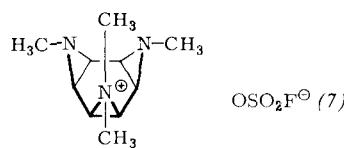


[7a] (3e) läßt sich mit „magischem Methyl“ ($\text{CH}_3\text{OSO}_2\text{F}$, Benzol) zum Aziridinium-Salz (7) methylieren, welches sich bereits bei 80°C rasch – vgl. die Stabilitätssteigerung von (3e) durch H-Brückenbindung in Wasser – und unübersichtlich (u.a. zu *N*-Methylpyrrol) zersetzt. Die durch die innere Methylgruppe verursachte sterische Kompression dürfte für diese unerwartete thermische Labilität von (7) verantwortlich sein.



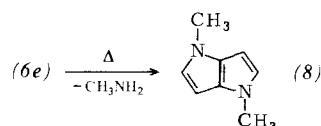
[7b] Anmerkung bei der Korrektur (24. März 1975): Die zusätzlich synthetisierten Derivate (3) mit $\text{R} = \text{SO}_2\text{CF}_3$ (Ausb. 65%, $\text{Fp} = 165^\circ\text{C}$) und $\text{R} = \text{COC}_6\text{H}_5$ (Ausb. 63%, $\text{Fp} = 199^\circ\text{C}$) fügen sich mit Halbwertszeiten von ca. 120 min bei 160°C (Dimethylsulfon) und ca. 90 min bei 60°C (CHCl_3) wie erwartet in die Stabilitätsreihe (3b)–(3e) ein.

[8] H. Günther, J. B. Pawliczek, B. D. Tunggal, H. Prinzbach u. R. H. Levin, *Chem. Ber.* 106, 984 (1973); W.-D. Stohrer, *ibid.* 106, 970 (1973), und dort zit. Lit.

[9] W.-D. Stohrer u. R. Hoffmann, *Angew. Chem.* 84, 820 (1972); *Angew. Chem. internat. Edit.* 11, 825 (1972).

[10] Vgl. entsprechende Befunde mit Monohetero-trishomobenzolen: H. Prinzbach u. D. Stusche, *Helv. Chim. Acta* 54, 755 (1971); vgl. auch A. de Meijere, D. Kaufmann u. O. Schallner, *Tetrahedron Lett.* 1973, 553.

[11] Auf die Trimethylverbindung (6e) beschränkt ist bislang die in ihren mechanistischen Aspekten noch ungeklärte Reaktion, welche beim Erwärmen in Lösung (Benzol, 150°C), nicht aber in der Gasphase, in vorläufiger Ausbeute von 40% zum Dimethyllderivat (8) des unbekannten Dihydro-pyrrolo[3,2-*b*]-pyrrols (farblose, flüchtige Kristalle, $\text{Fp} = 110^\circ\text{C}$) führt. Seine UV- und NMR-Daten zeigen die Verwandtschaft mit Naphthalin (UV: $\lambda_{\max} = 260 \text{ nm}$ ($c = 17450$), ${}^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\tau = 6.4$ (2CH_3), 4.3 (2H), 3.65 (2H), $J_{AB} = 2.6 \text{ Hz}$); R. Schwesinger, Dissertation, Universität Freiburg 1975.



[12] R. Schwesinger u. H. Prinzbach, *Angew. Chem.* 84, 990 (1972); *Angew. Chem. internat. Edit.* 11, 942 (1972); E. Vogel, H.-J. Altenbach u. C. D. Sommerfeld, *ibid.* 84, 986 (1972); 11, 939 (1972).

[13] K. G. Untch u. R. J. Kurland, *J. Mol. Spectrosc.* 14, 156 (1964).

