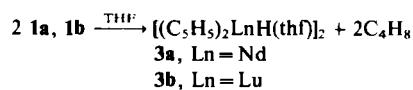
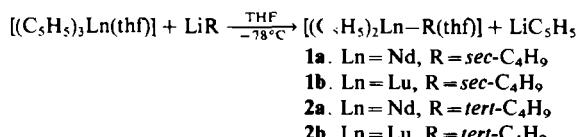


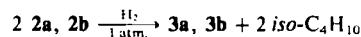
tadienyl)neodym unter Bildung der Bis(cyclopentadienyl)neodym-Derivate  $[(C_5H_5)_2NdX]$  ( $X = C\equiv CR$ , CN,  $O_2CH$ ), die aber nicht die Möglichkeit bieten, das als Hydrierungskatalysator vielversprechende Bis(cyclopentadienyl)neodymhydrid zu synthetisieren<sup>[6]</sup>.

Wir fanden nun, daß Tris(cyclopentadienyl)lanthanoides schon unterhalb Raumtemperatur mit *sec*-Butyl- und *tert*-Butyllithium reagieren, wobei neben Cyclopentadienyllithium die Butyl-bis(cyclopentadienyl)lanthanoid-Komplexe **1** und **2** gebildet werden<sup>[7]</sup>. **1a** und **1b** zerfallen bereits bei  $-30$  bzw.  $0^\circ C$  unter Bildung von Buten und Bis(cyclopentadienyl)neodym- bzw. -lutetiumhydrid **3a** bzw. **3b**<sup>[8]</sup>.



THF: Tetrahydrofuran

**2a** und **2b** reagieren in Toluol bei Raumtemperatur mit Wasserstoff unter Abspaltung von Isobutan und Bildung von **3a** bzw. des bereits auf anderen Wegen zugänglichen **3b**<sup>[9,10]</sup>. **3a**<sup>[11]</sup>, das in 82% in Form blauer Nadeln anfällt, ist ein vorzüglicher Hydrierungskatalysator für Alkine<sup>[6]</sup>.



Tris(cyclopentadienyl)neodym reagiert nicht mit LiCH<sub>3</sub>, Li-*n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub><sup>[12]</sup>, LiCH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub> und LiCH(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> unter Bildung von Alkyl-bis(cyclopentadienyl)neodym-Komplexen. Tris(cyclopentadienyl)praseodym setzt sich mit *n*-Butyllithium in THF zu  $[(C_5H_5)_3Pr-C_4H_9]^-$  um<sup>[13]</sup>; die Substitution eines zweiten Cyclopentadienylliganden durch überschüssiges *tert*-Butyllithium gelang uns bisher nicht.

Eingegangen am 15. November,  
in veränderter Fassung am 21. Dezember 1984 [Z 1072]

- [1] H. Schumann, *Angew. Chem.* **96** (1984) 475; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 474.
- [2] R. E. Maginn, S. Manastyrskyj, M. Dubeck, *J. Am. Chem. Soc.* **85** (1963) 672.
- [3] Soeben wurde über die Synthese und Röntgen-Strukturanalyse von  $[(C_5H_5)_3NdCl(THF)]_2$  berichtet. – Chen Wenqi, Jin Zhongsheng, Liu Yongsheng, Poster auf dem NATO-ASI „Fundamental and Technological Aspects of Organo-f-Element Chemistry“, Acquafrredda di Maratea, September 1984.
- [4] R. D. Fischer, G. Bielang, *J. Organomet. Chem.* **191** (1980) 61.
- [5] B. Kanellakopoulos, E. Dornberger, H. Billich, *J. Organomet. Chem.* **76** (1974) C 42.
- [6] G. Jeske, H. Lauke, T. J. Marks, H. Mauermann, H. Schumann, unveröffentlicht.
- [7] 2.2 g (5.3 mmol)  $[(C_5H_5)_3Nd(THF)]$  werden in 50 mL THF bei  $-78^\circ C$  suspendiert und mit 3.6 mL einer 1.5 M Lösung von *tert*-Butyllithium in Hexan versetzt. Im Verlauf von 6 h läßt man das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmen und röhrt dann weitere 6 h. Diese Lösung wird auf 10 mL eingeeigt und mit 70 mL Ether versetzt. Man filtriert vom ungelösten LiC<sub>5</sub>H<sub>5</sub> und kühlt die Lösung auf  $-30^\circ C$ , wobei 1.6 g (74%) **2a** in grünen Nadeln kristallisiert. Fp =  $42^\circ C$  (Zers.). Charakterisiert durch vollständige Elementaranalysen. <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>4</sub>D<sub>6</sub>O, 25°C):  $\delta(C_5H_5) = 8.84$  (s, 9 H),  $\delta(C_5H_5) = -2.76$  (s, 10 H). IR (KBr): 3092 m, 2980 s, 2930 s, 2900 s, 2870 s, 2740 vs, 2720 vs, 2660 s, 1450 m, 1385 m, 1370 w, 1345 w, 1295 w, 1180 w, 1152 w, 1120 w, 1090 m, 1040 s, 1010 s, 915 m, 890 s, 760 vs, 667 w, 470 w, 400 w.
- [8] Für **3b** konnte die dimere Struktur durch eine Röntgen-Strukturanalyse nachgewiesen werden (H. Schumann, W. Genthe, E. Hahn, unveröffentlicht).

