

Prinzipiell könnte das Phosphadistannacyclobuten **2** entweder durch eine [2+2]-Cycloaddition des Distannens **1b** an  $t\text{BuC}\equiv\text{P}$  oder aber durch Insertion einer weiteren  $\text{R}_2\text{Sn}$ -Einheit in anfänglich gebildetes Phosphastanniren **3** entstanden sein. Wir konnten jedoch – selbst bei Anwendung des Phosphaalkins im Überschuß – keinen spektroskopischen Hinweis auf die Existenz von **3** finden. Auch reagiert das isoelektronische Stannyliden  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{Sn}$ , das ausschließlich als Monomer vorliegt<sup>[10]</sup>, nicht mit  $t\text{BuC}\equiv\text{P}$ . Somit dürfte **2** durch Reaktion von Distannen und Phosphaalkin entstanden sein.

#### Arbeitsvorschrift

Zu einer magentaroten Lösung von 0.66 g (0.76 mmol)  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}]_2\text{Sn}$  in 30 ml.  $n$ -Hexan wurden bei 25°C mit einer Spritze 1.85 ml einer 0.42 M Lösung (0.76 mmol)  $t\text{BuC}\equiv\text{P}$  gegeben. Nach 6 h wurde die resultierende orange Lösung eingengt, und bei –20°C wurde mikrokristallines **2** erhalten. Umkristallisieren aus Dichlormethan lieferte reines **2** als orangerote Kristalle. Ausbeute: 0.18 g (24%),  $\text{Pp} = 136\text{--}138^\circ\text{C}$  (Zers.).

Eingegangen am 18. Februar 1988 [Z 2624]

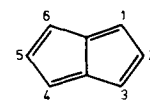
## 1,3,4,6-Tetraamino-2,5-diazapentalene: Delokalisierte antiaromatische Verbindungen\*\*

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

Kombinationen von Donor- und Acceptorsubstituenten stabilisieren, wie wir anhand von Beispielen gezeigt haben, Cyclopolyene mit  $(4n)$   $\pi$ -Elektronen. Sie können dadurch sogar Eigenschaften von Arenen bekommen (z. B. positive Resonanzenergie<sup>[1]</sup>). Der Frage nach der Doppelbindungsdelokalisierung in solchen Systemen konnte bis jetzt nur beim 2,4-Bis(diethylamino)cyclobutadien-1,3-dicarbonsäurediethylester<sup>[2–4]</sup> nachgegangen werden; er weist im Gegensatz zu Tetra-*tert*-butylcyclobutadien<sup>[5,6]</sup> eine „benzol-ähnliche“ Doppelbindungsdelokalisierung auf ( $\lambda_{\text{max}} = 1.24$ ; siehe unten). In Fortführung unserer Untersuchungen über 2,5-Diazapentalene<sup>[7]</sup> haben wir uns die Frage gestellt, ob auch bei Pentalenen durch geeignete Donor-Acceptor-Substituenten eine Delokalisierung der Doppelbindungen zu erreichen wäre.

Am Beispiel von 1,3,5-Tri-*tert*-butylpentalen wurde nachgewiesen<sup>[8–10]</sup>, daß alkylierte Pentalene Bindungsalternanz aufweisen und daß eine schnelle Valenzisomerisierung stattfindet. Das ist in Einklang mit dem nach Binsch und Heilbronner et al.<sup>[11,12]</sup> berechneten Doppelbindungsdelokalisierungsparameter  $\lambda_{\text{max}}$  (siehe Tabelle 1), der deutlich größer als der kritische Wert ist. 1,3,4,6-Tetraamino-, 2,5-Diaza- und vor allem 1,3,4,6-Tetraamino-2,5-diazapentalen haben  $\lambda_{\text{max}}$ -Werte, die unter dem kritischen Wert liegen. Dies und die größeren HOMO-LUMO-Abstände lassen erwarten, daß 1,3,4,6-tetradonor-2,5-diacceptor-substituierte Pentalene aromatisch stabilisiert sind und ein delokalisiertes  $\pi$ -Bindungssystem aufweisen (vgl. auch <sup>[13]</sup>).

Tabelle 1. Substituenteneinfluß auf die Doppelbindungsdelokalisierung in Pentalenen ( $\lambda_{\text{crit}} \approx 1.7$ ) [ $\alpha_X = \alpha_C + h_X \beta_{CC}$ ;  $h_{NR_2} = 1.5$ ,  $h_N = 0.5$ ]. In diesem Zusammenhang gelten die Ring-Stickstoffatome ebenfalls als Substituenten.



