

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

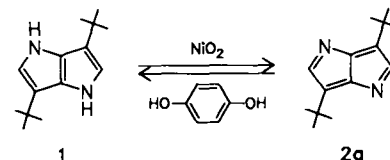
3: Zu einer Lösung von 0.40 g (1.22 mmol) **2b**, $\text{L} = \text{PEt}_3$, in 30 mL Hexan wurden bei Raumtemperatur 0.20 mL (3.6 mmol) CH_3CN tropfenweise gegeben. Die Reaktion setzte sofort ein; dabei wurde die Lösung dunkelrot, und ein öliges, dunkelbrauner Feststoff fiel aus. Nach Beendigung der 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^{-1} . $-^1\text{H-NMR}$: $\delta=0.89$ (d, 1H, $J=5$ Hz), 1.16 (s, 3H), 1.31 (s, 3H), 1.52 (d, 1H, $J=5$ Hz), 2.04 (s, 3H), 2.17 (d, 1H, $J=20$ Hz), 2.76 (d, 1H, $J=20$ Hz), 5.23 (s, 1H), 5.89 (s, 5H). $-^{13}\text{C-NMR}$: $\delta=21.93$ (q, 1C, $J=122$ Hz), 26.37 (q, 1C, $J=120$ Hz), 26.76 (q, 1C, $J=125$ Hz), 60.58 (t, 1C, $J=124$ Hz), 69.97 (t, 1C, $J=136$ Hz), 76.53 (s, 1C), 111.74 (d, 5C, $J=170$ Hz), 122.33 (d, 1C, $J=158$ Hz), 133.98 (s, 1C), 174.74 (s, 1C). – Korrekte Elementaranalyse (C, H, N, Ti).

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

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^[1]. Alle bisher synthetisierten Aza- und Diazapentalene sind jedoch durch Konjugation mit geeigneten Substituenten resonanzstabilisiert^[2]. Wir berichten nun über die Synthese von 3,6-Di-*tert*-butyl-1,4-diazapentalen **2** aus dem 1,4-Dihydroderivat **1**^[3] und über seine physikalischen Eigenschaften, die Informationen über die Antiaromatizität dieses 8π -Elektronensystems liefern.



- [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 25* (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. Troglor, R. W. Gedridge, T. D. Newbound, R. D. Ernst, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 4860.
- [6] **2b**, $\text{L} = \text{PEt}_3$, 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 Ferrocenen 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**, $\text{L} = \text{PEt}_3$, in dem die M-C(pentadienyl)-Bindungen wesentlich kürzer als die M-C(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-Máskic, 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 Parallele findet sich in Arbeiten von Jonas, und zwar daß das C_4H_5^- -Anion ohne Schwierigkeiten durch andere organische Anionen verdrängt wird: K. Jonas, *Angew. Chem.* 97 (1985) 292; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 295.

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^{-6} Torr) und ergab rotbraune, feine Nadeln ($\text{Fp}=93^\circ\text{C}$, 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.

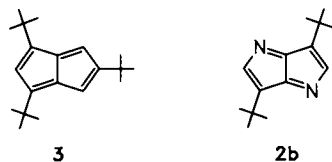
MS (25 eV): m/z 216 (M^+ , 7%); IR (KBr): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 3035, 2945, 2890, 2845, 1617, 1478, 1465, 1450, 1382, 1359, 1350, 1297, 1262, 1210, 1186, 1098, 1041, 975, 967, 924, 905, 808, 696, 628, 543, 470$; $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CCl_4 , 35°C): $\delta=7.17$ (s, 2H; H-2,5), 1.20 (s, 18H; 2 *t*Bu); $^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CD_2Cl_2 , 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_3), 28.5 (q; CH_3); UV (Cyclohexan): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon)=245$ (1510), 330 (8620) nm.

Im Unterschied zum Pentalen **3**^[4] konnte vom Diazapentalen **2** keine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt werden, da es nicht gelang, Einkristalle zu züchten. ^1H - und ^{13}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}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}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)

Azaheterocyclus ist linear mit seiner Gesamtelektronendichte korreliert, und zwar gilt $\Delta\delta$ (pro Elektron) = 60 ppm^[5].



Die Elektronendichten an C-2 und C-3a in **2a** und **2b** wurden nach der MNDO-Methode berechnet; für **2a** ergab sich 3.94 bzw. 4.07, für **2b** 4.00 bzw. 4.01. Aus diesen Werten folgen als Differenzen der chemischen Verschiebungen von C-2 und C-3a 7.8 ppm für **2a** und 0.6 ppm für **2b**. Die beobachtete Differenz von 9.8 ppm stimmt nur mit der für **2a** berechneten gut überein, was dafür spricht, daß die Doppelbindungen, wie in Pentalen^[6], fixiert sind. Nach der MNDO-Rechnung ist darüber hinaus **2a** 7.8 kcal mol⁻¹ stabiler als **2b**.

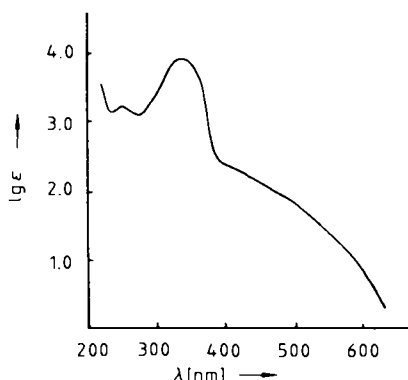
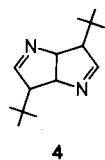


Abb. 1. Das Elektronenspektrum von **2** in Cyclohexan. ϵ in cm² mol⁻¹.