- [9] H. Schumann, W. Genthe, *J. Organomet. Chem.* **213** (1981) C 7.
- [10] W. J. Evans, J. H. Meadows, A. L. Wayda, W. E. Hunter, J. L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 2008.
- [11] 1.3 g (3.2 mmol) **2a** werden in einer Mischung aus 20 mL THF und 50 mL Toluol gelöst und 12 h unter H<sub>2</sub>-Atmosphäre bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand in wenig THF gelöst. Über Nacht kühlte man die Lösung auf  $-50^\circ C$  ab. Dabei kristallisierten 0.9 g (82%) **3a** in blauen Nadeln. Charakterisierung durch vollständige Elementaranalysen. Fp =  $84^\circ C$  (Zers.). <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>4</sub>D<sub>6</sub>O, 25°C):  $\delta(C_5H_5) = -3.71$  (s, 10 H). IR (KBr): 3080 m, 2950 s, 2870 s, 2700 w, 2400 w, 1440 s, 1380 s, 1310 m, 1200 m, 1040 s, 1010 s, 880 s, 750 s, 615 w, 565 m, 400 m.
- [12] F. Benetollo, G. Bombieri, C. Bisi Castellani, W. Jahn, R. D. Fischer, *Inorg. Chim. Acta* **95** (1984) L 7.
- [13] W. Jahn, K. Yünlü, W. Oroschin, H. D. Amberger, R. D. Fischer, *Inorg. Chim. Acta* **95** (1984) 85.

## Synthese und dynamische Eigenschaften chiraler Heptalene\*\*

Von Klaus Hafner\*, Günter L. Knaup, Hans Jörg Lindner und Hans-Christian Flöter

Professor Günther Wilke zum 60. Geburtstag gewidmet

Mono- und bicyclische nichtbenzoide Systeme mit einem 4n-Perimeter besitzen im Grundzustand lokalisierte Doppelbindungen. Ihre antiaromaticen Strukturen<sup>[1]</sup> mit delokalisierten Doppelbindungen sind Übergangszustände auf den Potentialflächen, die die lokalisierten Bindungssysteme miteinander verknüpfen. Die Ergebnisse experimenteller Untersuchungen der 4nπ-Elektronensysteme Tetra-*tert*-butyl-cyclobutadien<sup>[2a]</sup>, 1,3,5-Tri-*tert*-butylpentalen<sup>[2b]</sup>, Cyclooctatetraen<sup>[2c]</sup> und Heptalen<sup>[2d]</sup> stehen damit in Einklang.

