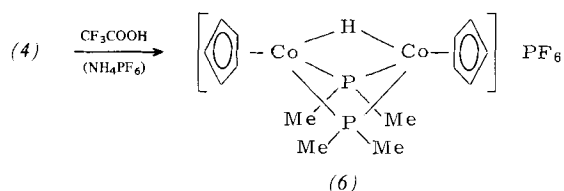
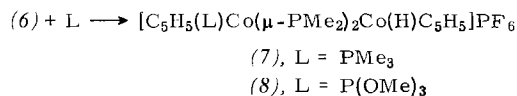


fluorophosphat (6) in dunkelbraunen, luftbeständigen Kristallen isolierbar ist^[7].



Für das Kation von (6) vermuten wir eine tripeldeckerähnliche Struktur^[8]. Nach Hoffmann et al.^[9] sollten Zweikernkomplexe dieses Typs dann bevorzugt stabil sein, wenn die beiden Metallatome 30 oder 34 Valenzelektronen besitzen; auf (6) trifft die „34-Elektronen-Regel“ zu. In Einklang mit der vorgeschlagenen Brückenstruktur beobachtet man das NMR-Signal des CoHC-Co-Protons bei wesentlich höherem Feld ($\delta = -21$!) als das CoH-Proton von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{PMe}_3)_2\text{H}]^+[\text{PF}_6]^-$ ^[2a]. Die starke Verbreiterung des Signals ist darauf zurückzuführen, daß das Brücken-H-Atom mit zwei Co-Kernen (die ein Quadrupolmoment haben) verbunden ist.

(6) reagiert wie auch der 34-Elektronen-Komplex $[\text{Ni}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_3]^+[\text{PF}_6]^-$ mit Lewis-Basen: Mit PMe_3 und $\text{P}(\text{OMe})_3$ entstehen in sehr guter Ausbeute (>80%) die Verbindungen (7) bzw. (8), deren rote, nur wenig luftempfindliche Kristalle in Aceton sowie Nitromethan gut löslich sind.



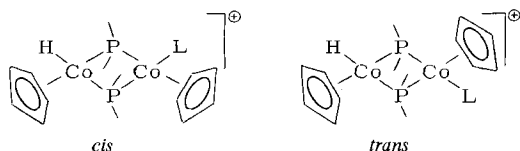
Die Öffnung der CoHC-Brücke bei der Bildung von (7) und (8) wird durch die ¹H-NMR-Spektren bestätigt (Tabelle 1). Im Vergleich zu (6) ist z. B. im Spektrum von (7) das

Tabelle 1. ¹H-NMR-Daten der Komplexe (4), (6), (7) und (8) (δ -Werte, TMS int.; J in Hz).

Komplex	Solvens	C ₅ H ₅	$\mu\text{-PMe}_2$	Co—H	L
(4)	C ₆ H ₆	4.60 t [J _{PH} =0.8]	1.7 vt 1.2 vt		
(6)	[D ₆]-DMSO	5.23 t [J _{PH} =0.4]	1.73 vt 1.54 vt	−21.0 t [J _{PH} =60]	
(7)	CD ₃ NO ₂	4.96 s 4.80 s	2.06 vt 1.47 vt	−13.3 t [J _{PH} =66]	1.73 d [J _{PH} =10]
(8) [a]	CD ₃ NO ₂	5.07 s 5.02 s 4.83 s 4.77 s	2.19 – 1.45 [b]	−12.7 t (br) [J _{PH} =4.2] 3.92 d [J _{PH} =4.0]	

[a] Gemisch von zwei Isomeren (siehe Text); [b] Überlagerung von vier virtuellen Triplets.

Hydrid-Signal um 7.7 ppm nach tieferem Feld verschoben und erscheint in einem ähnlichen Bereich wie für $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{PMe}_3)_2\text{H}]^+$. Während die Reaktion von (6) mit PMe_3 praktisch nur ein Produkt ergibt, weist das NMR-Spektrum von (8) auf zwei Isomere – wahrscheinlich *cis/trans*-Isomere – hin.



