

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 = SeC₆H₅, R' = H: 53198-49-5 / (1), R = CH₃, R' = H: 53198-50-8
- (1), R = R' = CH₃: 53230-01-6 / (1), R = n-C₁₀H₂₁, R' = H: 53198-51-9
- (1), R = R' = (CH₂)₅: 53198-52-0 / (2), R = CH₃, R' = H: 53198-53-4
- (2), R = R' = CH₃: 53198-54-2 / (3), R = CH₃, R' = H: 26822-85-5
- (3), R = n-C₁₀H₂₁, R' = H: 53198-55-3 / (3), R = R' = CH₃: 35446-87-8
- (3), R = R' = (CH₂)₅: 53198-56-4 / (4), R = CH₃, R' = H: 53198-57-5
- (4), R = R' = CH₃: 53198-58-6 / (5), R = CH₃, R' = H, F = ²H: 53198-59-7
- (5), R = n-C₁₀H₂₁, R' = H, E = H: 53198-60-0 /
- (5), R = R' = CH₃, E = ²H: 53198-63-3 / (5), R = n-C₁₀H₂₁, R' = H, F = ²H: 53198-61-1 / (6), R = CH₃, R' = H, E = ²H: 53198-62-2 /
- (6), R = R' = E = CH₃: 3019-19-0 / (7), R = CH₃, R' = H, R'' = R''' = (CH₂)₅: 53198-64-4 / (7), R = CH₃, R' = H, R'' = R''' = (CH₂)₅: 53198-65-5 / (7), R = R' = (CH₂)₅, R'' = n-C₅H₁₁, R''' = H: 53198-66-6 /
- (7), R = R' = CH₃, R'' = R''' = (CH₂)₅: 53198-73-1 /
- (8), R = CH₃, R' = H, R'' = R''' = C₆H₅: 53198-67-7
- (8), R = R' = CH₃, R'' = R''' = (CH₂)₅: 53198-68-8 / (9a): 53198-69-9
- (10a): 3908-31-4 / CH₃J: 74-88-4 / n-C₁₀H₂₁Br: 112-29-8
- C₆H₅SeH: 645-96-5 / (C₆H₅)₂: 882-33-7 / ²H₂O: 7789-20-0
- H₂O₂: 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. Kuwayama, 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. Jantilar, 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. Webb, 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 N₂H₂[Cr(CO)₅]₂ · 2 THF^[**]

Von Gottfried Huttner, Wolfgang Gartzke und Kurt Allinger^[*]

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^[1], seine im Festkörper bereits bei –180°C beginnende Zersetzung erschwert detaillierte Strukturuntersuchungen jedoch erheblich^[2].

Hingegen sind die von Sellmann et al. synthetisierten kristallinen Übergangsmetall-Komplexe des Diimins^[3] für eine Röntgenbeugungsanalyse hinreichend stabil. Die Strukturanalyse des Komplexes N₂H₂[Cr(CO)₅]₂ · 2 THF (1) sollte erstmals gesicherte Strukturparameter dieses vermutlich auch biologisch bedeutsamen Moleküls ergeben.

Diimin-bis(pentacarbonylchrom) (1) kristallisiert aus Tetrahydrofuran(THF)-Lösungen in dunkelroten Nadeln^[4], 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 N₂H₂[Cr(CO)₅]₂ · 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 P1} mit a = 1903, b = 1027, c = 637 pm; α = 97.3, β = 97.9, γ = 95.9°; Z = 2; d_{ber} = 1.528 g cm⁻³ (1310 gemessene Beugungsintensitäten. Übereinstimmungsfaktor: R₁ = 0.068). In Einklang mit den Ergebnissen der früheren Untersuchungen von Sellmann et al.^[3] enthält die Verbindung (2) einen Diimin-Liganden, der zwei Pentacarbonylchrom-Einheiten verbrückt (Abb. 1). Die Moleküle besitzen ein kristallographisch festge-

