

mogramm von **6** weist zwei reversible Einelektronen-Reduktionen auf (Abb. 1). Unter analogen Bedingungen wer-

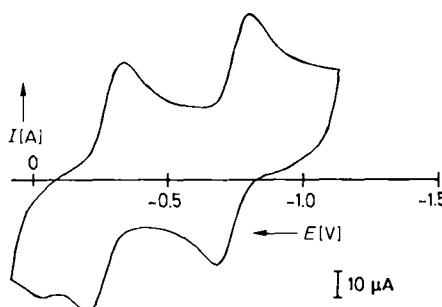


Abb. 1. Cyclovoltammogramm von **6**.  $c = 3.8 \times 10^{-4}$  M, *N,N*-Dimethylformamid/0.1 M Tetrabutylammoniumperchlorat vs Ag/AgCl-Referenzelektrode [12]; Scan-Geschwindigkeit: 244 mV s<sup>-1</sup>.

den auch die Verbindungen **7**, **8**<sup>[10]</sup> und **9** stufenweise und reversibel zu den entsprechenden Dianionen reduziert (Tabelle 1). Bemerkenswert ist die Tatsache, daß die  $E_{1/2}^1$ - und  $E_{1/2}^2$ -Werte von **6** viel positiver sind als die von **7–9**.

Tabelle 1. Erstes und zweites Reduktionspotential  $E_{1/2}^1$  bzw.  $E_{1/2}^2$  von **6–9** [a].

	$E_{1/2}^1$ [V]	$E_{1/2}^2$ [V]	$E_{1/2}^1 - E_{1/2}^2$
<b>6</b>	-0.27	-0.75	0.48
<b>7</b>	-0.73	-1.15	0.42
<b>8</b>	-0.92	-1.44	0.52
<b>9</b>	-1.06	-1.39	0.33

[a] Die Potentiale wurden unter den in der Legende zu Abbildung 1 beschriebenen Bedingungen gemessen.

Das Dianion von **6** sollte in der delokalisierten Form **10a** vorliegen, kann jedoch auch als Calicenderivat **10b** formuliert werden<sup>[11]</sup>. Die Beteiligung der für Calicene wahrscheinlichen dipolaren Struktur **10c** kann daher als Erklärung für die extrem niedrigen Reduktionspotentiale von **6** dienen.

Eingegangen am 18. April 1988 [Z 2707]

[1] M. J. S. Dewar, G. J. Gleicher, *J. Am. Chem. Soc.* **87** (1965) 692; B. A. Hess, Jr., L. J. Schaad, *ibid.* **93** (1971) 305; J. Aihara, *ibid.* **98** (1976) 2750; A. T. Blomquist, D. T. Longone, *ibid.* **81** (1959) 2012; E. A. Dorko, *ibid.* **87** (1965) 5518; P. A. Waitkus, E. B. Sanders, L. I. Peterson, G. W. Griffin, *ibid.* **89** (1967) 6818; T. Bally, E. Haselbach, Z. Lanyiova, P. Baertschi, *Helv. Chim. Acta* **61** (1978) 2488.

[2] R. Breslow, *Pure Appl. Chem.* **54** (1982) 927; *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **125** (1985) 261; T. J. LePage, R. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 6412; J. S. Miller, A. J. Epstein, *ibid.* **109** (1987) 3850; T. Sugimoto, Y. Misaki, T. Kajita, Z. Yoshida, T. Kai, N. Kasai, *ibid.* **109** (1987) 4106, zit. Lit.; J. S. Miller, A. J. Epstein, W. M. Reiff, *Science (Washington)* **204** (1984) 40; siehe auch T. Sugimoto, Y. Misaki, T. Kajita, T. Nagatomi, Z. Yoshida, J. Yamauchi, *Angew. Chem.* **100** (1988) 1129; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) Nr. 8.

[3] a) M. Iyoda, H. Otani, M. Oda, Y. Kai, Y. Baba, N. Kasai, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 5371; b) *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1794.

[4] W. Kirmse: *Carbene Chemistry*, Vol. 1, Academic Press, New York 1964, S. 67; G. Köbrich, *Angew. Chem.* **77** (1965) 75; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **4** (1965) 49.

[5] G. H. Posner, D. J. Brunelle, L. Sinoway, *Synthesis* **1974**, 662.