Trimethylphosphan ist sperriger als Trimethylphosphit^[10] und kann daher möglicherweise nur von der sterisch günstigeren Seite an einem der Cobaltatome von (6) angreifen. Die

NMR-Daten von (7) lassen keine Entscheidung darüber zu, ob in diesem Fall das entsprechende *cis*- oder *trans*-Isomer vorliegt.

Mit anionischen Lewis-Basen wie H^- oder Me^- reagiert (6) nicht unter Addition: Die Reaktionen mit NaH (in Tetrahydrofuran) oder mit LiCH_3 (in Ether) führen quantitativ zum Neutralkomplex (4).

Unser Befund, daß die schrittweise Addition einer Lewis-Säure und einer Lewis-Base an eine Metall-Metall-Bindung möglich ist, ohne daß die Zweikernstruktur zerstört wird, könnte von allgemeiner Bedeutung sein. So könnte die erhöhte Reaktivität von Carbonylmetall-Clustern (z. B. $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$) in Gegenwart von Lewis-Säuren wie AlCl_3 ^[11] auf der primären Öffnung einer M—M-Bindung und der anschließenden Reaktion der Zwischenstufe mit einer Lewis-Base wie z. B. CO beruhen. Auf die Möglichkeit, daß auch die Ligandensubstitution an Zweikernkomplexen oder Clustern durch eine M—M-Bindungsspaltung eingeleitet wird, hat Vahrenkamp^[12] kürzlich hingewiesen.

Eingegangen am 12. Dezember 1978 [Z. 143b]

- [1] Basische Metalle, 17. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und durch Chemikalienspenden der BASF AG, Ludwigshafen, und Bayer AG, Leverkusen, unterstützt. cand. chem. J. Wolf danken wir für experimentelle Mitarbeit. – 16. Mitteilung: A. Spencer, H. Werner, J. Organomet. Chem., im Druck.
- [2] a) H. Werner, W. Hoffmann, Chem. Ber. 110, 3481 (1977); b) Angew. Chem. 89, 835 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 794 (1977).
- [3] a) H. Neukomm, H. Werner, Helv. Chim. Acta 57, 1067 (1974); b) H. Werner, B. Juthani, unveröffentlicht.
- [4] R. G. Hayter, L. F. Williams, J. Inorg. Nucl. Chem. 26, 1977 (1964).
- [5] K. Leonhard, H. Werner, Angew. Chem. 89, 656 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 649 (1977); K. Leonhard, B. Juthani, H. Werner, unveröffentlicht.
- [6] B. K. Teo, M. B. Hall, R. F. Fenske, L. F. Dahl, Inorg. Chem. 14, 3103 (1975).
- [7] Zur Protonierung von Zweikernkomplexen und Isolierung stabiler PF_6^- -Salze vgl. K. Fauvel, R. Mathieu, R. Poilblanc, Inorg. Chem. 15, 976 (1976).
- [8] H. Werner, Angew. Chem. 89, 1 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 1 (1977).
- [9] J. W. Lauher, M. Elian, R. H. Summerville, R. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc. 98, 3219 (1976).
- [10] C. A. Tolman, Chem. Rev. 77, 313 (1977).
- [11] G. C. Demitras, E. L. Muetterties, J. Am. Chem. Soc. 99, 2796 (1977).
- [12] H. Vahrenkamp, Angew. Chem. 90, 403 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 379 (1978).

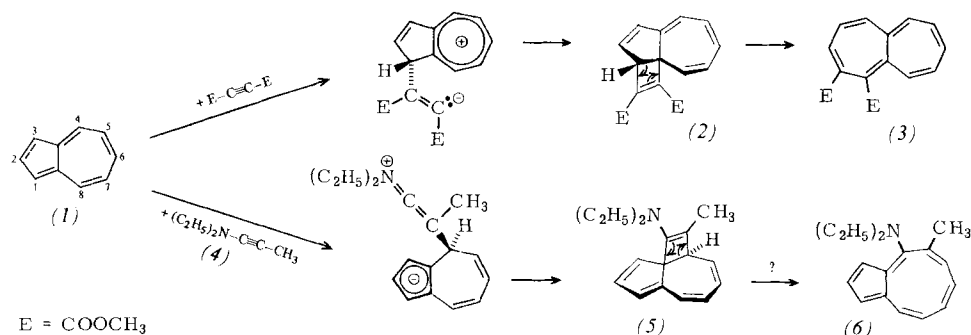
Überraschende Umwandlung von Azulen durch Cycloaddition mit 1-(Diethylamino)propin^[**]

