

über hinaus auch hochregioselektiv. Die Trimethylsilylgruppe in **3** bevorzugt in Übereinstimmung mit mechanistischen Erwartungen<sup>[3]</sup> die terminale Dien-Position (bei der Bildung von **3f** scheint ein starker elektronischer Effekt<sup>[9]</sup> wirksam zu sein). Die Strukturzuordnungen von **3** basieren auf spektralen Daten<sup>[6]</sup> und auf dem Vergleich mit Modellsystemen<sup>[1,2]</sup>, einer Röntgenstrukturanalyse von **3e** (Abb. 1)<sup>[10]</sup> sowie auf Derivatisierungen.

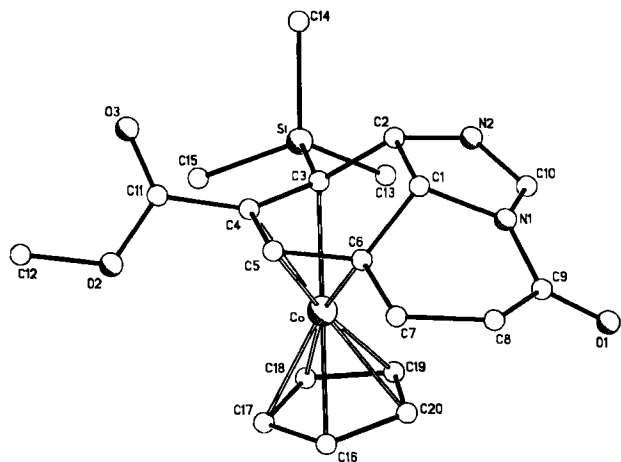
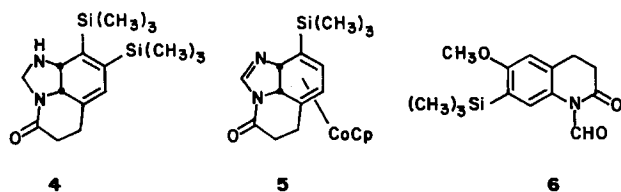


Abb. 1. Struktur von **3e** im Kristall [10]. Wichtige Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Co-C3 2.058(2), Co-C4 1.967(2), Co-C5 1.981(3), Co-C6 2.067(3), C2-C1-C6 113.8(2), C1-C2-C3 111.1(2), C2-C3-C4 116.1(2), C3-C4-C5 116.3(2), C4-C5-C6 115.9(2), C1-C6-C5 118.9(2).

Die Komplexe **3** (und auch **5**, siehe unten) können mit Ausnahme von **3d(anti)** in hoher Ausbeute entmetalliert werden (CuCl<sub>2</sub>, DME, H<sub>2</sub>O, 0°C)<sup>[6]</sup>. Im Gegensatz zum analogen, von Indol abgeleiteten Komplex<sup>[1]</sup>, aber in Übereinstimmung mit dem verwandten Pyrrol-System<sup>[2]</sup>, führt die Rekompexierung des freien, von **3a(anti)** stammenden Liganden ausschließlich zur Bildung des ursprünglichen Komplexes. Während die funktionelle Anordnung in **3a(anti)** überraschend inert gegen NaBH<sub>4</sub> und sogar LiAlH<sub>4</sub> ist, führt die Umsetzung mit NaBH<sub>4</sub> (2 Äquiv.) in DME und die anschließende Addition von CuCl<sub>2</sub> (4 Äquiv.)<sup>[11]</sup> in Wasser zu der stabilen Verbindung **4** (72%)<sup>[6]</sup>. Eine selektive Protodesilylierung von **3a(anti)** zu **5** (und auch die von **3f(anti)** zum analogen Komplex) ist möglich



(*n*Bu<sub>4</sub>NF, THF, 2 h, 25°C, 91% **5**, Fp = 134°C). Dieses Ergebnis ist im Hinblick auf die große Zahl verwandter bis-trimethylsilylierter Dienkomplexe, die mit dieser Methode zugänglich sind, besonders wichtig<sup>[1-3]</sup>. Abschließend wurde das Methoxyderivat **3d(anti)** in das Chinolon **6** überführt (ca. 60%)<sup>[6]</sup>. Die Reaktion verläuft über die Stufen Entmetallierung, Aromatisierung und Imin-Hydrolyse, während der das ursprüngliche Imidazol-Hilfsreagens zerstört wird, so daß ein Heterocyclus zurückbleibt, der komplett im Cobalt-vermittelten Schritt gebildet wird. Die Annahme dieses Mechanismus wird durch die Isolierung der Imin-Vorstufe (6%) von **6** gestützt.

