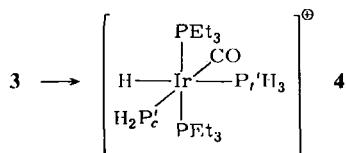
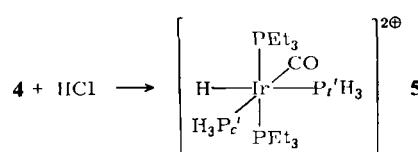


lenz der $\text{P}'\text{H}_3$ -Gruppen her. Nach der Analyse des $\text{P}'\text{H}$ -NMR-Spektrums zweiter Ordnung beträgt $^2J(\text{P}'\text{P})$ 80.3 Hz; dieser Wert ist viel zu groß für sechsfach koordiniertes Ir^{III} , aber passend für fünfach koordiniertes Ir^{IV} . **3** enthält kein Halogen, denn die Edukte mit $\text{X}=\text{Cl}$ und $\text{X}=\text{Br}$ liefern das gleiche Kation. Es entwickelt sich kein nicht-kondensierbares Gas. Oberhalb 230 K ist **3** instabil; in einer internen oxidativen Addition entsteht ein Ir^{III} -Komplexkation **4** mit einem $\text{P}'\text{H}_3$ - und einem $\text{P}'\text{H}_2$ -Liganden. Die Kopplungskonstante $^2J(\text{P}'\text{IrH})=140.7$ Hz zeigt, daß die $\text{P}'\text{H}_3$ -Gruppe *trans*-ständig zum H-Liganden ist.

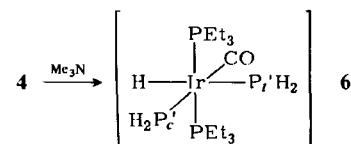


Das Kation **4** kann als Chlorid isoliert und durch sein charakteristisches NMR-Spektrum sowie durch seine Reaktionen mit Lewis-Säuren charakterisiert werden. Die ^{31}P - und ^1H -NMR-Spektren zeigen deutlich, daß die Protonen zwischen $\text{P}'\text{H}_2$ und $\text{P}'\text{H}_3$ nicht schnell ausgetauscht werden. Die Kopplungskonstanten $^1J(\text{P}'\text{H})$ bleiben für $\text{P}'\text{H}_2$ und $\text{P}'\text{H}_3$ bis 273 K erhalten, und die P' -Resonanzen bleiben scharf und deutlich getrennt. **4** reagiert mit HCl im Überschuß zum Dikation **5** mit zwei PH_3 -Liganden.



Die Reaktion ist reversibel und die Gleichgewichtslage bei äquimolaren Mengen an HCl temperaturabhängig. Bei 180 K liegen ca. 90% Ir in Form von **5** vor. Die Resonanzen im $^{31}\text{P}[^1\text{H}]$ -NMR-Spektrum von **4** und **5** sind scharf, und Protonenkopplung kann bei allen P' -Resonanzen beobachtet werden. Mit steigender Temperatur nehmen die relativen Intensitäten der Resonanzen von **4** zu, und alle P' -Resonanzen werden breiter und verschieben sich. Die Peaks von $\text{P}'\text{H}_2$ in **4** und $\text{P}'\text{H}_3$ in **5** sowie die Peaks von $\text{P}'\text{H}_3$ in **4** und $\text{P}'\text{H}_2$ in **5** bewegen sich aufeinander zu. Im nicht-protonenentkoppelten NMR-Spektrum können die Kopplungskonstanten $^1J(\text{P}'\text{H})$ in den Resonanzen von $\text{P}'\text{H}_3$ in **4** und von $\text{P}'\text{H}_3$ in **5**, nicht jedoch in den Resonanzen von $\text{P}'\text{H}_2$ in **4** und $\text{P}'\text{H}_2$ in **5** beobachtet werden. Das beweist, daß die Verbreiterung die Folge des Protonenaustausches zwischen $\text{P}'\text{H}_2$ in **4** und $\text{P}'\text{H}_3$ in **5** ist.

