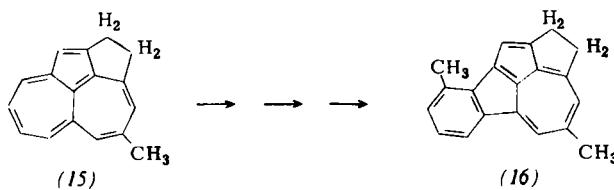


über die dipolare Zwischenstufe (10) und das Cycloaddukt (11) zu dem durch Cyclobutenringöffnung resultierenden, thermisch unbeständigen Cyclonona[cd]azulen-Derivat (12), dessen erneute Valenzisomerisierung zu (13) und folgende Diethylamin-Abspaltung 75 % des bisher nicht zugänglichen 10-Methylbenzo[a]cyclopent[cd]azulens (14) (gelbbraune Blättchen,  $F_p = 136\text{--}137^\circ\text{C}$ ) ergibt<sup>[8]</sup>. Analog läßt sich z. B.



auch der tetracyclische Kohlenwasserstoff (15) in 21 % des 4,9-Dimethyl-1,2-dihydrobenzo[1,2]dicyclopent[cd,ij]azulens (16) (bronzenfarbene Nadeln,  $F_p = 144^\circ\text{C}$ ) überführen.

Eingegangen am 11. Dezember 1975 [Z 363d]

CAS-Registry-Nummern:

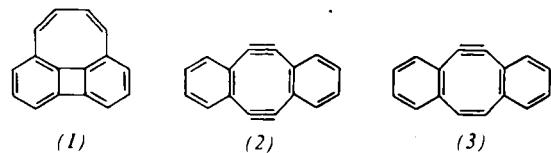
(1): 209-42-7 / (3): 58150-65-5 / (4): 58150-66-6 /  
 (5): 58150-67-7 / 3,5,8,10-Tetramethyl-Derivat von (5): 58150-68-8 /  
 (6): 17597-70-5 / (7): 58150-69-9 / (8): 58150-70-2 /  
 (9): 58150-71-3 / (11): 58150-72-4 / (12): 58150-73-5 /  
 (13): 58150-74-6 / (14): 58150-75-7 / (15): 1143-34-6 /  
 (16): 58150-76-8 / Acetylendicarbonsäure-dimethylester: 762-42-5 /  
 N,N-Diethyl-1-propenylamin: 4079-68-9.

- [1] K. Hafner, H. Diehl u. H. U. Süss, Angew. Chem. 88, 121 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, Nr. 2 (1976).
- [2] H. Diehl u. K. Hafner, Angew. Chem. 88, 124 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, Nr. 2 (1976).
- [3] K. Hafner, Pure Appl. Chem. 28, 153 (1971).
- [4] (1) und seine Alkylderivate reagieren auch mit Maleinsäureanhydrid und Tetracyanoethylen unter Diels-Alder-Reaktion; K. Hafner u. J. Schneider, Justus Liebigs Ann. Chem. 624, 37 (1959); K. Hafner u. G. Schneider, ibid. 672, 194 (1964).
- [5] Von allen beschriebenen Verbindungen wurden korrekte Elementaranalysen, UV-, NMR- und MS-Spektren erhalten.
- [6] Vgl. [3] und K. Hafner, G. Hafner-Schneider u. F. Bauer, Angew. Chem. 80, 801 (1968); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 7, 808 (1968).
- [7] A. G. Anderson, Jr., A. F. Montana, A. A. MacDonald u. G. M. Masada, J. Org. Chem. 38, 1445 (1973); Ch. Jutz u. E. Schweiger, Synthesis 1974, 193.
- [8] 3,5-Dimethyl-[4] und 3,5,8,10-Tetramethylcyclohepten (6) [6] reagieren mit N,N-Diethyl-1-propenylamin zu 68 % des 3,5-Dimethyl- bzw. zu 92 % des 3,5,7,9-Tetramethyl-Derivats von (14).