Eingegangen am 3. Juni 1987 [Z 2280]

- [1] D. B. Grotjahn, K. P. C. Vollhardt, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 2091.
- [2] G. S. Sheppard, K. P. C. Vollhardt, *J. Org. Chem.* **51** (1986) 5496.
- [3] K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem.* **96** (1984) 525; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 539.
- [4] J. S. Glasby: *Encyclopedia of the Alkaloids*, Vol. 1-4, Plenum Press, New York 1979, 1982, 1983; D. Lednicer, L. Mitscher: *The Organic Chemistry of Drug Synthesis*, Vol. 1-3, Wiley-Interscience, New York 1977, 1980, 1984.
- [5] M. R. Grimmett, *Adv. Heterocycl. Chem.* **12** (1970) 103; **27** (1980) 241; M. P. Sammes, A. R. Katritzky, *ibid.* **35** (1984) 375, 413.
- [6] Alle neuen Verbindungen gaben korrekte Elementaranalysen und/oder hochaufgelöste massenspektroskopische Daten. Ausgewählte spektrale Daten: **3a(anti)**: rote Kristalle, Fp = 170-173°C; IR (CHCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  = 2990, 2980, 2900, 2850, 1730, 1670, 1612, 1450, 1390, 1245, 855, 835 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.86 (d, *J* = 1.6 Hz, 1H), 4.98 (s, 1H), 4.74 (s, 5H), 3.14 (dd, *J* = 7.7, 1.6 Hz, 1H), 2.91 (d, *J* = 7.7 Hz, 1H), 2.59 (m, 2H), 1.97 (m, 1H), 1.70 (m, 1H), 0.37 (s, 9H), 0.29 (s, 9H); <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 169.1, 145.3, 84.22, 81.22, 80.71, 74.27, 66.83, 63.80, 59.17, 30.75, 29.42, 3.26, 2.90; MS (70 eV): *m/z* 442 (*M*<sup>+</sup>, 100), 73 (39). - Demetalliertes **3a**: farblose Kristalle, Fp = 110°C; IR (CHCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  = 3000, 2960, 2930, 2860, 1685, 1622, 1380, 1340, 1270, 1253, 865, 842 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.77 (d, *J* = 3 Hz, 1H), 5.97 (t, *J* = 1.1 Hz, 1H), 5.18 (dd, *J* = 14, 3 Hz, 1H), 4.52 (dd, *J* = 14, 0.8 Hz, 1H), 2.8-2.4 (m, 4H), 0.30 (s, 9H), 0.21 (s, 9H); <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 169.0, 144.5, 143.2, 142.7, 126.2, 122.5, 70.60, 52.48, 31.83, 25.62, 1.95, 1.34; MS (70 eV): *m/z* 318 (*M*<sup>+</sup>, 30), 317 (90), 73 (100). - **4**: farbloses Öl, IR (CHCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  = 3400, 3000, 2960, 2930, 2860, 1650, 1450, 1420, 1252, 990, 870, 845 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 5.92 (d, *J* = 1.4 Hz, 1H), 4.72 (d, *J* = 10.1 Hz, 1H), 3.98 (dd, *J* = 9.5, 1.4 Hz, 1H), 3.81 (d, *J* = 9.5 Hz, 1H), 3.66 (d, *J* = 10.1 Hz, 1H), 2.8-2.4 (m, 4H), 0.26 (s, 9H), 0.21 (s, 9H); MS (70 eV): *m/z* 320 (*M*<sup>+</sup>, 100). - **6**: farblose Kristalle, Fp = 106°C; IR (CHCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  = 3030, 3010, 2960, 2900, 2850, 1733, 1710, 1605, 1490, 1465, 1410, 1390, 1330, 1312, 1295, 1250, 1235, 1170, 1105, 1065, 950, 850 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 9.67 (s, 1H), 7.83 (s, 1H), 6.65 (s, 1H), 3.79 (s, 3H), 2.95-2.85 (m, 2H), 2.77-2.68 (m, 2H), 0.25 (s, 9H); <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 174.4, 161.9, 160.6, 131.4, 128.6, 126.8, 112.6, 108.7, 55.33, 33.55, 25.46, -1.09; MS (70 eV): *m/z* 277 (*M*<sup>+</sup>, 24), 249 (94), 204 (100).
- [7] G. Eglinton, M. C. Whiting, *J. Chem. Soc.* **1953**, 3052; B. C. Holland, N. W. Gilman, *Synth. Commun.* **4** (1974) 203; H. A. Staab, *Angew. Chem.* **74** (1962) 407; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1** (1962) 351.
- [8] Alkylierung von Imidazol mit 5-Iodpentin (G. Büchi, H. Wüest, *J. Org. Chem.* **44** (1979) 546) mit NaH, Dimethoxyethan, 25°C, 2 h.
- [9] Siehe: Y. Wakatsuki, S. Miya, H. Yamazaki, S. Ikuta, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 1201.
- [10] Monoklin, *P*2<sub>1</sub>/*c*, *a* = 17.662(3), *b* = 8.434(2), *c* = 13.980(2) Å,  $\alpha = \gamma = 90^\circ$ ,  $\beta = 109.00(1)^\circ$ , *V* = 1968.9(6) Å<sup>3</sup>, *Z* = 4,  $\rho_{\text{ver}}$  = 1.445 g cm<sup>-3</sup>,  $\mu$  = 9.50 cm<sup>-1</sup>; MoK $\alpha$ -Strahlung (Graphitmonochromator); Scanbereich  $3^\circ \leq 2\theta \leq 55^\circ$ ; 4513 unabhängige Reflexe, 3835 beobachtet ( $F_0 \geq 3.5\sigma(F_0)$ ), *R* = 0.041, *R*<sub>w</sub> = 0.044. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52700, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [11] T. Satoh, K. Nanba, S. Suzuki, *Chem. Pharm. Bull.* **19** (1971) 817; J. A. Cowan, *Tetrahedron Lett.* **27** (1986) 1205; J. O. Osby, S. W. Heinzman, B. Ganem, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 67.

