

lylcyclopentadien getropft. Nach Beendigung der Gasentwicklung wird die Reaktionsmischung filtriert; durch Einengen und Kühlen des klaren Filtrats und anschließende mehrfache Umkristallisation des Rohproduktes werden farblose Nadeln erhalten; $F_p = 203^\circ\text{C}$. - $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta(\text{SiMe}_3) = 0.31$ (s, 9 H), $\delta(\text{C}_6\text{H}_5) = 5.85$ (AA'BB', 4 H); $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta(\text{SiMe}_3) = 1.16$, $\delta(\text{C}_6\text{H}_5) = 108.9$, 112.7, 110.1; $^{29}\text{Si-NMR}$ (C_6D_6): $\delta(\text{SiMe}_3) = -13.9$; MS (70 eV): m/z 176 (M^+ , 6%), 73 (SiMe_3^+ , 17%); 39 (K^+ , 100%).

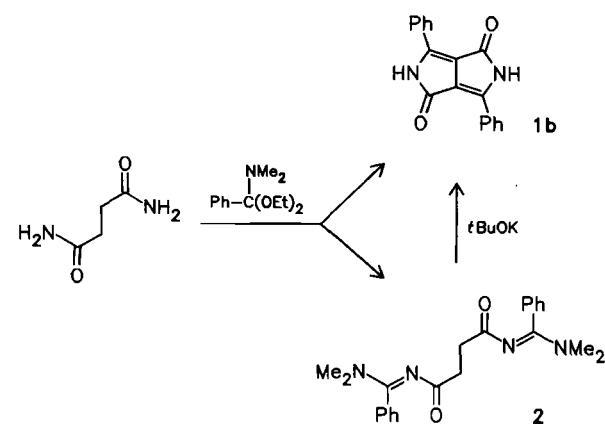
- [7] **1** kristallisiert orthorhomatisch, Raumgruppe $Pbca$, $a = 7.967(1)$, $b = 10.776(1)$, $c = 24.661(1)$ Å, $V = 2117.2$ Å 3 , $Z = 8$; 1261 symmetrieeinabhängige Reflexe, davon 518 beobachtet ($I > 2\sigma(I)$); $R_w = 0.057$ (Messung: Siemens AED2; Lösung: SHELX 76). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52381, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [8] Ionenradien für die Koordinationszahl 6 nach Pauling.
- [9] Auch in Tris(trimethylsilyl)cyclopentadienyllithium ist Lithium vermutlich vorwiegend elektrostatisch gebunden; kovalente Bindungsanteile könnten bisher nicht nachgewiesen werden. Dies gilt auch für andere π -Komplexe des Lithiums (siehe hierzu: D. Seebach, R. Hässig, I. Gabriel, *Helv. Chim. Acta* 66 (1983) 308).
- [10] In Kalium-tris(trimethylsilyl)cyclopentadienid ist eine derartige Wechselwirkung aus sterischen Gründen nicht möglich. Dies erklärt, warum wir keine Kristalle dieser Verbindung erhalten konnten.

2,5-Diazapentalene**

Von Fritz Closs und Rudolf Gompper*

Pentalen ist eine thermisch instabile Verbindung, die den destabilisierten und damit antiaromaticen^[1-3] π -Systemen zuzurechnen ist. Eine Stabilisierung des Pentalensystems kann durch sterische Abschirmung, z. B. durch *tert*-Butylgruppen^[4], oder durch Einführung von Donorresten in 1(3,4,6)-Position und Acceptorresten in 2(5)-Position erreicht werden^[5-9].

