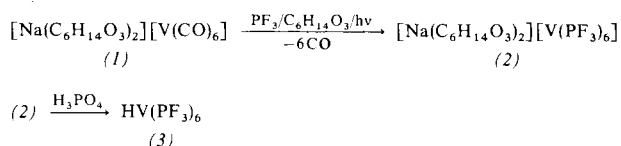


kenswert, da eine Totalsubstitution von CO- durch  $\text{PF}_3$ -Liganden bisher nur an Carbonylmetall(0)-Komplexen erreicht worden ist.

UV-Strahlung einer mit Trifluorophosphan gesättigten Lösung von Bis(diglyme)natrium-hexacarbonylvanadat(-I) (1)<sup>[3]</sup> in Di(2-methoxyäthyl)äther (Diglyme) erzeugt nahezu quantitativ das zu  $\text{Cr}(\text{PF}_3)_6$  isoelektronische und ebenfalls oktaedrisch konfigurierte Hexakis(trifluorophosphan)vanadat(-I) als farbloses Bis(diglyme)natrium-Salz (2).



Die Zusammensetzung von (2) wurde durch Elementaranalyse<sup>[4]</sup> sowie durch das IR-Spektrum gesichert [ $\nu_{\text{P-F}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) in KBr: 867 st, 833 sst, 778 st].

Der Hydrido-Komplex (3) läßt sich mit fast 70proz. Ausbeute aus (2) durch Einwirkung von 98proz. Phosphorsäure und anschließende Sublimation bei  $60^\circ\text{C}/10^{-2}$  Torr darstellen und isolieren. Bei erneuter Sublimation über  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  erhält man (3) als hellgelbe Kristalle, die sich unter Stickstoff im geschlossenen Rohr erst oberhalb  $135^\circ\text{C}$  zersetzen. Die Verbindung ist wenig löslich in gesättigten Kohlenwasserstoffen und reagiert infolge ihres stark sauren Charakters mit sauerstoff- und stickstoffhaltigen Donor-Solventien unter spontaner Bildung von Onium-Salzen.

Das IR-Spektrum von gasförmigem (3) zeigt im  $\nu_{\text{P-F}}$ -Bereich zwei Banden bei 911 sst und  $846\text{ st cm}^{-1}$  und ist somit nahezu identisch mit dem von Hexakis(trifluorophosphan)chrom(0) [ $\nu_{\text{P-F}}$  (gas): 916 sst,  $851\text{ st cm}^{-1}$ ]. Dies deutet darauf hin, daß das Hexakis(trifluorophosphan)-vanadiumhydrid eine Struktur besitzt, die nur unwesentlich vom regulären Oktaeder abweichen kann.

Weitere Beweise für das Vorliegen eines echten komplexen Metallhydrids liefern die folgenden Befunde:

1. Die Substanz ist diamagnetisch<sup>[4]</sup> mit  $\chi_m = -236 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ .

2. Das Massenspektrum<sup>[4]</sup> (20 eV) zeigt das Molekül-Ion bei  $m/e = 580$  sowie Fragmente, die sich durch sukzessive  $\text{PF}_3$ -Abspaltung von den Ionen  $\text{HV}(\text{PF}_3)_5^+$  ( $m/e = 492$ ) und  $\text{V}(\text{PF}_3)_5^+$  ( $m/e = 491$ ) herleiten. Auffällig ist das Ausbleiben von  $\text{V}(\text{PF}_3)_6^+$  ( $m/e = 579$ ).

3. Das  $^1\text{H}$ -Fourier-NMR-Spektrum<sup>[4]</sup> einer Lösung von (3) in  $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$  enthält ein Multiplett von fünf Linien, zentriert um  $18.4 \tau$ ; die restlichen zwei der theoretisch zu erwartenden sieben Linien werden offenbar wegen der geringen Löslichkeit von (3) nicht mehr angezeigt.