**5,6,9,10-Tetrahydrobenzocycloocten, die einfachste bekannte ungeladene Verbindung mit planarem, konjugiertem, achtgliedrigem Carbocyclus<sup>[1]</sup>**

Von Henry N. C. Wong und Franz Sondheimer<sup>[\*]</sup>

Die einzigen bekannten ungeladenen Systeme, die vermutlich planare, konjugierte, achtgliedrige Ringe enthalten, sind die dibenzoanellierten Verbindungen (1)<sup>[2]</sup>, (2)<sup>[1, 3]</sup> und (3)<sup>[1]</sup>. Wie erwartet erwiesen sich die achtgliedrigen Ringe in diesen Verbindungen als paratrop („antiaromatisch“). Es war wünschenswert, einfacheren Derivate dieser interessanten Systeme zugänglich zu machen. Wir beschreiben hier die Synthese des sehr instabilen 5,6,9,10-Tetrahydrobenzocyclooctens („Benzo-1,5-cyclooctadien-3,7-diins“) (5), der einfachsten bisher isolierten Verbindung dieses Typs<sup>[4]</sup>.



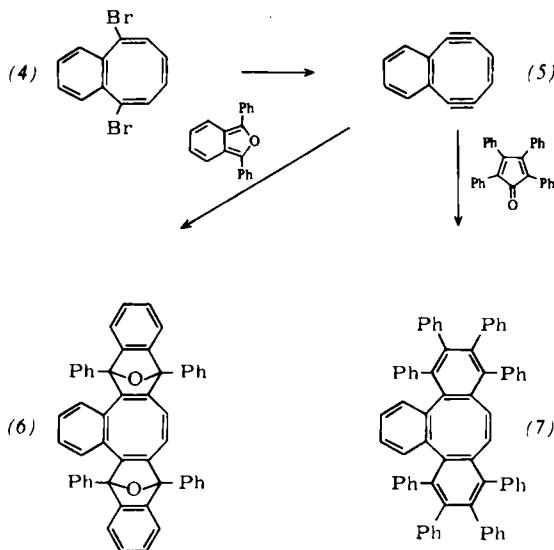
5,10-Dibrombenzocycloocten („3,8-Dibrombenzocyclooctatetraen“) (4) wurde in ca. 10 % Gesamtausbeute durch photoinduzierte Bromierung von Biphenylen in Tetrachlorkohlenstoff (500-W-Lampe, 30 min) und anschließende Behandlung der erhaltenen Mischung von Tetra- und Hexabromverbindungen<sup>[5]</sup> mit überschüssigem Natriumiodid in Dimethylformamid (4 h bei 50°C)<sup>[7]</sup> dargestellt. Zur Dehydrobromierung wurde das in Tetrahydrofuran gelöste Dibromid (4) innerhalb von 30 s bei Raumtemperatur unter Rühren in eine Lösung von Kalium-*tert*-butanolat (6 Äquivalente) in Tetrahydrofuran getropft. Anschließender Zusatz von 2 N Salzsäure, Extraktion mit Ether, Trocknen, Verdampfung unter verringertem Druck bei 0°C, Chromatographie an Aluminiumoxid (Woelm, neutral, Aktivitätsstufe III) und Elution mit Pentan ergaben das Diacetylen (5). Isolierung und Chromatographie müssen im Hinblick auf die Instabilität von (5) so schnell wie möglich durchgeführt werden (ca. 15 min).

(5) ist ein gelbes Öl, das sich bei 0°C in einigen Minuten zersetzt. Die Verbindung ist auch in Lösung recht instabil, so daß die Bestimmung der Ausbeute und die vollständige

[\*] H. N. C. Wong [\*\*] und Prof. Dr. F. Sondheimer  
 Chemistry Department, University College  
 Gordon Street, London WC1H 0AJ (England)

[\*\*] H. N. C. W. dankt der Chinese University of Hong Kong für die von ihr vergebene Shell Postgraduate Scholarship.

