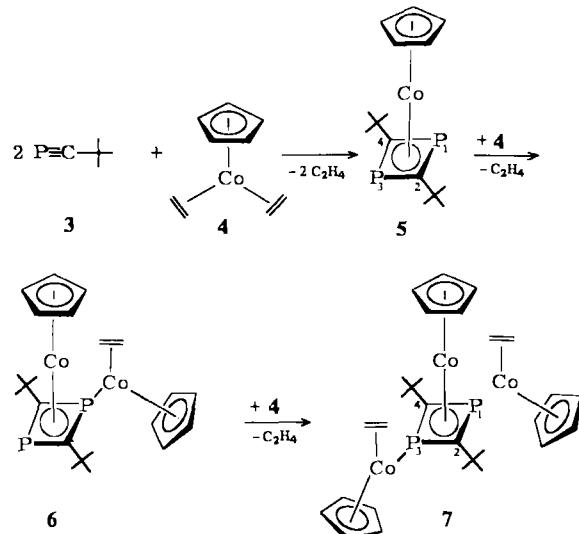


ist, daß **3**^[2] „side-on“-Komplexe mit Platin bildet^[3] und als Brückenligand in Metallclustern auftritt^[4]. Wir wählten den Cobaltkomplex **4**^[5], da seine Ethylenliganden durch Alkine ersetzt werden können und an ihm Alkincyclooligomerisierungen ablaufen^[6].

Läßt man **4** mit **3** in Ether/Pentan bei -30°C reagieren, so werden in Abhängigkeit vom Molverhältnis der Reaktanten der Monocobaltkomplex **5**, der Dicobaltkomplex **6** oder der Tricobaltkomplex **7** als rote bis rotbraune, kristalline Verbindungen erhalten. Allen gemeinsam ist die hiermit erstmals aufgebaute λ^3 -1,3-Diphosphet-Struktur-einheit. Die Komplexe **6** und **7** lassen sich auch aus **5**, der Komplex **7** auch aus **6** durch Umsetzen mit **4** herstellen.



Die Verbindungen **5**, **6** und **7** liefern korrekte Elementaranalysen. Die Molmasse von **5** wurde massenspektrometrisch ermittelt (m/z 324, 96% relative Intensität). **6** und **7** sind instabiler: Das erste, bei **7** auftretende Fragment hat m/z 572 (7%); es entsteht durch doppelte Ethylenabspaltung.

In Einklang mit den Strukturen von **5**^[10] und **7** findet man für die Atome des Vierrings jeweils nur ein Signal in den ^{31}P -NMR- (**5**: $\delta = 38.1$; **7**: $\delta = 85.9$) und ^{13}C -NMR-Spektren (**5**: $\delta = 107.55$, t, $J(\text{P},\text{C}) = 54.4$ Hz; **7**: $\delta = 99.38$, t, $J(\text{P},\text{C}) = 22.1$ Hz). Dagegen treten im ^{31}P -NMR-Spektrum von **6** zwei Signale auf ($\delta = 134.9$, -32.0), wobei das bei tieferem Feld etwas verbreitert ist (Halbwertsbreite = 35 Hz, σ -Bindung zu Co). Im ^{13}C -NMR-Spektrum erscheint für C-2/C-4 jedoch nur ein Signal als Doppeldublett [$\delta = 102.8$, $J(\text{P},\text{C}) = 58.7$, 19.6 Hz]^[7]. Daraus folgt, daß im Dicobaltkomplex **6** die Bindungen eines Phosphoratoms zu beiden ursprünglichen Phosphaalkin-Kohlenstoffatomen gleich sein müssen. Alternative Strukturen wie Diphosphacobaltacyclopentadiene oder Komplexe mit σ - und π -gebundenen Phosphaalkinen sind somit ausgeschlossen. Auch die Signalmultiplizitäten für C-2/C-4 in den ^{13}C -NMR-Spektren von **5** und **7** sind mit einer Diphosphet-Struktur vereinbar, beweisen allerdings die chemische und magnetische Äquivalenz beider Phosphoratome nicht schlüssig, da es auch ein ABX-Spinsystem ($\text{A},\text{B} = ^{31}\text{P}$, $\text{X} = ^{13}\text{C}$) mit großer Kopplungskonstante J_{AB} das Aufspaltungsmuster erklären könnte^[8]. (Da nicht beide Phosphoratome direkt an das ^{13}C -Atom gebunden wären, handelt es sich um ein AB-Spinsystem; der Isotopeneffekt und damit die Verschiebungsdifferenz $\Delta\delta_{\text{AB}}$ sind hier allerdings sehr klein.)