Chemie des *cis*-Triaza-tris- σ -homobenzols, *cis*-Diaza-bis- σ -homobenzole. Synthese und 2σ - 2π -Isomerisierung zu 1,4-Diaza-2,5,7-cyclooctatrien-Derivaten^[**]

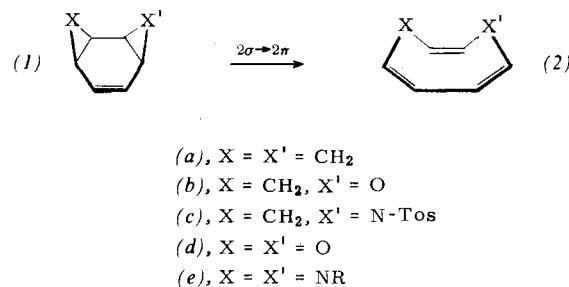
Von Horst Prinzbach, Manfred Breuninger, Bernd Gallenkamp, Reinhard Schwesinger und Dieter Hunkler^[*]

Während der – thermisch voraussichtlich labile – Kohlenwasserstoff (1a) (*cis*-„Bis- σ -homobenzol“) noch nicht bekannt ist, konnten in den letzten Jahren die Mono- und Bis-hetero-Analogen (1b)^[1]–(1d)^[2] isoliert werden. Deren 2σ - 2π -Isomerisierung eröffnete einen einfachen Zugang zu den Heterocyclooctatrienen (2b)–(2d).

Für die Synthese der bislang unbekannten Diaza-Systeme (1e) und (2e) bot sich der Weg über die *N*-Nitrosierung von *cis*-„Benzoltriaminen“^[3] und N_2O -Eliminierung an. Da *N*-Nitrosoaziridine in der Regel zwischen -20 und 0°C zerfallen^[4], waren die Aussichten für die Identifizierung oder Isolierung der *cis*-Diaza-bis- σ -homobenzole günstig. Allerdings war nicht

[*] Prof. Dr. H. Prinzbach, Dipl.-Chem. M. Breuninger, Dipl.-Chem. B. Gallenkamp, Dipl.-Chem. R. Schwesinger und Dr. D. Hunkler
Lehrstuhl für Organische Chemie der Universität
78 Freiburg, Albertstraße 21

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Herrn Dr. H. Fritz verdanken wir die ${}^{13}\text{C}$ -, Herrn Prof. Dr. H. Achenbach die MS-Messungen.



auszuschließen, daß N_2O -Eliminierung und Valenzisomerisierung synchron ablaufen – als nichtlinearer cheletroper Prozeß symmetrieerlaubt – und direkt [vgl. (7)] zu den Diazacyclooctatrienen führen.

Prinzipiell analog den *N,N',N''*-trisubstituierten Derivaten^[3] haben wir aus (3) das Bissulfonamid (4a), das Bisurethan (4b) und das Dimethyllderivat (4c) hergestellt und durch Kristallisierung oder teilweise verlustreiche Chromatographie von den einfach oder dreifach substituierten Nebenprodukten getrennt (Tabelle 1).

Tabelle 1. *N,N'*-disubstituierte Produkte vom Typ (4), (6) und (8) [5].

(4a): 2 Äquiv. *p*-Toluolsulfonsäureanhydrid, Triäthylamin, CH_2Cl_2 , 0°C , farblose Nadeln, $> 130^\circ\text{C}$ Zers., Ausb. 60%, ${}^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 7.8$ (H^{A}), 6.5–6.9 ($\text{H}^{\text{B}}/\text{H}^{\text{C}}$)

(4b): 2 Äquiv. Chlorameisensäuremethylester, Levatit MP 62, CHCl_3 , 0°C , farblose Nadeln, $\text{Fp} = 123$ – 124°C (Zers.), Ausb. 60%. ${}^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 7.7$ (H^{A}), 6.75–7.2 ($\text{H}^{\text{B}}/\text{H}^{\text{C}}$), ${}^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 32.8$ ppm (C^{B}), 30.1 (C^{C}), 24.7 (C^{A})

(4c): 2 Äquiv. Methansulfonsäuremethylester, Na_2CO_3 , Methanol, 20°C , farblose, zerfließliche Nadeln, $\text{Fp} = 51^\circ\text{C}$, Ausb. 45%. ${}^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 7.9$ (H^{A}), 8.3 ($\text{H}^{\text{B}}/\text{H}^{\text{C}}$)

