

**2,4-Bis(*p*-trimethylsilyloxy)-1,5-bis(trimethylsilyl)-benzol (21)** (nach Gl. 2). Zu einer gerührten Suspension von 9,2 g Natrium in 60 ml Xylol wird innert 45 Min. die Lösung von 28,9 g (0,05 Mol) 4,6-Bis(*p*-bromphenoxy)-1,3-dibrombenzol und 32 g Trimethylchlorsilan in 120 ml Xylol getropft und anschliessend das Gemisch während 5 Std. gekocht. Der Überschuss an Natrium und Trimethylchlorsilan wird durch vorsichtiges Versetzen mit Methanol zerstört, dann das Gemisch stark mit Wasser verdünnt und die organische Phase abgetrennt. Nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibt ein dunkler krist. Rückstand, der mit heissem Methanol behandelt wird. Die Kristalle werden abfiltriert und aus Aceton/Wasser umkristallisiert; Smp. 165°, Ausb. 20,9 g (38%).

Analog wurden dargestellt die Verbindungen **12** (Trimethylchlorsilan/1-(*p*-Bromphenoxy)-4-phenoxy-benzol, 74%; aus Wasser/Methanol) und **13** (Dimethylphenylchlorsilan/1-(*p*-Bromphenoxy)-4-phenoxy-benzol, 71%).

*o*-Trimethylsilyl-diphenyläther (**3**) (nach Gl. 3). Diphenyläther (51,6 g, 0,3 Mol), *n*-Butyllithium (0,3 Mol in Hexan), 150 ml Diäthyläther und 150 ml THF werden zusammen unter N<sub>2</sub> während 16 Std. gekocht, dann mit 39 g (0,39 Mol) Trimethylchlorsilan umgesetzt und weitere 2 Std. unter Rückfluss erhitzt. Nach Hydrolyse und üblicher Aufarbeitung wird **3** über eine Drehband-Kolonnen fraktioniert; Ausb. 52,2 g (71%).

In gleicher Weise wurden erhalten **8** (Methyldiphenylchlorsilan/Diphenyläther/*n*-BuLi 1:1:1, 75,2%; zur Vervollständigung der Reaktion wird nach der Umsetzung mit Chlorsilan der Äther durch Xylol ersetzt und weitere 6 Std. gekocht); **9** (Trimethylchlorsilan/Diphenyläther/*n*-BuLi 2:1:2; 28,4% nach Dest. über eine Drehband-Kolonnen).

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] C. L. Mahoney & E. R. Barnum in «Synthetic Lubricants», Edit. R. C. Gunderson & A. W. Hart, Reinhold Publishing Corp., New York, 1962.
- [2] W. Fink, Helv. 52, 1841 (1969).
- [3] W. Hoffmeister, Liebigs Ann. Chem. 159, 210 (1871).
- [4] E. S. Blake, J. A. Webster, G. F. Deebel, J. O. Smith, G. R. Wilson & J. R. Stemmiski, Technical Documentary Report No. ASD-TDR-63-728, Wright Air Development Center, Wright-Patterson Air Force Base, Ohio, 1964.
- [5] H. Staudinger & F. Staiger, Liebigs Ann. Chem. 517, 67 (1935).
- [6] T. R. Lea & R. Robinson, J. chem. Soc. 1926, 411.

## 27. Die Elektronenstruktur des Dicyclohepta[c d, g h]pentalens

von Klaus Müllen und Henning Reel

Organisch-chemisches Laboratorium der Eidg. Technischen Hochschule

Universitätstrasse 6, 8006 Zürich

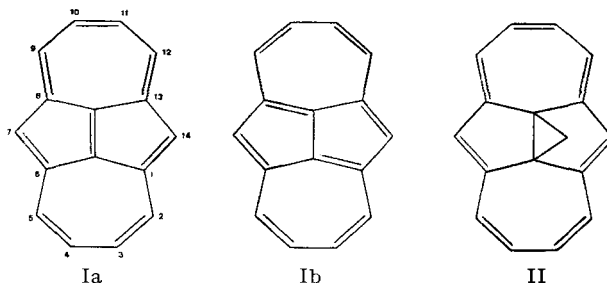
Institut für Organische Chemie der Universität Köln

(27. IX. 72)

*Summary.* Dicyclohepta[c d, g h]pentalene is shown by ESR- and NMR.-spectroscopic evidence to be best represented as a perturbed [14] annulene. The orbital interaction between the  $\pi$ -perimeter and the ethylene-“bridge” is discussed.