Neben  $\text{HV}(\text{CO})_3(\pi\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3)^{[5]}$  liegt nun im  $\text{HV}(\text{PF}_3)_6$  ein weiterer definierter Hydrido-Komplex des Vanadiums vor. Ob sich das hier angegebene Syntheseverfahren zur Darstellung der möglicherweise ebenfalls existenzfähigen Hexakis(trifluorophosphan)metallhydride der höheren Homologen des Vanadiums eignet, wird noch untersucht.

#### Arbeitsvorschrift:

Alle Operationen unter Stickstoff, Lösungsmittel in üblicher Weise gereinigt und  $\text{N}_2$ -gesättigt.

#### Bis(diglyme)natrium-hexakis(trifluorophosphan)vanadat(-I) (2)

Die Lösung von 7.00 g (13.7 mmol) (1) in 150 ml Diglyme wird in einer Bestrahlungsapparatur (Duran 50) mit Innenkühlung und äußerem Vakuummantel auf  $-45^\circ\text{C}$  abgekühlt und

mit  $\text{PF}_3$  gesättigt. Unter intensivem Rühren wird mit einem Hg-Hochdruckbrenner (Q 600 Hanau) 24 h von außen bestrahlt, bis keine CO-Entwicklung mehr zu beobachten ist. Dabei muß die Lösung mehrmals mit  $\text{PF}_3$  nachgesättigt werden. Anschließend wird das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt, der Rückstand zweimal mit Petroläther gewaschen. Das Produkt ist so für die Synthese von (3) genügend rein. Analysenreine Proben erhält man durch Umfällen aus Diglyme mit Petroläther. Ausbeute: 11.64 g (98 %).

#### Hexakis(trifluorophosphan)vanadiumhydrid (3)

5.00 g (5.7 mmol) (2) werden mit 50 g (510 mmol) kristalliner Orthophosphorsäure in einem Kolben mit über Schloß ange-setzter Kühlfalle auf  $60^\circ\text{C}$  erhitzt. Der hierbei gebildete Hydrido-Komplex wird direkt im Hochvakuum in die auf  $-196^\circ\text{C}$  gekühlte Falle abgezogen und zur Entfernung von Feuchtigkeitsresten nochmals über  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  bei  $50^\circ\text{C}/10^{-2}$  Torr sublimiert. Ausbeute 2.26 g (68 %) reines (3).

Eingegangen am 23. Oktober 1973 [Z 957]  
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

[1] 46. Mitteilung über Trifluorophosphanmetall-Komplexe. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. – 45. Mitteilung: Th. Kruck, H. Jung, M. Höfler u. H. Blume, Chem. Ber., im Druck.

[2] Th. Kruck, Angew. Chem. 79, 27 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 53 (1967).

[3] R. P. M. Werner u. H. E. Podall, Chem. Ind. (London) 1961, 144.

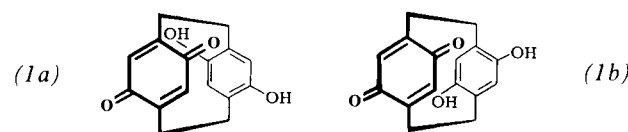
[4] Wir danken Herrn Dr. G. Sylvester und Frau C. Breitkopf für die magnetischen Messungen, Herrn Dipl.-Chem. W. Molls für die Aufnahme der Massenspektren, Herrn Prof. Dr. H. Günther und Herrn Dipl.-Chem. H. Schmickler für die Aufnahme der NMR-Spektren sowie der BASF, Ludwigshafen, für die CH-Analysen.

[5] A. Davison u. D. L. Reger, J. Organometal. Chem. 23, 491 (1970).