Aus Bisethylen(indenyl)cobalt und **3** oder 2-Methylpropylidinphosphan (**3**, iPr statt tBu)^[9] wurden ebenfalls Monocobaltkomplexe des Typs **5** erhalten^[12].

Arbeitsvorschrift

5: Zur Lösung von 1.4 g (7.8 mmol) **4** [5] in 20 mL Ether/Pentan 1:1 (wasserfrei) tropft man unter Röhren (Ar-Schutzgas) bei -30°C 2.0 g (20.0 mmol) **3** [2] in 10 mL Ether/Pentan (wasserfrei). Nach 1 h bei -5°C wird eingedampft, der kristalline Rückstand in 10 mL Pentan (wasserfrei) gelöst, über Florisil filtriert und 12 h auf -78°C gekühlt, wobei **5** auskristallisiert. Das Lösungsmittel wird mit einem Frittenheber entfernt und **5** bei 10^{-3} Torr getrocknet. Ausbeute 1.70 g (67%) rotbraune Kristalle, $\text{Fp} = 54^{\circ}\text{C}$.

6: Wie bei 5 beschrieben, erhält man aus 0.7 g (3.7 mmol) **4** [5] und 0.4 g (4.0 mmol) **3** [2] 0.4 g (50%) **6** als rotbraune Kristalle, $\text{Fp} = 125^{\circ}\text{C}$ (Zers.).

7: Wie bei 5 beschrieben, erhält man aus 1.6 g (8.9 mmol) **4** [5] und 0.6 g (6.0 mmol) **3** [2] 0.8 g (43%) **7** als rote Nadeln, $\text{Fp} = 135^{\circ}\text{C}$ (Zers.).

Eingegangen am 10. März,
ergänzt am 18. April 1986 [Z 1697]

[1] **1**, $\text{R}^1 = \text{Ph}$, $\text{R}^2 = \text{PPh}_3^{\text{O}}\text{Cl}^{\text{O}}$; R. Appel, F. Knoll, H. D. Wihler, *Angew. Chem.* 89 (1977) 415; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 402; **1**, $\text{R}^1 = \text{NMe}_2$, $\text{R}^2 = \text{H}$; J. Svava, E. Fluck, H. Riffel, *Z. Naturforsch. B* 40 (1985) 1258; **1**, $\text{R}^1 = \text{Ph}$, $\text{R}^2 = \text{PO}(\text{NPr}_2)_2$ u. a.; H. Keller, G. Maas, M. Regitz, *Tetrahedron Lett.* 27 (1986) 1903.

[2] G. Becker, G. Gresser, W. Uhl, *Z. Naturforsch. B* 36 (1981) 16.

[3] J. C. T. R. Burckett-St. Laurent, P. B. Hitchcock, H. W. Kroto, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 1141; S. J. Al-Resayes, P. B. Hitchcock, M. F. Meidine, J. F. Nixon, *ibid.* 1984, 1080.

[4] Übersicht: O. J. Scherer, *Angew. Chem.* 97 (1985) 905; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 924.

[5] K. Jonas, E. Defense, D. Habermann, *Angew. Chem.* 95 (1983) 729; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 716.

[6] K. Jonas, *Angew. Chem.* 97 (1985) 292; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 295.