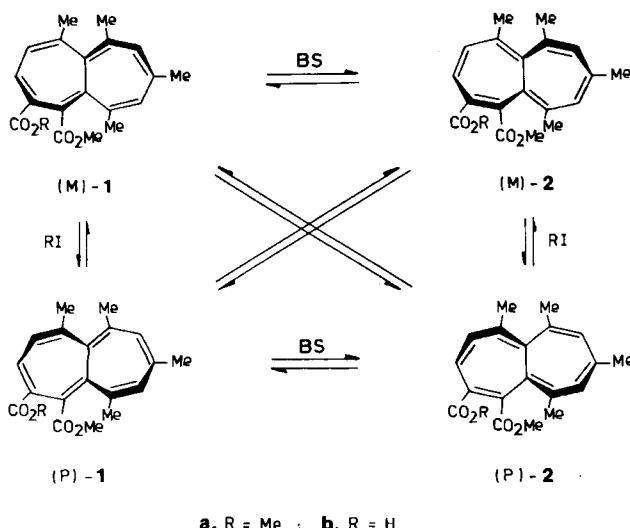
Im Gegensatz zu Cyclobutadien und Pentalen zeichnen sich deren höhere Homologe, Cyclooctatetraen und Heptalen, durch einen nichtplanaren Bau aus. Röntgen-Strukturanalysen<sup>[3]</sup> von Heptalenderivaten bestätigen eine C<sub>2</sub>-Geometrie des Bicyclus mit zwei in der Bootkonformation anellierten siebengliedrigen Ringen. Nach Oth et al.<sup>[4]</sup> sollen beim Heptalen vier axial chirale isodynamische Strukturen über zwei dynamische Prozesse [Doppelbindungsverschiebung (BS) und Ringinversion (RI)] miteinander im Gleichgewicht stehen. Von einem Studium beider Prozesse waren Informationen über deren Übergangszustände und gegebenenfalls auch über die Antiaromatizität des delokalisierten Heptalensystems zu erwarten.

Für die Verschiebung der π-Bindungen im Heptalen ermittelten Vogel et al.<sup>[2d,5]</sup> <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopisch eine Aktivierungsenergie von 3.5 kcal mol<sup>-1</sup> und für dessen 1,6-Dialdehyd und 1,6-Dicarbonsäure-dimethylester eine freie Aktivierungsenthalpie von 9.9 bzw. 14 kcal · mol<sup>-1</sup>. Klärner<sup>[6]</sup> fand für die Isomerisierung der durch Tieftemperaturchromatographie trennbaren Doppelbindungs-isomere des 6,8,10-Trimethyl-1,2-heptalendicarbonsäure-dimethylesters<sup>[7]</sup>  $\Delta G_{13C}^{\ddagger} = 21.7$  und 21.0 kcal · mol<sup>-1</sup>. Für die Ringinversion des Heptalensystems wurden die kinetischen Parameter bisher nicht bestimmt.

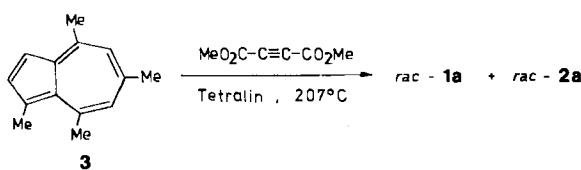
Uns gelang es erstmals, bei einem substituierten Heptalen, dem 5,6,8,10-Tetramethyl-1,2-heptalendicarbonsäure-dimethylester<sup>[8]</sup>, alle vier möglichen Isomere, (M)-1, (P)-1, (M)-2 und (P)-2, in reiner Form zu isolieren und die Kinetik der beiden dynamischen Prozesse dieses Heptalenderivats zu untersuchen.

\* Prof. Dr. K. Hafner, Dipl.-Ing. G. L. Knaup, Prof. Dr. H. J. Lindner, Dipl.-Ing. H.-C. Flöter  
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. Die Ergebnisse wurden am 10. Oktober 1983 auf dem 4. Gentner Symposium on Chemistry in Nof Ginossar (Israel) vorgetragen (K. H.).



Analog der Reaktion<sup>[7]</sup> des Azulens mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester liefert die Umsetzung des 1,4,6,8-Tetramethylazulens **3** mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester in siedendem Tetralin die beiden isomeren *rac*-Heptalene **1a** (gelbe Kristalle,  $F_p=130^\circ\text{C}$ ) und **2a** (orange Kristalle,  $F_p=89-91^\circ\text{C}$ ) in 38 bzw. 4% Ausbeute, die durch Chromatographie an Aluminiumoxid bei Raumtemperatur getrennt werden können<sup>[9]</sup>.