[6] **6**: FD-MS:  $m/z$  528 ( $M^{+}$ );  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.22$  (t,  $J = 7.3$  Hz, 6H; H-3,6), 7.28 (d,  $J = 7.3$  Hz, 6H; H-4,5), 7.42 (t,  $J = 7.3$  Hz, 6H; H-2,7), 7.88 (d,  $J = 7.3$  Hz, 6H; H-1,8);  $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 118.11$  (s; C-9), 120.39 (d; C-4,5), 124.45 (s; C-10), 126.88 (d; C-1,8), 128.33, 128.76 (j; d; C-2,7, C-3,6), 138.44 (s; C-4a,4b), 140.84 (s; C-8a,9a); UV/VIS ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\log \epsilon$ ) = 250 (4.97), 285 sh (4.63), 383 (4.07), 420 (4.04), 550 sh (4.16), 618 (4.59), 675 nm (4.72); IR (KBr):

$\tilde{\nu} = 3030, 2903, 1604, 1595, 1537, 1468, 1444, 1432, 1356, 1308, 1220, 1145, 1093, 1030, 996, 940, 770, 726, 705, 610 \text{ cm}^{-1}$ ; Raman (KBr):  $\tilde{\nu} = 1754, 1737 \text{ cm}^{-1}$ .

[7] Unter den beschriebenen Bedingungen war die Reproduzierbarkeit der Ausbeuten an **6** und **7** schlecht. Bei anderen Synthesever suchen wurde **6** in 5% Ausbeute erhalten.

[8] N. A. Bailey, S. E. Hull, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1971**, 960; *Acta Crystallogr. Sect. B* **34** (1978) 3289.

[9] R. H. Cox, *J. Magn. Reson.* **3** (1970) 223; M. Walzak, G. D. Stucky, *J. Organomet. Chem.* **97** (1975) 313; Y. Cohen, J. Klein, M. Rabinovitz, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1071; J. M. Edinger, A. R. Day, *J. Org. Chem.* **36** (1971) 240.

[10] D. H. Evans, R. W. Busch, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 5057.

[11] W. M. Jones, R. S. Pyron, *J. Am. Chem. Soc.* **87** (1965) 1608.

[12] Bei gleichen Meßbedingungen wurde das Oxidationspotential von Ferrocen zu  $E_{\text{ox}} = +0.61$  V bestimmt.

## Pentadienyl, ein reaktiver und zugleich stärker gebundener Ligand als Cyclopentadienyl\*\*

Von Enrique Meléndez, Atta M. Arif, Manfred L. Ziegler\* und Richard D. Ernst\*

Cyclopentadienylliganden sind aufgrund ihrer starken Bindung an Metalle, die sie zu ausgezeichneten stabilisierenden Liganden macht, aus der Organometallchemie nicht mehr wegzudenken<sup>[11]</sup>. In letzter Zeit zeichnete sich ab, daß auch offene Pentadienyleinheiten sehr erfolgversprechende Liganden sind. Trotz mehrerer Hinweise, diese offenen Liganden seien im Vergleich zu ihren cyclischen Analoga möglicherweise sowohl fester gebunden als auch reaktiver<sup>[12]</sup>, fehlte bislang der eindeutige Nachweis solch einer stärkeren Bindung. In einer früheren Übersicht wurde sogar festgestellt, die Pentadienyl-Metall-Bindung scheine generell schwächer zu sein als die Cyclopentadienyl-Metall-Bindung<sup>[3]</sup>.

In der Tat sind direkte Vergleiche zwischen scheinbar ähnlichen Metallocenen und „offenen Metallocenen“ aufgrund unterschiedlicher sterischer Gegebenheiten und Symmetrieeigenschaften nicht möglich; weitere Komplikationen können sich aus möglicherweise unterschiedlichen Spinkonfigurationen ergeben. Um derartige Probleme zu umgehen und so direktere Vergleiche zu ermöglichen, haben wir eine Reihe „halboffener Metallocene“, d.h. Verbindungen des Typs  $[\text{M}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{pentadienyl})]$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Co}^{+}, \text{Ru}, \text{Os}$ )<sup>[4]</sup> und  $[\text{M}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{pentadienyl})(\text{L})]$  ( $\text{M} = \text{Ti}, \text{V}; \text{L} = \text{Phosphan}$  sowie  $\text{M} = \text{Cr}; \text{L} = \text{CO}$ )<sup>[4,5]</sup>, synthetisiert.

