

Schema 1. Mit den Organolithiumverbindungen (1) und (2) und Ketonen oder Aldehyden als Elektrophilen mögliche Transformationen.

Darstellungsmodus, Ausbeuten, physikalische und NMR-spektroskopische Daten der so erhaltenen Verbindungen vom Typ (3)-(8), (9a) und (10a) sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Eingegangen am 31. Juli 1974 [Z 90b]

CAS-Registry-Nummern:

(1), R = SeC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R' = H: 53198-49-5 (1), R = CH<sub>3</sub>, R' = H: 53198-50-8  
 (1), R = R' = CH<sub>3</sub>: 53230-01-6 (1), R = n-C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>, R' = H: 53198-51-9  
 (1), R = R' = (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>: 53198-52-0 (2), R = CH<sub>3</sub>, R' = H: 53198-53-1  
 (2), R = R' = CH<sub>3</sub>: 53198-54-2 (3), R = CH<sub>3</sub>, R' = H: 26822-85-5  
 (3), R = n-C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>, R' = H: 53198-55-3 (3), R = R' = CH<sub>3</sub>: 35446-87-8  
 (3), R = R' = (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>: 53198-56-4 (4), R = CH<sub>3</sub>, R' = H: 53198-57-5  
 (4), R = R' = CH<sub>3</sub>: 53198-58-6 (5), R = CH<sub>3</sub>, R' = H, E = <sup>2</sup>H: 53198-59-7  
 (5), R = n-C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>, R' = H, E = H: 53198-60-0  
 (5), R = R' = CH<sub>3</sub>, E = <sup>2</sup>H: 53198-63-3 (5), R = n-C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>, R' = H, E = <sup>2</sup>H: 53198-61-1 (6), R = CH<sub>3</sub>, R' = H, E = <sup>2</sup>H: 53198-62-2  
 (6), R = R' = E = CH<sub>3</sub>: 3019-19-0 (7), R = CH<sub>3</sub>, R' = H, R'' = R''' = (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>: 53198-64-4 (7), R = CH<sub>3</sub>, R' = H, R'' = R''' = (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>: 53198-65-5  
 (7), R = R' = (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>, R'' = n-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>, R''' = H: 53198-66-6 (7), R = R' = CH<sub>3</sub>, R'' = R''' = (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>: 53188-73-1  
 (8), R = CH<sub>3</sub>, R' = H, R'' = R''' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>: 53198-67-7  
 (8), R = R' = CH<sub>3</sub>, R'' = R''' = (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>: 53198-68-8 (9a): 53198-69-9  
 (10a): 3908-31-4 CH<sub>3</sub>J: 74-88-4 n-C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>Br: 112-29-8  
 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SeH: 645-96-5 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>S)<sub>2</sub>: 882-33-7 <sup>2</sup>H<sub>2</sub>O: 7789-20-0  
 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 7722-84-1 Aceton: 67-64-1 Cyclohexanon: 108-94-1  
 Cyclooctanon: 502-49-8 Hexanal: 66-25-1 Benzophenon: 119-61-9.

[1] E. J. Corey u. D. Seebach, J. Org. Chem. 31, 4097 (1966).

[2] a) R. L. Sowerby u. R. M. Coates, J. Amer. Chem. Soc. 94, 4758 (1972); I. Kuwajima, S. Sato u. Y. Kurata, Tetrahedron Lett. 1972, 737; b) J. R. Shanklin, C. R. Johnson, J. Ollinger u. R. M. Coates, J. Amer. Chem. Soc. 95, 3429 (1973); c) E. J. Corey u. M. Jautelat, Tetrahedron Lett. 1968, 5787.

[3] D. A. Shirley u. B. J. Reeves, J. Organometal. Chem. 16, 1 (1969).

[4] a) H. Gilman u. R. L. Behb, J. Amer. Chem. Soc. 61, 109 (1939); H. Gilman u. F. J. Webb, ibid. 71, 4062 (1949); b) D. Seebach u. N. Peleties, Angew. Chem. 81, 465 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 450 (1969); Chem. Ber. 105, 511 (1972).