## 2,6-Diaza-s-indacene\*\*

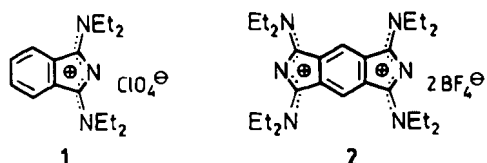
Von Fritz Closs, Rudolf Gompper\*, Ulrich Nagel und Hans-Ulrich Wagner

Donor- und Acceptor-Reste in Cyclopolyolefinen verkleinern in der Regel den HOMO-LUMO-Abstand in (4*n*+2) $\pi$ -Systemen und vergrößern ihn in (4*n*) $\pi$ -Systemen. Das ermöglicht die Synthese stabiler (4*n*) $\pi$ -Elektronensysteme; Beispiele sind 2,4-Bis(diethylamino)cyclobutadien-1,3-dicarbonsäurediethylester<sup>[1]</sup>, 1,3-Bis(dimethylamino)(2-aza)pentalene<sup>[2,3]</sup>, donor-acceptor-substituierte Cyclopen-

[\*] Prof. Dr. R. Gompper, Dipl.-Chem. F. Closs, Dr. H.-U. Wagner  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Karlsstraße 23, D-8000 München 2  
Dr. U. Nagel  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Meiserstraße 1, D-8000 München 2