Von Klaus Hafner, Hans Jörg Lindner und Werner Ude^[*]

Azulen (1) reagiert als Prototyp nichtbenzoider „aromatischer“ Kohlenwasserstoffe^[1] mit Elektrophilen und Nucleophilen unter Substitution in 1(=3)- bzw. 4(=8)- oder 6-Stellung. Mit elektronenarmen Alkinen wie Acetylendicarbonsäure-dimethylester kann (1) jedoch nicht nur eine addierende Substitution^[2a], sondern – analog elektronenreichen Alkinen^[2b] – auch eine thermisch induzierte dipolare Cycloaddition am fünfgliedrigen Ring eingehen; eine Valenzisomerisierung des Primäradduktes (2) ergibt als nächsthöheres Homologes von (1) das Heptalen-Derivat (3)^[2c]. Wir versuchten jetzt, (1) auch mit elektronenreichen Alkinen wie 1-(Diethylamino)propin (4) umzusetzen, um durch eine vermutlich gleichfalls dipolare Cycloaddition am siebengliedrigen Ring das Addukt (5) zu erhalten, dessen Valenzisomerisierung zum

[*] Prof. Dr. K. Hafner, Prof. Dr. H. J. Lindner, Dipl.-Ing. W. Ude
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
Petersenstraße 22, D-6100 Darmstadt

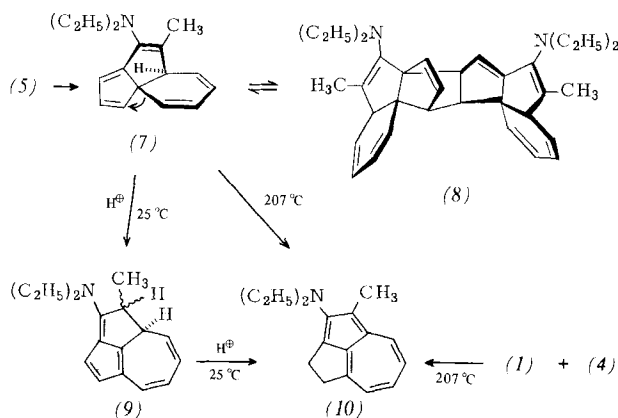
[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.



bisher unbekannten Cyclopentacyclononen-System (6) führen könnte^[3].

Überraschenderweise bildet (1) mit (4) bereits bei Raumtemperatur ein farbloses kristallines 1:1-Addukt (7), $F_p = 76^\circ\text{C}$, das nach 20 d in 83 % Ausbeute (bez. auf umgesetztes Azulen) isoliert wurde^[4]. Die Konstitution des verbrückten Spiro[4.5]decatetraens (7) ist durch Röntgen-Strukturanalyse^[5] sowie ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren (Tabelle 1) gesichert. Danach liegt (7) im Kristall als ein durch [4+2]-Cycloaddition seines Cyclopentadien-Teils entstehendes Dimer (8) vor, während in Lösung (Benzol, Trichlormethan) rasch Retro-Diels-Alder-Reaktion zu (7) eintritt. Dies weist auf eine nur geringe Aktivierungsenergie für die Dimerisierung von (7) sowie die Cycloreversion von (8) hin ($E_a < 25 \text{ kcal/mol}$)^[6].

