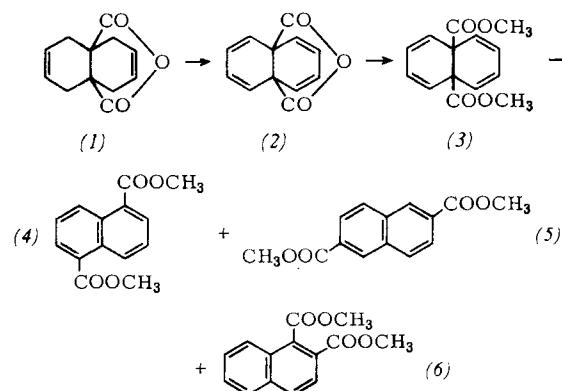


Versuche zur Synthese von Cyclodecapentaenen durch Valenzisomerisierung von 9,10-Dihydronaphthalinen

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 Syntheseschema für die noch wenig bekannten Cyclodecapentaene [1]. Bei dem kürzlich von van Tamelen [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), $F_p = 74\text{--}75^\circ\text{C}$, (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 $4,17\tau$, erscheint. Weiterhin entspricht das UV-Maximum bei $243\text{ m}\mu$ ($\epsilon = 7900$) dem der bekannten *cis*-9,10-Dihydronaphthaline [2,3]. Die Veresterung von (2) mit Methanol liefert einen thermolabilen Dimethylester vom $F_p = 103\text{--}104^\circ\text{C}$, den die Spektren [NMR: A_2B_2 -System, zentriert bei $4,30\tau$ und Singulett bei $6,38\tau$, Protonenverhältnis 8:6, UV: $\lambda_{\max} = 258\text{ m}\mu$ ($\epsilon = 7100$)] 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-Naphthalindicarbonsäuredimethylester (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 Tamelen u. B. Pappas, J. Amer. chem. Soc. 85, 3296 (1963).

[3] Über Versuche mit ähnlicher Zielsetzung berichteten jüngst J. J. Bloomfield u. W. T. Quillin, 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. Nenitescu u. E. Marica, Chem. Ber. 90, 1857 (1957); R. C. Cookson, J. Hudec u. J. Marsden, Chem. and Ind. 1961, 21.

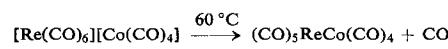
Rhenium-kobalt-enneacarbonyl

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

Anorganisch-Chemisches Laboratorium
der Technischen Hochschule München

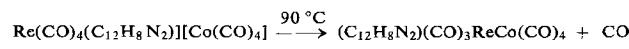
Die thermische Zersetzung von Carbonylsalzen wie $[\text{M}(\text{CO})_6\text{nL}_n]^+[\text{M}'(\text{CO})_m]^-$ ($\text{M} = \text{Mn(I)}, \text{Re(I)}; \text{M}' = \text{Co(-I)}, \text{Mn(-I)}; n = 4$ bzw. 5) gestattet die Darstellung von zweikernigen, gemischten Metallcarbonylen $\text{L}_n(\text{CO})_{5-n}\text{MM}'(\text{CO})_m$ ($n = 0$) und deren Substitutionsprodukten mit o-Phenanthrolin ($\text{L}_2 = \text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$) [1]. Die Reaktion wird von einem intramolekularen Redoxvorgang eingeleitet. Anschließend erfolgt unter Entbindung von einem Mol CO pro Mol Carbonylsalz eine Verknüpfung der beiden Carbonylradike durch eine Metall-Metall-Bindung.

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



Die diamagnetische Verbindung sublimiert bei $40\text{--}50^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr in orangefarbenen, verfilzten Nadeln, $F_p = 66^\circ\text{C}$, 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 $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)][\text{Co}(\text{CO})_4]$ liefert das tiefrote o-Phenanthrolin-tricarbonyl-rheniumkobalt-tetracarbonyl. Auf Grund der Bildungsreaktion



und des IR-Spektrums [$\nu_{\text{C}-\text{O}} = 2048$ (s), 2039 (s-m), 2010 (ss), 1931 (ss) und 1892 (ss) cm^{-1}] ist der zweizähnige 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 $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)]_2$ 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. Kolomnokov, Nachr. Akad. Wiss. USSR, Abt. chem. Wiss. 1963, 194.

[4] Darüber wird demnächst ausführlich berichtet.