

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 R_2Sn -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^[10], nicht mit $t\text{BuC}\equiv\text{P}$. Somit dürfte **2** durch Reaktion von Distannen und Phosphaalkin entstanden sein.

Arbeitsvorschrift

Zu einer magentartenen 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 orangefarbene Lösung eingegengt, und bei -20°C wurde mikrokristallines **2** erhalten. Umkristallisieren aus Dichlormethan lieferte reines **2** als orangefarbene Kristalle. Ausbeute: 0.18 g (24%), $F_p = 136-138^\circ\text{C}$ (Zers.).

Eingegangen am 18. Februar 1988 [Z 2624]

- [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, C_6D_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); $^{13}\text{C}[\text{H}]$ -NMR (75.5 MHz, C_6D_6 , TMS ext.): $\delta = 4.45$ (*s*, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 5.29 (*s*, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 5.64 (*s*, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 8.92 (*s*, $^1\text{J}_{\text{SnC}} = 48.3$ Hz, $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$), 13.31 (*s*, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 36.2 (*d*, $^3\text{J}_{\text{PC}} = 12.1$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$): $^{31}\text{P-NMR}$ (121.5 MHz, C_6D_6 , 85% H_3PO_4 ext.): $\delta = 459.0$ (*s*, $^1\text{J}_{\text{PSn}} = 830.0$ (^{119}Sn), 796.0 (^{119}Sn) Hz, $^2\text{J}_{\text{SnP}} = 278.3$ Hz); $^{119}\text{Sn-NMR}$ (111.9 MHz, C_6D_6 , Me_4Sn ext.): $\delta = 58.6$ (*d*, $^1\text{J}_{\text{PSn}} = 827.2$ Hz), 160.4 (*d*, $^2\text{J}_{\text{PSn}} = 281.9$ Hz, $^1\text{J}_{\text{SnSn}} = 882.2$ 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 3 , $\rho_{\text{v},\text{c}}=1.224$ g cm $^{-3}$; $3^\circ \leq 2\theta \leq 45^\circ$ (MoK α , $\lambda=0.71069$ Å, $\mu=11.68$ cm $^{-1}$). 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.

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 Acceptor-substituenten stabilisieren, wie wir anhand von Beispielen gezeigt haben, Cyclopolyene mit $(4n)$ π -Elektronen. Sie können dadurch sogar Eigenschaften von Arenen bekommen (z. B. positive Resonanzenergie)^[11]. Der Frage nach der Doppelbindungsdelokalisierung in solchen Systemen konnte bis jetzt nur beim 2,4-Bis(diethylamino)cyclobutadien-1,3-dicarbonsäure-diethylester^[2-4] nachgegangen werden; er weist im Gegensatz zu Tetra-*tert*-butylcyclobutadien^[5,6] eine „benzolähnliche“ Doppelbindungsdelokalisierung auf ($\lambda_{\text{max}} = 1.24$; siehe unten). In Fortführung unserer Untersuchungen über 2,5-Diazapentalene^[7] haben wir uns die Frage gestellt, ob auch bei Pentalen durch geeignete Donor-Acceptor-Substituenten eine Delokalisierung der Doppelbindungen zu erreichen wäre.

Am Beispiel von 1,3,5-Tri-*tert*-butylpentalen wurde nachgewiesen^[8-10], daß alkylierte Pentalene Bindungsalternanz aufweisen und daß eine schnelle Valenzisomerisierung stattfindet. Das ist in Einklang mit dem nach *Binsch* und *Heilbronner* et al.^[11,12] berechneten Doppelbindungslokalisierungsparameter „ λ_{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 „ λ_{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 π -Bindungssystem aufweisen (vgl. auch^[13]).