**rac-1a** und **rac-2a** unterscheiden sich charakteristisch in ihren Elektronen- und NMR-Spektren (Tabelle 1). Die Lage der Doppelbindungen ergibt sich aus den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren sowie aus Röntgen-Strukturanalysen<sup>[10]</sup> (Abb. 1), die die Doppelbootstruktur und damit die Chiralität dieser Verbindungen bestätigen.

Die Verseifung von **rac-1a** und **rac-2a** mit  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{KOH}$  liefert die *rac*-Säuren **1b** (gelbe Kristalle,  $F_p=150-155^\circ\text{C}$  (Zers.)) bzw. **2b** (gelbe Kristalle,  $F_p=156-157^\circ\text{C}$

Tabelle 1. Spektroskopische Daten der racemischen Heptalene **1** und **2**.

**rac-1a:** 300 MHz- $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta=1.74$  (s, 3 H, 6-Me), 1.96 (d,  $J=1.2$  Hz, 3 H, 10-Me), 2.00 (dd,  $J=1.4$ , 1.0 Hz, 3 H, 5-Me), 2.04 (d,  $J=1.2$  Hz, 3 H, 8-Me), 3.69, 3.70 (2s, je 3 H,  $2\text{CO}_2\text{Me}$ ), 6.01 (quint,  $J=1.1$  Hz, 1 H, 9-H), 6.14 (s, 1 H, 7-H), 6.27 (dq,  $J=6.9$ , 1.4 Hz, 1 H, 4-H), 7.53 (dq,  $J=6.9$ , 1.0 Hz, 1 H, 3-H); UV ( $n$ -Hexan):  $\lambda_{\max} (\lg \epsilon)=211$  (4.38), 264 (4.21), 322 sh (3.46) nm.

**rac-1b:** 300 MHz- $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta=1.73$  (s, 3 H, 6-Me), 1.95 (d,  $J=1.1$  Hz, 3 H, 10-Me), 2.00 (br. s, 3 H, 5-Me), 2.03 (d,  $J=1.2$  Hz, 3 H, 8-Me), 3.67 (s, 3 H, 1-CO<sub>2</sub>Me), 6.01 (s, 1 H, 9-H), 6.14 (s, 1 H, 7-H), 6.28 (dq,  $J=5.9$ , 1.4 Hz, 1 H, 4-H), 7.61 (dq,  $J=5.9$ , 1.1 Hz, 1 H, 3-H), 11.10 (s, 1 H, 2-CO<sub>2</sub>H); UV (Dioxan):  $\lambda_{\max} (\lg \epsilon)=265$  (4.20), 318 sh (3.50), 369 sh (2.92) nm.

**rac-2a:** 300 MHz- $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta=1.68$  (s, 3 H, 10-Me), 1.77 (s, 3 H, 5-Me), 1.99 (d,  $J=1.2$  Hz, 3 H, 8-Me), 2.02 (d,  $J=1.3$  Hz, 3 H, 6-Me), 3.71, 3.82 (2s, je 3 H,  $2\text{CO}_2\text{Me}$ ), 6.01 (s, 1 H, 9-H), 6.10 (s, 1 H, 7-H), 6.55 (d,  $J=11.8$  Hz, 1 H, 3-H), 6.59 (d,  $J=11.8$  Hz, 1 H, 4-H); UV ( $n$ -Hexan):  $\lambda_{\max} (\lg \epsilon)=210$  (4.34), 230 sh (4.21), 270 (4.31), 308 sh (3.54), 378 (2.74) nm.

**rac-2b:** 300 MHz- $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta=1.72$  (s, 3 H, 10-Me), 1.77 (s, 3 H, 5-Me), 1.99 (d,  $J=1.0$  Hz, 3 H, 8-Me), 2.03 (d,  $J=1.2$  Hz, 3 H, 6-Me), 3.73 (s, 3 H, 1-CO<sub>2</sub>Me), 6.01 (s, 1 H, 9-H), 6.10 (s, 1 H, 7-H), 6.57 (d,  $J=11.8$  Hz, 1 H, 3-H), 6.70 (d,  $J=11.8$  Hz, 1 H, 4-H), 11.00 (s, 1 H, 2-CO<sub>2</sub>H); UV (Dioxan):  $\lambda_{\max} (\lg \epsilon)=231$  sh (4.21), 271 (4.30), 309 sh (3.56), 381 (2.75) nm.