Wir berichten hier über halboffene Titanocene, in denen in der Tat die Pentadienyl-Metall-Bindungen reaktiver sind als die Cyclopentadienyl-Metall-Bindungen, d.h. trotz der überraschend deutlich stärkeren Bindung des Pentadienyl- als des „stabilisierenden“ Cyclopentadienyl-Liganden laufen potentiell nützliche CC-Verknüpfungen am Pentadienylrest ab.



1

2

a,  $\text{L}' = \text{C}_5\text{H}_7$ ,  $\text{L} = \text{PEt}_3$ ; b,  $\text{L}' = 2,4\text{-Me}_2\text{C}_5\text{H}_5$ ,  $\text{L} = \text{PMe}_3, \text{PEt}_3$

[\*] Prof. R. D. Ernst, E. Meléndez, Dr. A. M. Arif  
Department of Chemistry, University of Utah  
Salt Lake City, UT 84112 (USA)

Prof. Dr. M. L. Ziegler

Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (USA) gefördert.

Die Synthese der Zielkomplexe **2** nach Gleichung (a) aus **1** liefert analysenreine Produkte in befriedigenden Ausbeuten.

Behandelt man die PEt<sub>3</sub>-Komplexe **2** mit P(OMe)<sub>3</sub>, so erhält man die entsprechenden Phosphitkomplexe, z.B. [Ti(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>)P(OMe)<sub>3</sub>].

Um die Bindung von Pentadienyl und Cyclopentadienyl in diesen Spezies vergleichen zu können, wurde an **2b**, L = PEt<sub>3</sub>, eine Einkristallröntgenstrukturanalyse durchgeführt (Abb. 1)<sup>[6]</sup>.

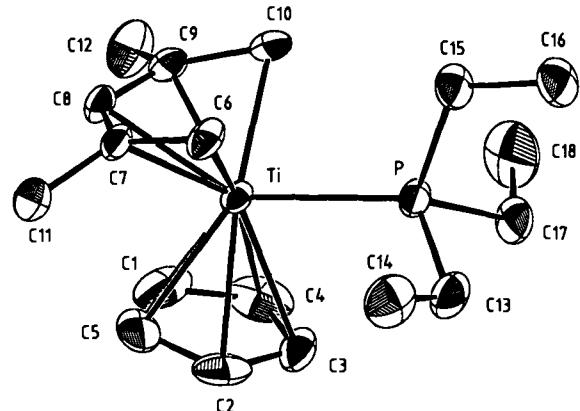
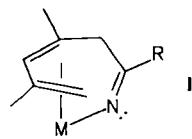


Abb. 1. Perspektivische Ansicht von **2b**, L = PEt<sub>3</sub>.

Anders als in einigen Pentadienylkomplexen von Chrom, Eisen, Cobalt und Ruthenium sind die Ti-C<sub>Pentadienyl</sub>-Bindungen im Komplex **2b**, L = PEt<sub>3</sub>, wesentlich kürzer (0.106(5) Å) als die Ti-C<sub>Cyclopentadienyl</sub>-Bindungen (Mittelwerte 2.240(3) bzw. 2.346(4) Å). Eine ähnliche Beobachtung wurde an [V(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>)PEt<sub>3</sub>] gemacht. Dies bedeutet, daß der Pentadienylligand zumindest an Titan und Vanadium inhärent stärker gebunden ist als der „stabilisierende“ Cyclopentadienylligand, und bei Komplexen wie [M(2,4-Me<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>] (M = Ti, V) kann man ebenfalls vermuten, daß kürzere M-C-Abstände<sup>[2c]</sup> nicht einfach auf unterschiedliche Spinkonfigurationen zurückzuführen sind<sup>[7]</sup>.

Trotz seiner bemerkenswert starken Bindung an Titan bleibt der Pentadienylligand reaktiver als der Cyclopentadienylligand. So sollte die Reaktion von **2b**, L = PEt<sub>3</sub>, mit CH<sub>3</sub>CN zu einem Kupplungsprodukt mit einem Komplexliganden wie in **I** führen.