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

tadienylumsalze<sup>[4,5]</sup> und Azacyclopentadienylumsalze<sup>[6-8]</sup>. Die Angliederung von Benzolringen an Cyclopentadienylumsalze bewirkt zwar eine Abschwächung antiaromatischer Einflüsse<sup>[9]</sup>, doch zeigen die NMR- und MO-Daten des 1,3-Bis(diethylamino)isoindolium-perchlorats **1**, daß ein Teil der positiven Ladung im Sinne eines 8 $\pi$ -Elektronensystems in den Benzolring delokalisiert ist. Es stellt sich daher die Frage, wie sich die Anellierung eines positiv geladenen Ringelements an **1**, wie sie z. B. in **2** gegeben ist, auswirken würde. **2** ist im Gegensatz zu **1** ein 10 $\pi$ -Elektro-



nensystem. Seine Reduktion müßte letztlich zu einem 1,3,5,7-Tetrakis(diethylamino)-2,6-diaza-*s*-indacen **5** führen, einem Beispiel für die bislang unbekannte Verbindungsklasse der Diaza-*s*-indacene. Die Dewar-Resonanzenergien ( $E_{\text{Ring}}^{\pi} - E_{\text{offenkettig}}^{\pi}$  [HMO]) von *s*-Indacen (1.639 $\beta$ ), 2,6-Diaza-*s*-indacen (1.738 $\beta$ ), 1,3,5,7-Tetraamino-*s*-indacen (1.700 $\beta$ ) und 1,3,5,7-Tetraamino-2,6-diaza-*s*-indacen (1.756 $\beta$ ) weisen *s*-Indacene als aromatische Systeme aus und dokumentieren einen Aromatizitätszuwachs bei **5** durch den Donor-Acceptor-Effekt. **5** hat ein sehr hochliegendes HOMO (nach HMO: 0.141 $\beta$ ) und sollte somit ein starkes Reduktionsmittel sein.

Die Annäherung der Eigenschaften donor-acceptor-substituierter antiaromatischer Systeme an die von Arenen bedingt unter anderem auch eine Verminderung oder völlige Aufhebung der den Antiarenen eigenen Tendenz zur Doppelbindungslokalisierung. Hinweise auf diesen Effekt liefern 2,4-Bis(diethylamino)cyclobutadien-1,3-dicarbonsäurediethylester<sup>[10]</sup> und die von *Hafner* et al. synthetisierten 4,8-Bis(dimethylamino)- und 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-*s*-indacene<sup>[11,12]</sup>. Auch bei 1,3,5,7-Tetradonor-2,6-diacceptor-substituierten *s*-Indacenen zeigen die MNDO-Bildungswärmen, daß keine Tendenz zur Doppelbindungslokalisierung mehr besteht. In die gleiche Richtung weisen die nach *Binsch* und *Heilbronner*<sup>[13,14]</sup> ermittelten Doppelbindungslokalisierungs-Parameter „ $\lambda_{\text{max}}$ “: *s*-Indacen (1.57<sup>[13]</sup>), 2,6-Diaza-*s*-indacen (1.36), 1,3,5,7-Tetraamino-*s*-indacen (1.18), 1,3,5,7-Tetraamino-2,6-diaza-*s*-indacen (1.22).

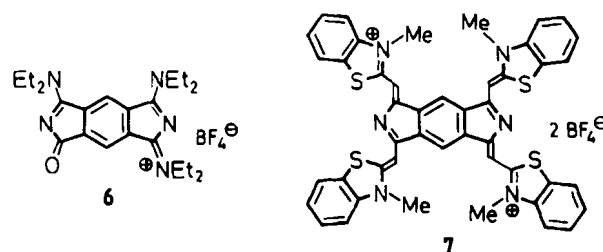
Die von uns früher gefundene Synthese von **1**<sup>[6]</sup> aus 1,1,3-Trichlor-1*H*-isoindol eröffnet einen Weg zu **2** und **5**. Wie Phthalimid in Trichlorisoindol<sup>[15]</sup> läßt sich Pyromellitsäureimid **3** durch Erhitzen mit  $\text{PCl}_5/\text{POCl}_3$  in 1,1,3,5,5,7-Hexachlor-2,6-diaza-1,5-dihydroindacen **4** (oder in das 1,1,3,5,7,7-Isomer) umwandeln (Ausbeute an Rohprodukt praktisch quantitativ). **4** reagiert mit Diethyl(trimethylsi-

