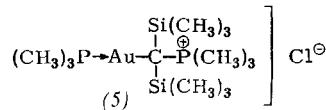
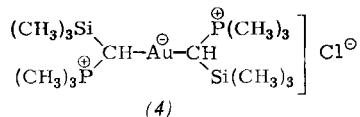
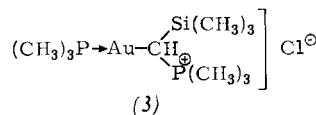


(1), $F_p = 178$ bis 181°C , ist in CH_2Cl_2 gut löslich und zeigt darin bei -60°C die erwarteten ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren. Strukturbeweisend sind insbesondere die Kopplungskonstanten $J(^{31}\text{P}-\text{Au}-\text{C}^1\text{H}) = 9 \text{ Hz}$ und $J(^{31}\text{P}-\text{C}^1\text{H}_2) = -14.5 \text{ Hz}$. Das Vorzeichen der $P\text{CH}_2$ -Wechselwirkung^[3] stellt die Umhybridisierung $\text{sp}^2 \rightarrow \text{sp}^3$ des ylidischen C-Atoms bei der Koordination sicher. Bei (2), $F_p = 170^\circ\text{C}$ (Zers.), findet man im ^1H -Spektrum für das CH_2 -Dublett eine deutliche Signalverbreiterung, die auf weitreichende $^4J(^{31}\text{P}\text{CAuC}^1\text{H})$ - und $^4J(^{1}\text{H}\text{CAuC}^1\text{H})$ -Kopplungen zurückgeht. Die IR-Spektren weisen charakteristische Bänder der Au—C-Valenzschwingungen bei $561/550$ (1) oder 549 cm^{-1} (2) auf.

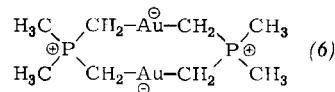
Auch die schwächer basischen Ylide Mono- und Bis(trimethylsilyl)methylentrtrimethylphosphoran^[4] bilden noch eine bzw. zwei Au—C-Bindungen und liefern die aurierten Oniumsalze (3), (4) und (5).



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 $\delta \text{P}^{\text{II}} = -2.82$, $\delta \text{P}^{\text{V}} = -23.4 \text{ ppm}$ und $^3J(^{31}\text{P}\text{AuC}^{31}\text{P}) = 17 \text{ Hz}$ ^[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), $F_p = 216$ bis 218°C .



Dieses dimere Gold(I)-dimethylphosphonium-bismethylid ist wie seine Kupfer- und Silber-Analoga^[6] in organischen Lösungsmitteln wie CH_2Cl_2 und CHCl_3 löslich und im Vakuum flüchtig. Im Massenspektrum^[7] erscheint das Molekül-Ion mit hoher Intensität bei $m/e = 572$; ν_{AuC} erscheint als starke IR-Bande bei 551 cm^{-1} . Die Empfindlichkeit von (6) gegen Luft und Feuchtigkeit ist bemerkenswert gering. ^1H -NMR: $\delta \text{CH}_3\text{P} = -1.65 \text{ ppm}$ (d, 3H), $J(\text{HCP}) = -11.9 \text{ Hz}$; $\delta \text{CH}_2\text{P} = -0.93 \text{ ppm}$ (d, 2H), $J(\text{H}_2\text{CP}) = -12.3 \text{ Hz}$ ^[8]. ^{31}P -NMR: $\delta \text{P} = -32.2 \text{ ppm}$ (s, ^1H -entkoppelt).

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).

[3] H. Schmidbaur, W. Buchner u. D. Scheutzow, 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, H_3PO_4 ext., in CH_2Cl_2 bei 30°C . ^1H -NMR (TMS ext.): $\delta \text{CH}_3\text{P} = -1.77$ und -2.09 ppm (d, 9H), $J(\text{HCP}) = 10.5$ bzw. 12.5 Hz ; $\delta \text{CH}_3\text{Si} = -0.42 \text{ ppm}$ (s, 18H).

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

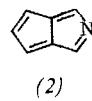
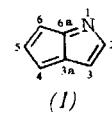
[7] Für alle hier genannten Substanzen liegen zufriedenstellende Analysewerte vor. Wir danken Herrn Dipl.-Chem. H. Pelz für die Massenspektren.