Charakterisierung Schwierigkeiten bereiteten (z. B. konnten kein Massenspektrum und keine zufriedenstellende Elementaranalyse erhalten werden). Das charakteristische Elektronenspektrum von (5) in Pentan zeigte Maxima bei 228 ( $\epsilon = 23\,700$ ), 233 (23\,300), 238 Sch (27\,000), 244 (46\,600), 249 (40\,700), 257 (71\,900), 327 (580), 332 (590), 341 (750), 345 (820), 361 (890) und 366 Sch nm (750)<sup>[8]</sup>. Das IR-Spektrum (CCl<sub>4</sub>) wies eine schwache C≡C-Streckbande bei ca. 2100 cm<sup>-1</sup> auf. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz, -20°C) zeigte ein scharfes olefinisches Singulett bei  $\tau = 5.07$  (das beim Stehen nach und nach verschwand); das Multiplett der Benzolprotonen war jedoch durch Signale der Zersetzungsprodukte überdeckt.



Die Struktur von (5) wurde durch die Ähnlichkeit seines Elektronenspektrums mit demjenigen von (2)<sup>[1]</sup> bestätigt; die hypsochrome Verschiebung der drei Hauptmaxima betrug 12–14 nm. Die Anwesenheit der beiden gespannten Acetylenbindungen in (5) wurde durch ihre Reaktion mit Dienenen gesichert. So führte die Behandlung von frisch bereitem (5) mit überschüssigem 1,3-Diphenylisobenzofuran in Pentan/Ether bei Raumtemperatur zum Bis-Addukt (6)<sup>[9]</sup> (offenbar nur ein Isomer). (6) bildet farblose Kristalle, Fp = 208–209°C; m/e = 690.252 (ber. 690.255);  $\lambda_{\text{max}}$  (Dioxan) = 228 ( $\epsilon = 18\,100$ ), 240 (24\,500), 258 (9100), 265 Sch (8100), 272 Sch (5900) und 282 Sch nm (3200); <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>, 60 MHz):  $\tau = 2.00$ –2.30 (m, 8H), 2.40–2.70 (m, 12H), 2.75–3.05 (einschließlich eines scharfen Signals bei  $\tau = 2.98$ ) (m, 14H).

Aus (5) und überschüssigem 2,3,4,5-Tetraphenylcyclopentadienon in Pentan/Ether bei 40°C erhält man die bereits bekannte<sup>[5]</sup> Verbindung (7)<sup>[9]</sup>, die vermutlich aus dem Primäraddukt durch Kohlenmonoxid-Eliminierung entsteht. (7) bildet farblose Kristalle vom Fp = 305–307°C (308–312°C<sup>[5]</sup>).

Die Ähnlichkeit der Elektronenspektren von (5) und von (2) deutet darauf hin, daß der achtgliedrige Ring in (5) wie derjenige in (2)<sup>[3]</sup> praktisch planar ist. Die Lage des NMR-Signals der olefinischen Protonen von (5) bei hohem Feld zeigt, daß der achtgliedrige Ring paratrop („antiaromatisch“) ist, wie man es von einem planaren 4n $\pi$ -System erwartet.

Eingegangen am 12. Dezember 1975 [Z 361]

CAS-Registry-Nummern:

(4): 17757-54-9 / (5): 58150-58-6 / (6): 58150-59-7 / (7): 35502-50-2.

[1] Ungesättigte achtgliedrige Ringverbindungen, 12. Mitteilung. – 11. Mitteilung: H. N. C. Wong, P. J. Garratt u. F. Sondheimer, J. Am. Chem. Soc. 96, 5604 (1974).