## Das pseudogeminale „Chinhydrone“ der [2.2]Paracyclophan-Reihe<sup>[1]</sup>

Von Walter Rebafka und Heinz A. Staab<sup>[\*]</sup>

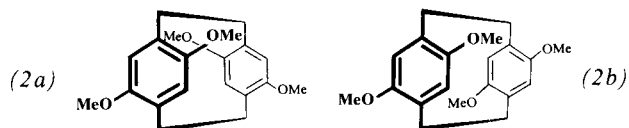
Zur Untersuchung intramolekularer Donor-Acceptor-Wechselwirkungen war der Vergleich der beiden stereoisomeren „Chinhydrone“ (1a) und (1b) der [2.2]Paracyclophan-Reihe<sup>[2]</sup> interessant, denn in (1a) und (1b) sind – bei jeweils gleicher Gesamt-Elektronenaffinität des Acceptors und gleicher Gesamt-Ionisierungsenergie des Donors – die räumlichen Voraussetzungen für die  $\pi$ -Orbital-Überlappung sowie die Differenz der Ladungsdichten an den einander gegenüberliegenden C-Atomen von Donor und Acceptor charakteristisch verschieden, so daß eine Auskunft über die Bedeutung geometrischer Faktoren und lokaler Beiträge bei Donor-Acceptor-Wechselwirkungen erwartet werden konnte.



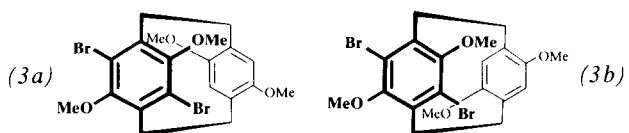
Über Synthese und Eigenschaften der „pseudoortho“-Verbindung (1a) haben wir kürzlich berichtet<sup>[1]</sup>. Das „pseudogeminale“ (1b) konnte auf analogem Wege nicht erhalten werden, da die Ringverengung beider diastereomerer 5,8,14,17-Tetra-

[\*] Dipl.-Chem. W. Rebafka und Prof. Dr. H. A. Staab  
Institut für Organische Chemie der Universität  
69 Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 7

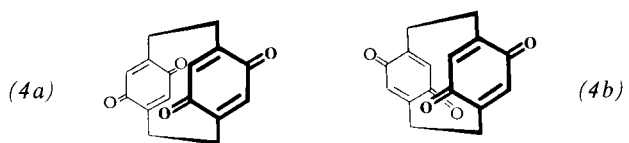
methoxy-2,11-dithia[3.3]paracyclophane auf drei Wegen jeweils nur das chirale 4,7,12,15-Tetramethoxy[2.2]paracyclophan (*2a*)<sup>[1]</sup>, nicht jedoch das achirale pseudogeminale (*2b*) ergab. Die ausschließliche Bildung von (*2a*) erklären wir damit, daß in dieser Verbindung die vier Methoxy-Gruppen sterisch günstiger („auf Lücke“) angeordnet sind und daß ein zweistufiger Radikalmechanismus bei allen drei Methoden der Ringverengung der Dithia[3.3]paracyclophane die Bildung des thermodynamisch stabileren Stereoisomeren durch Rotation eines Aryl-Restes um 180° zuläßt<sup>[3]</sup>. Diese Annahme führte uns zu der folgenden (*2b*)-Synthese.