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

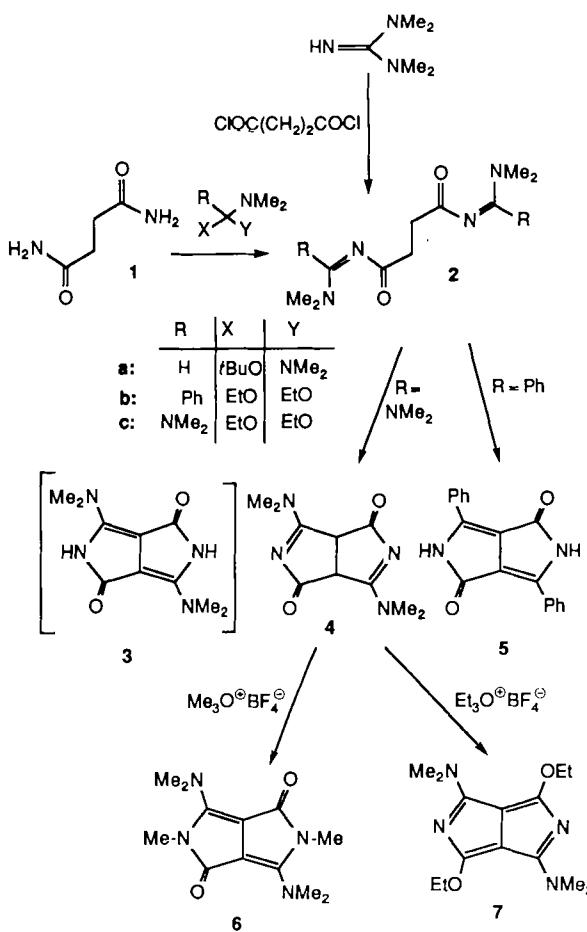
| Substituenten | $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ [eV] | „ λ_{max} “ | neutral | Radikal- | Dikation |
|------------------------------|---------------------------------------|----------------------------|---------|----------|----------|
| keine (6 H) | 0.471 | 2.357 | 1.358 | 1.312 | |
| 1,3,4,6-Tetraamino (+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 Amidacetalen^[7] ist neben der Umsetzung von Bernsteinsäureester mit aromatischen Nitrilen^[14] eine einfache Methode zur Gewinnung von Pyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4(2*H*,5*H*)-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

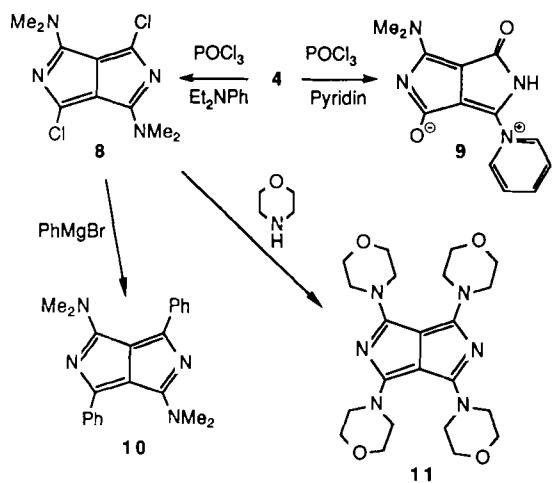
Prof. Dr. H. Nöth
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Meiserstraße 1, D-8000 München 2

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

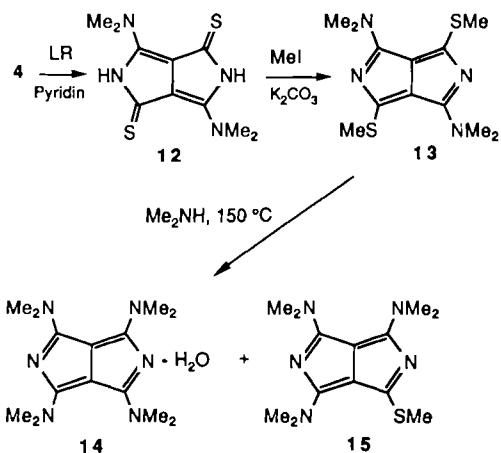


lo[3,4-*c*]pyrrol-1,4(3a*H*,6a*H*)-dion **4** (ausgewählte Daten aller neuen Verbindungen siehe Tabelle 3). Das als Zwischenprodukt nachweisbare permethylierte Succinylguanidin **2c** lässt sich auch aus Tetramethylguanidin und Bernsteinsäuredichlorid herstellen und durch Behandlung mit Natriumhydrid 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-Dioxy-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 lokализierten Struktur C_{2h}^- , in der delokalisierten D_{2h} -Symmetrie.