[7] **5**: $^{1}\text{H-NMR}$ (400 MHz, $[\text{D}_6]\text{Toluol}$): $\delta = 0.91$ (s, 18 H; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 4.92 (s, 5 H; C_5H_5); $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, $[\text{D}_6]\text{Toluol}$, -50°C): $\delta = 31.21$ ($J(\text{H},\text{C}) = 125$ Hz, $J(\text{P},\text{C}) = 4.1$ Hz; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.33 ($J(\text{P},\text{C}) = 7.1$ Hz; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 81.53 ($J(\text{H},\text{C}) = 177$ Hz; C_5H_5), 107.55 ($J(\text{P},\text{C}) = 54.4$ Hz, C-2,4). - **6**: $^{1}\text{H-NMR}$ (400 MHz, $[\text{D}_6]\text{Toluol}$): $\delta = 1.01$ (s, 18 H; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2.06, 2.67 (jeweils m, jeweils 2 H; C_2H_4), 4.62, 4.84 (jeweils s, jeweils 5 H; C_5H_5); $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, $[\text{D}_6]\text{Toluol}$, -50°C): $\delta = 26.81$ ($J(\text{H},\text{C}) = 154$ Hz; C_2H_4), 30.81 ($J(\text{H},\text{C}) = 126$ Hz; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 32.75 ($J(\text{P},\text{C}) = 3.7$ und 7.1 Hz; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 80.31 ($J(\text{H},\text{C}) = 177$ Hz; $\eta\text{-C}_5\text{H}_5\text{-Co}(\eta)$), 82.35 ($J(\text{H},\text{C}) = 177$ Hz, $J(\text{P},\text{C}) = 2.4$ Hz; $\eta\text{-C}_5\text{H}_5\text{-Co}(\sigma)$), 102.82 ($J(\text{P},\text{C}) = 58.7$ und 19.6 Hz; C-2,4). - **7**: $^{1}\text{H-NMR}$ (200 MHz, $[\text{D}_6]\text{Toluol}$): $\delta = 1.15$ (s, 18 H; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2.04, 2.81 (jeweils m, jeweils 4 H; C_2H_4), 4.48 (s, 5 H; C_5H_5), 4.57 (s, 10 H; C_5H_5); $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, $[\text{D}_6]\text{Toluol}$, -30°C): $\delta = 27.08$ ($J(\text{H},\text{C}) = 154$ Hz; C_2H_4), 30.65 ($J(\text{H},\text{C}) = 126$ Hz, $J(\text{P},\text{C}) = 5.0$ Hz; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 33.02 ($J(\text{P},\text{C}) = 4.2$ Hz; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 80.26 ($J(\text{H},\text{C}) = 176$ Hz; $\eta\text{-C}_5\text{H}_5\text{-Co}(\eta)$), 82.67 ($J(\text{H},\text{C}) = 174$ Hz; $\eta\text{-C}_5\text{H}_5\text{-Co}(\sigma)$), 99.38 ($J(\text{P},\text{C}) = 22.1$ Hz; C-2,4).

[8] D. A. Redfield, V. H. Nelson, L. W. Cary, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 10 (1974) 727; P. W. Jolly, R. Mynott, *Adv. Organomet. Chem.* 19 (1981) 257.

[9] W. Rösch, U.-J. Vogelbacher, T. Allspach, M. Regitz, *J. Organomet. Chem.* 306 (1986) 39.

[10] Die Struktur von **5** konnte durch eine Kristallstrukturanalyse bestätigt werden. Danach ist das 1,3-Diphosphacyclobutadien nahezu planar und die PC-Abstände sind alle gleich [11].

[11] C. Krüger, Y.-H. Tsay (Mülheim a. d. Ruhr), persönliche Mitteilung.

[12] Anmerkung der Redaktion: Vor wenigen Wochen wurde über Synthese und Charakterisierung von **5** auch andernorts berichtet: P. B. Hitchcock, M. J. Maah, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 737.

Synthese und Eigenschaften von 1,3,5,7-Tetra-tert-butyl-s-indacen**

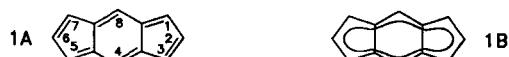
Von Klaus Hafner*, Bernd Stowasser,
Hans-Peter Krimmer, Stefanie Fischer, Michael C. Böhm
und Hans Jörg Lindner

Ergebnisse quantenchemischer Berechnungen (MINDO/3-Methode) lassen bei s-Indacen **1**^[1] – einem durch

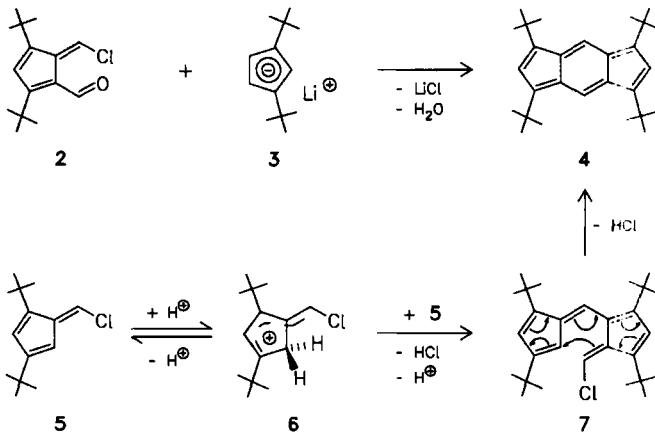
[*] Prof. Dr. K. Hafner, Dipl.-Ing. B. Stowasser, Dr. H.-P. Krimmer, S. Fischer, Dr. M. C. Böhm, Prof. Dr. H. J. Lindner
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Petersenstraße 22, D-6100 Darmstadt

