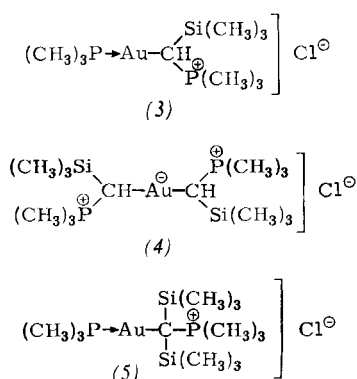


(1), Fp=178 bis 181°C, ist in CH₂Cl₂ gut löslich und zeigt darin bei -60°C die erwarteten ¹H- und ³¹P-NMR-Spektren. Strukturbeweisend sind insbesondere die Kopplungskonstanten J(³¹P-Au-C¹H)=9 Hz und J(³¹P-C¹H₂)=-14,5 Hz. Das Vorzeichen der PCH₂-Wechselwirkung^[3] stellt die Umhybridisierung sp²→sp³ des ylidischen C-Atoms bei der Koordination sicher. Bei (2), Fp=170°C (Zers.), findet man im ¹H-Spektrum für das CH₂-Dublett eine deutliche Signalverbreiterung, die auf weitreichende ⁴J(³¹PCAuC¹H)- und ⁴J(¹HCAuC¹H)-Kopplungen zurückgeht. Die IR-Spektren weisen charakteristische Banden der Au—C-Valenzschwingungen bei 561/550 (1) oder 549 cm⁻¹ (2) auf.

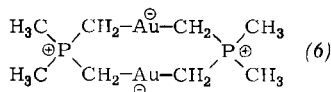
Auch die schwächer basischen Ylide Mono- und Bis(trimethylsilyl)methylentrimethylphosphoran^[4] bilden noch eine bzw. zwei Au—C-Bindungen und liefern die auriierten Oniumsalsze (3), (4) und (5).



Die Einführung der großen Organosiliciumliganden steigert die Löslichkeit der Substanzen in schwach polaren Solventien, so daß hohe Konzentrationen erreicht werden können. Die Zersetzungstemperaturen liegen auch für (3) bis (5) um oder über 150°C.

Für (5) findet man im ^{31}P -NMR-Spektrum ein AB-System mit $\delta \text{P}^{\text{III}} = -2.82$, $\delta \text{P}^{\text{V}} = -23.4$ ppm und $^3J(^{31}\text{PAuC}^{31}\text{P}) = 17 \text{ Hz}^{[5]}$.

Bei der Einwirkung von überschüssigem Ylid auf $(\text{CH}_3)_3\text{PAuCl}$, aber auch auf (1) oder (2), entsteht unter Dehydrohalogenierung und Abspaltung von $[(\text{CH}_3)_4\text{P}]\text{Cl}$ der neuartige achtgliedrige Heterocyclus (6), $\text{Fp}=216$ bis 218°C .



Dieses dimere Gold(I)-dimethylphosphonium-bismethylid ist wie seine Kupfer- und Silber-Analoga^[6] in organischen Lösungsmitteln wie CH₂Cl₂ und CHCl₃ löslich und im Vakuum flüchtig. Im Massenspektrum^[7] erscheint das Molekül-Ion mit hoher Intensität bei m/e = 572; ν_{AuCl} erscheint als starke IR-Bande bei 551 cm⁻¹. Die Empfindlichkeit von (6) gegen Luft und Feuchtigkeit ist bemerkenswert gering. ¹H-NMR: δCH₃P = -1.65 ppm (d, 3H), J(HCP) = -11.9 Hz; δCH₂P = -0.93 ppm (d, 2H), J(H₂C P) = -12.3 Hz^[8], ³¹P-NMR: δP = -32.2 ppm (s, ¹H-entkoppelt).

[3] H. Schmidbaur, W. Buchner u. D. Scheutzw, Chem. Ber., im Druck; H. Schmidbaur u. W. Tronich, *ibid.* 101, 3556 (1968); siehe dazu auch K. Hildenbrand u. H. Dreeskamp, Z. Naturforsch., im Druck (persönliche Mitteilung). – Wir danken den Herren Dr. W. Buchner und C. P. Kneis für die NMR-Messungen.

[4] H. Schmidbaur u. W. Tronich, Chem. Ber. 100, 1032 (1967); N. E. Miller, Inorg. Chem. 4, 1458 (1965); J. Amer. Chem. Soc. 87, 390 (1965).

[5] ¹H-Entkoppelt, H₃PO₄ ext., in CH₂Cl₂ bei 30°C. ¹H-NMR (TMS ext.): δ CH₃P = -1.77 und -2.09 ppm (d, 9 H), J(HCP) = 10.5 bzw. 12.5 Hz; δ CH₃Si = -0.42 ppm (s, 18 H).