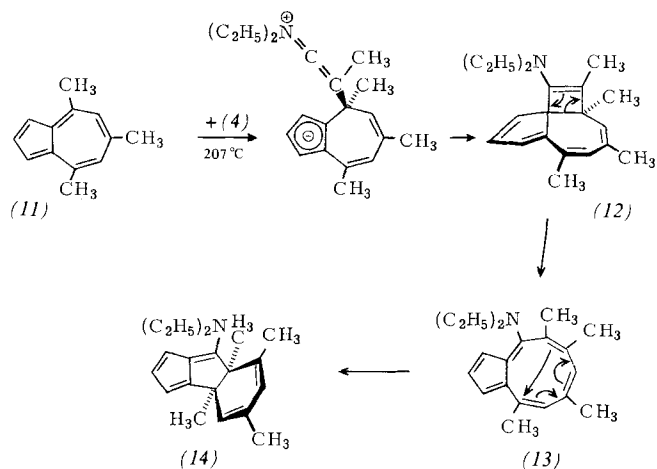
Die Bildung von (7) dürfte über das Primäraddukt (5) verlaufen. In diesem ist das Strukturelement des Spiro[3.4]octa-1,5,7-triens enthalten, das sich nach R. D. Miller et al.^[7] bereits bei -10°C seiner Isolierung u. a. durch eine vermutlich 1,5-sigmatrope Ringerweiterung zu einem Dihydropentalen entzieht.



Eine analoge Umlagerung des 1,3-Dien-verbrückten Derivats (5) sollte zu (7) führen.

In Lösung (CH_3OH) isomerisiert (7) rasch in Gegenwart katalytischer Mengen von Eisessig bei Raumtemperatur – möglicherweise durch erneute 1,5-sigmatrope Alkyl-Verschiebung – unter Bildung von 20 % des 1,8a-Dihydrocyclopent[cd]-azulen-Derivats (9) (zitronengelbe Nadeln, $F_p = 87^\circ\text{C}$; siehe Tabelle 1), das sich unter gleichen Reaktionsbedingungen in ca. 3 h zum 2-(Diethylamino)-1-methyl-3,4-dihydrocyclopent[cd]azulen (10) (braune Blättchen, $F_p = 52^\circ\text{C}$; siehe Tabelle 1) stabilisiert (Ausb. 80 %). Hingegen liefert (7) in siedendem Tetralin auch in Abwesenheit von Protonensäuren unmittelbar (10) in 30 % Ausbeute. Zum gleichen Tricyclus führt auch die Umsetzung von (1) mit (4) in siedendem Tetralin (Ausb. 17 %), wahrscheinlich ebenfalls über (7) als Zwischenstufe.

Im Gegensatz zu (1) reagiert das 4,6,8-Trimethylazulen (11) mit (4) erst in siedendem Tetralin; die Cycloaddition wird durch die Alkylgruppen in 4- und 8-Stellung erschwert.



Als Hauptprodukt ließen sich 15 % des Dihydrocyclopentainden-Derivats (14) (gelbe Plättchen, $F_p = 123\text{--}124^\circ\text{C}$; siehe Tabelle 1)^[8] mit resonanzstabilisiertem Aminofulven-Teil isolieren, dessen Struktur spektroskopisch und röntgenogra-

Tabelle 1. Spektroskopische Daten von (7), (9), (10) und (14).