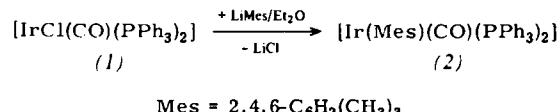
- [2] C. F. Wilcox, J. P. Utrecht u. K. G. Grohmann, J. Am. Chem. Soc. 94, 2532 (1972); C. F. Wilcox, J. P. Utrecht, G. D. Grantham u. K. G. Grohmann, ibid. 97, 1914 (1975).
- [3] R. Destro, T. Pilati u. M. Simonetta, J. Am. Chem. Soc. 97, 658 (1975).
- [4] Verbindung (5) könnte ein Zwischenprodukt der Dehydrobromierung von (4) mit Kalium-tert-butanolat in Gegenwart von 2,3,4,5-Tetraphenylcyclopentadienon zu (7) sein [5], ist aber nicht isoliert worden.
- [5] J. W. Burton, T. A. Chaudri, P. Gaskin u. K. E. Whitaker, J. Chem. Soc. Perkin Trans. I 1972, 717.
- [6] Von anderen Produkten durch Chromatographie an Merck Kieselgel PF<sub>254+366</sub> abgetrennt.
- [7] Siehe J. W. Burton, D. E. Henn, K. A. McLaughlan u. J. F. W. McOmie, J. Chem. Soc. 1964, 1622. Die direkte Darstellung von (4) in 25% Ausbeute durch photoinduzierte Bromierung von Biphenylen in Essigsäureanhydrid (J. W. Burton u. K. E. Whitaker, J. Chem. Soc. C 1968, 28) konnten wir nicht reproduzieren.
- [8] Die  $\epsilon$ -Werte sind aufgrund der Instabilität von (5) Minimalwerte.
- [9] Durch Chromatographie an Merck Kieselgel 60 PF<sub>254</sub> isoliert.

## [Ir{2,4,6-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>33</sub>)<sub>2</sub>] – das erste Beispiel für cis-trans-Isomerie bei Komplexen des Vaska-schen Typs<sup>[\*\*]</sup>

Von Lutz Dahlenburg und Reinhard Nast<sup>[\*]</sup>

Die bei planaren Platin(II)-Komplexen des Typs [Pt(L)<sub>2</sub>(X)Y]<sup>[1]</sup> häufig auftretende cis-trans-Isomerie konnte bei den zahlreichen, damit vergleichbaren Iridium(I)-Komplexen des Vaska-schen Typs [IrA(CO)L<sub>2</sub>] (A = einwertiger Anionenligand, L = tertiäres Phosphor oder Arsan) bisher nicht beobachtet werden. Alle diese Verbindungen erwiesen sich aufgrund ihrer <sup>1</sup>H- und <sup>31</sup>P-NMR-Spektren sowie ihrer Dipolmomente als trans-konfiguriert, was in zwei Fällen [A, L = Cl, P(o-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>; C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>, P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>] auch röntgenographisch bestätigt wurde<sup>[1, 2]</sup>. Die postulierte Existenz von cis-[IrA(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] [A = H, C(CN)<sub>3</sub>] ist zu bezweifeln<sup>[3]</sup>, wenn nicht schon widerlegt<sup>[4]</sup>.

Wir können nun zeigen, daß der nach



zugängliche  $\sigma$ -Mesylkomplex (2) aus einem leicht trennbaren 10:1-Gemisch von roter cis- (2a) und gelber trans-Form (2b) besteht. Identität und Reinheit beider Isomere wurden durch Elementaranalyse und Molekulargewichtsbestimmung<sup>[5]</sup> sowie durch IR- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektren gesichert (vgl. Tabelle 1).

Während Lösungen von reinem (2a) in Chloroform oder Benzol keinerlei Tendenz zur Umwandlung (2a) → (2b) erkennen lassen, beobachtet man in Gegenwart katalytischer Mengen von PPh<sub>3</sub> eine innerhalb 24 h vollständige cis-trans-Isomerisierung. Wir sehen daher (2a) als die kinetisch gehemmte instabile Form, (2b) als die thermodynamisch beständige Form an.

Die Konfiguration der beiden Isomere ergibt sich aus folgenden Befunden:

1. Im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum von (2b) erscheint nur das für die trans-Gruppierung P—Ir—P zu erwartende Singulett-Signal; hingegen zeigt (2a) das für cis-ständige Phosphanliganden zufordernde AB-Spektrum (Tabelle 1).

2. Die in Benzol (25°C) gemessenen und unter Annahme der Atompolarisation als 20 % der Elektronenpolarisation berechneten elektrischen Dipolmomente liegen mit 6.5 D für

[\*] Prof. Dr. R. Nast und Dr. L. Dahlenburg

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität  
2000 Hamburg 13, Martin-Luther-King-Platz 6

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.