lyl)amin in THF zu einem blauen Produktgemisch, aus dem nach Versetzen mit Natriumtetrafluorborat/Acetonitril, Abdestillieren des Acetonitrils, Zugabe von kaltem Wasser und Extraktion der wäßrigen Phase mit Dichlormethan das gelbe Salz **2** (siehe Tabelle 1) in 31% Ausbeute abgetrennt werden kann. Obwohl man erwarten könnte, daß sich **2** als 10 $\pi$ -Elektronensystem grundsätzlich von **1** als 8 $\pi$ -Elektronensystem unterscheidet, erkennt man zumindest im Elektronenspektrum keinen signifikanten Unterschied ( $\lambda_{\text{max}}(\text{CHCl}_3)$ : **1**: 375 nm, **2**: 440 nm;  $\lambda_{\text{max}}$  berechnet nach PPP: **1**: 385 nm; **2**: 415 nm), und auch die Lage des Signals von H-4 und H-8 im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **2** ( $\delta=8.05$ ) unterscheidet sich kaum von der Lage des Signals von H-4 bis H-7 in **1** ( $\delta=7.96$ ). Die Wechselwirkung der beiden Azavinamidiniumeinheiten in **2** scheint demnach nur relativ schwach zu sein.

Tabelle 1. Ausgewählte Daten der Verbindungen **2** und **5**–**11**.

<b>2</b> : Fp = 276°C; UV/VIS ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): $\lambda_{\text{max}}(\log \epsilon) = 260$ nm (4.66), 269 (4.66), 326 (4.20), 352 (4.13), 420 (3.99), 434 (3.99), 440 (3.99); <sup>1</sup> H-NMR (80 MHz, $\text{CD}_3\text{CN}$ ): $\delta = 1.45$ (t; 12 H, $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.53 (t; 12 H, $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 4.00 (q; 8 H, $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 4.10 (q; 8 H, $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 8.05 (s; 2 H, H-4, H-8)
<b>5</b> : Violette Stäbchen mit grüngoldenem Oberflächenglanz, Zers. > 120°C; UV/VIS (Hexan): $\lambda_{\text{max}} = 223$ nm, 260, 296, 306, 327, 343, 395, 609; (Benzol): $\lambda_{\text{max}} = 313$ nm, 334, 376, 614; berechnet nach PPP: $\lambda_{\text{max}} = 233$ nm, 249, 293, 596; <sup>1</sup> H-NMR (360 MHz; $[\text{D}_6]\text{THF}$ ): $\delta = 1.00$ (t; 24 H, $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 2.55 (q; 16 H, $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 7.66 (s; 2 H, H-4, H-8)
<b>6</b> : Fp > 350°C; UV/VIS ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ): $\lambda_{\text{max}}(\log \epsilon) = 337$ nm (4.37), 627 (4.16)
<b>7</b> : Fp > 350°C; UV/VIS (DMF): $\lambda_{\text{max}}(\log \epsilon) = 314$ nm (4.62), 356 (4.52), 440 (sh), 464 (4.50), 497 (4.57), 610 (sh), 650 (4.64)
<b>8</b> : Fp 295°C; UV/VIS ( $\text{CHCl}_3$ ): $\lambda_{\text{max}}(\log \epsilon) = 320$ nm (4.62), 350 (sh), 375 (4.07), 390 (sh), 395 (4.09), 460 (sh), 484 (4.37), 506 (4.25), 518 (4.28)
<b>9</b> : Fp > 350°C; UV/VIS ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ): $\lambda_{\text{max}}(\log \epsilon) = 333$ nm (4.38), 361 (4.25), 400 (sh), 484 (4.10), 507 (4.10), 545 (4.01)
<b>10</b> : Fp > 350°C; UV/VIS (DMF): $\lambda_{\text{max}}(\log \epsilon) = 347$ nm (sh), 362 (4.76), 394 (4.50), 419 (4.39), 520 (4.51), 543 (4.50)
<b>11</b> : Fp = 293°C; $\lambda_{\text{max}}(\text{DMF}) = 290$ nm, 310, 364, 395, 419, 490, 520, 540, 800, 880 (kursiv gedruckte Banden treten zusätzlich zu den Banden bei <b>2</b> und <b>10</b> auf)