Einen schnellen Protonenaustausch, an dem $\text{P}'\text{H}_3$ von **4** oder $\text{P}'\text{H}_2$ von **5** beteiligt sind, gibt es nicht. Ein Austausch von P' kann nicht stattfinden, da $^2J(\text{PP})$ von **4** und **5** in der Mischung erhalten bleibt; auch freies PH_3 kann keinen Einfluß haben, da in der Lösung welches vorliegt und seine Resonanz scharf bleibt. Wird die Temperatur weiter erhöht, koaleszieren die Resonanzen von $\text{P}'\text{H}_2$ in **4** und $\text{P}'\text{H}_3$ in **5**. Bei noch stärkerer Erwärmung verschiebt sich der Peak zum δ -Wert der Resonanz von $\text{P}'\text{H}_2$ in **4**. Das demonstriert, daß das Gleichgewicht sich mit steigender Temperatur nach links verschiebt. Ein Grund dafür könnte die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit von HCl sein. Oberhalb ca. 260 K zersetzen sich die Komplexe zu $[\text{Ir}(\text{CO})\text{ClH}(\text{PEt}_3)_2(\text{P}'\text{H}_3)]^\oplus$, in dem H *trans*-ständig zur $\text{P}'\text{H}_3$ -Gruppe ist.



Durch Deprotonierung von **4** mit Me_3N erhält man den Komplex **6**, der zwei PH_2 -Liganden enthält. **6** wurde NMR-spektroskopisch und durch seine Reaktionen charakterisiert.

Die Leichtigkeit, mit der Cl oder Br aus $[\text{Ir}(\text{CO})(\text{PEt}_3)_2](\text{X}=\text{Cl}, \text{Br})$ abgespalten wird und das Kation **3** mit pentakoordiniertem Ir^+ entsteht, ist erstaunlich, ebenso wie die Abhängigkeit der Basizität der koordinierten PH_2 -Gruppe von dem Liganden, der *trans* zu ihr steht. Eine koordinierte PH_3 -Gruppe ist normalerweise sauer, der nicht stattfindende Protonenaustausch zwischen $\text{P}'\text{H}_2$ und $\text{P}'\text{H}_3$ in **4** ist unerwartet und demonstriert klar die verminderten Elektronenpaardonor-Eigenschaften von $\text{P}'\text{H}_2$ *trans*-ständig zum CO-Liganden gegenüber $\text{P}'\text{H}_2$ *trans*-ständig zu H.

Eingegangen am 24. September,
in veränderter Fassung am 22. Oktober 1984 [Z 1004]

- [1] E. O. Fischer, E. Louis, R. J. J. Schneider, *Angew. Chem.* 80 (1968) 122; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 7 (1968) 136; F. Klanberg, E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 3296; E. O. Fischer, E. Louis, W. Bathelt, *J. Organomet. Chem.* 20 (1969) 147; R. A. Schunn, *Inorg. Chem.* 12 (1973) 1573; L. J. Guggenberger, U. Klabunde, R. A. Schunn, *ibid.* 12 (1973) 1143.
- [2] E. A. V. Ebsworth, J. M. Edward, F. J. S. Reed, J. D. Whitelock, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1978, 1161.
- [3] E. A. V. Ebsworth, unveröffentlicht.
- [4] E. A. V. Ebsworth, T. E. Fraser, S. G. D. Henderson, D. M. Leitch, D. W. H. Rankin, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1981, 1010.

Ein einfaches Notationssystem für Übergangsmetallcluster**

Von Tien-Yau Luh*, Henry N. C. Wong und Brian F. G. Johnson

Die räumliche Anordnung von Metallatomen und Liganden in Metalclustern läßt sich nicht leicht beschreiben^[1]. Wir schlagen hier ein Notationssystem vor, das sich als nützlich erweisen sollte.