Verb.	100 MHz- ^1H -NMR (δ , J) in CDCl_3	UV, λ_{max} [nm] (log ϵ) in n-Hexan
(7) [a]	6.37 (dd, $J_1 = 4.5 \text{ Hz}$, $J_2 = 2 \text{ Hz}$; 1H), 6.2–5.6 (m, 5H), 4.9–4.7 (m, 1H), 3.2–2.8 (m, 1H), 2.97, 2.93 (q, $J = 7.1 \text{ Hz}$; 4H, $\text{CH}_2\text{—CH}_3$), 1.70 (d, $J = 2 \text{ Hz}$; 3H, CH_3), 0.98 (t, $J = 7 \text{ Hz}$; 6H, $\text{CH}_2\text{—CH}_3$)	328 (3.09) sh, 259 (3.89)
(9)	6.8–6.5 (m, 1H), 6.65, 6.25 ($J = 4.5 \text{ Hz}$; 2H), 6.0–5.6 (m, 2H), 5.5–5.4 (m, 1H), 4.9–4.0 (m, 6H), 1.48 (d, $J = 7 \text{ Hz}$; 3H, CH_3), 1.30 (t, $J = 7.1 \text{ Hz}$; 6H, $\text{CH}_2\text{—CH}_3$)	400 (3.62), 336 (4.25), 319 (4.13) sh, 273 (4.08), 267 (4.04) sh, 252 (3.89) sh, 213 (4.16)
(10)	7.61 (d, $J = 10 \text{ Hz}$; 1H), 7.2–6.4 (m, 3H), 3.7–3.2 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{—CH}_2$), 3.46 (q, $J = 7.1 \text{ Hz}$; 4H, $\text{CH}_2\text{—CH}_3$), 2.52 (s, 3H, CH_3), 1.16 (t, $J = 7 \text{ Hz}$; 6H, $\text{CH}_2\text{—CH}_3$)	530 (2.51), 436 (4.06), 429 (3.89) sh, 410 (3.88), 403 (3.75) sh, 392 (3.59) sh, 363 (3.61) sh, 337 (3.83) sh, 316 (4.75), 306 (4.58) sh, 295 (4.26) sh, 256 (4.17), 224 (4.10) sh
(14)	6.55 (dd, $J_1 = 4 \text{ Hz}$, $J_2 = 2.5 \text{ Hz}$; 1H), 6.16 (dd, $J_1 = 4 \text{ Hz}$, $J_2 = 1 \text{ Hz}$; 1H), 5.80 (dd, $J_1 = 2.5 \text{ Hz}$, $J_2 = 1 \text{ Hz}$; 1H), 5.60, 5.44 (mc, 2H), 3.9–3.3 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{—CH}_3$), 1.93, 1.65 (d, $J = 1.5 \text{ Hz}$; 6H, CH_3), 1.34, 1.16 (s, 6H, CH_3), 1.28 (t, $J = 7 \text{ Hz}$; 6H, $\text{CH}_2\text{—CH}_3$)	333 (4.24), 266 (3.84), 217 (3.98) sh

[a] 25.2 MHz- ^{13}C -NMR (δ) in CDCl_3 : 165.8 (quart. C), 140.7 (2 quart. C), 135.3, 135.1, 130.5, 124.3 (je 1 C—H), 122.8 (2 C—H), 115.6 (C—H), 69.1 (quart. C), 47.4 (2 $\text{CH}_2\text{—CH}_3$), 44.2 (C—H), 13.8 (2 $\text{CH}_2\text{—CH}_3$), 13.2 (CH_3).

phisch^[9] bestimmt wurde. Auch bei dieser thermisch induzierten Umsetzung dürfte zunächst das (5) analoge Primäraddukt (12) entstehen, das – aus substituentenbedingten sterischen Gründen – nicht mehr zu einer 1,5-sigmatropen Ring-erweiterung befähigt ist, sondern eine Valenzisomerisierung zum gleichfalls unbeständigen Cyclopentacyclononen-System (13) erfährt; durch eine für Cyclononatetraen-Derivate^[10] charakteristische Valenzisomerisierung zu *cis*-3a,7a-Dihydroindenen bildet sich schließlich das thermisch stabile System (14).

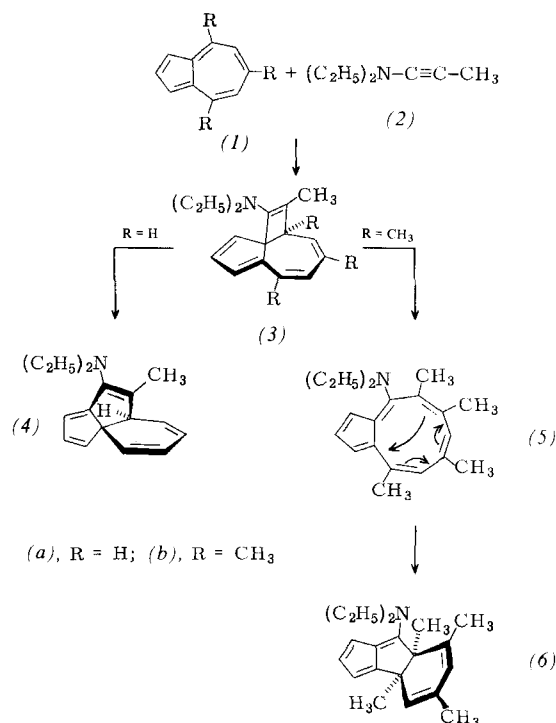
Eingegangen am 21. November 1978 [Z 147a]