Das UV/VIS-Spektrum von **2** (Abb. 1) ist für das Pentalensystem charakteristisch. Der lange Schwanz im sichtbaren Bereich zeigt die Existenz eines energiearmen angeregten Zustands an, dessen Potentialfläche sich in ihrer Form merklich von der des Grundzustands unterscheidet^[7]. Dieser energiearme angeregte Zustand kann dazu beitragen, in den π -Orbitalen einen Paramagnetismus zu induzieren^[8]. Der Grad der paramagnetischen Abschirmung im Diazapentalen **2** wird durch Vergleich der chemischen Verschiebung der Ringprotonen mit der der N=CH-Protonen von **4** (δ = 7.23) abgeschätzt^[9]. Eine Ausdehnung der Konjugation durch Einführung einer weiteren Doppelbindung in **4**



(Übergang zu **2**) sollte eine Tieffeldverschiebung des Protonensignals bewirken. Nimmt man die gleiche Verschiebungsdifferenz an, die für die olefinischen Protonen beim Übergang von Cyclopenten (δ = 5.60) zu Cyclopentadien (δ = 6.42) gefunden wird ($\Delta\delta$ = 0.82 ppm), so sollte das Signal der Ringprotonen von **2** bei δ = 8.05 auftreten. Die Differenz zwischen dem berechneten und dem beobachteten Wert ($\Delta\delta$ = 0.88 ppm) kann der paramagne-

tischen Abschirmung in **2** zugeschrieben werden. Der Grad der Abschirmung ist mit dem von 1,4-Dihydropyrazinen ($\Delta\delta$ ≈ 0.75 ppm) vergleichbar, die als typische antiaromatische Moleküle angesehen werden^[10].

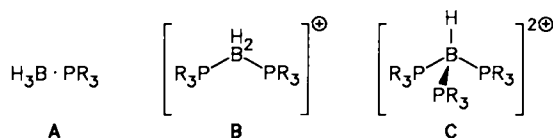
Eingegangen am 15. März 1988 [Z 2664]

- [1] a) B. A. Hess, Jr., L. J. Schaad, C. W. Holyoke, Jr., *Tetrahedron* 31 (1975) 295; b) I. Gutmann, M. Milun, N. Trinajstić, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 1692.
- [2] a) K. Hafner, F. Schmidt, *Angew. Chem.* 85 (1973) 450; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 418; b) H.-J. Gais, K. Hafner, *Tetrahedron Lett.* 1974, 771; c) W. Treibs, *Naturwissenschaften* 46 (1959) 170; d) S. Hünig, H.-C. Steinmetzer, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 1976, 1090; e) J. J. Eisch, T. Abraham, *Tetrahedron Lett.* 1976, 1647; f) F. Closs, R. Gompfer, *Angew. Chem.* 99 (1987) 564; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 552.
- [3] K. Satake, T. Kumagai, T. Mukai, *Chem. Lett.* 1984, 2033.
- [4] a) B. Kischke, H. J. Lindner, *Tetrahedron Lett.* 1977, 2511; b) P. Bischof, R. Gleiter, K. Hafner, K. H. Knauer, J. Spanget-Larsen, H. U. Süss, *Chem. Ber.* 111 (1978) 932 und dort Zitat 20.
- [5] W. Adam, A. Grimison, G. Rodriguez, *Tetrahedron* 23 (1967) 2513.
- [6] G. Binsch, I. Tamir, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 2450.
- [7] a) K. Hafner, H. U. Süss, *Angew. Chem.* 85 (1973) 626; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 575; b) T. Nakajima, Y. Yaguchi, R. Kaeriyama, Y. Nemoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 37 (1964) 272; c) N. C. Baird, R. M. West, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 3072.
- [8] a) J. H. van Vleck: *The Theory of Electronic and Magnetic Susceptibilities*, Clarendon, Oxford 1932, Kapitel 4; b) J. A. Pople, K. G. Untch, *J. Am. Chem. Soc.* 88 (1966) 4811.
- [9] K. Satake, T. Kumagai, T. Mukai, *Chem. Lett.* 1983, 743; die NMR-Spektren von **2** und **4** wurden unter den gleichen Bedingungen aufgenommen.
- [10] W. Kaim, *Angew. Chem.* 93 (1981) 620; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 599.

Dikationen vom Hydrotris(phosphonio)borat-Typ**

Von Hubert Schmidbaur*, Thomas Wimmer,
Gabriele Reber und Gerhard Müller

Phosphan-Borane mit P-B-Bindung sind trotz ihrer bemerkenswerten Eigenschaften eine wenig untersuchte Verbindungsklasse^[1]. Die Präsenz einer oder mehrerer positiver Formalladungen in unmittelbarer Nachbarschaft zum Boratom führt zu einer Verringerung der Polarität der B-H-Bindungen, ja sogar zu deren Umpolung. Als Konsequenz sind Prototypen der Stöchiometrien A und B weder gegen Oxidation noch gegen Hydrolyse empfindlich. Die Substanzen sind oft sogar stabil gegen oxidierende wäßrige Säuren und gegen Laugen; extrem starke Basen greifen die Alkylreste an^[2-7]. Diese Eigenschaften sollten sich nochmals verstärkt bei den Dikationen C vom Typ Hydrotris(phosphonio)borat finden lassen, deren Boratom von drei Phosphoniumzentren und nur mehr einem Wasserstoffatom umgeben ist.



[*] Prof. Dr. H. Schmidbaur, Dipl.-Chem. T. Wimmer, Dipl.-Chem. G. Reber [*], Dr. G. Müller [*]
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[*] Röntgenstrukturanalysen

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Leibniz-Programm), vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Hoechst AG gefördert. Wir danken Herrn J. Riede für die Erstellung der kristallographischen Datensätze.