Substituenten	$\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ [ $\beta$ ]	$\lambda_{\text{max}}$ neutral Radikal- Dikation kation		
keine (6 H)	0.471	2.357	1.358	1.312
1,3,4,6-Tetraamino (+ 2 H)	0.918	1.153	6.517	12.393
2,5-Diaza (+ 4 H)	0.738	1.677	1.505	2.539
1,3,4,6-Tetraamino-2,5-diaza	0.942	0.967	1.094	1.614

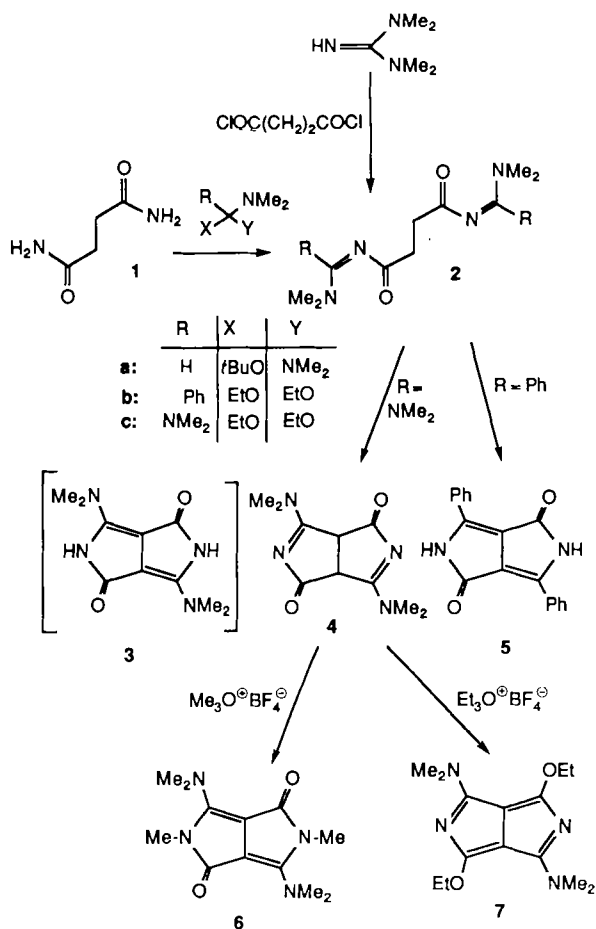
Die Umsetzung von Bernsteinsäureamid **1** mit Amidacetaten<sup>[7]</sup> ist neben der Umsetzung von Bernsteinsäureester mit aromatischen Nitrilen<sup>[14]</sup> eine einfache Methode zur Gewinnung von Pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4(2H,5H)-dionen, z. B. **5**. Als Amidacetale hatten wir bis jetzt ein Dimethylformamid-Derivat (vgl. **a**) und Dimethylbenzamidacetal (vgl. **b**) eingesetzt. Erhitzt man **1** mit Tetramethylharnstoffdiethylacetal (vgl. **c**), so resultiert in hoher Ausbeute eine farblose kristalline Verbindung. Es handelt sich aber nicht um das in Analogie zur roten Verbindung **5** erwartete Dion **3**, sondern um 3,6-Bis(dimethylamino)pyrro-

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

Prof. Dr. H. Nöth  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Meiserstraße 1, D-8000 München 2

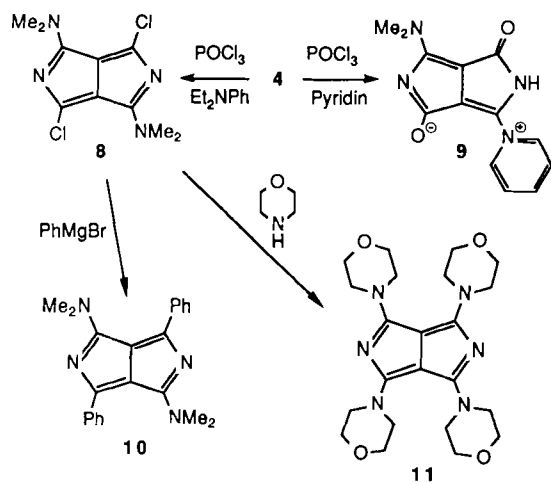
[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

