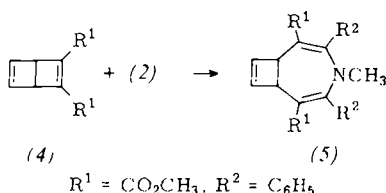
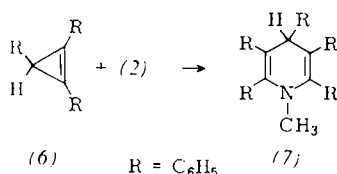


7.40 ppm (10 H, M). UV in CH_3CN : $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 233$ (17400), 313 nm (10000). – Massenspektrum: M^+ bei $m/e = 401$].



Die wesentlich stärker gespannten Cycloaddukte von Cyclopropenen unterliegen relativ leicht einer Ringöffnung zu sechsgliedrigen Heterocyclen^[1]. Triphenylcyclopropen (6) ergibt mit (2) in 63% Ausbeute *N*-Methylpentaphenyl-dihydropyridin (7). [NMR (CDCl_3): $\delta = 2.56$ (3 H, S), 4.42 (1 H, S), 6.90–7.80 ppm (25 H, M). – UV in CH_3CN : $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 222$ (Sch, 30400), 268 (14700), 345 nm (Sch, 6300). $\text{Fp} = 209^\circ\text{C}$].



Arbeitsvorschrift für die Synthese von (5):

1 g (5.1 mmol) (4) in 50 ml Benzol wird auf 35°C erwärmt und während 20 min portionsweise mit 2.5 g (10 mmol) (2) unter Rühren versetzt. Nach Beendigung der Gasentwicklung rührt man noch 10 min und filtriert dann den Überschuss an (2) ab. Das Filtrat wird im Rotationsverdampfer eingedunstet. Zu der konzentrierten Lösung gibt man etwa 40 ml Methanol. Nach etwa 5 min beginnt die Kristallisation, die durch eintägiges Stehen bei -15°C vervollständigt wird. Umkristallisieren aus Methanol liefert weiße Kristalle, die thermisch instabil unscharf zwischen 132 und 136°C schmelzen. Ausbeute: 400 mg (20%).

Eingegangen am 2. August 1972 [Z. 693]

[1] H. Prinzbach u. H.-D. Martin, *Chimia* 23, 37 (1969).

[2] H. O. Bayer, R. Huisgen, R. Knorr u. F. C. Schaefer, *Chem. Ber.* 103, 2581 (1970).

[3] L. Watts, J. D. Fitzpatrick u. R. Pettit, *J. Amer. Chem. Soc.* 87, 3253 (1965).

[4] S. Masamune u. N. T. Castellucci, *Angew. Chem.* 76, 569 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* 3, 582 (1964); A. G. Anastassiou, S. W. Eachus, R. L. Elliott u. E. Yakali, *Chem. Commun.* 1972, 531.

Synthese des 1-Methoxy-4,5:10,11-bis-(tetramethylen)-6,8-didehydro[13]annulen-Anions, eines aromatischen, dreizehngliedrigen carbocyclischen Systems^[1]

Von Eugene LeGoff und Franz Sondheimer^[2]

($4n+1$)-gliedrige, konjugierte carbocyclische Anionen enthalten $4n+2$ π -Elektronen und sollten daher aromatisch

[*] Prof. Dr. E. LeGoff^[**] und Prof. Dr. F. Sondheimer
 Chemistry Department, University College
 Gordon Street, London WC1H 0AJ (England)

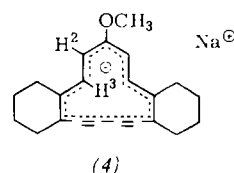
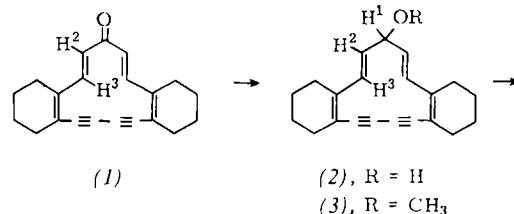
[**] Michigan State University
 East Lansing, Michigan (USA)

diatrop^[2] sein. Die Eigenschaften der bekannten 5-, 9- und 17-gliedrigen cyclischen Anionen entsprechen dieser Erwartung^[2,3]. Die Synthese eines 13-gliedrigen Vertreters war bisher nicht möglich. Wir berichten jetzt über die Synthese eines Didehydro[13]annulenyl-Anions, das sich – wie erwartet – als stark diatrop erwies.

Die Reduktion des 4,5:10,11-Bis(tetramethylen)-6,8-didehydro[13]annulenons (1)^[4] mit äthanolischem NaBH_4 in Äther (2 Std. bei Raumtemperatur) ergab nach Chromatographie an Kieselgel mit 80% Ausbeute den Alkohol (2) in Form blaßgelber Kristalle, die sich beim Versuch, ihren Schmelzpunkt zu bestimmen, zersetzen. [$m/e = 290$. – UV (in Äther): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 257$ (13100), ca. 300 Sch (5500), 321 (7400), 335 nm (7200). IR (in CHCl_3): 3600 s, 3425 m (OH), 2200 m ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1715 s, 1640 s, 1580 m ($\text{C}=\text{C}$), 975 st cm^{-1} (*trans*- $\text{C}=\text{C}$). NMR: siehe Tabelle 1.]