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Dr.-Otto-Röhm-Gedächtnisstiftung, Darmstadt, gefördert.

zwei σ -Bindungen gestörten [12]Annulen – einen starken Substituenteneinfluß auf den Bindungszustand des 12π -Perimeters erwarten. Während für die lokalisierte Struktur **1A** mit C_{2v} -Symmetrie sowie die entsprechende Struktur



der 2,4,6,8-Tetraalkyl-Derivate eine um ca. 10 kcal·mol⁻¹ geringere Bildungsenthalpie als für das delokalisierte System **1B** mit D_{2h}-Symmetrie berechnet wird, sollte diese Energiedifferenz bei 1,3,5,7-Tetraalkyl-s-indacenen nur noch ca. 2 kcal·mol⁻¹ betragen, und bei 4,8-Diamino-s-indacenen sollte ein vollständig delokalisiertes π-Elektronensystem bevorzugt sein. Auch Nitrilgruppen in 2- und 6-Stellung lassen eine Verringerung der Energiedifferenz zwischen **1A** und **1B** auf ca. 6 kcal·mol⁻¹ erwarten. Ein ähnlich signifikanter, die Bindungsverhältnisse des 12π-Perimeters von **1** verändernder Alkylgruppen-Effekt ist bisher bei anderen [4n]-π-Elektronensystemen nicht bekannt. Dieser Effekt beruht auf einer erhöhten Kopplung zwischen dem π-Elektronensystem und den Substituenten im Falle der delokalisierten Struktur **1B**. Nachdem die quantenchemischen Voraussagen für die Bindungsverhältnisse des beständigen 4,8-Bis(dimethylamino)-s-indacens sowie auch für die des 4-Dimethylamino-2,6,8-tri-*tert*-butyl-Derivats experimentell bestätigt werden konnten^[2,3], war es reizvoll, die Berechnungen ebenfalls bei Alkyl-Derivaten von **1** zu überprüfen, um damit weitergehende Informationen über das 12π-Elektronensystem zu erhalten. Dafür schien 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-s-indacen **4** besonders geeignet, da es gegenüber dem thermisch extrem instabilen **1⁽¹⁾** durch die raumerfüllenden Alkylgruppen zusätzlich kinetisch stabilisiert sein sollte.



In Analogie zur Synthese von 4,8-Bis(dimethylamino)-s-indacen^[2] lässt sich **4** durch Umsetzung von 2,4-Di-*tert*-butyl-6-chlor-1-formyl-pentafulven **2**^[4] mit Lithium-1,3-di-*tert*-butyl-cyclopentadienid **3**^[5] (CH_2Cl_2 , 0°C) als rote Nadeln (Zers.-P. 190°C; Ausb. 30%) gewinnen^[3]. Einen sehr viel einfacheren und ergiebigeren Zugang zu **4** fanden wir in der durch Protonensäuren katalysierten Kondensation von 1,3-Di-*tert*-butyl-6-chlorpentafulven **5**^[6] in siedendem Methanol. Dabei dürfte sich zunächst das durch reversible Protonierung resultierende Kation **6** mit **5** zum 6-Chlor-1-(6-pentafulvenyl)pentafulven-Derivat **7** vereinigen, dessen 12π-Electrocyclisierung mit nachfolgender HCl-Elimi-

nierung in 90% Ausbeute zu 4 führt. In kristalliner Form ist 4 thermisch sowie an Luft beständig, in Lösung dagegen außerordentlich empfindlich gegenüber Sauerstoff und Säurespuren^[7].

