

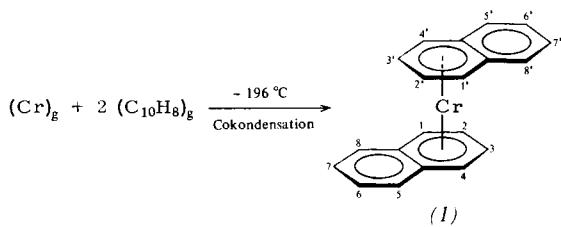
- [9] S. Sustmann, Ch. Rüchardt, A. Bieberbach, G. Boche, Tetrahedron Lett. 1972, 4729.
- [10] K. U. Ingold in J. K. Kochi: Free Radicals. Wiley, New York 1973, Bd. 1, S. 37ff.
- [11] P. Debye, Trans. Electrochem. Soc. 82, 265 (1942).
- [12] Diese Ergebnisse legen nahe, daß die raschere Isomerisierung von Allyl-Anionen in Gegenwart katalytischer Mengen Sauerstoffs (persönliche Mitteilungen von Prof. H. Ahlbrecht, Universität Gießen, und Prof. M. Schlosser, Universität Lausanne; G. Boche und A. Bieberbach, unveröffentlichte Ergebnisse) auf eine reversible Elektronenübertragung unter intermediärer Bildung konfigurationslabiler Allyl-Radikale zurückzuführen ist.
- [13] G. Boche, A. Bieberbach, H. Weber, Angew. Chem. 87, 550 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 562 (1975); Tetrahedron Lett. 1976, 1021.
- [14] Anmerkung bei der Korrektur (26. 10. 1977): Auch nach ab-initio-4-31G-Rechnungen mit optimierter Struktur ist die Rotationsbarriere des Allyl-Radikals mit 21.2 kcal/mol kleiner als diejenige des Allyl-Anions mit 27.6 kcal/mol: G. Boche, H. U. Wagner, unveröffentlicht.

### Bis( $\eta^6$ -naphthalin)chrom(0)<sup>[\*\*]</sup>

Von Christoph Elschenbroich und Reinhart Möckel<sup>[\*]</sup>

Es überrascht, daß mehr als zwei Jahrzehnte nach der Darstellung von Bis( $\eta$ -benzol)chrom(0)<sup>[1]</sup> der entsprechende Naphthalinkomplex als Stammverbindung der Bis( $\eta$ -aren)metallkomplexe kondensierter Sechsringaromatoren noch nicht in Substanz isoliert werden konnte. Als einziges Beispiel aus dieser Verbindungsklasse ist bisher das dikationische Bis( $\eta^6$ -naphthalin)ruthenium(II)<sup>[2]</sup> anzuführen, dessen Reduktion zum Neutralkomplex jedoch nicht gelang.

Von den wenigen Synthesemethoden für Bis( $\eta$ -aren)metallkomplexe führen die klassische reduzierende Friedel-Crafts-Reaktion<sup>[1]</sup> und ihre Varianten<sup>[3]</sup> bei kondensierten Sechsringaromatoren, zumindest im Falle von Zentralmetallen aus der 1. Übergangsreihe, zu  $\pi$ -Komplexen partiell hydrierter Aromaten<sup>[4]</sup>. Die Umsetzung von Metalthalogenid mit Aren-Radikal-anion eignet sich offenbar nur zum ESR-spektroskopischen Nachweis der Existenzfähigkeit der gesuchten Verbindungen<sup>[5]</sup>. Wir haben nun durch Metallatom/Ligand-Cokondensation<sup>[6]</sup> Bis( $\eta^6$ -naphthalin)chrom(0) (1) synthetisiert.



(1) wird nach Umkristallisation aus Petrolether als braune Kristalle der analytisch gesicherten Zusammensetzung  $C_{20}H_{16}Cr$  erhalten, die sich an Luft unter Absublimieren von Naphthalin zersetzen. Der Komplex löst sich gut in Tetrahydrofuran (THF) und Toluol, mäßig in Dimethoxyethan und aliphatischen Kohlenwasserstoffen und kann bei  $80^\circ\text{C}/10^{-4}$  Torr weitgehend unzersetzt sublimiert werden.