1,4-Dibrom-2,5-dimethoxy-3,6-dimethylbenzol<sup>[4]</sup> (aus 1,4-Dimethoxy-2,5-dimethylbenzol<sup>[5]</sup> durch elektrophile Bromierung, 80%, Fp=125–126°C) ergab mit *N*-Bromsuccinimid/Tetrachlorkohlenstoff 1,4-Dibrom-2,5-dimethoxy-3,6-bis(brommethyl)benzol<sup>[4]</sup> (85%, Fp=194–195°C), das mit 1,4-Bis(mercaptomethyl)-2,5-dimethoxybenzol analog<sup>[1]</sup> zu 5,8-Dibrom-6,9,14,17-tetramethoxy-2,11-dithia[3.3]paracyclophan<sup>[4]</sup> (7–15%, Fp=235–237°C) cyclisiert wurde<sup>[6]</sup>. Bestrahlung in Triäthylphosphit (450 W-Hg-Hochdrucklampe, 16 h) ergab in 35–40% Ausbeute ein Gemisch der beiden Stereoisomeren 4,7-Dibrom-5,8,12,15-tetramethoxy[2.2]paracyclophane (*3a*) und (*3b*), in dem das nun sterisch begünstigtere (*3b*) mit pseudogeminaler Anordnung der Methoxy-Gruppen etwa im Verhältnis 2:1 überwog. Durch Chromatographie an Kieselgel (Benzol/CCl<sub>4</sub>, 2:1) wurden (*3a*)<sup>[4]</sup> (Fp=137–138°C) und (*3b*)<sup>[4]</sup> (Fp=157–159°C) rein erhalten. (*3b*) ergab durch Halogen-Metall-Austausch mit *n*-Butyllithium (Äther/*n*-Hexan) und Hydrolyse in 56% Ausbeute (*2b*)<sup>[4]</sup> [Fp=229–230°C; <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\tau$ =4.15 (s, 4 arom. H), 7.6–6.35 (AA'BB', 8 Methylen-H)], während die entsprechende Umsetzung von (*3a*) zu dem früher beschriebenen (*2a*)<sup>[1]</sup> führte.



Die Entmethylierung von (*2b*) und die Oxidation des Tetrahydroxy[2.2]paracyclophans zum Bis-chinon (*4b*) folgte mit einigen Abänderungen (wegen der Schwerlöslichkeit der pseudogeminalen Verbindungen) den entsprechenden Schritten der (*4a*)-Synthese<sup>[1]</sup> (Ausb. 60%). Für (*4b*)<sup>[4]</sup> (gelbe Nadeln, Zers. >200°C) konnte die angenommene achirale pseudogeminale Struktur durch Röntgen-Analyse bewiesen werden<sup>[7]</sup> [<sup>1</sup>H-NMR (CF<sub>3</sub>COOH):  $\tau$ =3.44 (s, 4 Ring-H), 7.55–6.08 (m, 8 Methylen-H); MS: M<sup>+</sup> 268, Fragmentierung ähnlich (*4a*)<sup>[1]</sup>].



Partielle katalytische Hydrierung von (*4b*) (Pd/C, 1 Äquiv. H<sub>2</sub>, Dioxan) ergab nach Umkristallisation in 75-proz. Aus-

beute (*1b*)<sup>[4]</sup> in schwarzen Kristallen (aus Dioxan, Zers. >350°C); MS: M<sup>+</sup> gef. 270.0898, ber. 270.0891; <sup>1</sup>H-NMR (D<sub>6</sub>-DMSO):  $\tau$ =6.5–8.0 (m, 8 Methylen-H), 4.14 und 3.98 (Singulets für je 2 Ring-H), 1.30 (s, 2 Hydroxy-H). Das IR-Spektrum (in KBr) von (*1b*) weist im Gegensatz zu dem von (*1a*)<sup>[1]</sup> eine sehr breite  $\nu$ (OH)-Bande um 3200 cm<sup>-1</sup> und eine auf 1620 cm<sup>-1</sup> erniedrigte  $\nu$ (CO)-Bande auf, was für starke Wasserstoffbrücken spricht.

Außer UV-Absorptionsbanden bei 246 ( $\epsilon$ =9350), 277 (5150) und 320 nm (3200) hat (*1b*) ähnlich wie (*1a*)<sup>[1]</sup> zwischen 400 und 600 nm eine breite Charge-transfer-Bande, die jedoch bei  $\lambda_{\text{max}}$ =500 nm eine zehnfach höhere Extinktion als bei (*1a*) besitzt ( $\epsilon$ ≈1700, in Methanol). Im Gegensatz zum pseudooortho-Chinhydrone (*1a*), dessen <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum in D<sub>6</sub>-DMSO bis 200°C unverändert bleibt, findet beim pseudogeminalen Stereoisomeren (*1b*) im gleichen Lösungsmittel bei 160°C eine reversible Koaleszenz der beiden Singulets bei  $\tau$ =4.14 und 3.98 statt. Diese Koaleszenz kommt offenbar durch Austausch der Oxidationsstufen zwischen beiden Ringen bei gleichzeitiger Protonenübertragung zustande ( $\Delta G_{160^\circ\text{C}}^{\ddagger}$ ≈22 kcal/mol).