Das einfache $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **4** (siehe Tabelle 1) weist die Signale der Ringprotonen paratrop verschoben gegenüber denen des Dihydro-Derivats **9** auf ($\Delta\delta = 0.66\text{--}0.81\text{ ppm}$) und spricht für einen schwachen antiaromatischen Charakter des *s*-Indacen-Systems. Das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum mit vier Signalen für die zwölf Perimeter-C-Atome zeigt bis -130°C (in CS_2/COS (1:1)) keine Temperaturabhängigkeit der Linienformen^[8]. Dies lässt entweder in Einklang mit den quantenchemischen Berechnungen auf eine sehr geringe Energiebarriere zwischen den beiden π -Bindungsisomeren oder auf ein delokalisiertes π -Elektronensystem schließen.

Die Kristallstrukturanalyse von 4 bei Raumtemperatur (siehe Abb. 1) liefert für den Perimeter CC-Bindungslängen, die mit einem delokalisierten Zustand vereinbar sind. Eine endgültige Aussage ist jedoch wie bei Tetra-*tert*-butyl-cyclobutadien¹⁹⁾ erst von einem Beugungsexperiment bei tiefen Temperaturen zu erwarten.

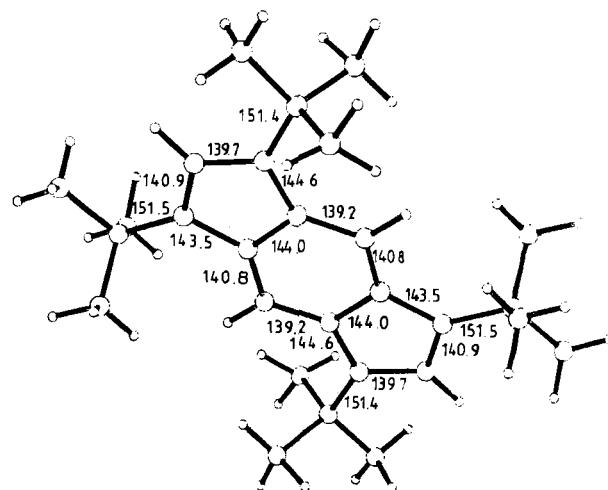


Abb. 1. Struktur von **4** im Kristall bei Raumtemperatur; Bindungslängen in pm (Standardabweichungen $\sigma_r = 0.5$ pm) [10].

Ein nach einer modifizierten INDO-Variante^[11] berechnetes Elektronenspektrum (CI-Versfahren) für die lokalisierte Struktur von **4** stimmt mit den gemessenen Daten überein (siehe Tabelle 1)^[12].

In seinen Reaktionen mit nucleophilen Partnern verhält sich **4** – mit Ausnahme der Bildung von **9** – ähnlich den 4,8-Bis(dimethylamino)-*s*-indacen-Derivaten^[3], ist jedoch nicht zur reversiblen Protonierung oder zur Michael-Addition an elektronenarme Alkine befähigt. Während die Addition von Methylolithium (Ether, 25°C) zu 1,3,5,7-Tetra-

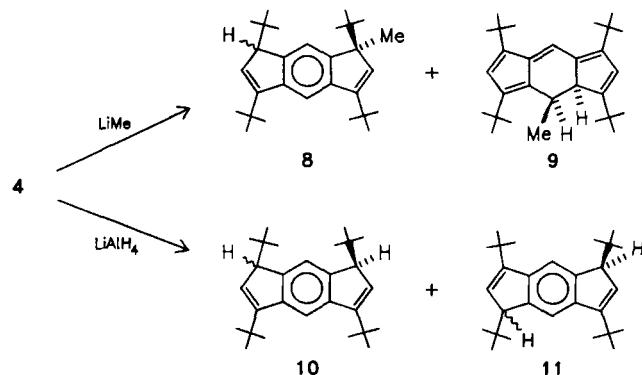
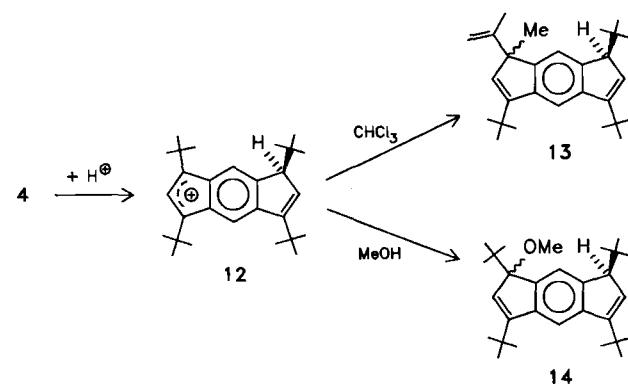


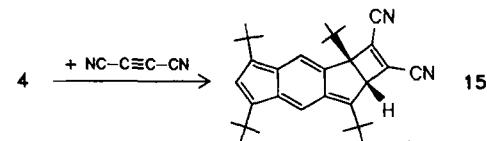
Tabelle 1. Spektrale Daten der Verbindungen 4, 8–10 und 13–15. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz), $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75.47 MHz), UV (n -Hexan).