- [1] E. Heilbronner in D. Ginsburg: Non-Benzenoid Aromatic Compounds. Wiley-Interscience, New York 1959, S. 171ff.; A. Streitwieser: Molecular Orbital Theory for Organic Chemists. Wiley, New York 1961, S. 297.
- [2] a) W. Treibs, Naturwissenschaften 52, 452 (1965); b) R. Huisgen, Acc. Chem. Res. 10, 117 (1977) und zit. Lit.; c) K. Hafner, H. Diehl, H. U. Süss, Angew. Chem. 88, 121 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 104 (1976).
- [3] Eine entsprechende Reaktionsfolge beobachteten wir bei Umsetzungen des Aceheptylen-Systems mit dem Inamin (4): K. Hafner, H. Diehl, W. Richarz, Angew. Chem. 88, 125 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 108 (1976); K. Hafner, H. D. Diesel, W. Richarz, ibid. 90, 812 (1978) bzw. 17, 763 (1978).
- [4] Alle neuen Verbindungen ergaben korrekte Elementaranalysen sowie Massenspektren.
- [5] Triklone Nadeln, P_1^- , $a=1773(1)$, $b=1231(1)$, $c=680.7(5)$ pm, $\alpha=101.00(5)$, $\beta=85.94(5)$, $\gamma=106.63(5)^\circ$, $Z=2$; 2148 beobachtete Reflexe mit $|F|>2\sigma_F$ (STOE-Zweikreisdiffraktometer, $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung $\lambda=154.18$ pm); verfeinert bis $R=0.108$ [11].
- [6] Die Dimerisierung des 1,3-Di-*tert*-butyl-pentalen-5-carbaldehyds, -5-carbonitrils und -5-carbonsäuremethylesters sowie die Cycloreversion der Dimere erfolgen mit vergleichbar geringen Aktivierungsenergien (M. Suda, K. Hafner, Tetrahedron Lett. 1977, 2449).
- [7] R. D. Miller, M. Schneider, Tetrahedron Lett. 1975, 1557; vgl. auch: R. D. Miller, D. Kaufmann, J. Mayerle, J. Am. Chem. Soc. 99, 8511 (1977); A. de Meijere, L. U. Meyer, Chem. Ber. 110, 2561 (1977).
- [8] Daneben werden 9% eines Isomers (farblose Blättchen, $\text{Fp}=86^\circ\text{C}$) von (14) isoliert, bei dem es sich vermutlich um ein Diethylamino-tetramethyl-dihydro-s-indacen handelt.
- [9] Orthorhombische Plättchen, $P2_12_1$, $a=1675(1)$, $b=1331(1)$, $c=754.6(5)$ pm, $Z=4$; 764 beobachtete Reflexe mit $|F|>2\sigma_F$ (STOE-Zweikreisdiffraktometer, $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung, $\lambda=154.18$ pm); verfeinert bis $R=0.070$ [11].
- [10] G. Boche, H. Böhme, D. Martens, Angew. Chem. 81, 565 (1969); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 8, 594 (1969); G. Boche, H. Weber, D. Martens, A. Bieberbach, Chem. Ber. 111, 2480 (1978) und zit. Lit.
- [11] G. M. Sheldrick, SHELX-76, unveröffentlicht.