[5] D. N. Jones, D. Mundy u. R. D. Whitehouse, Chem. Commun. 1970, 86; K. B. Sharpless u. R. F. Lauer, J. Amer. Chem. Soc. 95, 2697 (1973).

[6] W. Dumont, P. Bayet u. A. Krief, Angew. Chem. 86, 308 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, 274 (1974).

[7] C. R. Johnson, C. J. Cheer u. D. J. Goldsmith, J. Org. Chem. 29, 3320 (1964).

## Struktur des Diimins: Röntgenbeugungsanalyse von N<sub>2</sub>H<sub>2</sub>[Cr(CO)<sub>5</sub>]<sub>2</sub> · 2 THF<sup>[\*\*]</sup>

Von Gottfried Huttner, Wolfgang Gartzke und Kurt Allinger<sup>[\*]</sup>

Struktur und Eigenschaften von Diimin, HN=NH, der einfachsten Azo-Verbindung, konnten bisher wegen seiner geringen Stabilität nur unzureichend untersucht werden. Nach einem von Wiberg et al. gefundenen Darstellungsverfahren ist das freie Diimin zwar seit kurzem in größeren Mengen zugänglich<sup>[1]</sup>, seine im Festkörper bereits bei -180°C beginnende Zersetzung erschwert detaillierte Strukturuntersuchungen jedoch erheblich<sup>[2]</sup>.

Hingegen sind die von Sellmann et al. synthetisierten kristallinen Übergangsmetall-Komplexe des Diimins<sup>[3]</sup> für eine Röntgenbeugungsanalyse hinreichend stabil. Die Strukturanalyse des Komplexes N<sub>2</sub>H<sub>2</sub>[Cr(CO)<sub>5</sub>]<sub>2</sub> (1) sollte erstmals gesicherte Strukturparameter dieses vermutlich auch biologisch bedeutsamen Moleküls ergeben.

Diimin-bis(pentacarbonylchrom) (1) kristallisiert aus Tetrahydrofuran(THF)-Lösungen in dunkelroten Nadeln<sup>[4]</sup>, welche sich bei Verringerung des THF-Partialdrucks rasch in metallisch glänzende - röntgenamorphe - Nadeln von (1) umwandeln. Die zunächst erhaltenen roten Nadeln erweisen sich aufgrund der Strukturanalyse als Kristalle des solvatisierten Komplexes N<sub>2</sub>H<sub>2</sub>[Cr(CO)<sub>5</sub>]<sub>2</sub> · 2 THF (2); sie sind unter THF-Dampfdruck in Stickstoff-Atmosphäre bei -50°C mehrere Wochen haltbar.

Die Additionsverbindung (2) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P $\bar{1}$  mit a=1903, b=1027, c=637 pm;  $\alpha$ =97.3,  $\beta$ =97.9,  $\gamma$ =95.9°; Z=2;  $d_{\text{ber}}$ =1.528 g cm<sup>-3</sup> (1310 gemessene Beugungsintensitäten, Übereinstimmungsfaktor: R<sub>1</sub>=0.068). In Einklang mit den Ergebnissen der früheren Untersuchungen von Sellmann et al.<sup>[3]</sup> enthält die Verbindung (2) einen Diimin-Liganden, der zwei Pentacarbonylchrom-Einheiten verbrückt (Abb. 1). Die Moleküle besitzen ein kristallographisch festge-