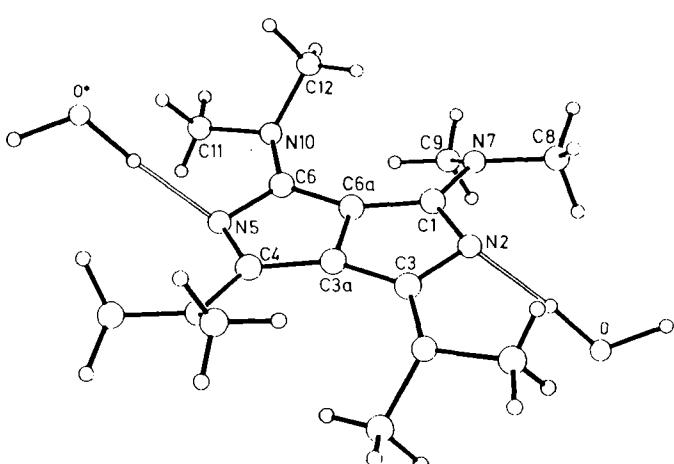


Abb. 1. Struktur von **14** im Kristall (ORTEP) [15]: Ausgewählte Bindungs-längen [pm]: C1-N2 137.7(3), N2-C3 137.5(3), C1-C6a 142.0(3), C6-C6a 141.5(3), C3a-C6a 142.0(3), C1-N7 136.6(3), C6-N10 137.5(3), O-H 119, N2-H 184; ausgewählte Bindungswinkel [°]: C1-N2-C3 105.9(2), C6a-C6-N10 127.5(2), C6a-C6-N5 111.4(2), N10-C6-N5 121.0(2), C6-C6a-C1 148.2(2), C6-C6a-C3a 105.7(2), N2-C1-C6a 110.8(2), N2-C1-N7 121.0(2), C6a-C1-N7 128.2(3), C6-N10-C11 118.6(2), C6-N10-C12 117.4(2), C11-N10-C12 113.5(2), C1-N7-C8 119.0(2), C1-N7-C9 118.6(2), C8-N7-C9 114.4(2), H-O-H 118.1; Winkel zwischen Ebenennormalen [°]: N5-C6-C6a-C3a-C4/N10-C11-C12 134.5, N5-C6-C6a-C3a-C4/N7-C8-C9 37.3.

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^[8-10] 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 „aromatices (4n)π-Sytem“ bezeichnen.

Tabelle 2. Durch Cyclovoltammetrie ermittelte Halbstufenpotentiale von **6**, **7**, **10**, **11**, **13**–**15** ($\text{CH}_3\text{CN}/\text{Bu}_4\text{N}^+\text{PF}_6^-$ /Goldelektrode gegen Ag/Ag^+).

| | E_1^{Ox} [V] | E_2^{Ox} [V] | E_{Red}^{Red} [V] | E_{Ox}^{Red} [V] |
|-----------|-------------------|-------------------|------------------------|-----------------------|
| 6 | 0.84 [a] | 0.17 [a] | | |
| 7 | 0.77 | 0.17 | | |
| 10 | 1.05 | 0.54 | –1.26 | –1.70 |
| 11 | 0.47 | 0.18 | –1.74 | |
| 13 | 0.83 | 0.34 | –1.52 | |
| 14 | 0.37 | –0.01 | –1.95 | |
| 15 | 0.65 | 0.22 | –1.77 | |

[a] In CH_2Cl_2 , irreversibel.

Bei den Verbindungen **6**, **7**, **10**, **11** und **13**–**15** handelt es sich um reversible mehrstufige Redoxsysteme (vgl. Tabelle 2). **17a**, $X = \text{BF}_4^-$, erhält man in präparativem Maßstab als rotviolette Kristalle durch Umsetzung von **11** mit Trityltetrafluoroborat in Dichlormethan, blauviolette **16a** in Acetonitril durch Vereinigung von **11** mit **17a**, $X = \text{BF}_4^-$.