- [1] C. Wagner, G. Maas, M. Regitz, *Angew. Chem.* 99 (1987) 1328; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 1257.  
[2] A. Schäfer, M. Weidenbruch, W. Saak, S. Pohl, *Angew. Chem.* 99 (1987) 806; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 776.  
[3] P. J. Davidson, D. H. Harris, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1976, 2268; D. E. Goldberg, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, K. M. Thomas, T. Fjelberg, A. Haaland, B. E. R. Schilling, *ibid.* 1986, 2387.  
[4] K. W. Zilm, G. A. Lawless, R. M. Merrill, J. M. Millar, G. G. Webb, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 7236.  
[5] G. Becker, G. Gressner, U. Uhl, *Z. Naturforsch. B.36* (1981) 16; G. Becker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 430 (1974) 66.  
[6] **2**:  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , TMS ext.):  $\delta = 0.26$  (s, 18 H), 0.30 (s, 18 H), 0.31 (s, 18 H), 0.34 (s, 18 H), 0.64 (s, 2 H), 1.47 (s, 9 H), 2.06 (s, 2 H);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , TMS ext.):  $\delta = 4.45$  (s,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 5.29 (s,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 5.64 (s,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 8.92 (s,  $^1J_{\text{SnC}} = 48.3$  Hz,  $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ ), 15.31 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 36.2 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 12.1$  Hz,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ );  $^{31}\text{P-NMR}$  (121.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ext.):  $\delta = 459.0$  (s,  $^1J_{\text{SnP}} = 830.0$  ( $^{117}\text{Sn}$ ), 796.0 ( $^{119}\text{Sn}$ ) Hz,  $^2J_{\text{SnP}} = 278.3$  Hz);  $^{119}\text{Sn-NMR}$  (111.9 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\text{Me}_4\text{Sn}$  ext.):  $\delta = 58.6$  (d,  $^1J_{\text{PSn}} = 827.2$  Hz), 160.4 (d,  $^2J_{\text{PSn}} = 281.9$  Hz,  $^1J_{\text{SnSn}} = 892.2$  Hz).  
[7] R. Appel, F. Knoll, I. Ruppert, *Angew. Chem.* 93 (1981) 771; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 731.  
[8] I. triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$  (Nr. 2),  $Z = 4$ ;  $a = 20.749(3)$ ,  $b = 22.123(4)$ ,  $c = 12.435(3)$  Å,  $\alpha = 105.07(2)$ ,  $\beta = 93.31(2)$ ,  $\gamma = 82.15(1)^\circ$ ,  $V = 5460.2$  Å<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{calc}} = 1.224$  g cm<sup>-3</sup>;  $3^\circ \leq 2\theta \leq 45^\circ$  ( $\text{MoK}\alpha$ ,  $\lambda = 0.71069$  Å,  $\mu = 11.68$  cm<sup>-1</sup>); 14201 unabhängige Reflexe; 10513 Reflexe [ $I > 3.0\sigma(I)$ ] wurden zur Lösung (direkte Methoden) und zur Verfeinerung (Methode der kleinsten Fehlerquadrate, Vollmatrix) der Struktur benutzt;  $R$  ( $R_w$ ) = 0.0602 (0.0816). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53151, der Autoren und des Zeitschriftentitels angefordert werden.  
[9] T. A. Al-Allaf, C. Eaborn, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, A. Pidcock, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 548.  
[10] M. J. S. Gynane, D. H. Harris, M. F. Lappert, P. P. Power, P. Riviere, M. Riviere-Baudet, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1977, 2004.

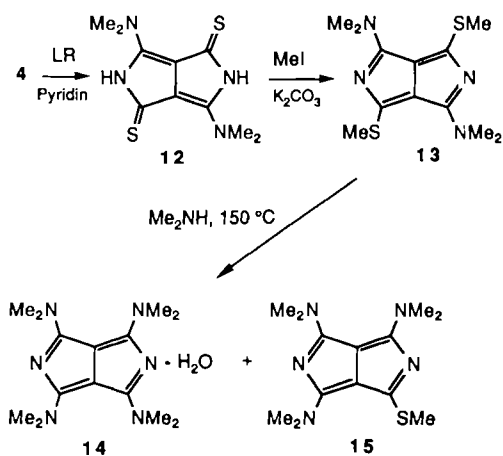


lo[3,4-c]pyrrol-1,4(3*aH*,6*aH*)-dion **4** (ausgewählte Daten aller neuen Verbindungen siehe Tabelle 3). Das als Zwischenprodukt nachweisbare permethylierte Succinylguanidin **2c** läßt sich auch aus Tetramethylguanidin und Bernsteinsäuredichlorid herstellen und durch Behandlung mit Natriumhydrid in Dimethylformamid in **4** überführen. (Wir untersuchen zur Zeit die Verallgemeinerung dieses Verfahrens.)

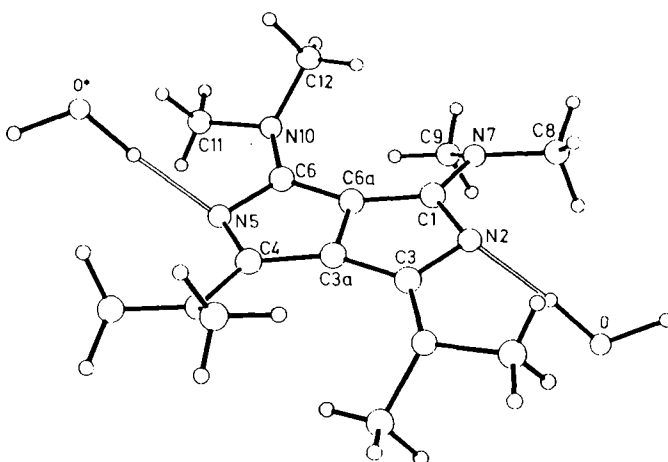
Das leicht zugängliche **4** ermöglicht die Synthese zahlreicher neuer 2,5-Diazapentalen-Derivate. Trimethyloxoniumtetrafluoroborat ergibt durch *N*-Methylierung gelbes 3,6-Bis(dimethylamino)-2,5-dimethylpyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4(2*H*,5*H*)-dion **6**. Mit Triethyloxoniumtetrafluoroborat erhält man dagegen das ebenfalls gelbe 1,4-Diethoxy-3,6-bis(dimethylamino)-2,5-diazapentalen **7**, das erste Tetradonor-diacceptor-pentalen.



