETTIT, *J. Amer. chem. Soc.* 85, 741 (1963).
 [40] N. C. DENO in «Progress in Physical Organic Chemistry», Band 2, Intersc. Publ. 1964.
 [41] G. S. REDDY, J. H. GOLDSTEIN & L. MANDELL, *J. Amer. chem. Soc.* 83, 1300 (1961).
 [42] A. D. CROSS & I. T. HARRISON, *J. Amer. chem. Soc.* 85, 3223 (1963).
 [43] A. LÜTTRINGHAUS, E. FUTTERER & H. PRINZBACH, *Tetrahedron Letters* 1963, 1209; A. LÜTTRINGHAUS, H. BERGER & H. PRINZBACH, *ibid.* 1965, 2121; H. PRINZBACH & E. FUTTERER, «The 1,2- and 1,3-Dithiolium Ion», in «Advances in Heterocyclic Chemistry» (A. R. KARITZKY ed.), Vol. 7, Academic Press, New York 1967.

113. Fonte zonale et analyse de pureté dans les iodures alcalins¹⁾

par Daniel Ecklin

(19 X 66)

1. Introduction. – Les méthodes qui permettent l'obtention d'un cristal *pur et parfait* revêtent une très grande importance pour l'étude de l'état solide. Dans les halogénures alcalins en particulier, l'étude de la conductivité et des propriétés optiques en relation avec la nature et la concentration en différentes impuretés exige des substances purifiées à l'extrême.

Le but du présent travail était de produire des cristaux d'*iodures alcalins* les plus purs possibles et d'analyser les impuretés résiduelles afin de mettre en relief l'importance spécifique de chaque impureté dans les phénomènes de conductibilité ionique et de luminescence.

Une méthode de purification des solides fusibles sans décomposition est la *fonte zonale*. Différents essais avaient été tentés sur le chlorure et le bromure de potassium, mais on n'avait pas encore abouti à une méthode sûre et applicable à tous les iodures alcalins. C'est que la grande agressivité chimique de ces sels fondus exige des conditions particulières de travail, que nous allons préciser.

2. Technique de purification des iodures alcalins. – Si l'on fond à l'air un halogénure alcalin dans un récipient en quartz fondu, ce dernier est fortement attaqué par la matière fondue. Quand le sel se solidifie, il colle inébranlablement à la paroi du contenant. Lors du refroidissement, et le récipient et le cristal se brisent.

WARTENBERG [1] explique le collage par l'échange d'oxygène – contenu à l'état de traces dans l'halogénure alcalin – entre la matière fondue et la paroi. On supprime ce phénomène par un traitement à l'halogène qui, dans le cas du CsI p. ex., élimine l'oxygène selon l'équation



En outre, il suffit de traces d'eau dans l'air pour introduire dans le sel de l'oxygène par hydrolyse selon l'équation



¹⁾ Extraits condensés d'une thèse de doctorat présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Neuchâtel.