In der Tat wurde mit **3** eine solche Spezies analysenrein isoliert und durch Röntgenbeugung an ihr eine Kupplung des Pentadienylliganden mit Acetonitril nachgewiesen



(Abb. 2)<sup>[6]</sup>. Offensichtlich hat die Pentadienyleinheit vor dem Kupplungsschritt eine Sichelkonformation angenommen, so daß letztlich unter Abspaltung von PEt<sub>3</sub> ein dimeres Produkt mit einem N<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>-Ring erhalten wurde.

Unsere frühen Untersuchungen haben bereits gezeigt, daß Pentadienylliganden zu derartigen Kupplungsreaktionen neigen, und die dadurch möglichen C-C-Verknüpfungen sollten praktisch anwendbar sein<sup>[8]</sup>.

Da im Fall von Chrom, Eisen, dem Cobalt-Kation und Ruthenium die Pentadienyl-Metall- und die Cyclopentadienyl-Metall-Bindungen so ähnlich sind<sup>[2c, 4c]</sup>, gab es zunächst keinen Grund, weshalb dies bei Titan und Van-

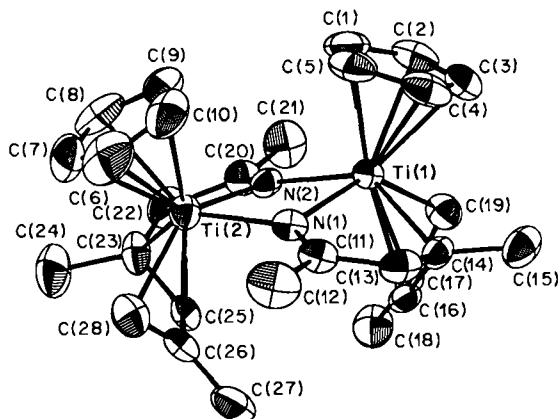


Abb. 2. Perspektivische Ansicht von **3**.

dium anders sein sollte; kürzere V-C-Bindungen in [V(2,4-Me<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>] als in [V(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>] konnten zwanglos mit unterschiedlichen Spinkonfigurationen erklärt werden. Die Synthese halboffener Titanocene und halboffener Vanadocene hat nun zur Klärung dieses Problems geführt, mit dem überraschenden Ergebnis, daß zumindest an Titan und Vanadium der offene Ligand stärker gebunden sein dürfte als Cyclopentadienyl. Dies mag teilweise die hohe thermische Stabilität der offenen Titanocene<sup>[9]</sup> verglichen mit den instabilen Komplexen [Ti(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>] und [Ti(C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sup>[10]</sup> erklären. Zwar ist es auffällig, daß ein so fest gebundener Ligand so reaktiv ist, doch ist es möglich, diesen scheinbaren Widerspruch aufzulösen. Der Schlüssel hierzu ist die Resonanzstabilisierung der aromatischen Cyclopentadienyleinheit, der man einen chemischen Veränderungen erschwerenden Einfluß zuschreiben kann. Konkret bedeutet das sowohl einen stärkeren Widerstand des Liganden dagegen, sein π-System durch Kupplungsreaktionen (die jedoch dessen ungeachtet in einigen Fällen bekannt sind<sup>[11]</sup>) aufzugeben, als auch eine schwächere bindende Metall-Ligand-Wechselwirkung. So spiegelt die geringere Reaktivität des Cyclopentadienylliganden bei Kupplungsreaktionen die ihm innenwohnende Stabilität wider und nicht die Stärke seiner Bindung an das Metallzentrum. Hinsichtlich der vollständigen Ablösung von π-Liganden jedoch ist zu erwarten, daß die Cyclopentadienyleinheit leichter abgespalten wird als ein Pentadienylligand<sup>[12]</sup>. Weiterführende experimentelle und theoretische Untersuchungen zur genaueren Klärung dieser Fragen sind im Gange.