Durch Umsetzung von **4** mit Phosphoroxidchlorid in Gegenwart von Diethylanilin gelangt man zu 1,4-Dichlor-3,6-bis(dimethylamino)-2,5-diazapentalen **8**. Verwendet man Pyridin als Base, so resultiert bei dieser Umsetzung das Betain **9**, das u. a. wegen seiner kräftigen Solvatochromie interessant ist. Obwohl **8** den elektronenreichen Verbindungen zuzurechnen ist, reagiert es doch mit zahlreichen Nucleophilen. Mit Phenylmagnesiumbromid in THF z. B. erhält man 1,4-Bis(dimethylamino)-3,6-diphenyl-2,5-diazapentalen **10**. Für die eingangs diskutierte Frage der Bindungsdelokalisierung am interessantesten ist die Umsetzung von **8** mit Morpholin zu 1,3,4,6-Tetramorpholino-2,5-diazapentalen **11**.



Die Schwefelung von **4** mit dem Lawesson-Reagens (LR) liefert 3,6-Bis(dimethylamino)pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-(2*H*,5*H*)-dithion **12**, das im Gegensatz zu **4** in der Enaminform vorliegt. Die Methylierung von **12** führt zu 1,4-Bis(dimethylamino)-3,6-bis(methylthio)-2,5-diazapentalen **13**, und daraus kann man durch Erhitzen mit Dimethylamin im Autoklaven **15** und 1,3,4,6-Tetrakis(dimethylamino)-2,5-diazapentalen **14** gewinnen, die sich durch fraktionierende Kristallisation voneinander trennen lassen. **14** hat in der lokalisierten Struktur *C*<sub>2h</sub>-, in der delokalisierten *D*<sub>2h</sub>-Symmetrie.



Die Röntgenstrukturanalyse von **14** (Abb. 1) zeigt die von der Theorie geforderte Doppelbindungsdelokalisierung. Zwar ist in Lösung ein Gleichgewicht zwischen zwei lokalisierten Strukturen, das sich sehr schnell einstellt, nicht völlig auszuschließen. Aus der Röntgenstrukturanalyse bei 1,3,5-Tri-*tert*-butylpentalen<sup>[8-10]</sup> geht jedoch trotz der sehr schnellen Valenzisomerisierung die theoretisch geforderte Lokalisierung der Doppelbindung hervor. Dies läßt es als sehr wahrscheinlich erscheinen, daß die Doppelbindungen in **14** delokalisiert sind. Demnach dürfte man die Verbindung, da sie die Charakteristika einer aromatischen Verbindung hat, als „aromatisches (4n)π-System“ bezeichnen.

Tabelle 2. Durch Cyclovoltammetrie ermittelte Halbstufenpotentiale von **6**, **7**, **10**, **11**, **13**–**15** (CH<sub>3</sub>CN/Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>PF<sub>6</sub><sup>−</sup>/Goldelektrode gegen Ag/Ag<sup>+</sup>).

	$E_{1/2}^{ox}$ [V]	$E_{1/2}^{ox}$ [V]	$E_{1/2}^{red}$ [V]	$E_{1/2}^{red}$ [V]
<b>6</b>	0.84 [a]	0.17 [a]		
<b>7</b>	0.77	0.17		
<b>10</b>	1.05	0.54	−1.26	−1.70
<b>11</b>	0.47	0.18	−1.74	
<b>13</b>	0.83	0.34	−1.52	
<b>14</b>	0.37	−0.01	−1.95	
<b>15</b>	0.65	0.22	−1.77	

[a] In CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, irreversibel.

Bei den Verbindungen **6**, **7**, **10**, **11** und **13**–**15** handelt es sich um reversible mehrstufige Redoxsysteme (vgl. Tabelle 2). **17a**, X = BF<sub>4</sub>, erhält man in präparativem Maßstab als rotviolette Kristalle durch Umsetzung von **11** mit Trityltetrafluorborat in Dichlormethan, blaviolette **16a** in Acetonitril durch Vereinigung von **11** mit **17a**, X = BF<sub>4</sub>.