Einfache Ringerweiterung des Azulens zum Cyclopentacyclononen-System durch dipolare Cycloaddition^[**]

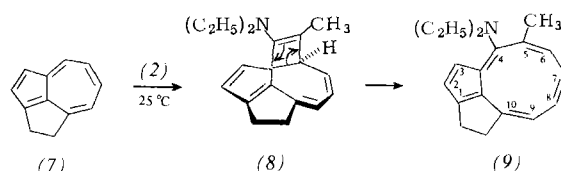
Von Klaus Hafner, Hans Jörg Lindner und Werner Ude^[*]

Azulen (1a) sowie 4,6,8-Trimethylazulen (1b) bilden mit 1-(Diethylamino)propin (2) 1,3-Dien-verbrückte Spiro[3.4]octa-1,5,7-trien-Derivate (3), die sich durch 1,5-sigmatrope Ringerweiterung zum verbrückten Spiro[4.5]decatetraen (4) bzw. durch Valenzisomerisierung über das Cyclopentacyclononen (5) zum Dihydrocyclopentainden-Derivat (6) stabilisieren^[1a]. Wegen der für Cyclononatetraene charakteristischen Valenzisomerisierung^[1b] konnte das azulenhomologe Cyclopentacyclononen-System bisher nicht isoliert werden. Dieser Befund regte dazu an, Cycloadditionen von (2) mit solchen Azulen zu studieren, deren Substituenten eine Valenzisomerisierung des neungliedrigen Rings in (5) sterisch behindern oder unmöglich machen. Modellbetrachtungen ließen



dafür das leicht zugängliche 1,2-Dihydrocyclopent[cd]azulen (7)^[2] als besonders geeignet erscheinen.

Das überbrückte Azulen (7) reagiert wie Azulen mit (2) bereits bei Raumtemperatur zu einem braunroten kristallinen 1:1-Addukt^[3] vom $\text{Fp}=127\text{--}129^\circ\text{C}$ [43% Ausbeute bezogen auf umgesetztes (7)]. Laut Röntgen-Strukturanalyse (Abb. 1)^[4] und spektroskopischen Befunden entsteht tatsächlich das erwartete, in 1,10-Stellung durch eine Ethanobrücke fixierte 4-(Diethylamino)-5-methyl-cyclopentacyclononen (9).



Der fünfgliedrige Ring des in (9) enthaltenen „6-Amino-1-vinylfulven-Systems“ ist planar mit einer um etwa 30° verdrehten exocyclischen Doppelbindung und einer nur wenig aus der Ringebene verdrehten 1-Vinylgruppe. Die Bindungslängen dieser Teilstruktur liegen in dem für 6-Aminofulvene charakteristischen Bereich^[5] und sprechen für eine deutliche π -Elektronendelokalisierung. Die dadurch bedingte Schwächung der exocyclischen Doppelbindung des Fulven-Systems kommt in der verhältnismäßig starken Verdrehung dieser Bindung zum Ausdruck. Die Torsionswinkel der restlichen Einfachbindungen im neungliedrigen Ring (53 , 83 und 93°) sind extrem groß. Die Konformation dieses Rings gleicht der Wannenform des Cyclooctatetraens und entspricht damit der des 1-(Dimethylcarbamoyl)azonins^[6].

Elektronen- und NMR-Spektren von (9) stehen mit dieser Struktur in Einklang^[7]. Das UV-Spektrum gleicht dem des 6-(Dimethylamino)-1-(2-methoxyvinyl)fulvens^[8].

Das vermutlich durch Valenzisomerisierung des Primäradduktes (8) resultierende neuartige Ringsystem (9) ist das erste thermisch sowie gegenüber Luftsauerstoff beständige, nicht durch Benzoanellierung^[9] stabilisierte Cyclononatetraen-Derivat. Weder in siedendem Toluol noch in Gegenwart

[*] Prof. Dr. K. Hafner, Prof. Dr. H. J. Lindner, Dipl.-Ing. W. Ude
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
Petersenstraße 22, D-6100 Darmstadt

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Prof. Dr. H. Kessler, Frankfurt, danken wir für die Aufnahme des 270 MHz ¹H-NMR-Spektrums.