(6a): Farblose Nadeln, $> 120^\circ\text{C}$ Isomerisierung zu (8a), Ausb. 70%. ${}^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 6.4$ –6.8 ($\text{H}^{\text{B}}/\text{H}^{\text{C}}$), 3.7 (H^{A}), ${}^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 127.7$ ppm (C^{A}), 33.3, 32.5 ($\text{C}^{\text{B}}/\text{C}^{\text{C}}$); MS: $m/e = 416$ (M^+)

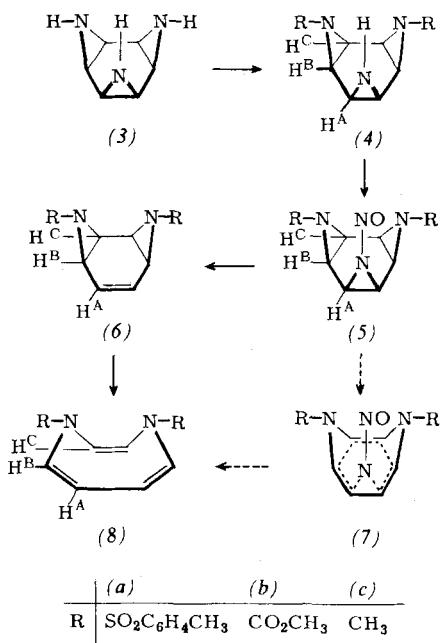
(6c): ${}^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , -30°C): $\tau = 8.1$ (H^{C}), 7.94 (H^{B}), 3.69 (H^{A}), 7.51 (2 CH_3)

(8a): Farblose Kristalle (CCl_4), $\text{Fp} = 169^\circ\text{C}$, ${}^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 4.53$ (H^{A}), 3.69 (H^{C}), 3.62 (H^{B}), ${}^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 122.0$ ppm (C^{B}), 116.5 (C^{A}), 109.0 (C^{C})

(8b): Farblose Kristalle (Isopropanol), $\text{Fp} = 81$ – 82°C , ${}^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 4.38$ (H^{A}), 3.99 (H^{C}), 3.77 (H^{B}), ${}^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 126.5$ ppm (C^{B}), 118.6 (C^{A}), 112.4 (C^{C})

(8c): Farbloses Öl, ${}^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 4.37$ (H^{A}), 4.12 (H^{C}), 3.50 (H^{B}), 6.02 (2 CH_3), MS: $m/e = 136$ (M^+)

(4a) reagiert bei -40°C (CHCl_3 , Pyridin) rasch mit Nitrosyltetrafluoroborat zum Nitrosoaziridin (5a), wobei der Fortgang der Reaktion an der paramagnetischen Verschiebung des H^{A} -Signals ($\tau = 6.7$) kontrolliert werden kann. Beim Erwärmen der tiefgelben Lösung auf -10°C setzt rasch N_2O -Entwicklung ein; das in farblosen Kristallen (CH_2Cl_2) isolierte Produkt (70%) ist durch die spektroskopischen Daten, vor allem durch den NMR-Vergleich mit (2c) und (2d) als *cis*-„Benzoldiimin“ (6a) bestätigt. Bei 75°C (in Lösung) isomerisiert (6a) rasch und einheitlich zum 1,4-Diaza-2,5,7-cyclooctatrien (1,4-Dihydro-1,4-diazocin) (8a). Das analog aus (4b) in CHCl_3 -Lösung erzeugte Nitrosoderivat (5b) ($\tau(\text{H}^{\text{A}}) = 6.8$) zerstetzt sich ebenfalls ab ca. -10°C mit dem – nicht unerwarteten – Unterschied, daß (6b) unter diesen Bedingungen nicht nachweisbar ist, sondern daß sofort und quantitativ das Trien (8b) anfällt. Das gegenüber (5a) und (5b) labilere (5c) – bei -60°C hergestellt (CHCl_3 , 1,4-Diaza-bicyclo[2.2.2]octan) – eliminiert N_2O schon zwischen -35 und -30°C ; (6c) ist unter diesen Bedingungen stabil und NMR-spektrometrisch