Die Salze **17** sind die ersten Pentalen-Dikationen-Derivate, die isoliert und charakterisiert werden konnten. Die Herstellung eines Hexachlordihydropentalendi(ylum)bis-(hexachloroantimonats) wurde zwar mitgeteilt<sup>[16]</sup>, seine Struktur jedoch nicht bewiesen. Dikationen von Dibenzopentalen (Indenoiden) wurden in Lösung erzeugt und NMR-spektroskopisch charakterisiert<sup>[17]</sup>, und das bis −77°C stabile Radikalkation von 1,3,5-Tri-*tert*-butylpentalen wurde ebenfalls nur in Lösung erhalten<sup>[18,19]</sup>. Die tetradonor-

substituierten Diazapentalene ermöglichen nun die einfache Gewinnung einer ganzen Serie von stabilen, kristallinen Dikationsalsen. Der Doppelbindungslokalisierungsparameter „λ<sub>max</sub>“ (Tabelle 1) ist bei **17** größer als bei **11** und **14**. Es ist noch offen, ob **17** besser durch die angegebene Struktur oder durch die delokalisierte Struktur **17'** wiedergegeben wird (der Wiberg-Bindungsindex<sup>[20]</sup> für C3a–C6a bei **17/17'** beträgt 1.852, was fast einer CC-Doppelbindung gemäß **17** entspricht). Struktur **17** wäre ein Analogon zu der des Salzes **20**<sup>[1]</sup>. Die Oxidation von 1,3,5,7-Tetrakis(diethylamino)-2,6-diaza-*s*-indacen<sup>[1]</sup> zu **20** verläuft aber wesentlich leichter als die von **14** zu **17**, was wohl darauf zurückzuführen ist, daß die Ladungen in **20** räumlich weiter voneinander getrennt sind als in **17**.

Tetradonor-substituierte 2,5-Diazapentalene sind relativ starke Basen (pK<sub>a</sub> [in 50% EtOH]: **11** = 8.63, 4.28; **14** = 10.35, 6.40; 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin = 10.40 [in H<sub>2</sub>O = 12.34<sup>[21]</sup>]; 1,3-Bis(dimethylamino)-2-azapentalen<sup>[22]</sup> = 6.82). Es ist bemerkenswert, daß **14** ebenso basisch ist wie der „Protonenschwamm“<sup>[21]</sup>, 1,3-Bis(dimethylamino)-

Tabelle 3. Ausgewählte Daten der Verbindungen **2c**, **4**, **6**–**19** (<sup>1</sup>H-NMR: 80 MHz; <sup>13</sup>C-NMR: 20 MHz).

**2c**: Farblose Nadeln, Fp = 106°C

**4**: Farblose Nadeln, Fp = 295–296°C; <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.25 (s; 6H, NMe<sub>2</sub>), 3.53 (s; 6H, NMe<sub>2</sub>), 4.34 (s; 2H, CH); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 39.98 (q; NMe), 40.53 (q; NMe), 53.01 (d; C3a), 177.83 (s; C1), 183.07 (s; C-3)

**6**: Gelbe Nadeln, Fp = 185–187°C; UV/VIS (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 258 nm (4.05), 402 (sh), 417 (4.41); <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 2.66 (s; 12H, NMe<sub>2</sub>), 2.77 (s; 6H, NMe); <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 29.29, 42.10, 92.41 (C-3a), 149.48 (C-3), 160.17 (C-1)

**7**: Gelbe Nadeln, Fp = 188°C; UV/VIS (Benzol): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 426 nm (sh), 450 (4.65); <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 1.16 (t; 6H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.00 (s; 12H, NMe<sub>2</sub>), 4.37 (q; 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 15.05, 38.89, 64.21, 99.0 (C-3a), 156.4 (C-1), 163.1 (C-3)

**8**: Rote Nadeln, Fp = 210°C (Zers.); UV/VIS (Benzol): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 470 nm (sh), 499 (4.47); <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 2.75 (s; 12H, NMe<sub>2</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 40.10, 116.2 (C-3a), 148.7 (C-1), 157.2 (C-3)

**9**: Violettblaue Nadelchen, Fp = 280°C; UV/VIS: λ<sub>max</sub> (lg ε) = (in H<sub>2</sub>O) 256 nm (3.88), 353 (3.71), 518 (3.59); (in MeOH) 260 (3.15), 357 (3.71), 572 (3.65); (in CH<sub>3</sub>CN) 455 (sh), 590 (3.92); (in CHCl<sub>3</sub>) 363 (4.06), 624 (4.09); <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>2</sub>]DMSO): δ = 3.06 (s; 6H, NMe<sub>2</sub>), 8.07 (mc; 3H, Py-*m,p*), 9.4 (s; 1H, NH), 9.65 (dd, *J* = 6 Hz, 2 Hz; 2H, Py-*o*)

**10**: Rote Nadeln, Fp = 228°C (Zers.); UV/VIS (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 251 nm (sh), 286 (4.39), 310 (sh), 508 (4.23); <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.18 (s; 12H, NMe<sub>2</sub>), 7.50 (mc; 6H, Ph-*m,p*), 7.65 (mc; 4H, Ph-*o*); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 42.22, 118.07 (C-3a), 127.62, 129.51, 129.96, 134.85, 159.17 (C-1?), 161.45 (C-3?)