4:	$^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.18$ (s; 3H, $t\text{Bu}$), 5.29 (s; 2H, 2,6-H), 6.90 (s; 2H, 4,8-H); $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 31.2$ (q; $t\text{Bu}$), 34.0 (s; $t\text{Bu}$), 124.9 (d; C-2,6 oder C-4,8), 129.1 (d; C-2,6 oder C-4,8), 132.0 (s; C-3a,4a,7a,8a), 164.3 (s; C-1,3,5,7); UV: $\lambda_{\text{max}}(\lg \epsilon) = 224$ (4.10), 234 (4.03) sh, 278 (4.23) sh, 284 (4.37) sh, 289 (4.48) sh, 294 (4.61), 301 (4.66), 307 (4.77), 330 (3.45) sh, 340 (3.48), 451 (3.41) sh, 486 (3.83) sh, 500 (3.96) sh, 505 (4.01), 519 (4.11) sh, 527 (4.26) sh, 539 (4.51) sh, 545 nm (4.64)
8:	$^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.94$ (s; 9H, $t\text{Bu}$), 1.00 (s; 9H, $t\text{Bu}$), 1.26 (s; 3H, Me), 1.36 (s; 9H, $t\text{Bu}$), 1.38 (s; 9H, $t\text{Bu}$), 3.09 (d, $J = 2.0$ Hz; 1H, 7-H), 6.04 (s; 1H, 2-H), 6.11 (d, $J = 2.0$ Hz; 1H, 6-H), 7.53 (s; 1H, 8-H), 7.66 (s; 1H, 4-H); UV: $\lambda_{\text{max}}(\lg \epsilon) = 230$ (4.17) sh, 237 (4.43), 245 (4.65), 254 (4.64), 274 (3.64), 284 (3.63), 296 (3.60), 302 (3.53) sh, 308 (3.56), 313 (3.38) sh, 322 nm (3.27)
9:	$^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.67$ (d, $J = 6.7$ Hz; 3H, Me), 1.22 (s; 9H, $t\text{Bu}$), 1.29 (s; 9H, $t\text{Bu}$), 1.30 (s; 9H, $t\text{Bu}$), 1.32 (s; 9H, $t\text{Bu}$), 3.40 (br. d, $J = 4.5$ Hz; 1H, 3a-H), 3.89 (qd, $J_1 = 6.7$ Hz; $J_2 = 4.5$ Hz; 1H, 4-H), 6.10 (s; 1H, 6-H), 6.36 (d, $J = 1.2$ Hz; 1H, 2-H), 7.56 (s; 1H, 8-H); UV: $\lambda_{\text{max}}(\lg \epsilon) = 235$ (3.95), 241 (3.95), 286 (3.20) sh, 386 (4.30), 471 nm (2.76) sh
10:	$^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.01$ (s; 18H, $t\text{Bu}$), 1.40 (s; 18H, $t\text{Bu}$), 3.09 (d, $J = 1.9$ Hz; 2H, 1,7-H), 6.13 (d, $J = 1.9$ Hz; 2H, 2,6-H), 7.67 (s; 1H, 4-H oder 8-H), 7.73 (s; 1H, 4-H oder 8-H); UV: $\lambda_{\text{max}}(\lg \epsilon) = 223$ (4.06) sh, 230 (4.19) sh, 236 (4.43), 245 (4.61), 253 (4.55), 286 (3.82), 290 (3.82), 296 (3.84), 301 (3.78) sh, 307 (3.68) sh, 312 (3.53) sh, 321 nm (3.17)
13:	$^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.97$ (s; 9H, $t\text{Bu}$), 1.38–1.40 (24H, $t\text{Bu}$, 2Me), 3.10 (d, $J = 2.0$ Hz; 1H, 7-H), 4.90 (m; 1H, $=\text{CH}_2$), 5.10 (m; 1H, $=\text{CH}_2$), 5.86 (s; 1H, 2-H), 6.13 (d, $J = 2.0$ Hz; 1H, 6-H), 7.32 (s; 1H, 8-H), 7.70 (s; 1H, 4-H); UV: $\lambda_{\text{max}}(\lg \epsilon) = 229$ (4.02) sh, 237 (4.26), 244 (4.49), 253 (4.50), 268 (3.50) sh, 278 (3.46) sh, 283 (3.43) sh, 296 (3.38), 301 (3.29) sh, 308 (3.40), 313 (3.14) sh, 321 nm (3.20)
14:	$^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.99$ (s; 9H, $t\text{Bu}$), 1.00 (s; 9H, $t\text{Bu}$), 1.37 (s; 9H, $t\text{Bu}$), 1.39 (s; 9H, $t\text{Bu}$), 2.92 (s; 3H, OMe), 3.09 (d, $J = 2.0$ Hz; 1H, 7-H), 5.84 (s; 1H, 2-H), 6.15 (d, $J = 2.0$ Hz; 1H, 6-H), 7.48 (s; 1H, 8-H), 7.60 (s; 1H, 4-H); UV: $\lambda_{\text{max}}(\lg \epsilon) = 227$ (4.07) sh, 233 (4.23) sh, 240 (4.44), 248 (4.67), 257 (4.68), 281 (3.38), 288 (3.37) sh, 300 (3.27), 312 (3.20), 326 nm (3.03)
15:	$^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.12$ (s; 9H, $t\text{Bu}$), 1.33 (s; 18H, $t\text{Bu}$), 1.49 (s; 9H, $t\text{Bu}$), 4.64 (s; 1H, 2a-H), 6.41 (s; 1H, 6-H), 7.31 (s; 1H, 8-H), 7.74 (s; 1H, 4-H); $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 26.0$ –35.5 ($t\text{Bu}$), 60.5 ($\text{C}_{\text{tert.}}$), 67.4 ($\text{C}_{\text{quar.}}$), 111.2, 111.6 ($\text{C}=\text{N}$), 121.4, 123.2 ($\text{C}_{\text{tert.}}$), 124.1, 129.5, 130.4 ($\text{C}_{\text{quar.}}$), 130.7 ($\text{C}_{\text{tert.}}$), 134.0, 137.8, 145.0, 145.4, 148.4, 155.3 ($\text{C}_{\text{quar.}}$); UV: $\lambda_{\text{max}} = 227$, 234 sh, 258 sh, 289, 308 sh, 358 sh, 369, 564, 582 sh, 650 nm sh