[6] H. Schmidbaur, J. Adlkofer u. W. Buchner, Angew. Chem. 85, 448 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, Nr. 5 (1973).

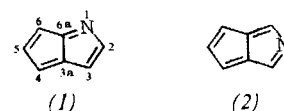
[7] Für alle hier genannten Substanzen liegen zufriedenstellende Analysenwerte vor. Wir danken Herrn Dipl.-Chem. H. Pelz für die Massenspektren.

[8] Auch diese Signale sind durch weitreichende Wechselwirkungen stärker aufgespalten.

Ein stabiles 2-Aza-pentalen^[**]

Von *Klaus Hafner* und *Frank Schmidt*^[*]

Nach der Synthese einfacher carbocyclischer Pentalene^[1] sind deren Aza-Analoga von besonderem Interesse, da ihre Eigenschaften in starkem Maße von der Stellung der Stickstoffatome abhängen dürften. 1- und 2-Aza-pentalen (1) bzw. (2) sowie Polyaza-pentalene mit C-Verknüpfung der beiden fünfgliedrigen Ringe sollten als 8 π -Elektronen-



systeme nicht „aromatisch“ sein. Trotz mehrfacher Versuche konnten bisher keine derartigen bicyclischen Aza-pentalene dargestellt werden. Die thermische Unbeständigkeit des Benzo[*b*]- und des Benzo[*f*][1]-aza-pentalens verhinderte deren Reindarstellung^[2]. Einige bekannte Aza-pentalen-Anionen^[3] erlauben ebenso wie die „aromatischen“ 1,3,4,6,4-Tetraaza-pentalene^[4] und 3a,6a-Diaza-pentalene^[5] keine Rückschlüsse auf die Eigenschaften von (1) und (2). Beide Strukturen vereinigen in sich formal ein Pentafulven- und ein Aza-pentafulven-System. Diese Überlegung erlaubte es uns, ausgehend vom 6,6-Bis(dimethylamino)fulven (3)^[6], erstmals ein beständiges 2-Aza-pentalen zu synthetisieren.

(3) reagiert mit *N*-Äthoxycarbonyl-isocyanat in Acetonitril bei 20°C unter Bildung des 1-(*N*-Äthoxycarbonyl-carbamoyl)-6,6-bis(dimethylamino)fulvens (4)^[7] [Ausbeute 22%; gelbliche Kristalle vom Fp=150–151°C; UV (Dioxan): λ_{max} (log ε)=258 (4.25), 335 (3.93), 369 nm (4.13); 60-MHz-NMR (CDCl₃): τ=2.14 (breit, NH); doppelte Dubletts zentriert bei 3.37 (J=3.5 Hz u. J=2.0 Hz) und 3.77 (J=3.5 Hz u. J=2.0 Hz, 2-H, 4-H), 3.96 (t, J=3.5 Hz, 3-H), 5.79 (q, CH₂), 6.96 (s, 2N(CH₃)₂), 8.71 (t, CH₃)] und 7% des 1,2-Bis(*N*-äthoxycarbonyl-carbamoyl)-6,6-bis(dimethylamino)fulvens (5) (schwachgelbe Kristalle vom Fp=172–174°C).

(4) unterliegt in siedendem Pyridin/H₂O (80 h) einer intramolekularen Cyclisierung unter Abspaltung von CO₂ und (CH₃)₂NH zum 3-Dimethylamino-2H-2-aza-pentalen-1-

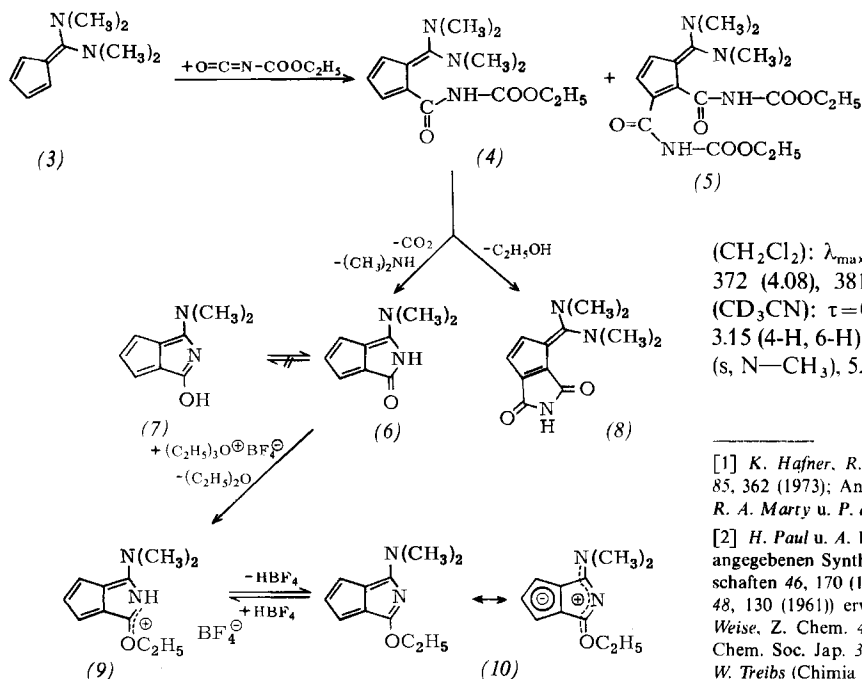
Eingegangen am 21. Februar 1973 [Z 806b]