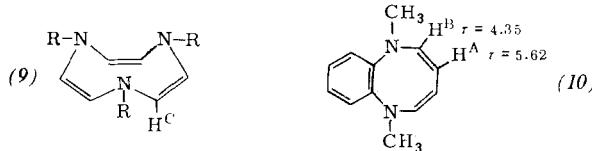


identifizierbar. Mit einer Halbwertszeit von ca. 2 min bei 20°C (CHCl₃) geht es wiederum einheitlich in (8c) über (Tabelle 1).

Beurteilt nach diesen ersten drei Beispielen (6a)–(6c) paßt sich das *cis*-„Benzoldiimin“-System hinsichtlich seiner Bereitschaft zur $2\sigma \rightarrow 2\pi$ -Valenzisomerisierung wie auch seiner spektroskopischen Eigenschaften gut ein in den durch die „Benzolimine“ und *cis*-„Benzoltriamine“ sowie durch das 1,4-Dioxocin^[2] und 1,4-Dithiocin^[6] abgesteckten Rahmen.

Einen im Zusammenhang mit der potentiellen „Aromatizität“ des 1,4-Dihydridiazocins (8)^[7], allgemein der 1,4-Dihetero[8]annulene, interessanten Aspekt enthüllen folgende Gegenüberstellungen:

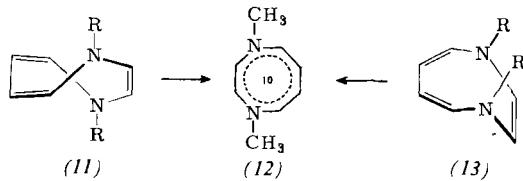
- Die chemischen Verschiebungen der Protonenpaare H^A, H^B, H^C in den Derivaten (8a)–(8c) sind nur geringfügig verschieden (Tabelle 1). Die gleichen Substituenten verursachen im Triazonin-Gerüst (9)^[3] – als dem nächstliegenden Olefin-Modell – einen $\Delta\delta$ -Wert von über 1 ppm. $\tau(H^C)$ ist für (8b) geringfügig kleiner als für (9b), für (8c) aber um 1.17 ppm kleiner als für (9c).
- ¹H- und ¹³C-N—CH₃-Signal in (8c) sind gegenüber den entsprechenden Signalen in (9c) um 0.9 bzw. 8.2 ppm paramagnetisch verschoben.
- Die $\tau(H^A)$ - bzw. $\tau(H^B)$ -Werte im Dimethylbenzodiazocin (10)^[8] sind um ca. 1.3 bzw. 0.8 ppm größer als in (8c).
- Die ¹³C-Signale der Ringkohlenstoffatome in (8c) ($\delta = 117.1$ ppm (C^B), 102.5 (C^A), 91.8 (C^C)) sind gegenüber denen der Ringkohlenstoffatome in (9c) sowie (8a), (8b) (Tabelle 1) erheblich diamagnetisch verschoben.



R	Tos (9a)	CO ₂ CH ₃ (9b)	CH ₃ (9c)
$\tau(H^C)$	4.40	4.16	5.29

Die noch vorläufige Deutung – entscheidende Informationen werden vom Grundkörper (8), R = H, und dessen Dianion erwartet^[7] – besagt, daß im Dimethyl-1,4-dihydro-1,4-diazocin

(8c) – anders als bei (8a) und (8b) oder beim 1,4-Dioxocin^[2] und 1,4-Dithiocin^[6] – unter Einebnung der für (8a) und (8b) gegenüber (13) bevorzugten Twist-Konformation (11) – eine



effektive, cyclische 10-Elektronendelokalisierung einen diamagnetischen Kreisstrom induziert (12). Damit zeichnen sich auffallende Analogien zwischen den 1,4-Dihetero[8]annulenen und den intensiv untersuchten Hetero[9]annulenen^[9] ab.

