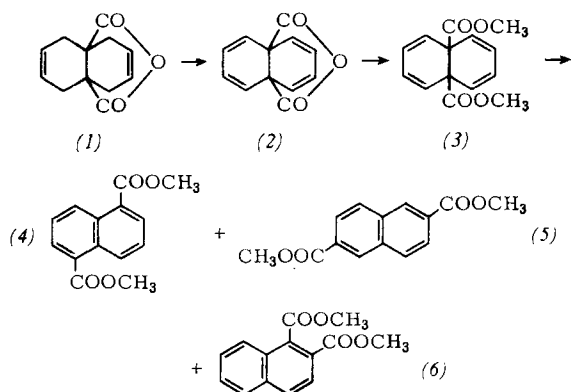


Versuche zur Synthese von Cyclodecapentaenen durch Valenzisomerisierung von 9.10-Dihydronaphthalinen

Von Prof. Dr. E. Vogel, Dipl.-Chem. W. Meckel und Dr. W. Grimme

Institut für Organische Chemie der Universität Köln

Die Valenzisomerisierung von 9.10-Dihydronaphthalinen ist ein attraktives Syntheschema für die noch wenig bekannten Cyclodecapentaene [1]. Bei dem kürzlich von *van Tame-len* [2] beschriebenen *cis*-9.10-Dihydronaphthalin ist die Beobachtung einer thermischen Isomerisierung zum (oder eines Gleichgewichts mit) Cyclodecapentaen dadurch erschwert, daß das Tetraen schon bei relativ niedriger Temperatur der Dehydrierung zum Naphthalin unterliegt. Beim *cis*-9.10-Dihydronaphthalin-9.10-dicarbonsäuredimethylester (3) hingegen sind Dehydrierung und 1.5-Wasserstoffverschiebung als Konkurrenzreaktionen einer Isomerisierung zum Cyclodecapentaen ausgeschlossen [3].



Zur Synthese von (3) bietet sich *cis*- $\Delta^{2,6}$ -Hexalin-9.10-dicarbonsäuredimethylester [4] als Ausgangsverbindung an. Versuche, diesen Ester in (3) überzuführen, hatten keinen Erfolg, doch konnte das Anhydrid (1) mit N-Bromsuccinimid und Base glatt in das Tetraen (2), Fp = 74–75 °C, (Ausbeute 25–30 %) umgewandelt werden. Der Strukturbeweis für (2) gründet sich auf die katalytische Hydrierung zum *cis*-Dekalin-9.10-dicarbonsäureanhydrid sowie auf das NMR-Spektrum, in dem lediglich ein A_2B_2 -System, zentriert bei 4,17 τ , erscheint. Weiterhin entspricht das UV-Maximum bei 243 m μ (ϵ = 7900) dem der bekannten *cis*-9.10-Dihydronaphthalin [2,3]. Die Veresterung von (2) mit Methanol liefert einen thermolabilen Dimethylester vom Fp = 103–104 °C, den die Spektren [NMR: A_2B_2 -System, zentriert bei 4,30 τ und Singulett bei 6,38 τ , Protonenverhältnis 8:6, UV: λ_{\max} = 258 m μ (ϵ = 7100)] und die katalytische Hydrierung zum *cis*-Dekalin-9.10-dicarbonsäuredimethylester als die gesuchte Verbindung (3) ausweisen.

(3) lagert sich bereits bei zweistündigem Erhitzen auf 90 °C in ein Estergemisch um, das hauptsächlich aus isomeren 9.10-Dihydronaphthalin-dicarbonsäureestern bestehen dürfte. Wird das Isomerisat anschließend mit oder ohne Pd auf 150 °C erhitzt, so entstehen 1.5-, 2.6- und 1.2-Naphthalin-dicarbonsäuredimethylester (4)–(6) neben bisher nicht charakterisierten Produkten. Während die Bildung von (4) und (5) auf ein instabiles Cyclodecapentaen-Zwischenprodukt schließen läßt [5], zeigt die Isolierung von (6), daß (3) noch andere, nicht vorhergesehene Wege der Isomerisierung offenstehen.

Eingegangen am 5. August 1964 [Z 796]

[1] Zur Synthese von 1.6-überbrückten Cyclodecapentaenen vgl. E. Vogel u. H. D. Roth, Angew. Chem. 76, 145 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 228 (1964); E. Vogel u. W. A. Böll, Angew. Chem. 76, 784 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3 (1964), im Druck; E. Vogel, M. Biskup, W. Pretzer u. W. A. Böll, Angew.

Chem. 76, 785 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3 (1964), im Druck.