Wie zahlreiche Beispiele zeigen, besetzen die Liganden in Clustern die Ecken von regulären oder annähernd regulären Polyedern^[2,3]. Einer von uns hat die Föppl-Notation^[4] benutzt, um Struktur und Fluktuationsverhalten von Carbonylliganden in Clustern zu illustrieren^[2,3]. Dieser Betrachtung liegt die Idee eines Metallpolyeders^[5] zugrunde, das von einem Ligandenpolyeder umhüllt ist. Wir bauten auf dieser Vorstellung eine Notation für Clusterstrukturen auf und formulieren folgende Regeln:

Regel 1: Die Strukturen des Metall- und des Ligandenpolyeders werden nacheinander mit der modifizierten Föppl-Notation (Tabelle 1) benannt. Die beiden Ausdrück-

[*] Dr. T.-Y. Luh, Dr. H. N. C. Wong
Department of Chemistry, The Chinese University of Hong Kong
Shatin, N. T. (Hongkong)
Dr. B. F. G. Johnson
University Chemical Laboratory
Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW (England)

[**] Teilweise vorgetragen auf dem 188th National Meeting der American Chemical Society, Philadelphia, PA, August 1984; Abstr. INOR 99.

ke, in eckige Klammern eingeschlossen, verbindet man durch einen Bindestrich. Die Notation hat die allgemeine Form $[m_1 : \dots : m_i : \dots : m_n] - [l_1 : \dots : l_i : \dots : l_s]$.

Tabelle 1. Modifizierte Föppl-Notation [2-4].

- n bezeichnet ein planares Polygon mit n Ecken
- (n) bezeichnet ein planares Polygon mit n Ecken in antiprismatischer Anordnung zu einem vorher zugeordneten Polygon [a]
- n' bezeichnet ein nicht streng planares Polygon mit n Ecken [b]

[a] Vgl. Regel 4 und Abb. 1. [b] n' muß gerade sein. Ein n'-Polygon kann zwar auch als antiprismatische Anordnung von zwei n'/2-Polygonen angesehen werden, doch wird beispielsweise ein Sechseck in Sesselform, das aus zwei antiprismatisch angeordneten Dreiecken besteht, mit 6' und nicht mit 3:(3) bezeichnet.

Regel 2: Alle Metallpolyeder werden entlang der Hauptrotationsachse numeriert.

Regel 3: Ein Metallpolyeder wird als Stammsystem betrachtet. Die Orientierung der Ebenen, die durch die Polygone des Ligandenpolyeders definiert sind, wird auf dieses Stammsystem bezogen.

Regel 4: Als prismatische Anordnungen gelten (bezogen auf den Blick in Richtung der Hauptrotationsachse): a) Zwei Linien, die einander verdecken, b) eine Linie und ein Polygon^[6], bei dem mindestens eine Kante parallel zu dieser Linie ist, c) zwei Polygone^[6], bei denen mindestens zwei Kanten einander verdecken. Alle anderen Anordnungen gelten als antiprismatisch (siehe Tabelle 1). Abbildung 1 zeigt Beispiele.

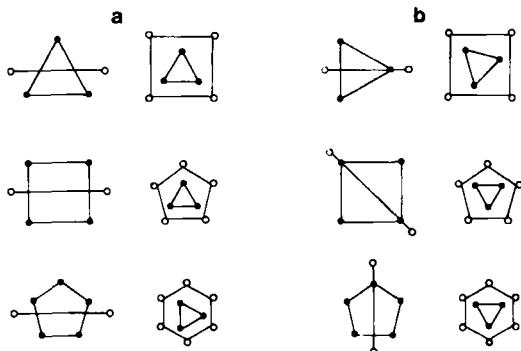


Abb. 1. Graphische Wiedergabe von a) prismatischen und b) antiprismatischen Anordnungen (Beispiele).

Regel 5: Die Ebene des Ligandenpolygons, das durch die als erste genannte Zahl l_i gekennzeichnet ist, die in der modifizierten Föppl-Notation größer oder gleich 2 ist, soll parallel zur Ebene des Metallpolygons sein, das durch die erste Zahl m_i gekennzeichnet ist, die größer oder gleich 2 ist. Demnach bestimmt das Polygon m_i die Orientierung des Polygons l_i , die ihrerseits die Orientierung der restlichen Polygone des Ligandenpolyeders bestimmt. Diese Regel gilt auch für Linien anstelle von Polygone.