Die Absorptions- und Elektronenspinresonanzspektren der 1,6;8,13-alkandiyli- den-überbrückten [14]Annulene [1, 2] lassen sich befriedigend deuten, wenn die Einflüsse der Brückengruppen und der spezifischen Ringgeometrien nur als «Störung» der idealen Verhältnisse betrachtet werden. Demgegenüber sollte die Einführung einer zentralen Äthyleneinheit als Brücke, die zu dem nicht-alternierenden  $\pi$ -System

Dicyclohepta[cd,gh]pentalen (I) führt [3], einen wesentlich stärkeren Eingriff in die Elektronenstruktur des monocyclischen  $(4n + 2)$ -Perimeters bedeuten.



Die NMR.-Kopplungskonstanten der Verbindung I (vgl. Tab. 1b) schliessen eine signifikante Beteiligung von Resonanzstrukturen mit einer  $C_{15}-C_{16}$ -Einfachbindung aus und deuten vielmehr eine enge Verwandtschaft mit dem «Homo-Derivat» II [4] bzw. mit analogen alkandiyliiden-überbrückten [14]Annulenen [5] an. Die Ringprotonen in I absorbieren bei sehr tiefem Feld, wobei die geringe Verschiebung relativ zu den Resonanzfrequenzen in II durch die Abhängigkeit des peripheren diamagnetischen Ringstroms von der Einebnung des Molekelgerüsts erklärt werden könnte [4]. Ordnet man in einer alternativen Erklärung der Resonanzlagen jedem Ring des polycyclischen  $\pi$ -Systems I einen Ringstrom zu, so errechnet sich jeweils ein diamagnetischer Beitrag [6], so dass anhand der chemischen Verschiebung keine Aus-

Tabelle 1a. ESR.-Hyperfeinkopplungskonstanten (Gauss) von I und II

	$a_1 = a(H-7, 14)$	$a_2 = a(H-2, 5, 9, 12)$	$a_3 = a(H-3, 4, 10, 11)$
I <sup>-</sup> (bei $-60^\circ$ )	0.29	0.54	2.67
I <sup>-</sup> (bei $+40^\circ$ )	0.27	0.68	2.62
II <sup>-</sup>	4.52	3.16	0.81

Tabelle 1b. NMR.-Kopplungskonstanten [Hz] von I und II

	$J_{23}$	$J_{34}$	$J_{24}$	$J_{25}$
I	9.91	10.23	0.44	0.80
II	9.56	10.34	0.35	1.09
Chemische Verschiebungen [ppm] ( $\tau$ -Skala)				
	W-2(5, 9, 12)		W-3(4, 10, 11)	W-7(14)
I	1.34		1.92	1.94
II	1.52		2.05	1.91

sage über das Gewicht der Resonanzstrukturen Ia bzw. Ib möglich ist. Einblick in die mögliche konjugative Wechselwirkung zwischen den Perimeterorbitalen und den  $\pi$ - bzw.  $\pi^*$ -Orbitalen des Äthylensegments liefert das Korrelationsdiagramm (Fig. 1), dem die  $\pi$ -Energien einer PPP-SCF-Rechnung [7] zugrunde liegen. Im Falle der

«Frontorbitale» [8]  $\Psi_{B_{1u}}$  und  $\Psi_{B_{2g}}$  ist diese Wechselwirkung gering auf Grund des grossen Unterschiedes in der Energie, im Falle der MO's  $\Psi_{A_u}$  und  $\Psi_{B_{3g}}$  ist sie symmetrieverboten, so dass letztere im Rahmen unseres Modells reine Perimeterorbitale bleiben. Die SCF- $\pi$ -Elektronendichten für die peripheren Kohlenstoffzentren von I weichen zudem nur minimal von dem für alternierende Systeme gültigen Wert 1 ab. Die Gegenüberstellung der Orbitalschemata erlaubt zugleich, die wesentlichen Eigenschaften der Elektronenspektren von I und II auf qualitativer Basis zu deuten. In Cyclohexan misst man folgende Wellenlängen und Extinktionskoeffizienten für I: 284 ( $\epsilon = 181300$ ), 296 (33750, Sch), 310 (26500), 321 (6950, Sch), 367 (8700), 374 (4750, Sch), 382 (6780), 387 (12200), 427 (720, Sch), 486 (4660) nm und für II: 322 (112500), 362 (17700), 396 (10200), 435 (1050, Sch), 504 (225), 601 (1930) nm. Die Spektren der alkandylidenüberbrückten [14]Annulene sind durch die Wechselwirkung der Konfiguration  $\chi_{6 \rightarrow 9}$  mit  $\chi_{7 \rightarrow 8}$  ( $B_{2u}$ ) einerseits und  $\chi_{7 \rightarrow 9}$  mit  $\chi_{6 \rightarrow 8}$  ( $B_{3u}$ ) andererseits charakterisiert, welche zu den intensitätsstarken Banden  $B_{a,b}$  (Platt-Nomenklatur) und den intensitätsschwächeren Banden  $L_{a,b}$  bei höheren Wellenlängen Anlass geben. Als wesentliche Korrekturen bei der Anwendung dieses Modells auf das System I ergeben sich aus Fig. 1: 1) der grösser werdende Energieunterschied zwischen den