Die Methylierung von (2) mit CH_3J und Ag_2O in Äther (15 Std. bei Raumtemperatur) ergab mit 90% Ausbeute den Äther (3) als unbeständiges, blaßgelbes Öl. [$m/e = 304$. UV (in Äther): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 257$ (12700), ca. 300 Sch (5300), 320 (7100), 335 nm (6900). – IR (in CCl_4): 2205 m ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1730 m, 1630 s, 1585 s ($\text{C}=\text{C}$), 975 st cm^{-1} (*trans*- $\text{C}=\text{C}$). – NMR: siehe Tabelle 1.]

Der Ersatz von H^1 in (3) gegen Natrium durch Zusatz einer Lösung von Dimsyl-natrium (aus NaH und Dimethylsulfoxid^[5]) in Dimethylsulfoxid (DMSO) bei Raumtemperatur ergab die tiefrote Lösung des Natriumsalzes (4). [UV (in DMSO): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 348$ Sch (8200), ca. 440 Sch (6000), ca. 500 Sch nm (4400)^[6], Absorption > 700 nm.]



Das NMR-Spektrum von (4) [Tabelle 1 und Abbildung 1] wurde nach Behandlung von (3) mit $[\text{D}_5]$ -Dimsyl-natrium (aus NaH und $[\text{D}_6]$ -DMSO) in $[\text{D}_6]$ -DMSO gemessen^[7]. Die bei sehr hohem Feld liegenden Signale der inneren olefinischen Protonen und die bei niedrigem Feld liegenden Signale der äußeren olefinischen, allylischen und nicht-allylischen Protonen erweisen (4) als stark diatrop. Ein weiterer Beweis ist das bei verhältnismäßig niedrigem Feld liegende Signal der Methoxy-Protonen (zum Vergleich: für Anisol ist $\tau = 6.22$). Offensichtlich ist die Verschiebung der Signale der äußeren Protonen nach niedrigem Feld durch den diamagnetischen Ringstrom weit stärker als die von der negativen Ladung zu erwartende kleine Verschiebung nach höherem Feld. Vermutlich besitzt das diatrophe ($4n+2$)- π -Elektronen-System (4) ein weitgehend coplanares Kohlenstoffgerüst, anders als die verwandten ($4n$)- π -Elektronen-Systeme (1) und (1)-H⁺, die nicht nennenswert paratrop sind^[4].

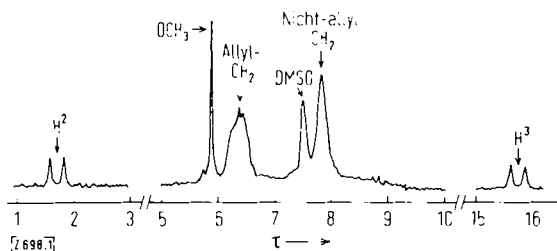


Abb. 1. ^1H -NMR-Spektrum von (4) in $[\text{D}_6]$ -DMSO bei 60 MHz.

Tabelle 1. ^1H -NMR-Parameter der Verbindungen (1) bis (4) bei 60 MHz. – τ -Werte in ppm.

Proton	(1) in CDCl_3	(2) in CDCl_3	(3) in CDCl_3	(4) in $[\text{D}_6]$ -DMSO
H^1				
H^2	3.77 d ($J = 17$ Hz)	5.0–5.5 m [a]	5.1–5.7 m	1.72 d ($J = 16.2$ Hz)
H^3	0.77 d ($J = 17$ Hz)			15.74 d ($J = 16.2$ Hz)
Allyl- CH_2	7.55–8.1 m	7.4–8.1 m	7.4–8.0 m	6.05–6.65 m
Nicht-allyl- CH_2	8.1–8.6 m	8.1–8.6 m	8.1–8.55 m	7.6–8.15 m [b]
OCH_3	–	–	6.57 s	5.87 s

[a] Die Zuordnung wurde durch Zusatz von Tris(6,6,7,7,8,8,8-heptafluor-2,2-dimethyl-3,5-octandionato) europium(III) bestätigt.

[b] Durch Überlappung mit dem Signal des Lösungsmittels läßt sich die untere Grenze dieser Bande nicht genau bestimmen.

Eingegangen am 31. Juli 1972 [Z 698]

[1] 96. Mitteilung über ungesättigte makrocyclische Verbindungen. 95. Mitteilung: K. Stöckel, P. J. Garratt, F. Sondheimer, Y. De Julien de Zélicourt u. J. F. M. Oth, J. Amer. Chem. Soc., im Druck.

[2] F. Sondheimer, Accounts Chem. Res. 5, 81 (1972).

[3] J. Griffiths u. F. Sondheimer, J. Amer. Chem. Soc. 91, 7518 (1969), und dort zitierte Literatur.