Beispiele für die Anwendung dieser Regeln sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Die Notationen für einkernige Komplexe sind unmittelbar verständlich (Nr. 1-3). Die Notation $[1:1]$ wird benutzt, um das Metallpolyeder in zweikernigen Komplexen zu bezeichnen (Regel 2). Ähnlich bezeichnet $[1:1:1]$ drei linear angeordnete Metallatome.

Die CO-Liganden bilden sowohl in $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ 1 (Tabelle 2, Nr. 12)^[32] als auch in $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ 2 (Nr. 8)^[33] ein Ikosaeder (Abb. 2). Die Notation für das Metallpolyeder in 1 lautet $[1:3]$ und nicht $[3:1]$; $m_i=3$. Das Ligandenpolyeder kann durch $[3:(6'):(3)]$ wiedergegeben werden, wobei $l_i=3$; das durch die letzte Zahl (3) definierte Dreieck

Tabelle 2. Notationen für einige Metalcluster.

Nr.	Formel	Notation	Lit.
1	$\text{Ni}(\text{CO})_4$	$[1]-[1:3]$	[7]
2	$\text{Fe}(\text{CO})_5$	$[1]-[1:3:1]$	[8]
3	$\text{Mo}(\text{CO})_6$	$[1]-[1:4:1]$	[9]
4	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$	$[1:1]-[3:2:3]$	[10]
5	$\text{Fe}_2(\text{CO})_9$	$[1:1]-[3:(3):3]$	[11]
6	$\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$	$[1]-[1:1:4:(4):1]$	[12]
7	$\text{Mn}_3(\text{CO})_9$	$[1:1:1]-[1:4:(4):4:1]$	[13]
8	$\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ 2	$[3]-[(2):2:(4):2:(2)]$	[33]
9	$\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$	$[3]-[3:6:3]$	[14]
10	$\text{Re}_3\text{Cl}_{10}$	$[3]-[3:(6):3]$	[15]
11	$\text{Ni}_3(\text{CO})_8$	$[3]-[6]'$	[16]
12	$\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ 1	$[1:3]-[3:(6):3]$	[32]
13	$\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$	$[1:3]-[3:(6):3]$	[17]
14	$\text{Fe}_4(\text{CO})_{13}$	$[1:3]-[3:(3):6:1]$	[18]
15	$\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}$	$[1:3]-[3:(6):3]$	[19]
16	$\text{Re}_4(\text{CO})_{16}$	$[4]-[4:8:4]$	[20]
17	$\text{HFe}_4(\text{CO})_9$	$[2:(2)-[4:1:(4):4]$	[21]
18	$\text{Ni}_5(\text{CO})_9$	$[1:3]-[3:(6):3]$	[22]
19	$\text{Fe}_5(\text{CO})_5$	$[1:4]-[3:8:4]$	[23]
20	$\text{Os}_5(\text{CO})_{16}$	$[1:3:1]-[3:(3):4:3:(3)]$	[24]
21	$\text{Mo}_5\text{Cl}_{13}$	$[1:4]-[1:(4):(8)]$	[25]
22	$\text{Ni}_6(\text{CO})_{12}$	$[3:3]-[6']:(6)'$	[16]
23	$\text{Pt}_6(\text{CO})_{12}$	$[3:3]-[6]:(6)'$	[26]
24	$\text{Co}_6(\text{CO})_{14}$	$[1:4:1]-[1:(4):4:(4):1]$	[27]
25	$\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$	$[1:4:1]-[2:(2):4:4:2:(2)]$	[28]
26	$\text{Os}_6(\text{CO})_{18}$	$[1:4:1]-[3:6':(6'):3]$	[29]
27	$[(\text{Nb}_6\text{Cl}_{12})\text{Cl}_6]^{2\ominus}$	$[1:4:1]-[1:4:(8):4:1]$	[30]