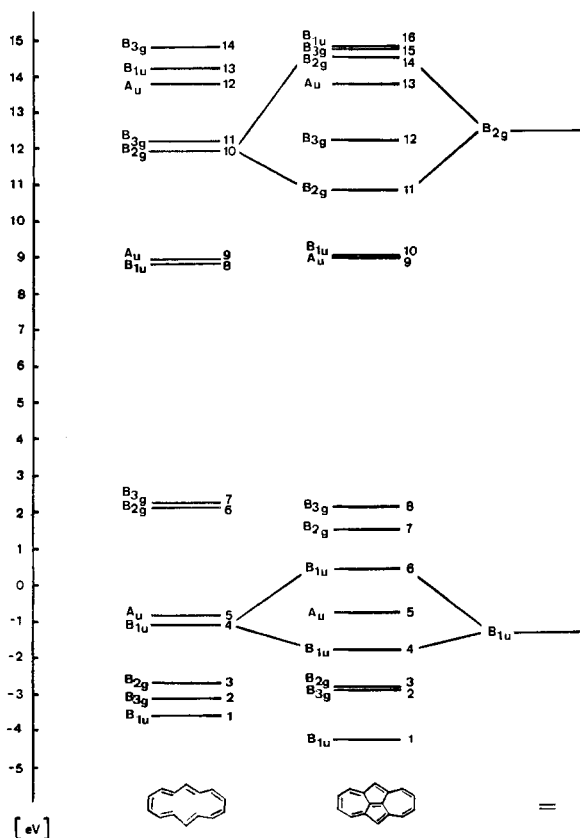


Fig. 1. Wechselwirkung der  $\pi$ -Orbitale eines [14]Annulens ( $D_{2h}$ ) mit dem  $\pi$ - bzw.  $\pi^*$ -Orbital des Äthylens

bindenden und antibindenden Niveaus lässt in Übereinstimmung mit dem experimentellen Befund eine Verschiebung des gesamten Spektrums nach höheren Energien erwarten, 2) die zunehmende Stabilisierung des Orbitals  $\Psi_7(B_{2g})$  relativ zu  $\Psi_8(B_{3g})$  – beide sind im Falle des idealen Annulens entartet – verringert die Aufspaltung der Linearkombinationen der  $B_{2u}$ - bzw.  $B_{3u}$ -Symmetrie, 3) die durch die Wechselwirkung mit den  $\pi$ -Orbitalen der Brücke bedingte Destabilisierung des MO's  $\Psi_6(B_{1u})$  und die Stabilisierung des Orbitals  $\Psi_{11}(B_{2g})$  erniedrigen erheblich die Energie der Konfiguration  $\chi_{6 \rightarrow 11}$ , was die Wechselwirkung mit den symmetrie-äquivalenten Konfigurationen  $\chi_{7 \rightarrow 10}$  und  $\chi_{8 \rightarrow 9}$  begünstigt. Eine eingehende Prüfung dieser Effekte setzt die Zuordnung experimenteller und berechneter Übergänge voraus, die aber im vorliegenden Fall ohne Kenntnis der Polarisationsrichtungen nicht zweifelsfrei möglich ist.