**11**: Orange Nadeln, Fp = 262°C; UV/VIS (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 319 nm (4.41), 458 (sh), 483 (4.38); <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 3.43 (s, br); <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 49.55, 66.73, 106.25 (C-3a), 158.84 (C-1)

**12**: Dunkelrote Kristalle, Fp = 330°C (Zers.); UV/VIS (DMF): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 329 nm (4.07), 495 (sh), 525 (4.31); <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>2</sub>]DMSO): δ = 3.45 (s; 12H, NMe<sub>2</sub>), 10.62 (s, br; 2H, NH)

**13**: Orange Nadeln mit grünem Oberflächenglanz, Fp = 251°C; UV/VIS (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 326 nm (4.40), 490 (sh), 515 (4.56); <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 2.49 (s; 6H, SMe), 2.95 (s; 12H, NMe<sub>2</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 14.72, 39.89, 119.36 (C-3a), 157.65 (C-3?), 157.78 (C-1?)

**14**: Orangerote Nadeln, Fp = 160–162°C; UV/VIS (Benzol): λ<sub>max</sub> = 481 nm; <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 2.84 (s; 24H, NMe<sub>2</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 41.04, 106.51 (C-3a), 160.15 (C-1)

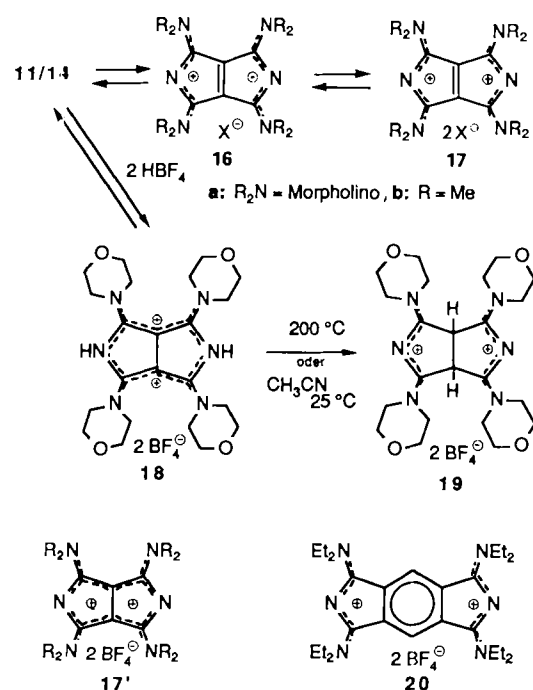
**15**: Orangegelbe Nadeln, Fp = 139–140°C; <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 2.70 (s; 3H, SMe), 2.76 (s; 6H, NMe<sub>2</sub>), 2.89 (s; 6H, NMe<sub>2</sub>), 2.97 (s; 6H, NMe<sub>2</sub>)

**16a**, X = BF<sub>4</sub>: UV/VIS (CH<sub>3</sub>CN): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 292 nm (4.40), 350 (sh), 529 (sh), 560 (3.99), 595 (3.96)

**17a**, X = BF<sub>4</sub>: Rotviolette Pulver, Fp = 208°C (Zers.); UV/VIS (CH<sub>3</sub>CN): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 270 nm (4.49), 362 (3.94), 520 (3.81); <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>CN): δ = 3.5–4.0

**18**: Gelbe Kristalle, Fp = 205°C (Kristallumwandlung); <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>CN): δ = 3.38 (mc; 16H, NCH<sub>3</sub>), 3.63 (mc; 16H, OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub>CN): δ = 51.95, 66.82, 96.34, 149.08

**19**: Farblose Nadeln, Fp = 288°C; <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>CN): δ = 3.27–3.95 (m; 28H), 4.10–4.50 (m; 4H), 5.42 (s; 2H, CH); <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub>CN): δ = 50.83 (t), 51.79 (t), 56.22 (d), 66.51 (t), 66.67 (t), 174.13 (s)



2-azapentalen aber deutlich schwächer basisch. **14** wird elektrochemisch bei 0.62 V auch nur zum Radikalkation oxidiert; interessanterweise geht die Reduktion zum Radikalanion bei  $-1.92$  V bei praktisch demselben Potential vonstattan wie die von **14**. Die Protonierung von **11** und **14** erfolgt allerdings nicht wie die des „Protonenschwamms“ an den Dialkylaminogruppen, sondern an den Ring-N-Atomen. Die Einwirkung von Tetrafluoroborsäure-Ether auf **11** in Dichlormethan führt zum gelben NH-Salz **18**, das in der Nähe seines Schmelzpunktes (bei ca.  $200^{\circ}\text{C}$ ) oder beim Stehenlassen seiner Lösung in Acetonitril in das farblose CH-Salz **19** übergeht. **19**, **20** und **17** bilden eine Serie von Dikationen, in denen jeweils zwei 2-Azaallyleinheiten durch eine CC-Einfachbindung, einen Benzolring bzw. eine CC-Doppelbindung zunehmend enger miteinander verknüpft sind.