(Zers.)), die mit Diazomethan wieder quantitativ in die *rac*-Diester **1a** bzw. **2a** überführt werden können. Die Racematspaltung von **1b** gelingt durch fraktionierende Kristallisation der Cinchonin- und (+)- $\alpha$ -Phenylethylamin-Salze und anschließende Freisetzung der Säuren mit 2 N Schwefelsäure, die von **2b** in entsprechender Weise mit (+)- und (-)-Ephedrin<sup>[11]</sup>.

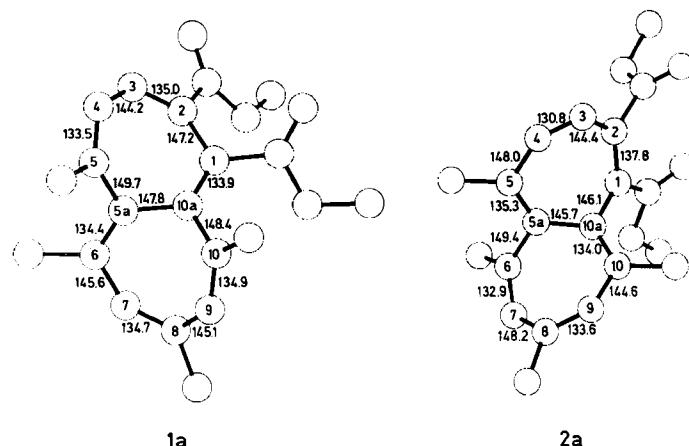


Abb. 1. Molekülstruktur von **1a** und **2a** im Kristall mit Bindungslängen [pm] (Standardabweichungen **1a**:  $\sigma_r=0.6$  pm, **2a**:  $\sigma_r=1.0$  pm) [10].

Die Enantiomerenreinheit der so erhaltenen Heptalene (+)- und (-)-**1b** sowie (+)- und (-)-**2b** ist größer als 98%, wie sich anhand der Signale der Methoxygruppe in den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Ephedrin-Salze zeigen lässt. Die enantiomerenreinen Säuren (+)- und (-)-**1b** sowie (+)- und (-)-**2b** und die aus diesen mit Diazomethan dargestellten enantiomerenreinen Ester (+)- und (-)-**1a** sowie (+)- und (-)-**2a** haben die für Moleküle mit chiralen Chromophoren typischen hohen spezifischen Drehwerte (Tabelle 2).

Tabelle 2. Spezifische Drehwerte der Heptalene (+)-**1** sowie (+)-**2** (in  $\text{CHCl}_3$ ) [12].

	$[\alpha]^{20}_{340}$	$[\alpha]^{20}_{378}$
(+)- <b>1a</b>	+1930 ( $c=1.028$ )	+1460 ( $c=1.028$ )
(+)- <b>1b</b>	+2550 ( $c=1.004$ )	+1910 ( $c=1.004$ )
(+)- <b>2a</b>	+1860 ( $c=0.921$ )	+1310 ( $c=0.921$ )
(+)- <b>2b</b>	+2140 ( $c=0.514$ )	+1430 ( $c=1.029$ )

Die kinetischen Parameter der Doppelbindungsverschiebung ausgehend von **rac-2a** wurden  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch in  $[\text{D}_{14}]$ -Diglyme bei Temperaturen zwischen 50 und  $80^\circ\text{C}$  bestimmt. Die Geschwindigkeitskonstanten der Rückreaktion wurden aus den Gleichgewichtskonstanten, die im Temperaturbereich von 50 bis  $170^\circ\text{C}$  bestimmt wurden, berechnet, da das Gleichgewichtsverhältnis **rac-1a** : **rac-2a** ungefähr 10 : 1 beträgt und damit die Messungen ausgehend von **rac-1a** nur sehr ungenaue Daten liefern (Tabelle 3).