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

substituierten Diazapentalene ermöglichen nun die einfache Gewinnung einer ganzen Serie von stabilen, kristallinen Dikationsalzen. Der Doppelbindungslokalisierungsparameter „ λ_{max} “ (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^[20] 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**^[11]. Die Oxidation von 1,3,5,7-Tetrakis(diethylamino)-2,6-diaza-s-indacen^[11] 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_a [in 50% EtOH]: **11** = 8.63, 4.28; **14** = 10.35, 6.40; 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin = 10.40 [in H_2O = 12.34^[21]]; 1,3-Bis(dimethylamino)-2-azapentalen^[22] = 6.82). Es ist bemerkenswert, daß **14** ebenso basisch ist wie der „Protonenschwamm“^[21], 1,3-Bis(dimethylamino)-

Tabelle 3. Ausgewählte Daten der Verbindungen **2c**, **4**, **6**–**19** ($^1\text{H-NMR}$: 80 MHz; $^{13}\text{C-NMR}$: 20 MHz).

2c: Farblose Nadeln, $F_p = 106^\circ\text{C}$

4: Farblose Nadeln, $F_p = 295$ – 296°C ; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.25$ (s; 6 H, NMe_2), 3.53 (s; 6 H, NMe_2), 4.34 (s; 2 H, CH); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 39.98$ (q; NMe), 40.53 (q; NMe), 53.01 (d; C3a), 177.83 (s; C1), 183.07 (s; C-3)

6: Gelbe Nadeln, $F_p = 185$ – 187°C ; UV/VIS (CHCl_3): $\lambda_{max}(\lg \epsilon) = 258$ nm (4.05), 402 (sh), 417 (4.41); $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 2.66$ (s; 12 H, NMe_2), 2.77 (s; 6 H, NMe); $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 29.29$, 42.10, 92.41 (C-3a), 149.48 (C-3), 160.17 (C-1)

7: Gelbe Nadeln, $F_p = 188^\circ\text{C}$; UV/VIS (Benzol): $\lambda_{max}(\lg \epsilon) = 426$ nm (sh), 450 (4.65); $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.16$ (t; 6 H, OCH_2CH_3), 3.00 (s; 12 H, NMe_2), 4.37 (q; 4 H, OCH_2CH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 15.05$, 38.89, 64.21, 99.0 (C-3a), 156.4 (C-1), 163.1 (C-3)

8: Rote Nadeln, $F_p = 210^\circ\text{C}$ (Zers.); UV/VIS (Benzol): $\lambda_{max}(\lg \epsilon) = 470$ nm (sh), 499 (4.47); $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 2.75$ (s; 12 H, NMe_2); $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 40.10$, 116.2 (C-3a), 148.7 (C-1), 157.2 (C-3)

9: Violettblaue Nadelchen, $F_p = 280^\circ\text{C}$; UV/VIS: $\lambda_{max}(\lg \epsilon) =$ (in H_2O) 256 nm (3.88), 353 (3.71), 518 (3.59); (in MeOH) 260 (3.15), 357 (3.71), 572 (3.65); (in CH_3CN) 455 (sh), 590 (3.92); (in CHCl_3) 363 (4.06), 624 (4.09); $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DSMO}$): $\delta = 3.06$ (s; 6 H, NMe_2), 8.07 (mc; 3 H, Py-*m,p*), 9.4 (s; 1 H, NH), 9.65 (dd, $J = 6$ Hz, 2 Hz; 2 H, Py-*o*)

10: Rote Nadeln, $F_p = 228^\circ\text{C}$ (Zers.); UV/VIS (CHCl_3): $\lambda_{max}(\lg \epsilon) = 251$ nm (sh), 286 (4.39), 310 (sh), 508 (4.23); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.18$ (s; 12 H, NMe_2), 7.50 (mc; 6 H, Ph-*m,p*), 7.65 (mc; 4 H, Ph-*o*); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 42.22$, 118.07 (C-3a), 127.62, 129.51, 129.96, 134.85, 159.17 (C-1?), 161.45 (C-3?)