Eingegangen am 27. Januar 1988 [Z 2591]

#### CAS-Registry-Nummern:

1: 110-14-5 / 2c: 114491-72-4 / 4: 114491-73-5 / 6: 114491-74-6 / 7: 114491-75-7 / 8: 114491-76-8 / 9: 114491-77-9 / 10: 114491-78-0 / 11: 114491-79-1 / 12: 114491-80-4 / 13: 114504-93-7 / 14: 114491-81-5 / 14·H<sub>2</sub>O: 114491-90-6 / 15: 114491-82-6 / 16a: 114491-84-8 / 17a: 114491-86-0 / 18: 114491-87-1 / 19: 114491-89-3 / (Me<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>C(OEt)<sub>2</sub>: 67751-11-5 / HN=C(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>: 80-70-6 / ClC(O)(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>COCl: 543-20-4.

- [1] Vgl. F. Closs, R. Gompper, U. Nagel, H.-U. Wagner, *Angew. Chem.* 99 (1987) 1068; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 1037, zit. Lit.
- [2] R. Gompper, G. Seybold, *Angew. Chem.* 80 (1968) 804; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 7 (1968) 824.
- [3] H. J. Lindner, B. von Gross, *Chem. Ber.* 107 (1974) 598.
- [4] R. Gompper, J. Kroner, G. Seybold, H.-U. Wagner, *Tetrahedron* 32 (1976) 629.
- [5] H. Irngartinger, N. Riegler, K.-D. Malsch, K.-A. Schneider, G. Maier, *Angew. Chem.* 92 (1980) 214; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 211; H. Irngartinger, M. Nixdorf, *ibid.* 95 (1983) 415 bzw. 22 (1983) 403.
- [6] O. Ermer, E. Heilbronner, *Angew. Chem.* 95 (1983) 414; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 402.
- [7] F. Closs, R. Gompper, *Angew. Chem.* 99 (1987) 564; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 552.
- [8] K. Hafner, H. U. Süss, *Angew. Chem.* 85 (1973) 626; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 575.
- [9] K. Hafner, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 28 (1980) 222; *Pure Appl. Chem.* 54 (1982) 939.
- [10] B. Kitschke, H. J. Lindner, *Tetrahedron Lett.* 1977, 2511.
- [11] G. Binsch, E. Heilbronner, *Tetrahedron* 24 (1968) 1215.
- [12] E. Heilbronner, Z. Yang, *Angew. Chem.* 99 (1987) 369; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 360.
- [13] M. Kataoka, T. Ohmae, T. Nakajima, *J. Org. Chem.* 51 (1986) 358.
- [14] L. Cassar, A. Iqbal, A. C. Rochat, *Eur. Pat.-Anm.* 133 156 (4. Juli 1983), Ciba-Geigy.
- [15] Röntgenstrukturanalyse von **14**: Syntex-R3-Diffraktometer, MoK $\alpha$ -Strahlung, Meßtemperatur  $-60^{\circ}\text{C}$ , Einkristall  $0.32 \times 0.16 \times 0.25$  mm. Kristalldaten: C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>N<sub>6</sub>·H<sub>2</sub>O. Molmasse 270.38, monoklin,  $a = 19.595(11)$ ,  $b = 10.059(5)$ ,  $c = 8.392(4)$  Å,  $\beta = 106.54(3)^{\circ}$ ,  $V = 1585(1)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{calc}} = 1.133$  g cm<sup>-3</sup>, Raumgruppe C2/c. Datensammlung:  $2\theta = 2$  bis  $47^{\circ}$  in  $hk \pm l$ , Meßgeschwindigkeit: 1.6 bis  $29.3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ,  $\omega - 2\theta$ -Abtastung, 1300 gemessene, 1123 symmetricunabhängige Reflexe, davon 983  $[I] \geq 2.5\sigma(I)$  für Strukturbestimmung und Verfeinerung verwendet. - Strukturlösung: Direkte Methoden der SHELXTL-Programme. Anisotrope Beschreibung der Nichtwasserstoffatome, isotrope Beschreibung der H-Atome. Lage des OH-Wasserstoffatoms in abschließender Verfeinerung ebenso wie sein U, fixiert.  $R = 0.064$ ,  $R_w = 0.071$ . Größtes  $\Delta/\sigma = 0.296$ , größte Restelektronendichte  $\rho = 0.24$  e Å<sup>-3</sup>. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53069, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [16] K. Kusuda, N. Osaka, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1972, 508.
- [17] I. Willner, J. Y. Becker, M. Rahinovitz, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 395.
- [18] R. W. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 1461.
- [19] P. Fürderer, F. Gerson, K. Hafner, *Helv. Chim. Acta* 61 (1978) 2974.
- [20] M. A. Natiello, H. R. Reale, J. A. Medrano, *J. Comput. Chem.* 6 (1985) 108.
- [21] a) R. W. Alder, P. S. Bowman, W. R. S. Steele, D. R. Winterman, *Chem. Commun.* 1968, 723; b) F. Hibbert, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1973, 463.
- [22] H.-J. Gais, K. Hafner, *Tetrahedron Lett.* 1974, 771; K. Hafner, H.-G. Kläs, M. C. Böhm, *ibid.* 21 (1980) 41.