Die „intramolekularen Chinhydrone“ (*1a*) und (*1b*) sowie die Bis-chinone (*4a*) und (*4b*) bilden paramagnetische Anionen, für die nach ESR-Messungen ein schneller Elektronenaustausch zwischen beiden Ringen anzunehmen ist<sup>[8]</sup>.

Eingegangen am 27. Dezember 1973 [Z 972]

[1] Transanuläre Wechselwirkungen bei [2.2]Phanen, 5. Mitteilung. – 4. Mitteilung: W. Rebafka u. H. A. Staab, Angew. Chem. 85, 831 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 776 (1973).

[2] Erste Versuche zur Darstellung dieser „exotic quinhydrone“ wurden von D. J. Cram u. A. C. Day, [J. Org. Chem. 31, 1227 (1966)] beschrieben.

[3] Siehe auch H. A. Staab u. M. Haenel, Chem. Ber. 106, 2190 (1973); M. Haenel u. H. A. Staab, ibid. 106, 2203 (1973).

[4] Für diese Verbindungen wurden korrekte Elementaranalysen erhalten; <sup>1</sup>H-NMR- und Massenspektren sowie andere spektroskopische Daten sind mit der angenommenen Struktur im Einklang.

[5] 1,4-Dimethoxy-2,5-dimethylbenzol wurde aus 1,4-Dimethoxybenzol durch Chlormethylierung und anschließende Hydrogenolyse (LiAlH<sub>4</sub>/Tetrahydrofuran) in 47% Gesamtausbeute erhalten.

[6] Bei dieser Reaktion wurde nur das eine der beiden möglichen Stereoisomeren Dithia[3.3]paracyclophane – wahrscheinlich die (*3b*) entsprechende Verbindung mit pseudogeminaler Anordnung der Methoxy-Gruppen – erhalten.

[7] (*4b*) kristallisiert in der Raumgruppe P2<sub>1</sub>/n mit zwei Molekülen in der Elementarzelle (a=7.930, b=9.280, c=8.024 Å,  $\beta$ =93.30°) und muß daher auf einem Symmetriezentrum liegen (H. Irngartinger, unveröffentlicht).

[8] J. Valenzuela, F. A. Neugebauer, W. Rebafka u. H. A. Staab, unveröffentlicht.

## Cyclopent[*cd*]azulen und 1,2-Dihydro-dicyclopent[*cd*,*ij*]azulen

Von Klaus Hafner, Klaus-Peter Meinhardt und Winfried Richarz<sup>[\*]</sup>

Alkyl- sowie Aryl-Derivate<sup>[1]</sup> des Cyclopent[*cd*]azulens (*1*) zeichnen sich durch eine bemerkenswerte Reaktivität bei Cycloadditionen mit Alkenen, Alkinen und Carbenen aus<sup>[2]</sup>. Eine Untersuchung des bislang unbekannten Grundkohlenwasserstoffs (*1*), dessen 2a,8b-Dihydro-Derivat (*2*) jüngst Paquette et al.<sup>[3]</sup> sowie Vogel et al.<sup>[4]</sup> darstellten, war daher wünschenswert. Wir berichten über eine einfache Synthese von (*1*) sowie des gleichfalls durch eine hohe Reaktivität der Doppelbindung

[\*] Prof. Dr. K. Hafner, Dipl.-Chem. K.-P. Meinhardt und Dipl.-Ing. W. Richarz  
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule  
61 Darmstadt, Schloßgartenstraße 2