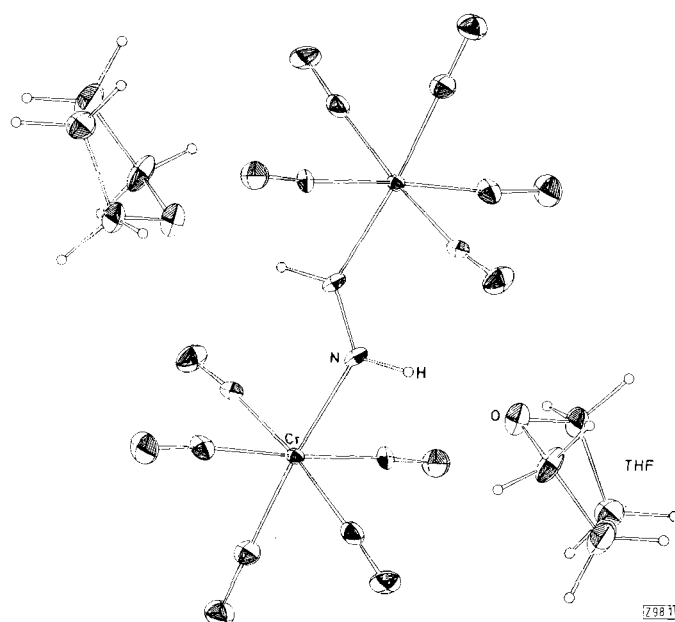


Abb. 1. Struktur des Diimin-Komplexes N<sub>2</sub>H<sub>2</sub>[Cr(CO)<sub>5</sub>]<sub>2</sub> · 2 THF (2).

[\*] Wiss. Rat Dr. G. Huttner, Dipl.-Chem. W. Gartzke und cand. math. K. Allinger

Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Universität  
 8 München 2, Arcisstraße 21

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Leibniz-Rechenzentrum der Bayerischen Akademie der Wissenschaften unterstützt.

legtes Inversionszentrum in der Mitte der N=N-Bindung. Der Diimin-Ligand liegt daher in der *trans*-Konfiguration vor<sup>[5]</sup>.

Jedes der Wasserstoffatome des Diimin-Liganden bildet eine Brückenbindung zum Sauerstoffatom eines THF-Solvat-Moleküls. Mit  $290 \pm 1$  pm liegen die N—O<sub>THF</sub>-Abstände in dem für N—H—O-Brückenbindungen typischen Bereich. Die Winkel N—N—O<sub>THF</sub> bzw. N—N—Cr betragen 122.3 bzw. 130.5°. Der N=N-Abstand entspricht mit 125 pm der Länge einer N=N-Doppelbindung, wie sie auch an organischen Azo-Verbindungen beobachtet wird<sup>[6]</sup>.

Die Chromatome sind annähernd oktaedrisch konfiguriert. Die Cr—C<sub>CO</sub>-Abstände haben den Mittelwert 190 pm; die zu den Stickstoffatomen des Diimins *trans*-ständigen Carbonylgruppen scheinen etwas fester gebunden zu sein (Cr—C<sub>CO</sub> 186 pm). Der Cr—N<sub>sp</sub>-Abstand beträgt  $207.6 \pm 1$  pm; er ist wesentlich kürzer als der Cr—N<sub>sp</sub>-Abstand in Tricarbonyldiäthylentriaminchrom (218.5 pm)<sup>[7]</sup> und läßt vielleicht auf einen geringen  $\pi$ -Bindungsanteil in der Cr—N-Bindung schließen<sup>[8]</sup>. Der  $\pi$ -Bindungsanteil muß klein sein, da anderenfalls eine Aufweitung des N=N-Abstandes zu erwarten wäre, wie sie etwa bei dimeren Nitrosoverbindungen beobachtet wird (*trans*-(O<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NO)<sub>2</sub>: d<sub>N=N</sub> = 130.4 pm<sup>[9]</sup>; *cis*-(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO)<sub>2</sub>: d<sub>N=N</sub> = 132.3 pm<sup>[10]</sup>).

Durch diese Ergebnisse ist die Existenz von Diimin erstmals röntgenographisch gesichert<sup>[11]</sup>. Diimin liegt im solvatisierten Komplex (2) in der *trans*-Form vor. Das außerordentlich labile freie HN=NH wird in (2) als Brückenligand zwischen zwei Cr(CO)<sub>5</sub>-Einheiten stabilisiert.