[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 8π -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“ 1,3a,4,6a-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 $F_p = 150$ – 151°C ; UV (Dioxan): λ_{max} ($\log \epsilon$) = 258 (4.25), 335 (3.93), 369 nm (4.13); 60-MHz-NMR (CDCl_3): $\tau = 2.14$ (breit, NH); doppelte Dubletts zentriert bei 3.37 ($J = 3.5 \text{ Hz}$ u. $J = 2.0 \text{ Hz}$) und 3.77 ($J = 3.5 \text{ Hz}$ u. $J = 2.0 \text{ Hz}$, 2-H, 4-H), 3.96 (t, $J = 3.5 \text{ Hz}$, 3-H), 5.79 (q, CH_2), 6.96 (s, $2\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 8.71 (t, CH_3)] und 7 % des 1,2-Bis(*N*-äthoxycarbonyl-carbamoyl)-6,6-bis(dimethylamino)fulvens (5) (schwachgelbe Kristalle vom $F_p = 172$ – 174°C).

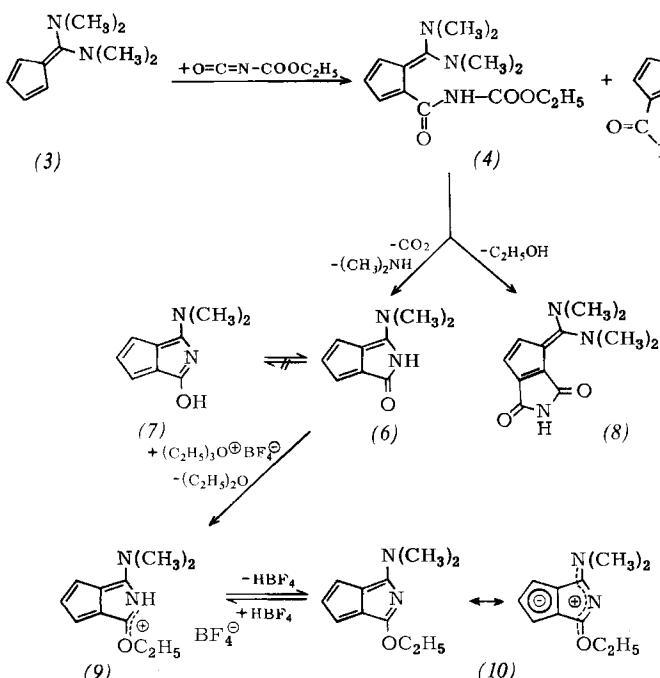
(4) unterliegt in siedendem Pyridin/ H_2O (80 h) einer intramolekularen Cyclisierung unter Abspaltung von CO_2 und $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ zum 3-Dimethylamino-2*H*-2-aza-pentalen-1-

[*] 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°C zersetzen; UV (CH₃OH): λ_{max} (log ε)=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 ([D₆] DMSO): τ=0.42 (breit, NH); A₂B-System: τ_A=3.75 (4-H, 6-H), τ_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 Triäthyloxoniumtetrafluoroborat in CH₂Cl₂ bei 0°C unter O-Alkylierung in das Tetrafluoroborat (9) überführen, dessen Deprotonierung mit 50-proz. wässriger K₂CO₃-Lsg. zum Lactimäther, dem 1-Äthoxy-3-dimethylamino-2-aza-pentalen (10), führt, das als blau-violette Nadeln vom Fp=78–79°C in 37-proz. Ausbeute isoliert wird. Das die Konstitution von (10) beweisende 100-MHz-NMR-Spektrum (in CDCl₃) 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 τ_{A,B}≈3.85 (4-H, 6-H) und τ_X=4.15 (5-H), 6.66 (s, N—CH₃), 6.76 (s, N—CH₃), 5.57 (q, OC₂H₅), 8.57 (t, OC₂H₅).] 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 ε=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 längstwelligen 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 Protoneinsäuren lässt sich (10) in reversibler Reaktion quantitativ in die konjugate Säure (9) überführen [Perchlorat: karminrote Nadeln, die sich oberhalb 195°C zersetzen; UV

(CH₂Cl₂): λ_{max} (log ε)=260 (4.00), 267 (4.01), 272 (3.87), 372 (4.08), 381 (4.11), 522 nm (3.24); 100-MHz-NMR (CD₃CN): τ=0.91 (breit, NH), ABX-System mit τ_{A,B}≈3.15 (4-H, 6-H) und τ_X=3.60 (5-H), 6.63 (s, N—CH₃), 6.70 (s, N—CH₃), 5.40 (q, OC₂H₅), 8.48 (t, OC₂H₅)].

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. Bangert 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.^[11] 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: [§].