#### Arbeitsvorschriften

**2b**, L = PEt<sub>3</sub>: Unter N<sub>2</sub> wurden bei -78°C zu einer blaugrünen Lösung von 1.0 g (3.1 mmol) **1** in 50 mL THF 0.90 mL (6.2 mmol) PEt<sub>3</sub> gegeben, wobei die Lösung dunkelblau wurde. Anschließend wurden langsam 0.9 g (6.6 mmol) Kalium-2,4-dimethylpentadienid in 50 mL THF zugegeben; danach wurde 2 h bei -78°C gerührt. Man ließ die nun braune Lösung auf Raumtemperatur kommen und rührte sie ungefähr 6 h. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und das Rohprodukt mehrmals mit Hexan extrahiert. Die über eine Glasfritte filtrierte braungrüne Hexanlösung wurde unter reduziertem Druck eingeengt und auf -78°C gekühlt. Aus ihr schieden sich rote, luftempfindliche Kristalle ab. - Vollständige IR-Daten (Nujol):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3170 (m), 1563 (m), 1304 (mw), 1261 (s), 1170 (sh), 1155 (mw), 975 (w), 889 (w), 797 (s). - <sup>1</sup>H-NMR: δ = 6.01 (s, 1 H), 5.02 (d, 5 H, J = 1 Hz), 1.83

(s, 8 H), 1.26 (m, 6 H), 0.71 (m, 9 H), -0.85 (t, 2 H,  $J=6$  Hz). -  $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta=112.46$  (d, 1 C,  $J=156$  Hz), 101.37 (s, 2 C), 100.60 (d, 5 C,  $J=170$  Hz), 53.89 (t, 2 C,  $J=150$  Hz), 30.91 (q, 3 C,  $J=134$  Hz), 18.69 (t, 2 C,  $J=126$  Hz), 7.94 (q, 2 C,  $J=128$  Hz). -  $^{31}\text{P}$ -NMR:  $\delta=41.28$ . - Korrekte C,H-Analyse.

3: Zu einer Lösung von 0.40 g (1.22 mmol) **2b**, L = PEt<sub>3</sub>, in 30 mL Hexan wurden bei Raumtemperatur 0.20 mL (3.6 mmol) CH<sub>3</sub>CN tropfenweise gegeben. Die Reaktion setzte sofort ein; dabei wurde die Lösung dunkelrot, und ein öliger, dunkelbrauner Feststoff fiel aus. Nach Beendigung der Zugabe wurde die dunkelrote Mischung weitere 30 min gerührt. Ca. 12 h Stehen der Lösung bei -78°C lieferte dunkelbraune, luftempfindliche Kristalle. Nach Entfernen der überstehenden Mutterlauge wurde das kristalline Produkt im Vakuum getrocknet. - Vollständige IR-Daten (Nujol):  $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 3170$  (m), 1629 (s), 1563 (m), 1311 (mw), 1261 (ms), 1172 (mw), 1157 (m), 977 (w), 890 (m), 800 (s) cm<sup>-1</sup>. -  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta=0.89$  (d, 1 H,  $J=5$  Hz), 1.16 (s, 3 H), 1.31 (s, 3 H), 1.52 (d, 1 H,  $J=5$  Hz), 2.04 (s, 3 H), 2.17 (d, 1 H,  $J=20$  Hz), 2.76 (d, 1 H,  $J=20$  Hz), 5.23 (s, 1 H), 5.89 (s, 5 H). -  $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta=21.93$  (q, 1 C,  $J=122$  Hz), 26.37 (q, 1 C,  $J=120$  Hz), 26.76 (q, 1 C,  $J=125$  Hz), 60.58 (t, 1 C,  $J=124$  Hz), 69.97 (t, 1 C,  $J=136$  Hz), 76.53 (s, 1 C), 111.74 (d, 5 C,  $J=170$  Hz), 122.33 (d, 1 C,  $J=158$  Hz), 133.98 (s, 1 C), 174.74 (s, 1 C). - Korrekte Elementaranalysen (C, H, N, Ti).