tert-butyl-1-methyl-1,7-dihydro-s-indacen 8 (farblose Kristalle, $\text{Fp} = 200^\circ\text{C}$; Ausb. 46%) und dessen Isomer **9** (braune Kristalle, $\text{Fp} = 125^\circ\text{C}$; Ausb. 20%) führt, resultiert aus der Reduktion mit LiAlH_4 (Tetrahydrofuran, 25°C) als Hauptprodukt **1,3,5,7-Tetra-tert-butyl-1,7-dihydro-s-indacen 10** neben 15% des Isomers **11** (beides farblose Kristalle, Subl. 218°C). Die Protonierung von **4** mit Methansulfonsäure bei Raumtemperatur liefert das Indenyl-Kation **12**^[13], das in CHCl_3 unter Wagner-Meerwein-Umlagerung rasch in **13** (farblose Kristalle, $\text{Fp} = 152^\circ\text{C}$; Ausb. 43%) übergeht. In methanolischer Lösung läßt sich **12** dagegen als Methylether **14** (farblose Kristalle, $\text{Fp} = 195^\circ\text{C}$; Ausb. 62%) abfangen. Mit Dicyanacetylen vereinigt sich **4** in sie-



le, Subl. 218°C). Die Protonierung von **4** mit Methansulfonsäure bei Raumtemperatur liefert das Indenyl-Kation **12**^[13], das in CHCl_3 unter Wagner-Meerwein-Umlagerung rasch in **13** (farblose Kristalle, $\text{Fp} = 152^\circ\text{C}$; Ausb. 43%) übergeht. In methanolischer Lösung läßt sich **12** dagegen als Methylether **14** (farblose Kristalle, $\text{Fp} = 195^\circ\text{C}$; Ausb. 62%) abfangen. Mit Dicyanacetylen vereinigt sich **4** in sie-



dendem Benzol zum [12+2]-Cycloaddukt **15** (blaues Pulver, Zers. $> 40^\circ\text{C}$; Ausb. 9%), dessen Ringöffnung zum entsprechenden Cyclohept[s]inden bisher nicht gelang.

