

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; Fp=203°C. - ¹H-NMR (C₆D₆): δ(SiMe₃)=0.31 (s, 9 H), δ(C₆H₅)=5.85 (AA'BB', 4 H); ¹³C-NMR (C₆D₆): δ(SiMe₃)=1.16, δ(C₆H₅)=108.9, 112.7, 110.1; ²⁹Si-NMR (C₆D₆): δ(SiMe₃)= -13.9; MS (70 eV): m/z 176 (M⁺, 6%), 73 (SiMe₃⁺, 17%); 39 (K⁺, 100%).

[7] **1** kristallisiert orthorhombisch, Raumgruppe *Pbca*, *a*=7.967(1), *b*=10.776(1), *c*=24.661(1) Å, *V*=2117.2 Å³, *Z*=8; 1261 symmetrieunabhängige Reflexe, davon 518 beobachtet (*I*>2σ(*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 konnten 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).

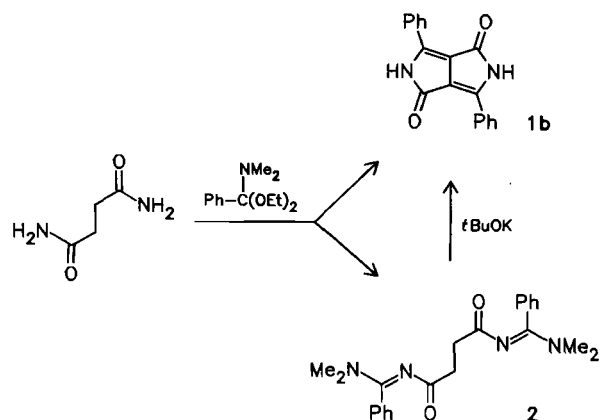
[10] In Kalium-tris(trimethylsilyl)cyclopentadienid ist eine derartige Wechselwirkung aus sterischen Gründen nicht möglich. Dies erklärt, warum wir keine Kristalle dieser Verbindung erhalten konnten.

2,5-Diazapentalene**

Von Fritz Closs und Rudolf Gompper*

Pentalen ist eine thermisch instabile Verbindung, die den destabilisierten und damit antiaromatischen^[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*H*,5*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*-Dimethylbenzamiddiethylacetal 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%, Fp=160–161°C) und mit Kalium-*tert*-butylalkoholat in Tetrahydrofuran (THF) nahezu quantitativ in **1b** überführen (Gesamtausbeute ca. 60%, UV/VIS-Daten siehe Tabelle 1).

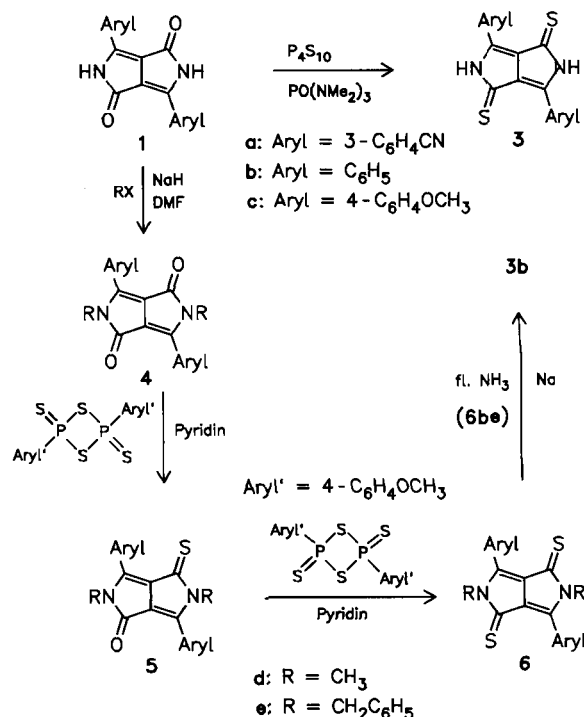
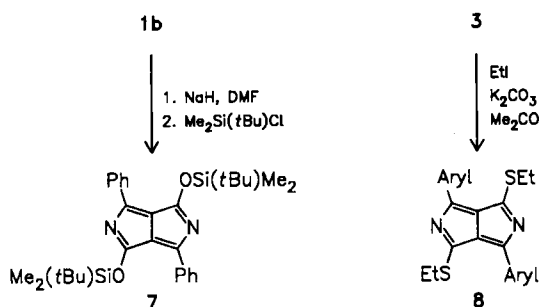


Tabelle 1. Ausgewählte physikalische Daten der Verbindungen **1**, **3**, **5**–**9**, **12**–**14**. ¹H-NMR-Spektren: 80 MHz, CDCl₃; ¹³C-NMR-Spektren: 20 MHz, CDCl₃; IR-Spektren: KBr; UV/VIS-Spektren: (a) Dimethylformamid (DMF), (b) CHCl₃.