Das Vorliegen eines einheitlichen Bis(naphthalin)-Sandwichkomplexes wird unter anderem durch das Massenspektrum bestätigt (FD-MS:  $m/e = 308$ , 100 %,  $M^+$ ; 309, 12.3 %,  $[M+1]^+$ ). Insbesondere zeigen die Abwesenheit eines MS-Si-

[\*] Prof. Dr. Ch. Elschenbroich, cand. chem. R. Möckel  
Fachbereich Chemie der Universität  
Lahnberge, D-3550 Marburg 1

[\*\*] Metall- $\pi$ -Komplexe von Benzolderivaten, 8. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. - 7. Mitteilung: Ch. Elschenbroich, J. Heck, Angew. Chem. 85, 497 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 479 (1977).

gnals bei  $m/e = 312$  sowie die gaschromatographische Charakterisierung des Liganden nach Spaltung von (1), daß bei der Synthese nach dem Cokondensationsprinzip die Bildung des Hydrierungsproduktes Bis( $\eta^6$ -tetralin)chrom(0) unterdrückt werden kann.

Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von (1) ( $D_8$ -THF) erscheinen die Protonen am komplexgebundenen Ring als  $A_2B_2$ -System [ $\delta = 4.50$  m ( $H_{2,3,2',3'}$ ), 5.40 m ( $H_{1,4,1',4'}$ )], die Protonen am freien Ring hingegen – wie auch im strukturell eng verwandten Bis( $\eta^5$ -indenyl)eisen<sup>[7]</sup> – als Singulett [ $\delta = 6.98$  s ( $H_{5,6,7,8,5',6',7',8'}$ )]. Luftoxidation von (1) in Lösung führt zum Radikalkation (1) $^+$  mit den ESR-Daten (THF,  $-80^\circ\text{C}$ ):  $\langle g \rangle = 1.986$ ,  $a(^1\text{H}_{1-4,1'-4'}) = 3.65$  G,  $a(^{53}\text{Cr}) = 18.2$  G.

Die thermische Stabilität von (1) (Zers.  $160^\circ\text{C}$ ) ist verglichen mit  $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$  ( $F_p = 283-284^\circ\text{C}$ ) deutlich vermindert, möglicherweise bedingt durch den im Vergleich zu Benzol größeren Gewinn an Resonanzenergie beim Übergang des Naphthalins vom  $\pi$ -koordinierten in den freien Zustand.

Drastische Reaktivitätsunterschiede finden sich auf der Stufe der Komplexkationen: Anders als  $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2^+$ , das in wässriger Lösung (pH neutral, Raumtemperatur) tagelang stabil ist, zerfällt sich das Radikalkation (1) $^+$  unter diesen Bedingungen mit einer Halbwertszeit von 25 min (ESR-Messung). In THF als Lösungsmittel läuft die Zersetzung so rasch ab, daß die Aufnahme von ESR-Spektren Kühlung auf  $-80^\circ\text{C}$  erfordert. Abgeschwächt zeigt sich diese Labilität auch auf der Stufe des Neutralkomplexes. So reagiert (1) bei Raumtemperatur in THF mit 2,2'-Bipyridyl augenblicklich zu  $\text{Cr}(\text{bpy})_3$ , erkennbar an der intensiv rotbraunen Farbe, dem Farbwechsel rot  $\rightarrow$  blau  $\rightarrow$  rot  $\rightarrow$  gelb bei kontrollierter Luftoxidation und nachgewiesen durch ESR-Charakterisierung des Kations  $[\text{Cr}(\text{bpy})_3]^+$ <sup>[8]</sup>. Erstaunlich sind die milden Bedingungen, unter denen die Substitution des  $\pi$ -gebundenen Naphthalins abläuft, denn Ligandenaustausch an Bis( $\eta$ -benzol)chrom(0) erfolgt nur bei hohen Temperaturen und Drücken (Substitution von  $\text{C}_6\text{H}_6$  durch  $\text{CO}$ ,  $\text{PF}_3$ , bpy, tpy<sup>[9]</sup>) oder  $\text{AlCl}_3$ -katalysiert (Substitution durch andere Arene<sup>[10]</sup>).