[2] E. E. van Tame-len u. B. Pappas, J. Amer. chem. Soc. 85, 3296 (1963).

[3] Über Versuche mit ähnlicher Zielsetzung berichteten jüngst J. J. Bloomfield u. W. T. Quinlin, J. Amer. chem. Soc. 86, 2738 (1964). Das von diesen Autoren beschriebene 9.10-Dihydronaphthalin-Derivat war seit längerer Zeit auch Prof. V. Prelog bekannt (persönliche Mitteilung von Prof. Prelog aus dem Jahre 1960).

[4] K. Alder u. K. H. Backendorf, Ber. dtsch. chem. Ges. 71, 2199 (1938).

[5] Vgl. hierzu die Interpretation der Pyrolyse des Cyclooctatetraen-Acetylendicarbonsäureester-Adduktes: M. Avram, C. D. Nenitzescu u. E. Marica, Chem. Ber. 90, 1857 (1957); R. C. Cookson, J. Hudac u. J. Marsden, Chem. and Ind. 1961, 21.

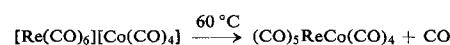
Rhenium-kobalt-enneacarbonyl

Von Dr. Th. Kruck und Dipl.-Chem. M. Höfler

Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule München

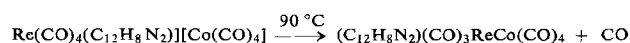
Die thermische Zersetzung von Carbonylsalzen wie $[M(CO)_6-nL_n]^+[M'(CO)_m]^-$ ($M = Mn(I), Re(I); M' = Co(-I), Mn(-I); m = 4$ bzw. 5) gestattet die Darstellung von zweikernigen, gemischten Metallcarbonylen $L_n(CO)_{5-n}MM'(CO)_m$ ($n = 0$) und deren Substitutionsprodukten mit o-Phenanthrolin ($L_2 = C_{12}H_8N_2$) [1]. Die Reaktion wird von einem intramolekularen Redoxvorgang eingeleitet. Anschließend erfolgt unter Entbindung von einem Mol CO pro Mol Carbonylsalz eine Verknüpfung der beiden Carbonylradikale durch eine Metall-Metall-Bindung.

Neben den bereits bekannten Verbindungen $MnCo(CO)_9$ [2] und $MnRe(CO)_{10}$ [3], die von uns auch aus dem Carbonylsalz $[Mn(CO)_6][Co(CO)_4]$ bzw. durch Umsetzung von $[Mn(CO)_6]Cl \cdot HCl$ mit $Na[Re(CO)_5]$ und $[Re(CO)_6]Cl \cdot HCl$ mit $Na[Mn(CO)_5]$ dargestellt wurden [4], konnte jetzt das Rhenium-kobalt-enneacarbonyl erhalten werden:



Die diamagnetische Verbindung sublimiert bei 40–50 °C/ 10^{-3} Torr in orangebraunen, verfilzten Nadeln, Fp = 66 °C, Zers.-P. = 148 °C. Das in CCl_4 aufgenommene IR-Spektrum enthält im Bereich endständiger CO-Gruppen drei intensive, scharfe Banden bei 2064, 2035 und 1990 cm^{-1} , für „Brücken-CO“ charakteristische Banden wurden nicht beobachtet.

Trockenes Erhitzen von $[Re(CO)_4(C_{12}H_8N_2)][Co(CO)_4]$ liefert das tiefrote o-Phenanthrolin-tricarbonyl-rheniumkobalt-tetracarbonyl. Auf Grund der Bildungsreaktion



und des IR-Spektrums [$\nu_{C-O} = 2048$ (s), 2039 (s-m), 2010 (ss), 1931 (ss) und 1892 (ss) cm^{-1}] ist der zweizählige Ligand am Rhenium fixiert, und es liegt eine reine Rhenium-Kobalt-Bindung vor. Gestützt wird dieser Strukturvorschlag durch eine in Tetrahydrofuran stattfindende Photoreaktion, bei der gelbes $[Re(CO)_3(C_{12}H_8N_2)]_2$ entsteht.

Eingegangen am 6. August 1964 [Z 806]

[1] Vgl. auch Th. Kruck u. M. Höfler, Chem. Ber. 97 (1964), im Druck.

[2] K. K. Joshi u. P. L. Pauson, Z. Naturforsch. 17b, 565 (1962).

[3] A. N. Nesmeyanov, K. N. Anisimov, N. E. Kolobova u. I. S. Kolomnokonov, Nachr. Akad. Wiss. USSR, Abt. chem. Wiss. 1963, 194.

[4] Darüber wird demnächst ausführlich berichtet.