Die Racemisierungsgeschwindigkeiten wurden anhand der Abnahme des Drehwerts von Lösungen der optisch aktiven Heptalene **1a** und **2a** in Diglyme bei 130 bis  $150^\circ\text{C}$  ermittelt. Da ausgehend von **1a** und **2a** die gleichen Geschwindigkeitskonstanten erhalten werden, dürfte die Doppelbindungsverschiebung in einem vorgelagerten Gleichgewicht erfolgen.

Tabelle 3. Kinetische Parameter der Doppelbindungsverschiebung (BS) und der Ringinversion (RI) der Heptalene **1a** und **2a** [13].

	$\Delta H_{25^\circ\text{C}}^{\ddagger}$ [kcal·mol <sup>-1</sup> ]	$\Delta S_{25^\circ\text{C}}^{\ddagger}$ [cal·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> ]
BS <b>2a</b> → <b>1a</b>	22.8 ± 0.6	-11.1 ± 2.0
BS <b>1a</b> → <b>2a</b>	25.7 ± 0.6	-7.8 ± 1.7
RI (-)-[ <b>1a</b> ⇌ <b>2a</b> ]→	28.3 ± 0.4	-11.6 ± 0.9
<i>rac</i> -[ <b>1a</b> ⇌ <b>2a</b> ]		

Die kinetischen Daten der dynamischen Prozesse der Heptalene **1a** und **2a** sind nicht mit einem planaren Übergangszustand für die Doppelbindungsverschiebung vereinbar. Für die unter Retention der Konfiguration verlaufende Doppelbindungsverschiebung muß man einen helicalen chiralen Übergangszustand mit einem delokalisierten π-Elektronensystem annehmen. Im Falle planarer Übergangszustände, wie sie von Paquette<sup>[14]</sup> für die analogen Prozesse bei substituierten Cyclooctatetraenen angenommen wurden, sollte die Energiebarriere für die Doppelbindungsverschiebung um den für die Delokalisierung des antiaromatischen π-Elektronensystems erforderlichen Energiebetrag höher sein als die der Ringinversion.

Nach π-SCF-Kraftfeldrechnungen<sup>[15]</sup> für die Dynamik beider Prozesse des 1,5,6,10-Tetramethylheptalens sollte in Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden die Doppelbindungsverschiebung über einen helicalen, delokalisierten Übergangszustand ( $\Delta H^\ddagger$ : ca. 30 kcal·mol<sup>-1</sup>), die Ringinversion hingegen über einen nur teilweise planaren und lokalisierten Übergangszustand ( $\Delta H^\ddagger$ : ca. 31 kcal·mol<sup>-1</sup>) verlaufen. Im Gegensatz dazu erfordern die entsprechenden Prozesse mit planaren Übergangszuständen Aktivierungsenthalpien von mehr als 50 kcal·mol<sup>-1</sup>.

Eingegangen am 15. Oktober 1984 [Z 1025]  
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