### Arbeitsvorschrift

In einem 1L-Reaktionsgefäß ( $-196^\circ\text{C}, < 10^{-3}$  Torr) werden aus einer heizbaren Mo-Draht( $\phi$  1 mm)-Spirale (12 V, 40 A) im Laufe von 2 h 0.664 g (12.8 mmol) Cr verdampft. Gleichzeitig wird über einen heizbaren Einlaß Naphthalindampf (ca. 40 g, 312 mmol) zugeführt. Es bildet sich ein in dünner Schicht rotbraunes Kondensat. Nach dem Aufwärmen auf Raumtemperatur wird das Kondensat in THF gelöst. Der nach Filtration und Abziehen des Lösungsmittels verbleibende Rückstand wird zur Entfernung überschüssigen Naphthalins bei  $+50^\circ\text{C}$  4 h am Hochvakuum belassen. Umkristallisation aus Petrolether ( $-80^\circ\text{C}$ ) ergibt dunkelbraune, in feiner Verteilung pyrophore Kristalle von (1). Ausbeute: 0.68 g (17.8 % bezogen auf verdampftes Cr).

Eingegangen am 3. Oktober 1977 [Z 853]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 33085-81-3.

- [1] E. O. Fischer, W. Hafner, Z. Naturforsch. B 10, 665 (1955).  
[2] E. O. Fischer, Ch. Elschenbroich, C. G. Kreiter, J. Organomet. Chem. 7, 481 (1967).  
[3] F. Hein, H. Kleinwächter, Monatsber. Dtsch. Akad. Wiss. Berlin 60, 607 (1960).  
[4] H. G. Essler, Dissertation, Technische Universität München 1960. Kontrollversuche mit den Systemen  $\text{C}_{10}\text{H}_8/\text{AlCl}_3/\text{Al}/\text{CrCl}_3/\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$  (als Lösungsmittel) sowie  $\text{Li}^+\text{C}_{10}\text{H}_8/\text{CrCl}_3(\text{THF})_3/\text{THF}$  lieferten auch in unseren Händen nach Aufarbeitung jeweils Bis( $\eta^6$ -tetralin)chrom(0) als Hauptprodukt.  
[5] G. Henrici-Olivé, S. Olivé, J. Organomet. Chem. 9, 325 (1967); J. Am. Chem. Soc. 92, 4831 (1970).

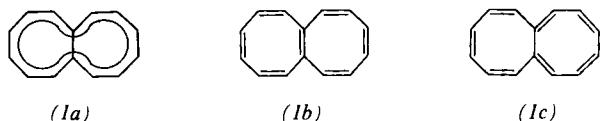
- [6] Vgl. „Metall-Atome in der chemischen Synthese“, Angew. Chem. 87, Nr. 7 und 9 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, Nr. 4 und 5 (1975); P. L. Timms, Adv. Organomet. Chem. 15, 53 (1977).
- [7] R. B. King, M. B. Bisnette, Inorg. Chem. 3, 796 (1964).
- [8] S. Herzog, R. Taube, Z. Chem. 2, 208 (1962); vgl. auch E. König, Z. Naturforsch. A 19, 1139 (1964).
- [9] E. O. Fischer, K. Öfele, Chem. Ber. 90, 2532 (1957); Th. Kruck, ibid. 97, 2018 (1964); J. H. Behrens, K. Meyer, A. Müller, Z. Naturforsch. B 20, 74 (1965).
- [10] F. Hein, K. Karte, Z. Anorg. Allg. Chem. 307, 22 (1960); E. O. Fischer, J. Seeholzer, ibid. 312, 244 (1961).