Eingegangen am 10. Juni 1974 [Z 98]

CAS-Registry-Nummern:  
(2): 53318-34-6.

[1] N. Wiberg, H. Bachhuber u. G. Fischer, Angew. Chem. 84, 889 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 829 (1972).

[2] N. Wiberg, G. Fischer u. H. Bachhuber, Chem. Ber. 107, 1456 (1974).

[3] a) D. Sellmann, J. Organometal. Chem. 44, C46 (1972); D. Sellmann, A. Brandl u. R. Endell, ibid. 49, C22 (1973); Angew. Chem. 85, 1121 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 1019 (1973); b) ibid. 85, 1122 (1973) bzw. 12, 1019 (1973).

[4] Wir danken Herrn Dipl.-Chem. A. Brandl für Kristallproben.

[5] Im unsolvatisierten Komplex (1) besitzt der N<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-Ligand nach IR-spektroskopischen Untersuchungen [3b] eine von der *trans*-Konfiguration abweichende Symmetrie.

[6] Eine wesentlich kürzerer N=N-Abstand wurde allerdings in Bis(trimethylsilyl)diimin beobachtet: M. Veith u. H. Bärnighausen, Acta Crystallogr., im Druck.

[7] F. A. Cotton u. D. C. Richardson, Inorg. Chem. 5, 1851 (1966).

[8] Der Chrom-Stickstoff-Abstand in *cis*-Cr(dien)CO<sub>3</sub> [6] ist möglicherweise durch Spannungen im Chelatsystem gegenüber einem normalen Cr—N<sub>sp</sub>-Abstand verändert: F. A. Cotton u. M. D. LaPrade, J. Amer. Chem. Soc. 91, 7000 (1969).

[9] F. B. Boer u. J. W. Turley, J. Amer. Chem. Soc. 91, 1371 (1969).

[10] D. A. Dietrich, I. C. Paul u. D. Y. Curtin, Chem. Commun. 1970, 1710.

[11] Für die von Chatt et al. beschriebenen Komplexe der Zusammensetzung [(R<sub>1</sub>PC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>PR<sub>2</sub>)<sub>2</sub>MX<sub>2</sub>](N<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) mit R = Alkyl, Aryl, X = Halogen und M = Mo, W wurde bisher nur das Vorliegen eines Hydrazido-Liganden (=N—NH<sub>2</sub>) nachgewiesen: G. A. Heath, R. Mason u. K. M. Thomas, J. Amer. Chem. Soc. 96, 259 (1974).

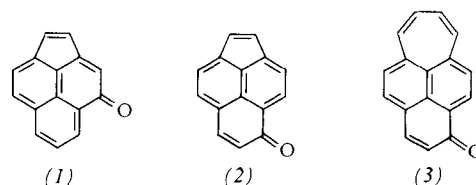
## Cyclohepta[cd]phenalen-6-on<sup>[1]</sup>

Von Ichiro Murata, Kageotshi Yamamoto und Yutake Kayane<sup>[\*]</sup>

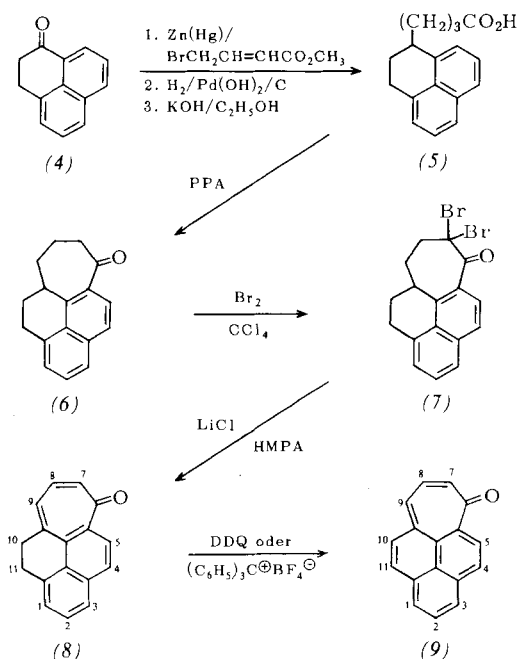
Im Zusammenhang mit dem derzeitigen Interesse an der Konjugation im äußeren Ring von *peri*-kondensierten Polyarenen haben wir bereits über die Phenalene (1)–(3)<sup>[2–4]</sup> berichtet.