11: Orange Nadeln, $F_p = 262^\circ\text{C}$; UV/VIS (C_6H_6): $\lambda_{max}(\lg \epsilon) = 319$ nm (4.41), 458 (sh), 483 (4.38); $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 3.43$ (s, br); $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 49.55$, 66.73, 106.25 (C-3a), 158.84 (C-1)

12: Dunkelrote Kristalle, $F_p = 330^\circ\text{C}$ (Zers.); UV/VIS (DMF): $\lambda_{max}(\lg \epsilon) = 329$ nm (4.07), 495 (sh), 525 (4.31); $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DSMO}$): $\delta = 3.45$ (s; 12 H, NMe_2), 10.62 (s, br; 2 H, NH)

13: Orange Nadeln mit grünem Oberflächenglanz, $F_p = 251^\circ\text{C}$; UV/VIS (C_6H_6): $\lambda_{max}(\lg \epsilon) = 326$ nm (4.40), 490 (sh), 515 (4.56); $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 2.49$ (s; 6 H, SMe), 2.95 (s; 12 H, NMe_2); $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 14.72$, 39.89, 119.36 (C-3a), 157.65 (C-3?), 157.78 (C-1?)

14: Orangerote Nadeln, $F_p = 160$ – 162°C ; UV/VIS (Benzol): $\lambda_{max}(\lg \epsilon) = 481$ nm; $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 2.84$ (s; 24 H, NMe_2); $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 41.04$, 106.51 (C-3a), 160.15 (C-1)

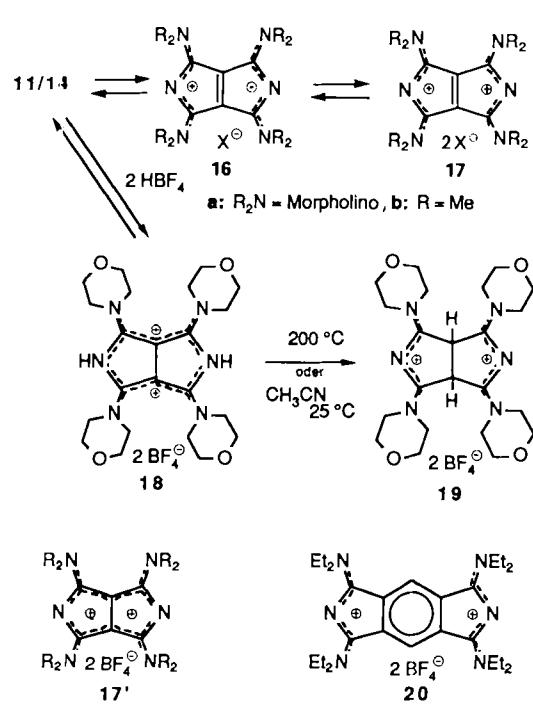
15: Orangegelbe Nadeln, $F_p = 139$ – 140°C ; $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 2.70$ (s; 3 H, SMe), 2.76 (s; 6 H, NMe_2), 2.89 (s; 6 H, NMe_2), 2.97 (s; 6 H, NMe_2)

16a, $X = \text{BF}_4^-$: UV/VIS (CH_3CN): $\lambda_{max}(\lg \epsilon) = 292$ nm (4.40), 350 (sh), 529 (sh), 560 (3.99), 595 (3.96)

17a, $X = \text{BF}_4^-$: Rotviolette Pulver, $F_p = 208^\circ\text{C}$ (Zers.); UV/VIS (CH_3CN): $\lambda_{max}(\lg \epsilon) = 270$ nm (4.49), 362 (3.94), 520 (3.81); $^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): $\delta = 3.5$ –4.0