[1] B. Armer u. H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* 82, 120 (1970); *Angew. Chem. internat. Edit.* 9, 101 (1970).

[2] H. Schmidbaur u. W. Tronich, Chem. Ber. 101, 595 (1968).

[*] Prof. Dr. K. Hafner und Dr. F. Schmidt
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
61 Darmstadt, Schloßgartenstraße 2

[**] Diese Arbeit wird von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.



on (6) [Ausbeute 47%; orange Nadeln, die sich $>250^\circ\text{C}$ zersetzen; UV (CH_3OH): λ_{max} ($\log \epsilon$) = 217.5 (4.39), 252 (4.14), 360 (4.02), 444 nm (3.44); IR (Nujol): 3180 (NH), 1685 cm^{-1} (CO); 60-MHz-NMR ($[\text{D}_6]$ DMSO): $\tau = 0.42$ (breit, NH); A_2B -System: $\tau_A = 3.75$ (4-H, 6-H), $\tau_B = 3.96$ (5-H) ($J_{AB} = 3.4$ Hz), 6.71 (s, N—CH₃), 6.78 (s, N—CH₃). Daneben werden 0.5% 6,6-Bis(dimethylamino)fulven-1,2-dicarbonsäureimid (8) (gelbe Kristalle vom Fp = 174 bis 175°C) isoliert. Die IR- und UV-Spektren des Lactams (6) liefern keinen Anhaltspunkt für ein Gleichgewicht mit dem pentalenoiden Lactim (7).

Erwartungsgemäß läßt sich (6) mit Triäthylloxoniumtetrafluoroborat in CH_2Cl_2 bei 0°C unter *O*-Alkylierung in das Tetrafluoroborat (9) überführen, dessen Deprotonierung mit 50-proz. wäßriger K_2CO_3 -Lsg. zum Lactimäther, dem 1-Äthoxy-3-dimethylamino-2-aza-pentalen (10), führt, das als blau-violette Nadeln vom Fp = $78-79^\circ\text{C}$ in 37-proz. Ausbeute isoliert wird. Das die Konstitution von (10) beweisende 100-MHz-NMR-Spektrum (in CDCl_3) gleicht hinsichtlich der chemischen Verschiebung der Fünfring-Protonensignale dem des 1,3-Bis(dimethylamino)pentalens^[8] und bietet keinen Hinweis auf einen induzierten Ringstrom. [ABX-System bei $\tau_{A,B} \approx 3.85$ (4-H, 6-H) und $\tau_X = 4.15$ (5-H), 6.66 (s, N—CH₃), 6.76 (s, N—CH₃), 5.57 (q, OC_2H_5), 8.57 (t, OC_2H_5).] Das UV-Spektrum von (10) (in *n*-Hexan) steht in hinreichender Übereinstimmung mit den durch eine SCF-CI-Berechnung ermittelten Werten^[9] und zeigt Absorptionsmaxima bei 221 ($\log \epsilon = 4.36$), 274 (4.03), 281 (Sch.), 393 (4.16) und 598 nm (2.75). Das Spektrum gleicht dem des 1,3-Bis(dimethylamino)pentalens. Offenbar ist jedoch ebenso wie bei den Azulenen^[10] auch bei den Pentalenen der Ersatz einer Methingruppe in einer Position hoher Ladungsdichte durch Stickstoff mit einer hypsochromen Verschiebung des längstwelligsten Absorptionsmaximums verbunden.

(10) ist bei Raumtemperatur und gegenüber Luftsauerstoff einige Tage beständig und zeichnet sich durch eine ausgeprägte Basizität aus (löslich in 0.1 N Essigsäure). Mit Protonensäuren läßt sich (10) in reversibler Reaktion quantitativ in die konjugate Säure (9) überführen [Perchlorat: karminrote Nadeln, die sich oberhalb 195°C zersetzen; UV

(CH_2Cl_2): λ_{max} ($\log \epsilon$) = 260 (4.00), 267 (4.01), 272 (3.87), 372 (4.08), 381 (4.11), 522 nm (3.24); 100-MHz-NMR (CD_3CN): $\tau = 0.91$ (breit, NH), ABX-System mit $\tau_{A,B} \approx 3.15$ (4-H, 6-H) und $\tau_X = 3.60$ (5-H), 6.63 (s, N—CH₃), 6.70 (s, N—CH₃), 5.40 (q, OC_2H_5), 8.48 (t, OC_2H_5).