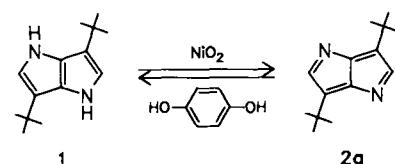
Eingegangen am 20. Oktober 1987,  
veränderte Fassung am 15. April 1988 [Z 2482]

- [1] a) J. P. Collman, L. S. Hegedus, J. R. Norton, R. G. Finke: *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, CA (USA) 1987; b) C. M. Lukehart: *Fundamental Transition Metal Organometallic Chemistry*, Brooks/Cole, Monterey, CA (USA) 1985; c) I. Haiduc, J. J. Zuckerman: *Basic Organometallic Chemistry*, de Gruyter, New York 1985.
- [2] a) D. R. Wilson, A. A. DiLullo, R. D. Ernst, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 5928; b) D. R. Wilson, J.-Z. Liu, R. D. Ernst, *ibid.* **104** (1982) 1120; c) R. D. Ernst, *Acc. Chem. Res.* **18** (1985) 56.
- [3] I. I. Kritskaya, *Russ. Chem. Rev. (Engl. Transl.)* **41** (1972) 1027.
- [4] a) J. W. Freeman, D. R. Wilson, R. D. Ernst, P. D. Smith, D. D. Klendworth, M. P. McDaniel, *J. Polym. Sci. Part A-2* (1987) 2063; b) C. Elschenbroich, E. Bilger, R. D. Ernst, D. R. Wilson, M. S. Kralik, *Organometallics* **4** (1985) 2068; c) R. D. Ernst, H. Ma, G. Sergeson, T. Zahn, M. L. Ziegler, *ibid.* **6** (1987) 848.
- [5] R. M. Kowaleski, F. Basolo, W. C. Troglar, R. W. Gedridge, T. D. Newbound, R. D. Ernst, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 4860.
- [6] **2b**, L = PEt<sub>3</sub>, kristallisiert in der Raumgruppe  $P2_1/c$  mit  $a=7.986(2)$ ,  $b=7.960(1)$ ,  $c=29.129(8)$  Å,  $\beta=90.18(2)^\circ$ ,  $Z=4$ ;  $R=0.066$  und  $R_w=0.067$  für 1852 unabhängige beobachtete Reflexe. - **3** kristallisiert in der Raumgruppe  $P2_1/a$  mit  $a=14.377(7)$ ,  $b=10.440(8)$ ,  $c=16.920(10)$  Å,  $\beta=90.60(5)^\circ$ ,  $Z=4$ ;  $R=0.050$  und  $R_w=0.040$  für 3344 unabhängige beobachtete Reflexe. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53 153, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [7] Zur Stützung der Zulässigkeit eines solchen Vergleichs sei darauf hingewiesen, daß aufgrund von MO-Rechnungen die Fe-C-Bindungen in offenen Ferrocenen geringfügig stärker als in Ferrocen sind, obwohl sie länger sind. Somit kann die geringere Stabilität der freien Pentadienyl-einheit sogar bei geringfügig größeren Atomabständen zu stärkerer Bindung an das Metall führen. Für ein Molekül wie **2b**, L = PEt<sub>3</sub>, in dem die M-C<sub>5</sub>pentadienyl-Bindungen wesentlich kürzer als die M-C<sub>5</sub>cyclopentadienyl-Bindungen sind, ist daher anzunehmen, daß der Pentadienylligand stärker gebunden ist. Dies erscheint auch vernünftig angesichts der Tatsache, daß Orbitalüberlappungen und sterische Effekte, die die Bindung von Pentadienyl verglichen mit der von Cyclopentadienyl erschweren könnten, bei größeren Metallen wie Titan und Vanadium weniger wichtig sein sollten. Siehe M. C. Böhm, M. Eckert-Máksic, R. D. Ernst, D. R. Wilson, R. Gleiter, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 2699.
- [8] a) M. S. Kralik, J. P. Hutchinson, R. D. Ernst, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 8296; b) G. Erker, K. Engel, J. L. Atwood, W. E. Hunter, *Angew. Chem.* **95** (1983) 506; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 494; *Angew. Chem. Suppl.* **1983**, 675; c) H. Yasuda, A. Nakamura, *ibid.* **99** (1987) 745 bzw. **26** (1987) 723.
- [9] J.-Z. Liu, R. D. Ernst, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 3737.
- [10] a) H. H. Brintzinger, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **92** (1970) 6182; b) J. E. Bercaw, *ibid.* **96** (1974) 5087; c) G. P. Pez, J. N. Armor, *Adv. Organomet. Chem.* **19** (1981) 1.
- [11] G. K. Anderson, *Organometallics* **5** (1986) 1903.
- [12] Eine interessante Parallelie findet sich in Arbeiten von Jonas, und zwar daß das C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Anion ohne Schwierigkeiten durch andere organische Anionen verdrängt wird: K. Jonas, *Angew. Chem.* **97** (1985) 292; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 295.