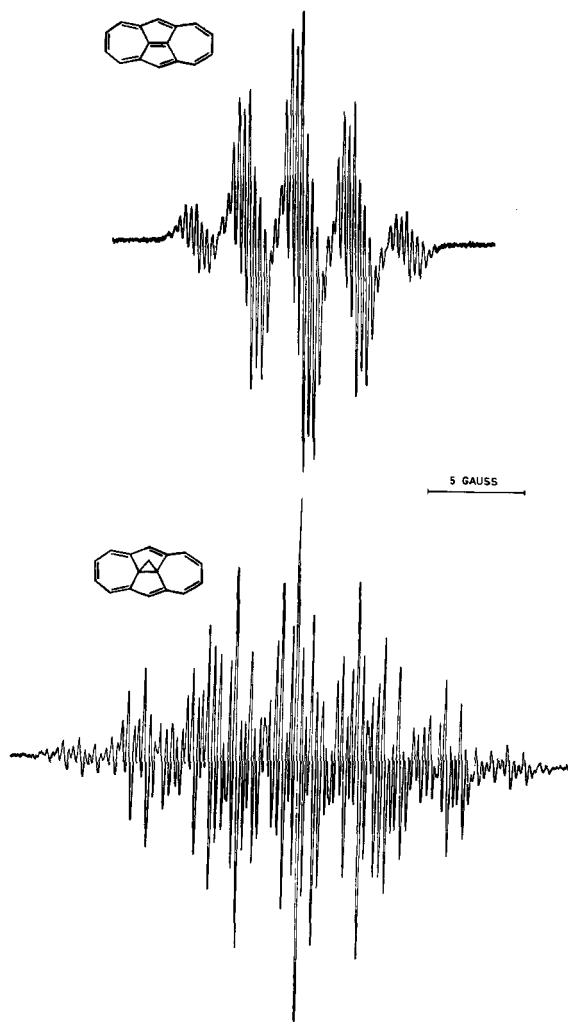


Fig. 2. ESR.-Spektren von I<sup>-</sup> und II<sup>-</sup>

Die Sequenz der antibindenden Orbitale  $\Psi_{A_u}$  und  $\Psi_{B_{1u}}$  in I ergibt sich aus der Analyse des ESR.-Spektrums. Das Radikal I wird dabei elektrolytisch in Dimethylformamid unter Verwendung von Tetra-*n*-butylammoniumperchlorat als Leitsalz erzeugt. Bei  $-60^\circ$  ergeben sich die Kopplungskonstanten  $a_1 = 0,29$  Gauss (2H),  $a_2 = 0,54$  Gauss (4H) und  $a_3 = 2,67$  Gauss (4H). Die Kopplung  $a_1$  ist eindeutig den Protonen H<sub>7,14</sub> zuzuordnen. Für die beiden anderen Parameter, welche jeweils vier Ringprotonen zukommen, legt der Vergleich mit den berechneten Spinpopulationen (siehe unten) eine Zuordnung der grösseren Kopplung ( $a_3$ ) zu den terminalen Protonen H-3, 4, 10, 11 nahe. Wie aus Tabelle 1a und Fig. 2 hervorgeht, weichen die ESR-Spektren von I und II [2] erheblich voneinander ab. Die Stabilisierung des Molekelorbitals  $\Psi_{B_{1u}}$  relativ zu  $\Psi_{A_u}$  im Falle der alkandiyliiden-überbrückten [14]-Annulene ist anschaulich mit dem induktiven Effekt der Alkylbrücke erklärt worden, der innerhalb des einfachen HMO-Bildes durch eine Erniedrigung des *Coulomb*-Integrals ( $a + h\beta$ ,  $h < 0$ ) an den Brückenkopffzentren zu berücksichtigen ist. Dieser Effekt sollte das MO  $\Psi_{A_u}$  stärker destabilisieren als  $\Psi_{B_{1u}}$ . Berechnet man anhand des *McLachlan*-Verfahrens [9] die für I- zu erwartenden Spinpopulationen  $\rho$ , so stehen einem grossen Wert für  $\rho_3$  ( $= \rho_4, \rho_{10}, \rho_{11}$ ) relativ kleine Werte für  $\rho_2$  und  $\rho_7$  gegenüber. Der Vergleich mit den experimentellen Kopplungskonstanten führt zu der oben beschriebenen Zuordnung und erlaubt zugleich den Schluss, dass das tiefste antibindende Orbital  $A_u$ -Symmetrie aufweist (vgl. Fig. 3). Die Temperaturabhängigkeit der Parameter liefert keinen Hinweis auf eine beträchtliche thermische Kopplung der beiden antibindenden Niveaus. Wendet man das *McLachlan*-Verfahren statt auf das 16-Zentren- $\pi$ -System (I) auf ein [14]Annulene an, in dem die *Coulomb*-Integrale der Brückenkopffatome C-1, 6, 8, 13 geringfügig erhöht werden, so resultieren weitgehend gleiche Werte für die Spinpopulationen. Diese Beobachtung zeigt, dass auch I mit Recht als gestörtes Perimeter- $\pi$ -System zu beschreiben ist (Ia), wobei allerdings der induktive Effekt der Brückengruppe in I ein anderes Vorzeichen hat als in II.

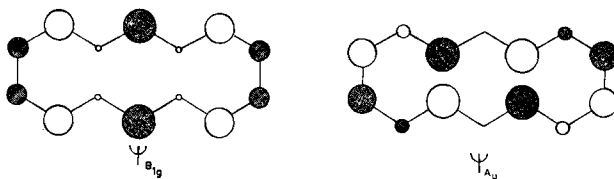


Fig. 3. Schema der beiden tiefsten antibindenden HMO's eines [14]Annulens: die Kreisflächen sind proportional zu den Quadraten der LCAO-Koeffizienten, ein Vorzeichenwechsel der Koeffizienten ist durch Punktierung repräsentiert.