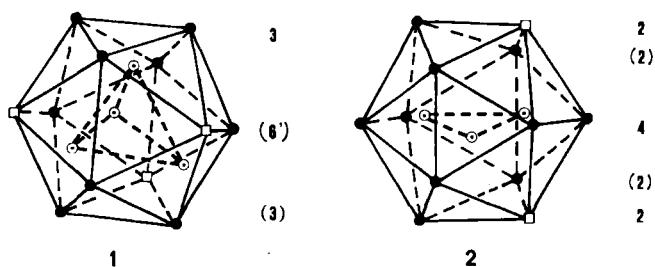


Abb. 2. Struktur von $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ 1 und $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ 2. \odot : Metallatom, \bullet : terminaler CO-Ligand, \square : verbrückender CO-Ligand.

ist antiprismatisch zu dem durch l_i definierten Dreieck angeordnet. Außerdem sind die durch m_i und l_i definierten Dreiecke ebenfalls antiprismatisch zueinander orientiert. Daraus folgt für 1 die Notation $[1:3]-[3:(6'):3]$. Es sei darauf hingewiesen, daß auch das 6'-Polygon in der Ligandenhülle antiprismatisch zum Dreieck im Metallpolyeder angeordnet ist. Mit anderen Worten: Drei von sechs Ecken des Ligand-6'-Polygons sind antiprismatisch zu den drei Ecken des Metall-3-Polygons orientiert. Demnach befinden sich drei CO-Liganden in Brückenpositionen. In 2 dagegen kann das Ligandenpolyeder durch $[2:(2):4:(2):2]$ dargestellt werden; l_i ist antiprismatisch zum Dreieck angeordnet, das durch die drei Metallatome definiert ist. Die Notation für 2 lautet demnach $[3]-[(2):2:(4):2:(2)]$.

Im jetzigen Entwicklungsstadium unserer Notation werden Atome oder Gruppen, die keine Polyederplätze einnehmen, sowie verbrückende Hydridoliganden nicht berücksichtigt, da sie die Geometrie von Clustern im allgemeinen nicht beeinflussen (vgl. Nr. 15, 17, 19 in Tabelle 2)^[31]. Sie können jedoch als Substituenten behandelt werden^[34].

Um die Struktur eines Metalclusters zu spezifizieren, schlagen wir eine Kombination von Formel (oder Namen) und Notation vor. So kann z. B. 2 durch $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}:[3]-[(2):2:(4):2:(2)]$ wiedergegeben werden, oder durch Triesen[3]-dodecacarbonyl[(2):2:(4):2:(2)].

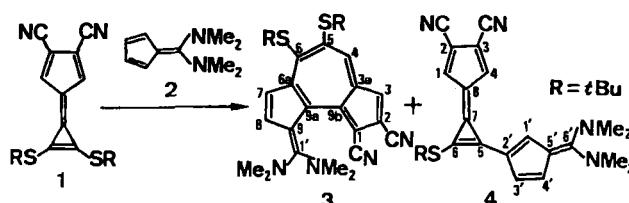
Fazit: Anhand unserer Notation lassen sich Clusterstrukturen charakterisieren und zeichnen, und die Natur der Liganden kann eindeutig festgelegt werden. – Wir sind dabei, das Notationssystem auf andere Verbindungsklassen zu übertragen.

Eingegangen am 2. Juli,
in veränderter Fassung am 10. Oktober 1984 [Z 910]