## Synthese und physikalische Eigenschaften von 3,6-Di-*tert*-butyl-1,4-diazapentalen

Von Shoji Tanaka, Kyosuke Satake, Akira Kiyomine, Tsutomu Kumagai und Toshio Mukai\*

Aza-Analoga von Pentalen mit planarem 8π-Elektronensystem sind im Hinblick auf den Grad der Antiaromatizität, der merklich von der Position der Stickstoffatome abhängt, von theoretischem Interesse<sup>[1]</sup>. Alle bisher synthetisierten Aza- und Diazapentalene sind jedoch durch Konjugation mit geeigneten Substituenten resonanzstabilisiert<sup>[2]</sup>. Wir berichten nun über die Synthese von 3,6-Di-*tert*-butyl-1,4-diazapentalen **2** aus dem 1,4-Dihydroderivat **1**<sup>[3]</sup> und über seine physikalischen Eigenschaften, die Informationen über die Antiaromatizität dieses 8π-Elektronensystems liefern.



**1** wurde in Benzol bei 20°C mit Nickelperoxid im Überschuß oxidiert. Aus der dunkelroten Lösung wurde dann das Lösungsmittel durch Gefriertrocknung entfernt. Das so erhaltene Rohprodukt wurde durch Sublimation im Hochvakuum gereinigt (20°C, 10<sup>-6</sup> Torr) und ergab rotbraune, feine Nadeln ( $F_p=93^\circ\text{C}$ , 68% Ausbeute). **2**, das bei Raumtemperatur an Luft wenig stabil ist, konnte bei -70°C aus Hexan umkristallisiert werden (spektroskopische Daten siehe Tabelle 1). Wird eine Lösung von **2** in Benzol bei Raumtemperatur mit 1.2 Äquivalenten Hydrochinon behandelt, so erhält man in 56% Ausbeute **1** zurück.

Tabelle 1. Spektroskopische Daten von **2**, von dem eine korrekte Elementaranalyse vorliegt.

MS (25 eV):  $m/z$  216 ( $M^+$ , 7%); IR (KBr):  $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 3035, 2945, 2890, 2845, 1617, 1478, 1465, 1450, 1382, 1359, 1350, 1297, 1262, 1210, 1186, 1098, 1041, 975, 967, 924, 905, 808, 696, 628, 543, 470$ ;  $^1\text{H}$ -NMR (90 MHz, CCl<sub>4</sub>, 35°C):  $\delta=7.17$  (s, 2 H; H-2,5), 1.20 (s, 18 H; 2 rBu);  $^{13}\text{C}$ -NMR (50 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 20°C):  $\delta=173.0$  (d; C-2,5), 163.2 (s; C-3a,6a), 145.7 (s; C-3,6), 32.4 (s; CMe<sub>3</sub>), 28.5 (q; CH<sub>3</sub>); UV (Cyclohexan):  $\lambda_{\text{max}}(\varepsilon)=245$  (1510), 330 (8620) nm.

Im Unterschied zum Pentalen **3**<sup>[4]</sup> konnte vom Diazapentalen **2** keine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt werden, da es nicht gelang, Einkristalle zu züchten.  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten (Tabelle 1) weisen allerdings darauf hin, daß von den beiden Strukturen **2a** und **2b** mit alternierenden Einfach- und Doppelbindungen die Struktur **2a** für die Beschreibung von **2** wichtiger ist. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **2** erscheint das Signal von C-2(C-5) bei  $\delta=173.0$ , also bei merklich höherer Frequenz als das von C-3a(C-6a) ( $\delta=163.2$ ). Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-chemische Verschiebung eines Kohlenstoffatoms im NMR-Spektrum eines

[\*] Prof. Dr. T. Mukai [\*], A. Kiyomine, Dr. T. Kumagai, Dr. S. Tanaka, Dr. K. Satake  
Department of Chemistry, Faculty of Science, Tohoku University  
Aramaki, Sendai 980 (Japan)

[+] Gegenwärtige Adresse: Department of Industrial Chemistry,  
College of Engineering, Nihon University  
Koriyama 963 (Japan)