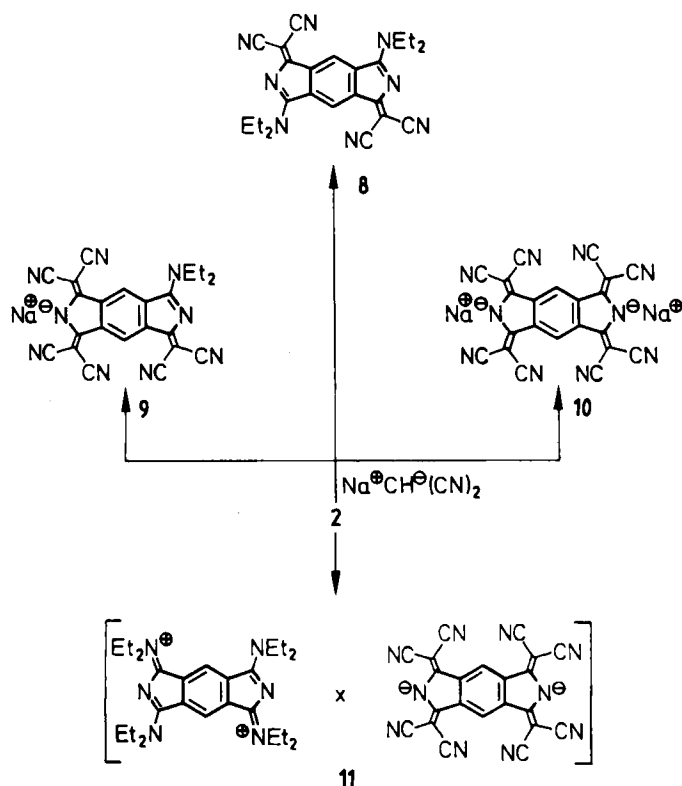
Neben **2** entstehen aus **4** eine Reihe farbiger Nebenprodukte. Durch Chromatographie an Silicagel (Laufmittel  $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$  9:1) läßt sich die violette Verbindung **6** (siehe Tabelle 1) in 3–5% Ausbeute abtrennen.



Statt mit tertiären Aminen kann **4** auch mit Enaminen umgesetzt werden. Verwendet man z. B. 2,3-Dimethylbenzothiazolium-tetrafluorborat als Enaminvorläufer, so resultiert der dunkelgrüne Cyaninfarbstoff **7** (siehe Tabelle 1). Die beiden Chromophore dieser Verbindung sind wie bei **2** nur schwach gekoppelt. Zum Vergleich: Der aus Aminoimino-1*H*-isoindol und einem 2,3-Dimethylbenzothiazoliumsalz hergestellte Cyaninfarbstoff<sup>[16]</sup> absorbiert um nur 25 nm kürzerwellig ( $\lambda_{\text{max}} = 625$  nm) als **7**, was etwas weniger ist als der entsprechende Unterschied zwischen **2** und **1**.

Auch **2** kann für Umsetzungen mit Nucleophilen genutzt werden. Beispielsweise gelangt man mit Natrium-

lononitril je nach den gewählten Mengenverhältnissen zu 8, 9 oder 10 (siehe Tabelle 1). 10 ist als Dianionsalz das elektronische Pendant zum Dikationsalz 2. Vereinigt man die wäßrigen Lösungen von 2 und 10, so resultiert in 89% Ausbeute die rote Verbindung 11 (siehe Tabelle 1), die



überwiegend als Dikation-Dianion-Salz vorliegt. 11 enthält jedoch auch aus 2 unter dem Einfluß von 10 entstandene Radikalkation-Anteile, wie sich aus dem UV/VIS-Spektrum entnehmen läßt. Die Banden bei 800 und 880 nm tauchen nämlich auch auf (in THF dann bei 795 und 875 nm), wenn man äquimolare Mengen von 2 und 5 in THF miteinander vereinigt.

Das Cyclovoltammogramm von 2 zeigt zwei reversible Einelektronenübergänge bei  $-0.10$  und  $-0.56$  V (THF,  $0.1$  M Tetrabutylammonium-hexafluorophosphat, Gold-elektrode gegen  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ ). Isoliert werden konnte bis jetzt