- [1] IUPAC: *Nomenclature of Organic Chemistry, Sections A, B, C, D, E, F and H*, Pergamon Press, Oxford 1979.
- [2] B. F. G. Johnson, R. E. Benfield, *Top. Stereochem.* 12 (1981) 253.
- [3] R. E. Benfield, B. F. G. Johnson, *Transition Met. Chem. (Weinheim)* 6 (1981) 131, zit. Lit.
- [4] L. Föppl, *J. Reine Angew. Math.* 141 (1912) 251.
- [5] Der Metallteil des Clusters kann aus einem oder mehreren Atomen bestehen. Im folgenden werden mit dem Begriff „Metallpolyeder“ der Einfachheit halber nicht nur Polyeder im geometrischen Sinn, sondern auch einzelne Atome oder Gruppen von zwei oder mehr Atomen bezeichnet, die keine Polyeder bilden.
- [6] Wenn Polygone nicht streng planar sind, wird ihre Projektion auf eine Ebene senkrecht zur Hauptrotationsachse betrachtet.
- [7] J. Ladell, B. Post, I. Fankuchen, *Acta Crystallogr.* 5 (1952) 795.
- [8] J. Donohue, A. Caron, *Acta Crystallogr.* 17 (1964) 663.
- [9] W. Rüdorff, U. Hofmann, *Z. Phys. Chem. B* 28 (1935) 351.
- [10] G. G. Sumner, H. P. Klug, L. E. Alexander, *Acta Crystallogr.* 17 (1964) 732.
- [11] H. M. Powell, R. V. G. Ewens, *J. Chem. Soc.* 1939, 286.
- [12] L. F. Dahl, R. E. Rundle, *Acta Crystallogr.* 16 (1963) 419.
- [13] R. Bau, S. W. Kirtley, T. N. Sorrell, S. Winarko, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 998.
- [14] M. R. Churchill, B. G. DeBoer, *Inorg. Chem.* 16 (1977) 878.
- [15] J. A. Bertrand, F. A. Cotton, W. A. Dallase, *Inorg. Chem.* 2 (1968) 1166.
- [16] J. C. Calabrese, L. F. Dahl, A. Cavalieri, P. Chini, G. Longoni, S. Martinengo, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 2616.
- [17] M. R. Churchill, J. P. Hutchinson, *Inorg. Chem.* 17 (1978) 3528.
- [18] R. J. Doedens, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* 88 (1966) 4847.
- [19] R. D. Wilson, S. M. Wu, R. A. Love, R. Bau, *Inorg. Chem.* 17 (1978) 1271.
- [20] M. R. Churchill, R. Bau, *Inorg. Chem.* 7 (1968) 2606.
- [21] M. Manassero, M. Sansoni, G. Longoni, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1976, 919.
- [22] G. Longoni, P. Chini, L. D. Lower, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 5034.
- [23] E. H. Braye, L. F. Dahl, W. Hübel, D. L. Wampler, *J. Am. Chem. Soc.* 84 (1962) 4633.
- [24] B. E. Reichert, G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. B* 33 (1977) 175.
- [25] K. Jödden, H. G. von Schnering, H. Schäfer, *Angew. Chem.* 87 (1975) 594; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 570.
- [26] J. C. Calabrese, L. F. Dahl, P. Chini, G. Longoni, S. Martinengo, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 2614.
- [27] V. G. Albano, P. L. Bellon, P. Chini, V. Scatturin, *J. Organomet. Chem.* 16 (1969) 461.
- [28] E. R. Corey, L. F. Dahl, W. Beck, *J. Am. Chem. Soc.* 85 (1963) 1202.
- [29] M. McPartlin, C. R. Eady, B. F. G. Johnson, J. Lewis, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1976, 883.
- [30] R. A. Field, D. L. Kepert, B. W. Robinson, A. H. White, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1973, 1858.
- [31] B. F. G. Johnson: *Transition Metal Clusters*, Wiley, Chichester 1980.
- [32] F. H. Carve, F. A. Cotton, B. A. Frenz, *Inorg. Chem.* 15 (1976) 380.
- [33] F. A. Cotton, J. M. Troup, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 4155.
- [34] W. C. Ho, B. F. G. Johnson, T.-Y. Luh, H. N. C. Wong, T. M. Yam, unveröffentlicht.

und 5-(Dimethylcyclopropenyliden)-1,2,3,4-tetraphenylcyclopentadien^[2] mit Dimethyl-acetylendicarboxylat zu Naphthalinderivaten um. Wir fanden nun einen neuartigen Typ von Skelettumwandlungen: 4-[Bis(tert-butylthio)cyclopropenyliden]-1(5),2-cyclopentadien-1,2-dicarbonitril **1**^[3] bildet bei der Reaktion mit 6,6-Bis(dimethylamino)fulven **2** das Azulenderivat **3**.