- [1] M. J. S. Dewar, *Adv. Chem. Phys.* 4 (1965) 65; R. Breslow, *Pure Appl. Chem.* 28 (1971) 111; *Acc. Chem. Res.* 6 (1973) 393.
- [2] a) H. Irmgartinger, M. Nixdorf, *Angew. Chem.* 95 (1983) 415; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 403, zit. Lit.; b) B. Kitschke, H. J. Lindner, *Tetrahedron Lett.* 1977, 2511; P. Bischof, R. Gleiter, K. Hafner, K. H. Knauer, J. Spanget-Larsen, H. U. Süss, *Chem. Ber.* 111 (1978) 932; c) J. F. M. Oth, *Pure Appl. Chem.* 25 (1971) 573, zit. Lit.; d) E. Vogel, J. Wassen, H. Königshofen, K. Müllen, J. F. M. Oth, *Angew. Chem.* 86 (1974) 777; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13 (1974) 732; L. A. Paquette, *Isr. J. Chem.* 20 (1980) 233.
- [3] H. J. Lindner, B. Kitschke, *Angew. Chem.* 88 (1976) 123; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 106; J. Stegemann, H. J. Lindner, *Tetrahedron Lett.* 1977, 2515.
- [4] J. F. M. Oth, K. Müllen, H. Königshofen, J. Wassen, E. Vogel, *Helv. Chim. Acta* 57 (1974) 2387.
- [5] E. Vogel, D. Kerimis, N. T. Allison, R. Zellerhoff, J. Wassen, *Angew. Chem.* 91 (1979) 579; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 545.
- [6] F. G. Klärner, persönliche Mitteilung, 1982.
- [7] K. Hafner, H. Diehl, H. U. Süss, *Angew. Chem.* 88 (1976) 121; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 104.
- [8] Für die korrekte Bezeichnung der Doppelbindungsisomere ist die IUPAC-Regel A-21.1, nach welcher das Stammsystem als Heptalen zu benennen ist, nicht geeignet. Regel A-31.3 ermöglicht die Bildung eindeutiger Namen. **1a**: 6,8,10,12-Tetramethylbicyclo[5.5.0]dodeca-1,3,5,7,9,11-hexaen-2,3-dicarbonsäure-dimethylester; **2a** ist das entsprechende 2,4,6,8,10,12(1)-hexaen.
- [9] Neben *rac*-**1a** und *rac*-**2a** werden 2°-*rac*-5,6,8,10-Tetramethyl-2,3-heptalendicarbonsäure-dimethylester (orange Nadeln,  $F_p$  = 125–127°C; 300MHz-<sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.7x (d,  $J$  = 1.0 Hz, 3H, 10-Me), 1.79 (s, 3H, 5-Me), 1.97 (s, 3H, 6-Me), 2.00 (d,  $J$  = 1.3 Hz, 3H, 8-Me), 3.76, 3.77 (2s, je 3H, 2CO<sub>2</sub>Me), 5.97 (s, 1H, 7-H), 6.09 (s, 1H, 9-H), 6.75 (s, 1H, 1-H), 7.40 (s, 1H, 4-H); UV (*n*-Hexan):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg<sub>e</sub>): 219 sh (4.24), 232 (4.25), 271 (4.30), 328 (3.75 nm) und 23% 4,6,8-Trimethyl-1,2-azulendicarbonsäure-dimethylester [8] erhalten.
- [10] Röntgenstrukturanalysen: **1a**: Monoklin, Raumgruppe  $P_2/c$ ,  $Z$  = 8,  $a$  = 2394.5(4),  $b$  = 922.9(3),  $c$  = 1671.6(9) pm;  $\beta$  = 105.04(5)°,  $V$  = 3567 · 10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>;  $\rho_{\text{ber}}$  = 1.22 g/cm<sup>3</sup>;  $5^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$ : ( $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ ,  $\lambda$  = 154.18 pm); 4330 unabhängige Reflexe, Lorentz- und Polarisationskorrektur, Lage der Wasserstoffatome nach idealer Geometrie berechnet und optimiert,  $R_1$  = 0.0667,  $R_2$  = 0.0509 für 4322 Strukturfaktoren ( $|F_0| \geq 0.5 \sigma_F$ ). **2a**: Triklin, Raum-

gruppe **P1**,  $Z$  = 4,  $a$  = 1840.7,  $b$  = 1197.9,  $c$  = 860.9 pm;  $\alpha$  = 102.75(1),  $\beta$  = 98.57(2),  $\gamma$  = 80.24(4)°;  $V$  = 1812 · 10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>;  $\rho_{\text{ber}}$  = 1.20 g/cm<sup>3</sup>;  $5^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$ : ( $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ ,  $\lambda$  = 154.18 pm); 4830 unabhängige Reflexe, Lorentz- und Polarisationskorrektur, Lage der Wasserstoffatome nach idealer Geometrie berechnet und optimiert,  $R_1$  = 0.1417,  $R_2$  = 0.0981 für 4317 Strukturfaktoren ( $|F_0| \geq 0.5 \sigma_F$ ). Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51084, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