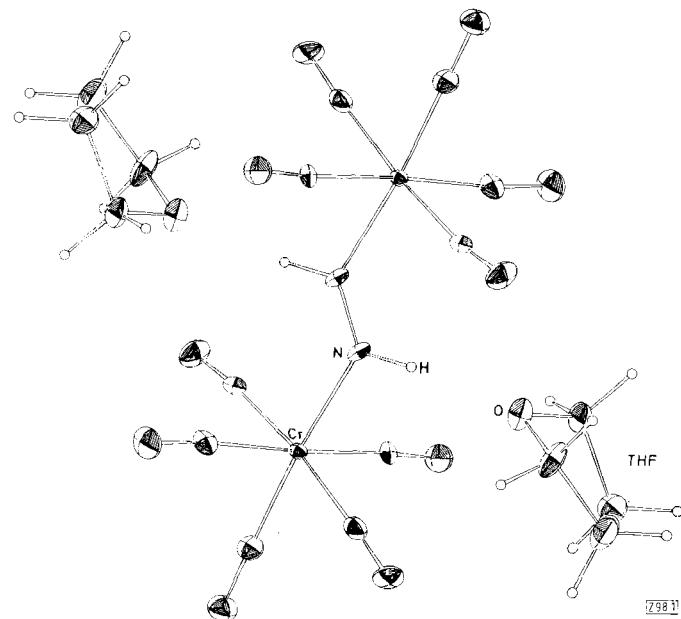


Abb. 1. Struktur des Diimin-Komplexes N₂H₂[Cr(CO)₅]₂ · 2 THF (2).

[*] 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^[5].

Jedes der Wasserstoffatome des Diimin-Liganden bildet eine Brückenbindung zum Sauerstoffatom eines THF-Solvat-Moleküls. Mit 290 ± 1 pm liegen die N—O_{THF}-Abstände in dem für N—H—O-Brückenbindungen typischen Bereich. Die Winkel N—N—O_{THF} 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^[6].

Die Chromatome sind annähernd oktaedrisch konfiguriert. Die Cr—C_{CO}-Abstände haben den Mittelwert 190 pm; die zu den Stickstoffatomen des Diimins *trans*-ständigen Carbonylgruppen scheinen etwas fester gebunden zu sein (Cr—C_{CO} 186 pm). Der Cr—N_{sp²}-Abstand beträgt 207.6 ± 1 pm; er ist wesentlich kürzer als der Cr—N_{sp³}-Abstand in Tricarbonyldiäthylentriaminchrom (218.5 pm)^[7] und lässt vielleicht auf einen geringen π -Bindungsanteil in der Cr—N-Bindung schließen^[8]. Der π -Bindungsanteil muß klein sein, da anderenfalls eine Aufweitung des N=N-Abstandes zu erwarten wäre, wie sie etwa bei dimeren Nitrosoverbindungen beobachtet wird (*trans*-(O₂NCH₂CH₂NO)₂: d_{N=N}=130.4 pm^[9]; *cis*-(C₆H₅NO)₂: d_{N=N}=132.3 pm^[10]).

Durch diese Ergebnisse ist die Existenz von Diimin erstmals röntgenographisch gesichert^[11]. 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)₅-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 N₂H₂-Ligand nach IR-spektroskopischen Untersuchungen [3b] eine von der *trans*-Konfiguration abweichende Symmetrie.

[6] Eine wesentlich kürzere 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)CO₃ [6] ist möglicherweise durch Spannungen im Chelatsystem gegenüber einem normalen Cr—N_{sp³}-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 [(R₃PC₂H₄PR₃)₂MX₂]N₂H₂ mit R = Alkyl, Aryl, X = Halogen und M = Mo, W wurde bisher nur das Vorliegen eines Hydrazido-Liganden (=N—NH₂) nachgewiesen: G. A. Heath, R. Mason u. K. M. Thomas, J. Amer. Chem. Soc. 96, 259 (1974).