| | |
|--------------|---|
| 1a : | UV/VIS (a): λ _{max} = 450 nm (sh), 477, 512 |
| 1b : | UV/VIS (a): λ _{max} (log ε) = 443 nm (sh), 469 (4.21), 503 (4.33) |
| 1c : | UV/VIS (a): λ _{max} (log ε) = 450 nm (sh), 477 (4.07), 512 (4.25) |
| 3a : | UV/VIS (a): λ _{max} (log ε) = 596 nm (sh), 642 (3.66), 718 (3.77) |
| 3b : | UV/VIS (a): λ _{max} (log ε) = 360 nm (4.00), 582 (sh), 624 (4.44) |
| 3c : | UV/VIS (a): λ _{max} (log ε) = 580 nm (sh), 630 (3.94) |
| 5bd : | Fp = 252–254°C; UV/VIS (b): λ _{max} (log ε) = 290 nm (4.29), 534 (4.05) |
| 6bd : | Fp = 224°C; UV/VIS (b): λ _{max} (log ε) = 292 nm (4.32), 348 (3.92), 593 (4.04) |
| 7 : | Fp = 197–198°C; ¹ H-NMR: δ = 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 C-NMR: δ = -3.93, 18.06, 25.78, 121.01, 128.22, 129.67, 131.37, 133.58, 163.05, 168.14 |
| 8a : | Fp = 223°C; UV/VIS (b): λ _{max} (log ε) = 307 nm (4.24), 390 (4.35), 515 (sh), 554 (4.48) |
| 8b : | Fp = 212°C; ¹ H-NMR: δ = 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 C-NMR: δ = 14.90, 26.84, 128.36, 129.88, 131.58, 133.15, 134.88, 161.47, 168.74; IR: ν̄ = 1595 cm ⁻¹ , 1538, 1478, 1287, 1247, 1122, 691; UV/VIS (b): λ _{max} (log ε) = 294 nm (4.59), 400 (4.78), 510 (sh), 543 (4.53) |
| 8c : | Fp = 198°C; UV/VIS (b): λ _{max} (log ε) = 294 nm (4.33), 403 (sh), 424 (4.77), 551 (4.62) |
| 9 : | Fp = 187°C; UV/VIS (b): λ _{max} (log ε) = 288 nm (4.37), 384 (4.09) |
| 12 : | Fp = 355°C; ¹ H-NMR (CF ₃ COOH): δ = 7.55–7.75 (m, 6 H), 7.78–8.27 (m, 7 H), 8.76–8.92 (m, 1 H); UV/VIS (b): λ _{max} (log ε) = 253 nm (4.53), 279 (4.55), 310 (sh), 380 (4.53) |
| 13 : | Fp = 188°C; ¹ H-NMR: δ = 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: ν̄ = 2970 cm ⁻¹ , 2191, 1601, 1529; UV/VIS (b): λ _{max} (log ε) = 265 nm (4.31), 318 (4.29), 455 (4.28), 580 (4.11) |
| 14 : | Fp = 185°C; ¹ H-NMR: δ = 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: ν̄ = 2200 cm ⁻¹ , 1602, 1483; UV/VIS (CF ₃ COOH): λ _{max} (log ε) = 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) |

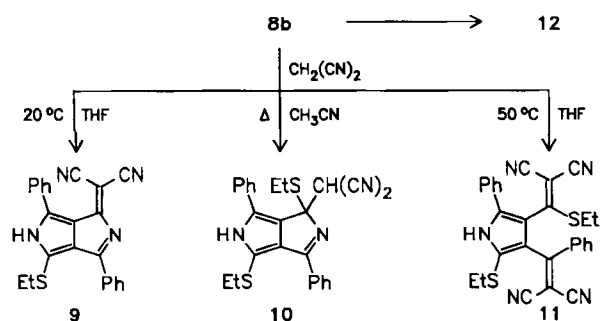
Durch Einwirkung von Tetraphosphordecasulfid auf die schwerlöslichen roten Dione 1 erhält man die blauen Dithione 3 (siehe Tabelle 1). Ein weiterer Weg zu 3 ist die Alkylierung von 1 zu 4 (vgl. [13]) und die Schwefelung dieser besser löslichen Verbindungen mit dem Lawesson-Reagens zu den violetten Monothionen 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 Dinatriumsalz 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.

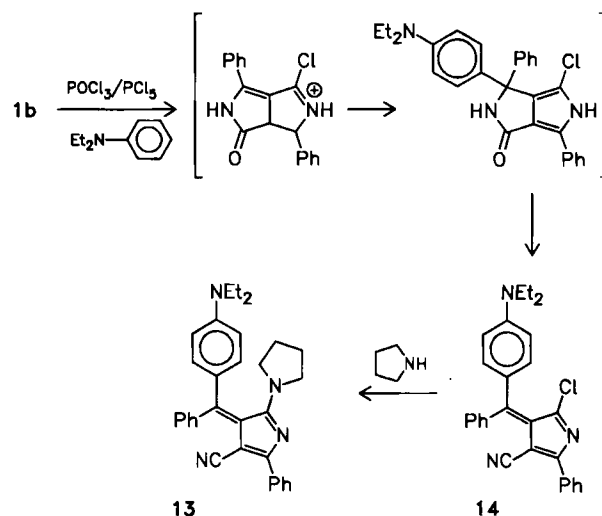
Als Thioimidsäureester sind die Diazapentalene 8 zwar nucleophil substituierbar, jedoch ist ihre Reaktivität nicht sehr groß. Durch Umsetzung von 8b mit Natriummalonodinitril bei Raumtemperatur erhält man das gelbe Monosubstitutionsprodukt 9. Erhitzen von 8b mit Malonodinitril in Acetonitril führt lediglich zum orangenen 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, Fp=338°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 Dichlor-diazapentalens 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. Trinajstić, *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.* 98808 (1983), Ciba-Geigy.
- [13] M. Jost, A. Iqbal, A. C. Rochat, *Eur. Pat.-Anm.* 133156 (1984), Ciba-Geigy.
- [14] A. C. Rochat, A. Iqbal, R. Jeanneret, J. Mizuguchi, *Eur. Pat.-Anm.* 0187620 (1985), Ciba-Geigy.

Nickel(0)-katalysierte Herstellung einer funktionalisierten Cyclopentancarbonsäure aus 1,3-Butadien und CO₂

Von Heinz Hoberg*, Sabine Groß und Armin Milchereit

Der C₁-Baustein CO₂ 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