Eingegangen am 19. Februar 1973 [Z 810]

[1] K. Hafner, R. Dönges, E. Goedecke u. R. Kaiser, *Angew. Chem.* 85, 362 (1973); *Angew. Chem. internat. Edit.* 12, 337 (1973); R. Bloch, R. A. Marty u. P. deMayo, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1972, 2031.

[2] H. Paul u. A. Weise, *Tetrahedron Lett.* 1963, 163. Die von W. Treibs angegebenen Synthesen für das Benzo[*b*]-1-aza-pentalen (Naturwissenschaften 46, 170 (1959)) und das Dibenzo[*b,f*]-1,4-diaza-pentalen (ibid. 48, 130 (1961)) erwiesen sich als nicht reproduzierbar (H. Paul u. A. Weise, *Z. Chem.* 4, 147 (1964); vgl. auch H. Kato u. M. Ohta, *Bull. Chem. Soc. Jap.* 34, 357 (1961)). Ferner gelang es uns nicht, die von W. Treibs (*Chimia* 26, 629 (1972)) beschriebene Synthese von 1,2-Diaza-pentalenen experimentell zu bestätigen.

[3] E. Laschutka u. R. Huisgen, *Chem. Ber.* 93, 81 (1960); W. H. Okamura u. T. J. Katz, *Tetrahedron* 23, 2941 (1967); H. Volz u. B. Meßner, *Tetrahedron Lett.* 1969, 4111; H. Volz, U. Zirngibl u. B. Meßner, *ibid.* 1970, 3593; H. Volz u. R. Draese, *ibid.* 1970, 4917.

[4] R. A. Carboni, J. C. Kauer, J. E. Castle u. H. E. Simmons, *J. Amer. Chem. Soc.* 89, 2618 (1967) und folgende Arbeiten.

[5] T. W. G. Solomons u. C. F. Voigt, *J. Amer. Chem. Soc.* 88, 1992 (1966) und frühere Arbeiten; S. Trofimenko, *ibid.* 88, 5588 (1966) und frühere Arbeiten.

[6] K. Hafner, G. Schulz u. K. Wagner, *Liebigs Ann. Chem.* 678, 39 (1964); F. Schmidt, Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt 1971; K. Hartke u. G. Salamon, *Chem. Ber.* 103, 133 (1970).

[7] Alle beschriebenen Substanzen lieferten korrekte Analysenergebnisse.

[8] K. Hafner, K. F. Bungert u. V. Orfanos, *Angew. Chem.* 79, 414 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* 6, 451 (1967).

[9] H. J. Lindner, unveröffentlicht. Bei der SCF-CI-Berechnung wurden die Parameter von J. Hinze u. H. H. Jaffé (*J. Amer. Chem. Soc.* 84, 540 (1962)) verwendet.

[10] K. Hafner u. M. Kreuder, *Angew. Chem.* 73, 657 (1961); U. Müller-Westerhoff u. K. Hafner, *Tetrahedron Lett.* 1967, 4341.

Chemilumineszierende Paracyclophane^[**]

Von Karl-Dietrich Gundermann und Klaus-Dieter Röker^[*]

White et al.^[1] synthetisierten vor einiger Zeit chemilumineszierende Verbindungen vom Typ (1), die eine Hydrazidgruppierung in einem als solchem nicht oder nur sehr schwach chemilumineszenzfähigen Molekülteil enthalten; die bei deren Oxidation produzierte elektronische Anregungsenergie wird auf einen im Sichtbaren stark fluoreszierenden anderen Teil des gleichen Moleküls übertragen: (1) chemiluminesziert mit der Fluoreszenz-Emission von *N*-Methylacridon. Daß intramolekulare Energieübertragung vorliegt, ergibt sich u. a. daraus, daß ein Gemisch von Phthalhydrazid und *N*-Methylacridon unter gleichen Oxidationsbedingungen nicht leuchtet.

Die Methylengruppe in (1) (und ähnlichen Verbindungen) schließt mesomere Wechselwirkung zwischen energielie-

[*] Prof. Dr. K.-D. Gundermann und Dipl.-Chem. K.-D. Röker
Organisch-Chemisches Institut der
Technischen Universität Clausthal
3392 Clausthal-Zellerfeld, Leibnizstraße 6

[**] Konstitution und Chemilumineszenz, 5. Mitteilung. - 4. Mitteilung: [5].