## Octalen<sup>\*\*</sup>

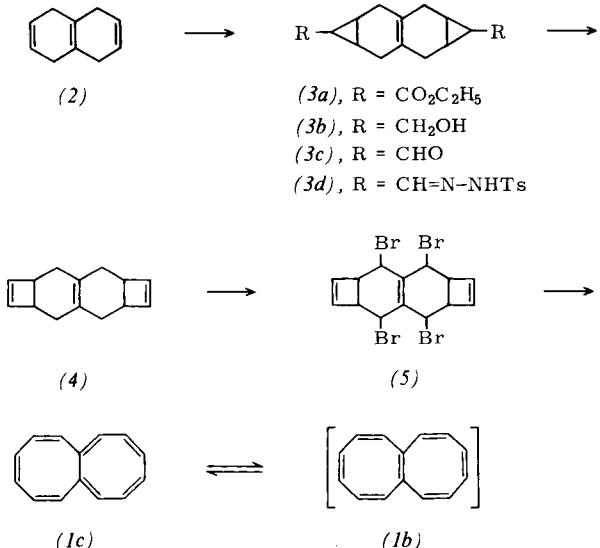
Von Emanuel Vogel, Hans-Volker Runzheimer, Frank Hogrefe, Bernd Baasner und Johann Lex<sup>†</sup>

Professor Otto Bayer zum 75. Geburtstag gewidmet

Annulenoannulene<sup>[1]</sup>, aus zwei *ortho*-kondensierten Annulen bestehende bicyclische Ringsysteme, bilden gegenwärtig einen der Schwerpunkte der Forschung auf dem Gebiet der nichtbenzenoiden Aromaten. Unter den verschiedenen Varianten dieser Annulen-Derivate beanspruchen die aus zwei [4n]Annulen zusammengesetzten [4n]Annuleno[4n]annulene besonderes Interesse, da sie im Unterschied zu ihren Bauelementen (4n+2)  $\pi$ -Elektronen besitzen und somit möglicherweise eine neue Klasse aromatischer Verbindungen repräsentieren.



Prototyp der [4n]Annuleno[4n]annulene ist das 14 $\pi$ -System Octalen (1) ([8]Annuleno[8]annulen), das Achtringhomologe des Naphthalins. Die Verbindung ist noch unbekannt, obwohl in den letzten Jahren mehrfach der Versuch unternommen wurde, sie zu synthetisieren<sup>[2, 3]</sup>. Die Frage, ob (1) aromatische [(1a)] oder olefinische Struktur [(1b) und/oder (1c)] besitzt, fand daher bislang lediglich von theoretischer Seite



[\*] Prof. Dr. E. Vogel, Dipl.-Chem. H.-V. Runzheimer, Dipl.-Chem. F. Hogrefe, Dr. B. Baasner  
Institut für Organische Chemie der Universität Greinstrasse 4, D-5000 Köln 41

Dr. J. Lex  
Institut für Anorganische Chemie der Universität Greinstrasse 6, D-5000 Köln 41

[\*\*] Nach einem Plenarvortrag beim III. International Symposium for Novel Aromatic Compounds (ISNA), San Francisco, August 1977.

eine Antwort<sup>[4]</sup>. Wie aus neueren Berechnungen hervorgeht<sup>[4b–4f]</sup>, reicht die Resonanzstabilisierung eines planaren Octalens nicht aus (Defizit von ca. 50 kcal/mol)<sup>[4b]</sup>, um die bei der Einebnung der beiden Achtringe auftretende Spannung zu überwinden. Für (1) wird folglich eine räumliche olefinische Struktur vorausgesagt. Diese Prognose läßt die Doppelbindungsomerie in (1), auf die in kaum einer der früheren Arbeiten eingegangen wurde<sup>[5]</sup>, als das eigentliche Octalen-Strukturproblem erscheinen.

Wir beschreiben hier die Synthese des Octalens sowie einige seiner Eigenschaften.