[\*] Prof. Dr. I. Murata, Dr. K. Yamamoto und Y. Kayane  
Department of Chemistry, Faculty of Science, Osaka University  
Toyonaka, Osaka 560 (Japan)

Nach unserer Ansicht handelt es sich bei (1) und (2) um gestörte [13]Annulene und bei (3) um ein gestörtes [15]Annulene. Ein weiteres Beispiel ist Cyclohepta[cd]phenalen-6-on (9), ein neues Tropen-Derivat, dessen Synthese und Eigenschaften wir hier mitteilen.



Durch Reformatsky-Reaktion des Dihydrophenalens (4)<sup>[5]</sup> mit Methyl-4-bromcrotonat entstand der Hydroxyester, der mit Palladiumhydroxid/Kohle hydriert wurde. Die anschließende Hydrolyse mit äthanolischem KOH ergab die Carbonsäure (5)<sup>[6]</sup>, Fp = 90°C, in 48 % Ausbeute [bez. auf (4)]. Bei der Cyclisierung mit Polyphosphorsäure (PPA) (90°C, 1 h) bildete sich das tetracyclische Keton (6)<sup>[6]</sup> in 75 % Ausbeute; Fp = 97.5–98°C; IR (KBr): 1665 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.6–2.2 (m, 6H), 2.5–2.7 (m, 2H), 2.9–3.5 (m, 3H) und 7.0–7.7 (m, 5H). Das Keton (6) ließ sich mit Brom in wasserfreiem CCl<sub>4</sub> quantitativ in das  $\alpha,\alpha$ -Dibromketon (7) überführen; viskoses Öl, IR (unverdünnt): 1695 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 1.5–2.7 (m, 6H), 2.8–3.3 (m, 3H) und 7.0–7.7 (m, 5H). Die Dehydrobromierung von (7) zum Tropen (8)<sup>[6]</sup> gelang durch 1 h Erhitzen in Hexamethylphosphorsäuretriämid (HMPA) mit LiCl auf 95–100°C in 66 % Ausbeute [bez. auf (6)]; gelbe Plättchen, Fp = 90.0–90.5°C, m/e = 232 (M<sup>+</sup>, 64%), 204 (M<sup>+</sup> – CO, 100%), 203 (93%) und 202 (Pyren-Ion, 82%); IR (KBr): 1625, 1590, 1580 cm<sup>-1</sup>. Die Absorptionsbanden des UV-Spektrums von (8) [ $\lambda_{\max}$  (Äthanol) = 243 (log  $\epsilon$  = 4.38), 287 (4.33) und 344 nm (3.91)] stimmen gut mit denen von Cyclohepta[cd]naphthalin-7-on<sup>[7]</sup> überein.



Die Umwandlung von (8) in das erwünschte vollständig konjugierte Keton (9)<sup>[6]</sup> wurde durch 20 h Erhitzen auf 120°C mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-1,4-benzochinon (DDQ) im Einschlußrohr mit Benzol in 21 % Ausbeute erreicht. Durch 2 h Erhitzen mit Triphenylmethyltetrafluorborat in Essigsäure unter N<sub>2</sub> ist (9) in 33 % Ausbeute zugänglich; orange Schuppen, Fp = 144–146°C; m/e = 230 (M<sup>+</sup>, 27%) und 202 (M<sup>+</sup> – CO, 100%); IR (KBr): 1600, 1590 und 1560 cm<sup>-1</sup>; UV:  $\lambda_{\max}$  (Äthanol) = 249 (log  $\epsilon$  = 4.48), 311 (4.07), 321 (4.08) und 430