1 wurde aus Tetramethylammonium-1,2-dicyanocyclopentadienid^[4] mit Tris(tert-butylthio)cyclopropenium-perchlorat^[5] in Dichlormethan in 97% Ausbeute hergestellt^[3]. Wenn **1** mit **2** in Tetrahydrofuran unter Rückfluß umgesetzt wird, bildet sich außer der Titelverbindung 5,6-Bis(tert-butylthio)-9-[bis(dimethylamino)methylen]-1,2-cyclopent[e]azulendifcarbonitril **3** (dunkelblaue Kristalle, $F_p = 250\text{--}251^\circ\text{C}$, 11% Ausbeute) auch das Substitutionsprodukt **4** (gelbe Kristalle, $F_p = 130\text{--}132^\circ\text{C}$, 52% Ausbeute) (Schema 1). Beide Verbindungen enthalten neuartige π -Elektronenstrukturen.



Schema 1.

Die Struktur von **4** konnte leicht aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum abgeleitet werden (Tabelle 1). Das IR-Spektrum von **3** zeigt keine Cyclopropen-Streckschwingungsfrequenz nahe 1800 cm^{-1} , was die Öffnung des dreigliedrigen

Tabelle 1. Spektrale Daten von **3** und **4**.

IR (KBr) [cm $^{-1}$]	UV (CH_2Cl_2) λ_{max} [nm] (log ϵ)	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) [a] δ -Werte
3	2203, 2175, 1580, 1520	258 (4.58), 293 (4.62), 328 (4.37), 350 (4.35), 404 (4.31), 575 (3.96)
		8.10 (s, 1 H, H-4), 7.87 (s, 1 H, H-3), 7.50 (d, 1 H, H-8, $J = 5.0\text{ Hz}$), 7.03 (d, 1 H, H-7, $J = 5.0\text{ Hz}$), 3.26 (s, 6 H, NMe ₂), 2.76 (s, 6 H, NMe ₂), 1.38 (s, 9 H, tBu), 1.30 (s, 9 H, tBu)
4	2200, 1810, 1497	247 (4.62), 266 (4.59), 335 (4.53), 408 (4.85)
		7.12 (s, 2 H, H-1,4), 7.05 (t, 1 H, H-1', $J = 2.0\text{ Hz}$), 6.73 (dd, 1 H, H-3' oder -4', $J = 4.5\text{, 2.0 Hz}$), 6.36 (dd, 1 H, H-3' oder -4', $J = 4.5\text{, 2.0 Hz}$), 3.22 (s, 12 H, NMe ₂), 1.71 (s, 9 H, tBu)

[a] 100 MHz, 25°C.

Rings nahelegt. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erscheinen zwei Protonen des Fulventeils und ein Proton des Dicyanocyclopentadienteils als zwei Doublets bzw. ein Singulett. Kombiniert man diese Befunde mit MS- und $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten^[6], so ergibt sich für **3** die Struktur eines „Azulenofulvens“^[7] mit zwei tert-Butylthio- und zwei Cyangruppen.

Ein Bildungsweg für **3** und **4** wird in Schema 2 vorgeschlagen. Er umfaßt 1) Angriff der 2-Position von **2** an der Cyclopropen-Doppelbindung von **1**, 2) Öffnung eines dreigliedrigen Rings, 3) Protonenverschiebung, 4) disrotatorische 10 π -elektrocyclische Reaktion und schließlich 5) dehydrierende Aromatisierung^[8].

Neuartige Umsetzung eines Calicens zu einem azulenaniellierten Fulven

Von Zen-ichi Yoshida*, Mitsuhiro Shibata, Eiji Ogino und Toyonari Sugimoto

Calicene (Cyclopropenyliden-cyclopentadiene) zeigen erwartungsgemäß komplizierte Reaktionen. Beispielsweise setzen sich Methyl-1-(dipropylcyclopropenyliden)-3-indencarboxylat^[1], 9-(Dimethylcyclopropenyliden)fluoren

[*] Prof. Dr. Z. Yoshida, M. Shibata, E. Ogino, Dr. T. Sugimoto
Department of Synthetic Chemistry, Kyoto University
Yoshida, Kyoto 606 (Japan)