Die Konzeption, (1) aus dem Tetracyclus (4) darzustellen, war bestimmend für die Wahl des kürzlich beschriebenen 2:1-Adduktes (3a)<sup>[6]</sup> von Diazoessigsäureethylester an Isotralin (2) als Ausgangsverbindung. Der für die Ringerweiterung Cyclopropan → Cyclobuten benötigte Dialdehyd (3c) wurde am vorteilhaftesten gewonnen, indem man (3a) mit Lithiumtetrahydridoaluminat in Ether reduzierte und das gebildete Diol (3b) [Fp = 164–165 °C (aus Ethylacetat); Ausbeute 95%] mit Chromtrioxid/Pyridin oxidierte. Chromatographische Aufarbeitung an Kieselgel (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) und anschließende Umkristallisation aus Ethylacetat ergab farbloses (3c) [Fp = 172–173 °C; Ausbeute 53%; <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.62–1.94 (m, 6 Cyclopropyl-H), 1.94–2.54 (m, 8 Allyl-H), 9.20 (d, 2 Aldehyd-H); IR (KBr): 1680 cm<sup>-1</sup> (C=O)].

(3c) lieferte mit *p*-Toluolsulfonsäurehydrazid in siedendem Ethanol glatt das Ditosylhydrazone (3d) [Fp = 230–232 °C (Zers.); Ausbeute 83%]. Wurde (3d) mit Natriummethanolat in 3-Ethyl-3-pentanol auf 140 °C erhitzt (1 h), so erhielt man ein aus (4), (2) und Tricyclo[6.4.0.0³.⁶]dodeca-1(8),4,10-trien bestehendes Kohlenwasserstoffgemisch, aus dem (4) nach Zugabe von wenig Ethanol und Abkühlen auf –20 °C (15stündiges Stehen) auskristallisierte [farblose Nadeln (aus Ethanol), Fp = 74–75 °C; Ausbeute 15%; <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 1.65–2.45 (m, 8 sek. Allyl-H), 2.97 (m, 4 tert. Allyl-H), 5.85 (s, 4 olef. H); IR (KBr): 1620 cm<sup>-1</sup> (Cyclobuten-C=C-Valenzschwungung)].

(4) setzte sich in siedendem Tetrachlorkohlenstoff in Gegenwart von Azoisobuttersäurenitril relativ schnell (15 min) mit der 4.4-fach molaren Menge *N*-Bromsuccinimid zu einem Gemisch von Bromiden um, aus dem sich durch Chromatographie an Kieselgel (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) eine im wesentlichen aus Tetrabromiden [(5)] zusammengesetzte ölige Fraktion abtrennen ließ. Da sich Versuche, eine Isomerentrennung vorzunehmen, als zu verlustreich erwiesen, wurde die rohe Tetrabromidfraktion unmittelbar mit Natriumiodid in Aceton (Rückfluß, 24 h) enthalogeniert (diese und die folgenden Operationen wurden unter strengem Luftausschluß durchgeführt). Man nahm das Enthalogenierungsprodukt in Pentan auf (gelbe Lösung) und chromatographierte an Kieselgel (Pentan). Nach Abziehen des Solvens verblieb ein dunkelgelbes flüssiges Kohlenwasserstoffgemisch, dessen Hauptbestandteil (ca. 70%) durch präparative Gaschromatographie (Säule SE 30, 170 °C) und anschließende Kurzwegdestillation isoliert wurde. Der so erhaltenen reine Kohlenwasserstoff, eine sehr luftempfindliche zitronengelbe Flüssigkeit vom Kp = 50–52 °C/1 Torr und Fp = –5 bis –4 °C [Ausbeute 8–10% bezogen auf eingesetztes (4)], stellt, wie im folgenden bewiesen wird, das gesuchte Octalen dar.

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (CCl<sub>4</sub>) des Kohlenwasserstoffs zeigt lediglich olefinische Absorption, und zwar bei δ = 5.65 (m, 10H) und δ = 6.30 [d mit J = 12 Hz (A-Teil eines AB-Systems), 2H]. Ein ähnliches Absorptionsmuster (Multiplett mit einem vorgelagerten 2-Protonen-Dublett) beobachtet man im Spektrum des 7,8-Dimethylencycloocta-1,3,5-triens<sup>[7]</sup>. Diese Befunde legen den Gedanken nahe, daß man es mit Octalen der Struktur (1c) zu tun hat. Im Einklang hiermit besteht das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum der Verbindung [(CDCl<sub>3</sub>/TMS): δ = 142.62, 136.34, 131.46, 131.43, 129.01, 127.59, 126.90] aus