Eingegangen am 20. Februar 1986 [Z 1675]

CAS-Registry-Nummern:

2: 101998-69-0 / 3: 101998-78-1 / 4: 101998-70-3 / 5: 85655-87-4 / 8: 101998-71-4 / 9: 101998-72-5 / 10: 101998-73-6 / 11: 101998-74-7 / 13: 101998-75-8 / 14: 101998-76-9 / 15: 101998-77-0 / NCC≡CCN: 1071-98-3.

- [1] K. Hafner, *Angew. Chem.* 75 (1963) 1041; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 3 (1964) 165; *Pure Appl. Chem. Suppl.* 2 (1971) 1.
- [2] K. Hafner, H.-P. Krimmer, *Angew. Chem.* 92 (1980) 202; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 199.
- [3] K. Hafner, *Pure Appl. Chem.* 54 (1982) 939.
- [4] H.-P. Krimmer, *Dissertation*, Technische Hochschule Darmstadt 1983.
- [5] L. Knothe, H. Prinzbach, E. Hädicke, *Chem. Ber.* 114 (1981) 1656.
- [6] H.-P. Krimmer, B. Stowasser, K. Hafner, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 5135; K. Hafner, H.-P. Krimmer, B. Stowasser, *Angew. Chem.* 95 (1983) 496; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 490.
- [7] Die Angaben zur Beständigkeit von **4** in [3] beziehen sich auf Lösungen in organischen Solventen.
- [8] Für die Tieftemperatur- $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren von **4** danken wir Prof. K. Müllen, Mainz.
- [9] H. Irrgang, M. Nixdorf, *Angew. Chem.* 95 (1983) 415; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 403.
- [10] 4: Monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $Z=2$, $a=982.8(1)$, $b=1186.6(1)$, $c=1222.0(1)$ pm, $\beta=121.92(1)^\circ$, $V=1.209 \cdot 10^6$ pm 3 , $\rho_{\text{theor.}}=1.142$ g/cm 3 ; $3^\circ < 2\theta < 40^\circ$ (MoK_α , $\lambda=71.07$ pm), 1052 unabhängige Reflexe, Lorentz- und Polarisationskorrektur, Molekül auf kristallographischem Inversionszentrum, Lagen der Wasserstoffatome nach idealer Geometrie berechnet und optimiert, anisotrope Verfeinerung der Kohlenstoffatome, $R=0.070$, $R_w=0.048$ für 1048 Struktur faktoren ($|F_0| > 0$). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51911, der Autoren und des Zeitschriftenzitals angefordert werden.
- [11] M. C. Böhm, R. Gleiter, *Theor. Chim. Acta* 59 (1981) 127; berechnete Singulett-Elektronen-Übergänge von **4**: $\lambda_{\text{max}}(\text{Oszillatortr.}) = 525$ (0.15), 380 (0.02), 320 (0.36), 299 (0.75), 273 (0.07), 269 (0.27), 264 nm (0.30).
- [12] T. Nakajima, T. Saito, H. Yamaguchi, *Tetrahedron* 20 (1964) 2119.
- [13] Deuterierungsversuche zeigen, daß **4** primär in 2-Stellung protoniert wird und dieses Kation sich rasch in **12** umlagert.

9b-Methyl-9bH-benz[cd]azulen – ein neues antiaromatices 12π -Elektronensystem**

Von Klaus Hafner* und Volker Kühn

Professor Edgar Heilbronner zum 65. Geburtstag gewidmet

Von den bisher bekannten cyclisch konjugierten 12π -Elektronensystemen erlaubt nur 1,7-Methano-[12]annulen^[1] Rückschlüsse auf die erwartete Antiaromaticität des planaren 12π -Perimeters, da [12]Annulen^[2] und 1,6-Methano-[12]annulen^[3] konformativ beweglich sind und die π -Perimeter erheblich von einer ebenen Geometrie abweichen. Bei Cycl[3.3.3]azin(9b-Azaphenalen) und

[*] Prof. Dr. K. Hafner, Dipl.-Ing. V. Kühn
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
Petersenstraße 22, D-6100 Darmstadt

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Dr.-Otto-Röhm-Gedächtnisstiftung, Darmstadt, gefördert.