[4] P. D. Howes, E. LeGoff u. F. Sondheimer, Tetrahedron Lett. 1972, 3691.

[5] E. J. Corey u. M. Chaykovsky, J. Amer. Chem. Soc. 87, 1345 (1965); G. G. Price u. M. C. Whiting, Chem. and Ind. 1963, 775.

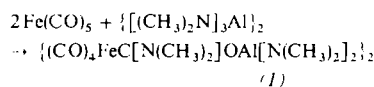
[6] Bei der Berechnung der ϵ -Werte ist die vollständige Umwandlung von (3) in (4) angenommen worden.

[7] Das (4) entsprechende Lithiumsalz [NMR (100 MHz): $\tau = 1.82$ (d, $J = 16$ Hz, H^2), 5.96 (s, OCH_3), 15.74 (d, $J = 16$ Hz, H^3)] ließ sich durch Behandlung von (3) mit CH_3Li in $[\text{D}_6]$ -THF bei etwa -40°C herstellen [3], doch war dieses Verfahren weniger befriedigend als die Umsetzung mit Dimsyl-natrium.

Dimethylamino-bis(dimethylamino)aluminoxycarben als Komplexligand^[**]

Von Wolfgang Petz und Günter Schmid^[*]

Bei Untersuchungen über das Verhalten von Carbonylmetall-Komplexen gegenüber Verbindungen von Elementen der III. Hauptgruppe^[1,2] studierten wir die Reaktion von Pentacarbonylisen mit dem dimeren Tris(dimethylamino)alan. Während einige Alane mit Oktacarbonyldikobalt Additions- oder Clusterverbindungen bilden^[2], beobachtet man hier überraschenderweise das Entstehen eines Carbenkomplexes:



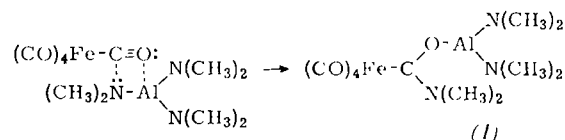
[*] Prof. Dr. G. Schmid und Dr. W. Petz
Fachbereich Chemie der Universität
355 Marburg, Lahnberge

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Herrn Dr. J. Pebler sei für die Aufnahme des Mößbauer-Spektrums, sowie für Diskussionsbeiträge gedankt.

Dieser Komplex (1), dessen Zusammensetzung dem Ergebnis der Elementaranalyse entspricht, wird als gelbe, extrem luftempfindliche Kristalle in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten. Sein dimerer Charakter geht aus dem ^1H -NMR-Spektrum hervor und ist auf die Al-gebundenen, brückenbildenden Dimethylaminogruppen zurückzuführen.

Die unerwartete Bildung eines Carbenkomplexes läßt sich durch den nucleophilen Angriff einer Aminogruppe des Alans an einem Carbonyl-Kohlenstoffatom von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ interpretieren.

Unter vermutlich gleichzeitiger Knüpfung einer Al–O–Bindung kommt es zur Spaltung der Al–N–Bindung.



Reaktionen, die ebenfalls durch den nucleophilen Angriff von Aminen am C-Atom von Carbonylgruppen eingeleitet werden, sind zahlreich bekannt^[3–6].

Das ^1H -NMR-Spektrum von (1) weist das Produkt als dimer aus, was wegen der relativen Schwerlöslichkeit in organischen Solventien nicht durch eine Molekulargewichtsbestimmung bestätigt werden konnte. In Tabelle 1 sind die Protonensignale von (1), der $\text{C}_{\text{Carben}}\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppierung im vergleichbaren Carbenkomplex $(\text{CO})_4\text{FeC}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]\text{C}_6\text{H}_5$ (2) und des dimeren Tris(dimethylamino)alans (3) zusammengestellt.

Tabelle 1. ^1H -NMR-Signale von $\{(\text{CO})_4\text{FeC}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]\text{OAl}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]\}_2$ (1), $(\text{CO})_4\text{FeC}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]\text{C}_6\text{H}_5$ (2) und $\{[\text{Al}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_3]\}_2$ (3) (τ -Werte gegen int. TMS; relative Intensitäten in Klammern).

	$\text{C}_{\text{Carben}}\text{N}(\text{CH}_3)_2$	$\text{AlN}(\text{CH}_3)_2$ terminal	$\text{AlN}(\text{CH}_3)_2$ verbrückt	Lösungsmittel
(1)	6.37(1), 6.88(1)	7.22(2)	7.33(2)	CH_2Cl_2
(2)	5.96(1), 6.78(1) (trans) (cis)	–	–	$[\text{D}_6]$ -Aceton
(3)	–	7.26(2)	7.63(1)	Benzol

Daraus wird deutlich, daß die Protonensignale von (1) sich formal aus einer Kombination entsprechender Signale von (2) und (3) ergeben. Die beiden bei (1) und (2) für $\text{CN}(\text{CH}_3)_2$ gefundenen Signale lassen sich den cis- und trans-ständigen N-Methylgruppen zuordnen^[7]. Bei den Al-gebundenen Aminogruppen in (1) kann man endständige und verbrückte unterscheiden, wie dies von (3) be-