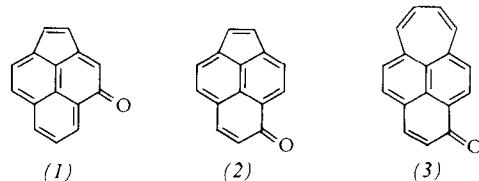
Cyclohepta[cd]phenalen-6-on^[1]

Von Ichiro Murata, Kagetoshi Yamamoto und Yutake Kayane^[*]

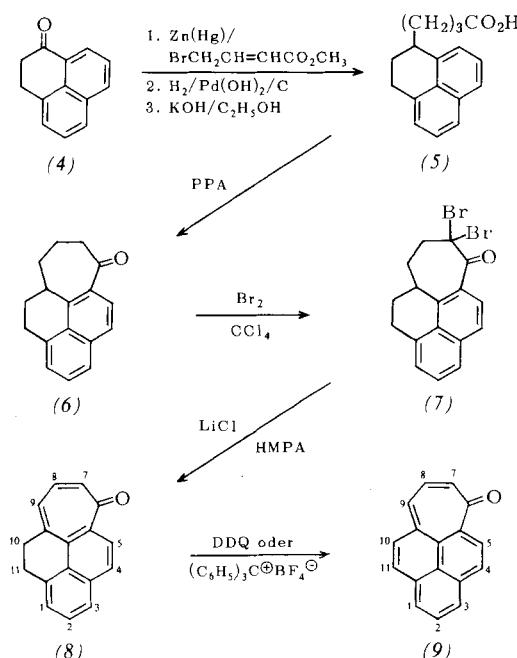
Im Zusammenhang mit dem derzeitigen Interesse an der Konjugation im äußeren Ring von *peri*-kondensierten Polyarenen haben wir bereits über die Phenalenone (1)–(3)^[2–4] berichtet.

[*] 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] Annulenone und bei (3) um ein gestörtes^[15] Annulenon. Ein weiteres Beispiel ist Cyclohepta[cd]phenalen-6-on (9), ein neues Tropon-Derivat, dessen Synthese und Eigenschaften wir hier mitteilen.



Durch Reformatsky-Reaktion des Dihydrophenalenons (4)^[5] mit Methyl-4-bromcrotonat entstand der Hydroxyester, der mit Palladiumhydroxid/Kohle hydriert wurde. Die anschließende Hydrolyse mit äthanolischem KOH ergab die Carbonsäure (5)^[6], 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)^[6] in 75 % Ausbeute; Fp=97.5–98°C; IR (KBr): 1665 cm⁻¹; ¹H-NMR (CDCl₃): δ=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 CCl₄ quantitativ in das α,α -Dibromketon (7) überführen; viskoses Öl, IR (unverdünnt): 1695 cm⁻¹; ¹H-NMR: δ=1.5–2.7 (m, 6H), 2.8–3.3 (m, 3H) und 7.0–7.7 (m, 5H). Die Dehydrobromierung von (7) zum Tropon (8)^[6] gelang durch 1 h Erhitzen in Hexamethylphosphorsäuretriamid (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⁺, 64%), 204 (M⁺—CO, 100%), 203 (93%) und 202 (Pyren-Ion, 82%); IR (KBr): 1625, 1590, 1580 cm⁻¹. Die Absorptionsbänder des UV-Spektrums von (8) [λ_{max} (Äthanol)=243 (log ε=4.38), 287 (4.33) und 344 nm (3.91)] stimmen gut mit denen von Cyclohepta[a]naphthalin-7-on^[7] überein.



Die Umwandlung von (8) in das erwünschte vollständig konjugierte Keton (9)^[6] wurde durch 20 h Erhitzen auf 120°C mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-1,4-benzochinon (DDQ) im Einschlüsserohr mit Benzol in 21 % Ausbeute erreicht. Durch 2 h Erhitzen mit Triphenylmethyltetrafluoroborat in Essigsäure unter N₂ ist (9) in 33 % Ausbeute zugänglich: orange Schuppen, Fp=144–146°C; m/e=230 (M⁺, 27%) und 202 (M⁺—CO, 100%); IR (KBr): 1600, 1590 und 1560 cm⁻¹; UV: λ_{max} (Äthanol)=249 (log ε=4.48), 311 (4.07), 321 (4.08) und 430