Nach MO-Rechnungen^[3, 10] sollte 2,5-Diazapentalen-(Pyrrolo[3,4-c]pyrrol) (vgl. **7** und **8**) nichtaromatisch sein, 2-Azapentalen aber antiaromatisch, wenn auch schwächer antiaromatisch als Pentalen. 2,5-Diazapentalen-1,4($2\text{H},5\text{H}$)-dione **1**^[11], die interessante Pigmenteigenschaften aufweisen^[12] und durch Umsetzung von Bernsteinsäureestern mit Arylcyaniden einfach zugänglich sind, eröffnen nun einen Weg zu 2,5-Diazapentalenen. Eine weitere einfache Synthese für Verbindungen des Typs **1** haben wir am Beispiel von **1b** in der Umsetzung von Bernsteinsäurediamid mit *N,N*-Dimethylbenzamiddiethyiacetal gefunden. Nach Erhitzen der Komponenten fällt **1b** in 30% Ausbeute aus.



[*] Prof. Dr. R. Gompper, Dipl.-Chem. F. Closs
Institut für Organische Chemie der Universität
Karlstraße 23, D-8000 München 2

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

Aus der Mutterlauge lässt sich das Succinylbenzamidin **2** abtrennen (35%, $F_p = 160-161^\circ\text{C}$) und mit Kalium-*tert*-butylalkoholat in Tetrahydrofuran (THF) nahezu quantitativ in **1b** überführen (Gesamtausbeute ca. 60%, UV/VIS-Daten siehe Tabelle 1).

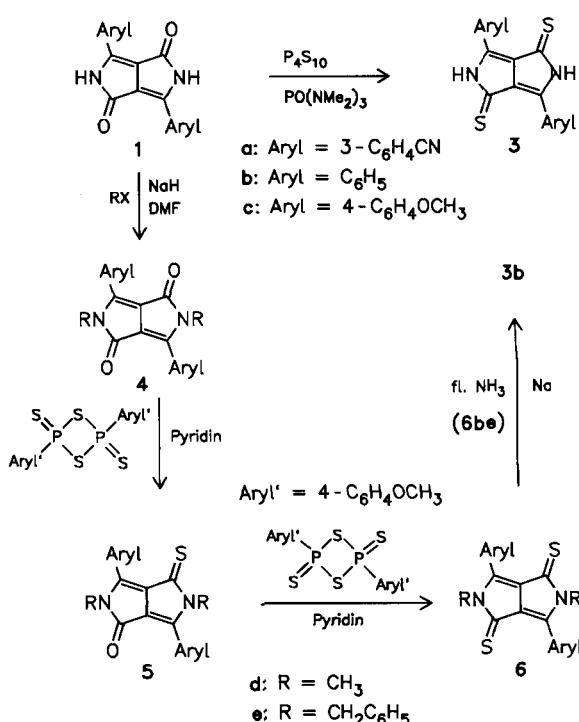
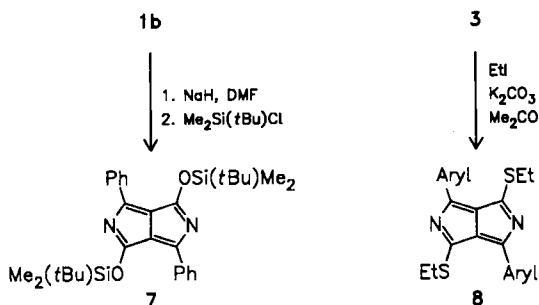


Tabelle 1. Ausgewählte physikalische Daten der Verbindungen **1**, **3**, **5-9**, **12-14**. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: 80 MHz, CDCl_3 ; $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren: 20 MHz, CDCl_3 ; IR-Spektren: KBr ; UV/VIS-Spektren: (a) Dimethylformamid (DMF), (b) CHCl_3 .