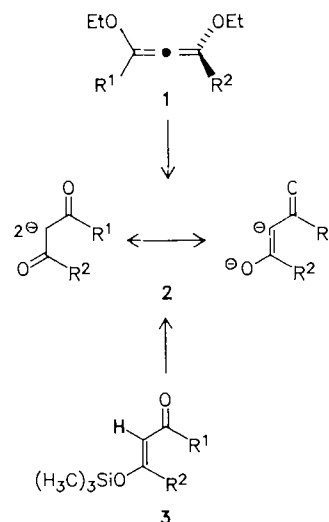
## Der erste „adamantanoide“ Erdalkalimetallchelatkomples: Synthese, Struktur und Reaktivität\*\*

Von Rolf W. Saalfrank\*, Armin Stark, Karl Peters und Hans Georg von Schnering\*

*n,n*-Dilithioalkane interessieren sowohl aus theoretischer Sicht als auch wegen ihres bemerkenswerten Synthesepotentials<sup>[1]</sup>. Gleiches gilt für (1,1-Dilithioallyl)phenylsulfon<sup>[2]</sup>, Dilithio(phenylsulfonyl)(trimethylsilyl)methan<sup>[3]</sup> und Dilithio(tosyl)methylisocyanid<sup>[4]</sup>. Zum Thema Dilithiomalonester gibt es unseres Wissens bisher keine konkreten Beiträge. Die C,C-Dialkylierung oder C,O-Diacylierung von Malonester verläuft zweistufig über das Malonester-Monoanion<sup>[5]</sup>.

Die Synthonstrategie hat sich bei der Entwicklung neuer Synthesemethoden bestens bewährt<sup>[6]</sup>. Unsere besondere Aufmerksamkeit gilt tetradonorsubstituierten Allenen **1**, die wie 1,1-/1,3-Dianionen **2** von Malonester ( $R^1 = R^2 = \text{OEt}$ ) oder Malonamiden ( $R^1 = R^2 = \text{NR}_2$ ) reagieren<sup>[7]</sup>. Ausgehend von dem für die Allene **1** entwickelten Konzept haben wir auch Silylenolether **3** von 1,3-Dicarbonylverbindungen als 1,3-Dianionäquivalente **2** ( $R^1, R^2 = \text{OEt}$ , Aryl) eingesetzt<sup>[8]</sup>.

Die direkte Verwendung doppelt metallierter 1,3-Dicarbonylverbindungen  $2 \cdot 2\text{M}^{\oplus}$  könnte den Umweg über tetradonorsubstituierte Allene **1** oder Silylenolether **3** über-



flüssig machen. Dem Malonester-Dianion kommt dabei Modellcharakter zu, da es als tetradonorsubstituiertes Allen **1** ( $R^1 = R^2 = \text{O}^{\ominus}$ , OM) aufgefaßt werden kann<sup>[9]</sup>.

Durch Metallierung von Malonester **4** in Gegenwart von zwei Äquivalenten Methylmagnesiumiodid **5** in Tetrahydrofuran (THF) bei  $-78^{\circ}\text{C}$ , Zusatz von einem halben Äquivalent Oxalylchlorid **6** und anschließendes Aufarbeiten mit wäßriger Ammoniumchloridlösung erhält man in ca. 40% Ausbeute farblose Kristalle von Ammonium[hexakis(tetraethyl-2,3-dioxobutan-1,1,4,4-tetracarboxylato(2-)-

[\*] Prof. Dr. R. W. Saalfrank, Dipl.-Chem. A. Stark  
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg  
Henkestraße 42, D-8520 Erlangen

Prof. Dr. H. G. von Schnering, Dr. K. Peters  
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung  
Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80

[\*\*] „Adamantanoide“ Chelatkomplexe, I. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.