18: Gelbe Kristalle, $F_p = 205^\circ\text{C}$ (Kristallumwandlung); $^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): $\delta = 3.38$ (mc; 16 H, NCH_2), 3.63 (mc; 16 H, OCH_2); $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3CN): $\delta = 51.95$, 66.82, 96.34, 149.08

19: Farblose Nadeln, $F_p = 288^\circ\text{C}$; $^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): $\delta = 3.27$ –3.95 (m; 28 H), 4.10–4.50 (m; 4 H), 5.42 (s; 2 H, CH); $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3CN): $\delta = 50.83$ (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 vorstatten 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°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·H₂O: 114491-90-6 / 15: 114491-82-6 / 16a: 114491-84-8 / 17a: 114491-86-0 / 18: 114491-87-1 / 19: 114491-89-3 / (Me₂N)₂C(OEt)₂: 67751-11-5 / HN=C(NMe₂)₂: 80-70-6 / CICO(CH₂)₂COCl: 543-20-4.

- [11] 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] I. Cassar, A. Iqbal, A. C. Rochat, Eur. Pat.-Anm. 133 156 (4. Juli 1983), Ciba-Geigy.
- [15] Röntgenstrukturanalyse von **14**: Syntex-R3-Diffraktometer, Mo $\text{K}\alpha$ -Strahlung, Meßtemperatur -60°C, Einkristall 0.32 × 0.16 × 0.25 mm. Kristalldaten: C₁₄H₂₄N₆·H₂O, Molmasse 270.38, monoklin, $a = 19.595(1)$, $b = 10.059(5)$, $c = 8.392(4)$ Å, $\beta = 106.54(3)$ °, $V = 1585(1)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 1.133$ g cm⁻³, Raumgruppe C2/c. Datensammlung: $2\theta = 2$ bis 47° in $h\bar{k} \pm l$, Meßgeschwindigkeit: 1.6 bis 29.3°C/min, $\omega - 2\theta$ -Abtastung, 1300 gemessene, 1123 symmetrieunabhängige Reflexe, davon 983 ($I/I_0 \geq 2.5\sigma(I)$) für Strukturbestimmung und Verfeinerung verwendet. - Strukturlösung: Direkte Methoden der SHEXLTL-Programme. Anisotropes Beschreibung der Nichtwasserstoffatome, isotrope Beschreibung der H-Atome. Lage des OH-Wasserstoffatoms in abschließender Verfeinerung ebenso wie sein U_{ij} fixiert. $R = 0.064$, $R_w = 0.071$. Größtes $A/\sigma = 0.296$, größte Restelektronendichte $\rho = 0.24$ e Å⁻³. 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“

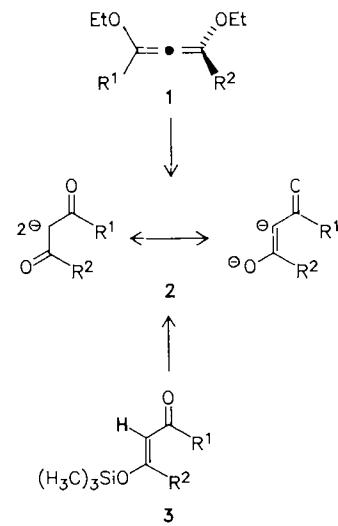
Erdalkalimetallchelatkomplex: Synthese, Struktur und Reaktivität**

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^[1]. Gleicher gilt für (1,1-Dilithioallyl)phenylsulfon^[2], Dilithio(phenylsulfonyl)(trimethylsilyl)methan^[3] und Dilithio(tosyl)methylisocyanid^[4]. 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^[5].

Die Synthonstrategie hat sich bei der Entwicklung neuer Synthesemethoden bestens bewährt^[6]. 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^[7]. 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^[8].

Die direkte Verwendung doppelt metallierter 1,3-Dicarbonylverbindungen **2** · 2M⁺ 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** ($R^1 = R^2 = \text{O}^-$, OM) aufgefaßt werden kann^[9].

Durch Metallierung von Malonester **4** in Gegenwart von zwei Äquivalenten Methylmagnesiumiodid **5** in Tetrahydrofuran (THF) bei -78°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.