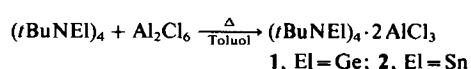
- [11] Auf ähnlichem Weg konnte bei *rac*-7-Isopropyl-5,10-dimethyl-1,2-heptalendicarbonsäure-dimethylester (W. Bernhard, H.-R. Zumbrunnen, H.-J. Hansen, *Chimia* 33 (1979) 324) eine Enantiomerenreicherung erreicht werden (H.-J. Hansen, persönliche Mitteilung, 1981).
- [12] Für (-)-**1** und (-)-**2** wurden entsprechende Drehwerte gefunden. Anmerkung bei der Korrektur (6. Februar 1985): Inzwischen wurde durch Röntg-Strukturanalyse des (1S,2R)-(+)-Ephedrinsalzes von (+)-**1b** die Absolutkonfiguration von (+)-**1b** als *M*(+)-**1b** bestimmt.
- [13] Details zu den kinetischen Messungen: G. L. Knaup, Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt 1985.
- [14] L. A. Paquette, *Pure Appl. Chem.* 54 (1982) 987.
- [15] H. J. Lindner, *Tetrahedron* 30 (1974) 1127; Programm PIMM82, unveröffentlicht, Technische Hochschule Darmstadt 1982.

## Zur „stereochemischen Aktivität“ einsamer Elektronenpaare an niedrigerwertigen Elementen der 4. Hauptgruppe: $(\text{GeNtBu})_4 \cdot 2 \text{AlCl}_3$ und $(\text{SnNtBu})_4 \cdot 2 \text{AlCl}_3$ \*\*

Von Michael Veith\* und Walter Frank  
Professor Gerhard Fritz zum 65. Geburtstag gewidmet

Über die „stereochemische Aktivität“ einsamer Elektronenpaare an schweren Hauptgruppenelementen ist oft diskutiert worden<sup>[1,2]</sup>, wobei bindungstheoretische, strukturelle und chemische Gesichtspunkte für den Beweis der Existenz oder Nichtexistenz herangezogen wurden. Bei Molekülverbindungen von zweiwertigen Elementen der vierten Hauptgruppe (insbesondere von Ge<sup>II</sup> und Sn<sup>II</sup>) hat man vor allem Übergangsmetallkomplexe  $X_n\text{M}-\text{ElY}_2^{[2]}$  oder  $[\text{X}_n\text{M}-\text{ElY}_3]^{[2]}$  ( $\text{El} = \text{Ge}, \text{Sn}$ ) als Beleg dafür angesehen, daß diese Elemente über das freie Elektronenpaar als Basen wirken können; dabei wurde allerdings die besondere Elektronenstruktur des Übergangsmetalls außer Acht gelassen (Rückbindung etc., vgl. auch Carbenkomplexe<sup>[3]</sup>). Auch wenn über eine Reihe von Säure-Base-Addukten wie  $(\text{Cp})_2\text{Sn} \cdot \text{AlX}_3^{[2]}$  ( $\text{Cp}$  = cyclopentadienyl, X = Halogen) und  $\text{X}_2\text{Sn} \cdot \text{BF}_3^{[2]}$  berichtet wurde, so sind weder die genauen Strukturen bekannt, noch ist die Formulierung der Verbindungen als Addukte gesichert. Nach neuesten Strukturuntersuchungen muß sogar das als Addukt bezeichnete  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Sn} \cdot \text{BF}_3$  als  $[(\text{BF}_4)^{\ominus}((\mu\text{-}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Sn}(\mu\text{-}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Sn}))^{\oplus} \cdot \text{thf}]_n$  beschrieben werden<sup>[4]</sup>.

Es ist nun gelungen, durch Umsetzung der cubanartigen Verbindungen  $(\text{GeNtBu})_4$ <sup>[5]</sup> und  $(\text{SnNtBu})_4$ <sup>[5]</sup> mit Aluminiumtrichlorid Addukte darzustellen, in denen Ge-Al- bzw. Sn-Al-Bindungen vorliegen. Durch Variierung des Molverhältnisses der Reaktionspartner haben wir versucht, die Addukte  $(\text{tBuNEI})_4 \cdot (\text{AlCl}_3)_x$  mit  $x = 1\text{--}4$  zu synthetisieren; es ließen sich jedoch bei der Kristallisation immer nur diejenigen mit  $x = 2$  isolieren.



[\*] Prof. Dr. M. Veith, Dipl.-Chem. W. Frank  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
D-6600 Saarbrücken

[\*\*] Cyclische Diazastannylen, 21. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 20. Mitteilung: M. Veith, W. Frank, *Angew. Chem.* 96 (1984) 163; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 158.