- 1a:** UV/VIS (a): $\lambda_{\max} = 450$ nm (sh), 477, 512
1b: UV/VIS (a): $\lambda_{\max} (\log \epsilon) = 443$ nm (sh), 469 (4.21), 503 (4.33)
1c: UV/VIS (a): $\lambda_{\max} (\log \epsilon) = 450$ nm (sh), 477 (4.07), 512 (4.25)
3a: UV/VIS (a): $\lambda_{\max} (\log \epsilon) = 596$ nm (sh), 642 (3.66), 718 (3.77)
3b: UV/VIS (a): $\lambda_{\max} (\log \epsilon) = 360$ nm (4.00), 582 (sh), 624 (4.44)
3c: UV/VIS (a): $\lambda_{\max} (\log \epsilon) = 580$ nm (sh), 630 (3.94)
5b: $F_p = 252-254^\circ\text{C}$; UV/VIS (b): $\lambda_{\max} (\log \epsilon) = 290$ nm (4.29), 534 (4.05)
6b: $F_p = 224^\circ\text{C}$; UV/VIS (b): $\lambda_{\max} (\log \epsilon) = 292$ nm (4.32), 348 (3.92), 593 (4.04)
7: $F_p = 197-198^\circ\text{C}$; $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.48$ (s, 12 H), 1.06 (s, 18 H), 7.28-7.48 (m, 6 H), 8.12-8.40 (m, 4 H); $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = -3.93$, 18.06, 25.78, 121.01, 128.22, 129.67, 131.37, 133.58, 163.05, 168.14
8a: $F_p = 223^\circ\text{C}$; UV/VIS (b): $\lambda_{\max} (\log \epsilon) = 307$ nm (4.24), 390 (4.35), 515 (sh), 554 (4.48)
8b: $F_p = 212^\circ\text{C}$; $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.50$ (t, 6 H), 3.45 (q, 4 H), 7.35-7.46 (m, 6 H), 8.03-8.17 (m, 4 H); $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 14.90$, 26.84, 128.36, 129.88, 131.58, 133.15, 134.88, 161.47, 168.74; IR: $\bar{\nu} = 1595$ cm $^{-1}$, 1538, 1478, 1287, 1247, 1122, 691; UV/VIS (b): $\lambda_{\max} (\log \epsilon) = 294$ nm (4.59), 400 (4.78), 510 (sh), 543 (4.53)
8c: $F_p = 198^\circ\text{C}$; UV/VIS (b): $\lambda_{\max} (\log \epsilon) = 294$ nm (4.33), 403 (sh), 424 (4.77), 551 (4.62)
9: $F_p = 187^\circ\text{C}$; UV/VIS (b): $\lambda_{\max} (\log \epsilon) = 288$ nm (4.37), 384 (4.09)
12: $F_p = 355^\circ\text{C}$; $^1\text{H-NMR}$ (CF_3COOH): $\delta = 7.55-7.75$ (m, 6 H), 7.78-8.27 (m, 7 H), 8.76-8.92 (m, 1 H); UV/VIS (b): $\lambda_{\max} (\log \epsilon) = 253$ nm (4.53), 279 (4.55), 310 (sh), 380 (4.53)
13: $F_p = 188^\circ\text{C}$; $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.20$ (t, 6 H), 1.57-1.82 (m, 4 H), 2.77-3.15 (m, 4 H), 3.39 (q, 4 H), 6.44-6.68 (m, 2 H), 6.90-7.45 (m, 10 H), 8.02-8.25 (m, 2 H); IR: $\bar{\nu} = 2970$ cm $^{-1}$, 2191, 1601, 1529; UV/VIS (b): $\lambda_{\max} (\log \epsilon) = 265$ nm (4.31), 318 (4.29), 455 (4.28), 580 (4.11)
14: $F_p = 185^\circ\text{C}$; $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.20$ (t, 6 H), 3.42 (q, 4 H), 6.65 und 8.17 (AA'BB', 4 H), 7.17-7.62 (m, 10 H); IR: $\bar{\nu} = 2200$ cm $^{-1}$, 1602, 1483; UV/VIS (CF_3COOH): $\lambda_{\max} (\log \epsilon) = 436$ nm (sh), 515 (4.56); (Hexan) 285 nm, 362, 538; (b) 305 nm (4.17), 383 (3.99), 506 (sh), 588 (4.58); (Methanol) 300 nm (4.19), 372 (3.98), 486 (3.97), 603 (4.66)