Wir danken den Herren *E. Vogel* und *F. Gerson* für die bereitwillige Förderung dieser Arbeit. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft gilt unser Dank für finanzielle Unterstützung.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *H.-R. Blattmann, W. A. Böll, E. Heilbronner, G. Hohlneicher, E. Vogel & J.-P. Weber*, *Helv.* 49, 2017 (1966); *D. Schmidt*, Dissertation Nr. 4517, ETH Zürich, 1970.
- [2] *F. Gerson, K. Müllen & E. Vogel*, *J. Amer. Chem. Soc.* 94, 2924 (1972); *F. Gerson, J. Heinzer & E. Vogel*, *Helv.* 53, 103 (1970).
- [3] *H. Reel & E. Vogel*, *Angew. Chem.*, in Vorbereitung.

- [4] *E. Vogel, H. Reel & K. Müllen*, *Angew. Chem.*, in Vorbereitung.  
 [5] *E. Vogel, A. Vogel, H.-K. Kübbeler & W. Sturm*, *Angew. Chem.* **82**, 512 (1970); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **9**, 514 (1970); *E. Vogel, W. Sturm & H.-D. Cremer*, *Angew. Chem.* **82**, 513 (1970); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **9**, 516 (1970); *H. Reel & E. Vogel*, *J. Amer. chem. Soc.* **94**, 4388 (1972).  
 [6] *D. E. Jung*, *Tetrahedron* **25**, 129 (1969).  
 [7] SCF-LCAO-MO-Programm von *P. Straub* und *H. Baumann*, Zürich.  
 [8] *B. M. Trost, G. M. Bright, C. Frihart & D. Brittelli*, *J. Amer. chem. Soc.* **93**, 737 (1971).  
 [9] *A. D. McLachlan*, *Mol. Phys.* **3**, 233 (1966).

## 28. Isomeriefälle bei Cr<sup>III</sup>- und Co<sup>III</sup>-1:2-Komplexen aus 8-(2'-Carboxyphenyl)-amino-chinolinen: Zur Frage der pyramidalen Struktur des koordinierten, dreibindigen Stickstoffatoms von Metallchelaten

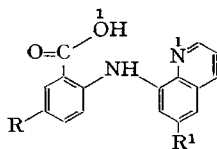
von **E. Steiner** und **Guido Schetty**

Zentrale Forschung der CIBA-GEIGY AG, Basel

(23. XI. 72)

*Summary.* 8-(2'-Carboxyphenyl)-aminoquinolines are tridentate ligands. They form on complexation with Co<sup>III</sup> or Cr<sup>III</sup> singly negatively charged 1:2 complexes by loss of two protons. In these octahedral complexes the ligands are very probably coordinated equatorially. Nevertheless up to 3 isomeric 1:2 complexes are formed. According to the NMR-spectra two of them are symmetrical the third is asymmetrical. The basis of our assumption is that a trivalent N-atom which is co-ordinated to a metal ion and which is a link of two annelated rings can possess pyramidal valence structure. The ligand in the complex would thus be bent, which renders the possibility to form three conformers.

Bei äquatorial koordinierten 1:2-Cr<sup>III</sup>- und Co<sup>III</sup>-Komplexen aus symmetrischen o,o'-Dihydroxyazofarbstoffen hatten wir isomere Begleitkomplexe sichergestellt und vermutet, die Liganden seien nicht, wie bisher angenommen, in der planaren Azoform, sondern in einer geknickten oder verdrillten Chinonhydrazonform koordiniert [1], in welcher die Valenzen des an das Metallion gebundenen, sp<sub>3</sub>-hybridisierten Stickstoffatoms pyramidal angeordnet sind. Es besteht aber auch die Möglichkeit, dass die beobachteten Isomeren tautomere Formen sind (Hydrazon-/Hydrazon-, Hydrazon-/Azo-, Azo-/Azo-Komplexe). Hinweise dafür geben die kürzliche gefassten 1:2-Co<sup>III</sup>-Komplexe aus schwach polarisierten o,o'-Dihydroxyazofarbstoffen [2].



1

**a** R, R<sup>1</sup> = H

**b** R = CH<sub>3</sub>, R<sup>1</sup> = H

**c** R = H, R<sup>1</sup> = C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

**d** R = Br, R<sup>1</sup> = H