Eingegangen am 30. Dezember 1974 [Z 166b]

CAS-Registry-Nummern:

- (3): 52851-26-0 / (4a): 54724-76-4 / (4b): 54724-77-5 /
- (4c): 54724-78-6 / (5a): 54724-79-7 / (5b): 54724-80-0 /
- (5c): 54724-81-1 / (6a): 54724-82-2 / (6c): 54724-83-3 /
- (8a): 54724-84-4 / (8b): 54724-85-5 / (8c): 54724-86-6 /
- (9a): 54724-87-7 / (9b): 54724-88-8 / (9c): 54724-89-9.

[1] D. Stusche, M. Breuninger u. H. Prinzbach, Helv. Chim. Acta 55, 2359 (1972).

[2] E. Vogel, H.-J. Altenbach u. D. Cremer, Angew. Chem. 84, 983 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 935 (1972).

[3] H. Prinzbach, R. Schwesinger, M. Breuninger, B. Gallenkamp u. D. Hunkler, Angew. Chem. 87, 349 (1975); Angew. Chem. internat. Edit. 14, Nr. 5 (1975), und dort zit. Lit.

[4] W. Rundel u. E. Müller, Chem. Ber. 96, 2528 (1963); R. D. Clark u. G. K. Helmckamp, J. Org. Chem. 29, 1316 (1964).

[5] Es werden nur die für den Strukturbeweis wesentlichen NMR-Daten aufgeführt. Die neuen Verbindungen sind außerdem durch IR-, UV-, MS- und Elementaranalysen gesichert.

[6] H. J. Eggelte u. F. Bickelhaupt, Angew. Chem. 86, 381 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, 345 (1974).

[7] Die Darstellung der Grundgerüste (6), R = H, und (8), R = II, aus (3) bzw. (8b) haben wir in Angriff genommen.

[8] H.-J. Shue u. F. W. Fowler, Tetrahedron Lett. 1971, 2437.

[9] A. G. Anastassiou, Top. Nonbenzenoid Aromat. Chem. I, 1 (1973); A. V. Kemp-Jones u. S. Masamune, ibid. I, 121 (1973); vgl. den Einfluß des N-Substituenten auf den diatropen Charakter von Aza[13]annulenen: A. G. Anastassiou, R. L. Elliot u. E. Reichmanis, J. Amer. Chem. Soc. 96, 7823 (1974).

Bis(1,3-butadien)monocarbonylmangan – ein paramagnetischer Butadien-Komplex^[**]

Von Max Herberhold und Abbas Razavi^[*]

Durch Bestrahlung von Pentacarbonyleisen in Gegenwart von 1,3-Butadien in Lösung lassen sich zwei Substitutionsprodukte erzeugen, die zweizähnige *cis*-Butadien-Chelatliganden enthalten: Fe(CO)₅C₄H₆ (1)^[1] und Fe(CO)(C₄H₆)₂ (2)^[1, 2]. Die Molekülstrukturen von (1)^[3] und (2)^[4] wurden röntgenographisch bestimmt^[5]. Wir haben nun das mit Fe(CO)₅ isoelektronische Tetracarbonylnitrosylmangan in Gegenwart von 1,3-Butadien photolysiert, um die Existenz der zu (1) und (2) analogen Komplexe Mn(CO)₂(NO)C₄H₆ (3) bzw. [Mn(NO)(C₄H₆)₂] zu klären. Überraschenderweise erhielten wir neben (3) nicht das erwartete Bis(1,3-butadien)mononitrosylmangan, das Edelgaskonfiguration aufweisen würde, sondern einen paramagnetischen Komplex der Zusammensetzung Mn(CO)(C₄H₆)₂ (4).

[*] Doz. Dr. M. Herberhold und Dr. A. Razavi
Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Universität
8 München 2, Arcisstraße 21

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.