Durch Einwirkung von Tetraphosphordecasulfid auf die schwerlöslichen roten Dione **1** erhält man die blauen Dithione **3** (siehe Tabelle 1). Ein weiterer Weg zu **3** ist die Alkylierung von **1** zu **4** (vgl. [13]) und die Schwefelung dieser besser löslichen Verbindungen mit dem Lawesson-Reagens zu den violetten Monothionen **5** (siehe Tabelle 1) und den Dithionen **6** (siehe Tabelle 1). Die Herstellung von **3** und **6** durch Umsetzung von Verbindungen des Typs **1** mit Thionierungsmitteln ist unabhängig von uns auch von einer Forschungsgruppe der Ciba-Geigy AG beschrieben worden^[14]. Durch Entbenzylierung von **6b** mit Natrium in flüssigem Ammoniak erhält man ebenfalls **3b**, allerdings in schwankenden Ausbeuten (bis zu 35%).



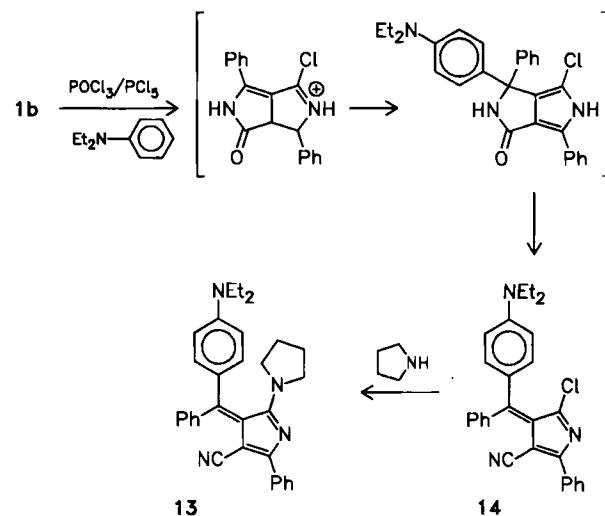
Die Überführung von **1** und **3** in stabile donor-acceptor-substituierte 2,5-Diazapentalene **7** und **8** gelingt mit Chlorsilanen bzw. mit Alkylierungsmitteln. 2,5-Diazapentalene waren bislang unbekannt. So wurden aus dem Dinitrumsalz von **1b** mit *tert*-Butyldimethylchlorsilan das braunrote 1,4-Bis(*tert*-butyldimethylsiloxy)-3,6-diphenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol **7** (siehe Tabelle 1) und aus **3** mit Ethyliodid in Pottasche/Aceton die violetten 1,4-Diaryl-3,6-bis(ethylthio)-Derivate **8** (siehe Tabelle 1) erhalten. Die Stabilität von **8** wird durch die Substituenten im Arylrest beeinflußt. Während **8a** durch Säuren und beim Erhitzen in polaren Lösungsmitteln zersetzt wird, kann **8c** mit Tetrafluoroborsäure-Ether protoniert und mit Triethyloxoniumtetrafluoroborat ethyliert werden. Auf die Elektronenspektren von **8** haben die Substituenten im Arylrest nur einen geringen Einfluß.

Als Thioimidsäureester sind die Diazapentalene **8** zwar nucleophil substituierbar, jedoch ist ihre Reaktivität nicht sehr groß. Durch Umsetzung von **8b** mit Natriummalonodinitril bei Raumtemperatur erhält man das gelbe Mono-substitutionsprodukt **9**. Erhitzen von **8b** mit Malonodinitril in Acetonitril führt lediglich zum orangen Addukt **10**. Erhitzt man **8b** mit Natriummalonodinitril auf ca. 50°C, so findet eine partielle Ringöffnung statt, und man gelangt zum Pyrrolderivat **11** (orange Nadeln, $F_p = 338^\circ\text{C}$).

Setzt man **8b** in der Schmelze mit 2-Aminobenzothiazol um, so erhält man eine leuchtend gelbe, in Lösung gelb fluoreszierende Verbindung **12** (siehe Tabelle 1), bei der es

sich wahrscheinlich um ein Pyrrolo[2',3':4,5]pyrimido[2,1-*b*]benzothiazol handelt.

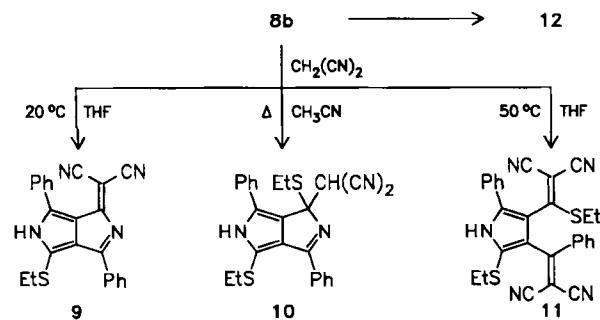
Eine Ringöffnung wie bei der Bildung von **11** beobachtet man auch, wenn man **1b** mit einem Gemisch aus Phos-



phoroxidchlorid und Phosphorpentachlorid in Gegenwart von Diethylanilin erwärmt. Statt des erwarteten Dichlordiazapentalens entsteht das violette Azafulvenderivat **14** (siehe Tabelle 1), dessen Bildung man sich wie formuliert vorstellen kann. Durch nucleophilen Chlor/Pyrrolidino-Austausch gelangt man zum grünen Azafulven **13** (85%).

Eingegangen am 15. Dezember 1986,
veränderte Fassung am 2. März 1987 [Z 2010]

- [1] M. Randic, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 444.
- [2] PMO-Methode: M. J. S. Dewar: *The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry*, McGraw-Hill, New York 1969, S. 221; M. J. S. Dewar, R. C. Dougherty: *The PMO Theory of Organic Chemistry*, Plenum Press, New York 1975, S. 94.
- [3] REPE: I. Gutman, M. Milun, N. Trinajstic, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 1692.
- [4] K. Hafner, H. U. Süss, *Angew. Chem.* 85 (1973) 626; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 576; K. Hafner, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 28 (1980) 222.
- [5] B. M. Gimarc, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 1979.
- [6] K. Hartke, R. Matusch, *Chem. Ber.* 105 (1972) 2584.
- [7] K. Hafner, K. F. Bangert, V. Orfanos, *Angew. Chem.* 79 (1967) 414; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 6 (1967) 451.
- [8] K. Hafner, F. Schmidt, *Angew. Chem.* 85 (1973) 450; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 418.
- [9] H. J. Gais, K. Hafner, *Tetrahedron Lett.* 1974, 771.
- [10] B. A. Hess, Jr., L. J. Schaad, C. W. Holyoke, Jr., *Tetrahedron* 31 (1975) 295.
- [11] D. G. Farnum, G. Mehta, G. I. Moore, F. P. Siegal, *Tetrahedron Lett.* 1974, 2549.
- [12] L. Cassar, A. Iqbal, A. C. Rochat, Eur. Pat.-Anm. 98 808 (1983), Ciba-Geigy.
- [13] M. Jost, A. Iqbal, A. C. Rochat, Eur. Pat.-Anm. 133 156 (1984), Ciba-Geigy.
- [14] A. C. Rochat, A. Iqbal, R. Jeanneret, J. Mizuguchi, Eur. Pat.-Anm. 0187 620 (1985), Ciba-Geigy.



Nickel(0)-katalysierte Herstellung einer funktionalisierten Cyclopentancarbonsäure aus 1,3-Butadien und CO_2

Von Heinz Hoberg*, Sabine Groß und Armin Milchereit

Der C₁-Baustein CO_2 gewinnt für die präparative Chemie zunehmend an Bedeutung^[1]. Stöchiometrische Umset-

[*] Prof. Dr. H. Hoberg, Dipl.-Chem. S. Groß, A. Milchereit
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr