

Wir wollen die hier vorgestellten Synthesen durch Verwendung weiterer Alkine und Phosphoralkine variieren und nach Ablösungsreaktionen die Eigenschaften der metallfreien Phosphorheterocyclen untersuchen.

### Arbeitsvorschriften

**4:** Zu 0.55 g (0.86 mmol) **2** in 50 mL Diethylether werden bei  $-30^{\circ}\text{C}$  2.5 g (25 mmol) **1a** gegeben. Die nunmehr dunkelrote Lösung wird 12 h bei  $20^{\circ}\text{C}$  gerührt und dann auf 10 mL eingeeengt. Nach 2 d Kühlen auf  $-78^{\circ}\text{C}$  ist **4** in Form dunkelroter, fast schwarzer Kristalle ausgefallen; 0.44 g (76%) **4** werden nach Abfiltrieren und Trocknen bei 0.5 Torr erhalten; Fp =  $155^{\circ}\text{C}$  (Zers.).

**5a:** Zu einer Lösung von 0.35 g (0.69 mmol) **3** in 40 mL THF werden 0.08 g (0.8 mmol) **1a** gegeben und dann 3 h unter Rückfluß gekocht. Anschließend destilliert man THF bei 0.5 Torr ab, nimmt den Rückstand in 5 mL Petan auf und kühlt auf  $-78^{\circ}\text{C}$ . Nach 3 d haben sich gelbe Kristalle abgesetzt, die durch Abhebern der Mutterlauge und Trocknen bei 0.5 Torr isoliert werden; 0.28 g (90%) **5a**, Fp =  $95^{\circ}\text{C}$ .

**7:** 0.65 g (1.3 mmol) **6** werden bei  $0^{\circ}\text{C}$  in 40 mL THF gelöst und 0.18 g (1.8 mmol) **1a** zugegeben (sofortiger Farbumschlag von gelb nach rot). Nach 12 h Rühren bei  $20^{\circ}\text{C}$  werden bei 0.5 Torr alle flüchtigen Bestandteile abgezogen und der ölige Rückstand in 25 mL Diethylether aufgenommen, bei  $-78^{\circ}\text{C}$  fällt **7** als feinkristalliner, gelber Feststoff aus. Einmaliges Umkristallisieren ergibt 0.63 g (79%) gelbe Nadeln vom Fp =  $111^{\circ}\text{C}$ .

Eingegangen 1. Oktober 1990 [Z. 4219]  
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

CAS-Registry-Nummern:

**1a**, 78129-68-7; **1b**, 118375-89-6; **2**, 131564-13-1; **3**, 81423-53-2; **4**, 131458-48-5; **5a**, 131458-49-6; **5b**, 131458-52-1; **6**, 95935-81-2; **7**, 131458-50-9;  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ , 131458-53-2; **8**, 131458-51-0.

- [1] Übersichten: a) M. Regitz, P. Binger, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1541; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1484; b) J. F. Nixon, *Chem. Rev.* 88 (1988) 1327.
- [2] P. Binger, R. Milczarek, R. Mynott, M. Regitz, *J. Organomet. Chem.* 323 (1987) C 35.
- [3] a) G. Becker, G. Grosser, W. Uhl, *Z. Naturforsch. B36* (1981) 16; b) W. Rösch, U. Mees, M. Regitz, *Chem. Ber.* 120 (1987) 1645.
- [4] R. Appel, M. Poppe, *Angew. Chem.* 101 (1989) 70; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 53.
- [5] H. Werner, J. Wolf, U. Schubert, K. Ackermann, *J. Organomet. Chem.* 317 (1986) 327.
- [6] H. Werner, F. J. G. Alonso, H. Otto, J. Wolf, *Z. Naturforsch. B43* (1988) 722.
- [7] Spektroskopische Daten von **4** und **7** (Numerierung siehe Abb. 1) bzw. **2**: **4**:  $^{31}\text{P}$ -NMR (81 MHz,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ ,  $25^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ):  $\delta = -142.46$  (P1,  $J(\text{P}1, \text{P}2) = 37.3$ ,  $J(\text{P}1, \text{P}3) = J(\text{P}1, \text{Rh}) = 3.4$  Hz), 422.75 (P2,  $J(\text{P}2, \text{P}3) = 30.6$ ,  $J(\text{P}2, \text{Rh}) = 30.6$  Hz), 46.7 (P3,  $J(\text{P}3, \text{Rh}) = 174.5$  Hz);  $^{13}\text{C}$ -NMR (75.5 MHz,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ ,  $30^{\circ}\text{C}$ , TMS):  $\delta = 195.1$  (C2,  $J(\text{C}2, \text{P}2) = 87.5$ ,  $J(\text{C}2, \text{P}1) = 72.2$  Hz), 157.3 (C1,  $J(\text{C}1, \text{P}2) = 24.3$ ,  $J(\text{C}1, \text{P}1) = 36.1$  Hz), 136.1 (C4,  $J(\text{C}4, \text{P}1) = 22.0$ ,  $J(\text{C}4, \text{P}2) = 4.7$  Hz), 96.7 (C5,  $J(\text{C}5, \text{P}1) = J(\text{C}5, \text{P}2) = 12.6$ ,  $J(\text{C}5, \text{Rh}) = 2.0$  Hz). **7**:  $^{31}\text{P}$ -NMR (81 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ):  $\delta = 35.82$  (P1,  $J(\text{P}1, \text{P}2) = 18.3$ ,  $J(\text{P}1, \text{Rh}) = 114.4$  Hz), 379.59 (P2,  $J(\text{P}2, \text{Rh}) = 34.3$  Hz).  $^{13}\text{C}$ -NMR (75.5 MHz,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ ,  $30^{\circ}\text{C}$ , TMS):  $\delta = 129.0$  (C1,  $J(\text{C}1, \text{P}1) = 8.1$ ,  $J(\text{C}1, \text{P}2) = 21.4$ ,  $J(\text{C}1, \text{Rh}) = 3.0$  Hz), 219.8 (C2,  $J(\text{C}2, \text{P}1) = 5.0$ ,  $J(\text{C}2, \text{P}2) = 52.5$ ,  $J(\text{C}2, \text{Rh}) = 4.9$  Hz), 99.1 (C11,  $J(\text{C}, \text{H}) = 152/160$ ,  $J(\text{C}11, \text{P}2) = 26.5$ ,  $J(\text{C}11, \text{Rh}) = 3.1$  Hz).
- [8] Eine [2 + 2]-Cycloaddition von **1a** an die Ti-C-Doppelbindung eines Propenylidientitanocens liefert 1-Phospha-3-titanacyclobutenderivate (P. Binger, B. Biedenbach, P. Müller, R. Mynott, unveröffentlichte Ergebnisse). Die gleiche Regioselektivität wird bei der Cycloaddition von **1a** an Carbenchromkomplexe beobachtet (K. H. Dötz, A. Tirilomis, K. Harms, M. Regitz, U. Annen, *Angew. Chem.* 100 (1988) 725; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 713; K. H. Dötz, A. Tirilomis, K. Harms, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1989, 788).
- [9] a) Kristallstrukturanalyse von **4** bei  $20^{\circ}\text{C}$ :  $\text{C}_{33}\text{H}_{49}\text{ClP}_3\text{Rh}$ , Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $a = 9.660$  (1),  $b = 19.087$  (2),  $c = 19.027$  (2) Å,  $\beta = 95.75$  (1) $^{\circ}$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ver}} = 1.29$  g cm $^{-3}$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 7.13$  cm $^{-1}$ , Enraf-Nonius-Diffraktometer CAD4: 10042 gemessene Reflexe, gemittelt zu 9409, davon 6807 beobachtet ( $I > 2\sigma(I)$ ),  $R = 0.042$ ,  $R_w = 0.042$  ( $w = 1/\sigma^2(F_o)$ ) für 343 Parameter [9c]; b) Kristallstrukturanalyse von **7** bei  $-173^{\circ}\text{C}$ :  $\text{C}_{25}\text{H}_{53}\text{ClP}_3\text{Rh} \cdot \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ , Raumgruppe  $P2_1/m$ ,  $a = 10.999$  (4),  $b = 12.894$  (3),  $c = 12.164$  (2) Å,  $\beta = 97.99$  (2) $^{\circ}$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ver}} = 1.28$  g cm $^{-3}$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 7.28$  cm $^{-1}$ , Enraf-Nonius-Diffraktometer CAD4: 4253 gemessene Reflexe, gemittelt zu 4061, davon 3183 beobachtet ( $I > 2\sigma(I)$ ),  $R = 0.065$ ,  $R_w = 0.073$  ( $w = 1/\sigma^2(F_o)$ ) für 172 Parameter [9c]; c) Weitere Einzelheiten

zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54968, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

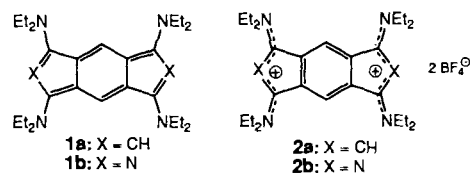
- [10] a) M. McPantlein, R. Mason, *Chem. Commun.* 1967, 16; b) H. Pasternack, T. Glowiak, F. Pruchnik *Inorg. Chim. Acta* 19 (1976) 11.
- [11] a) R. A. Periana, R. G. Bergmann, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 7272; b) L. Andreucci, P. Diverso, G. Ingrosso, A. Lucherini, F. Marchetti, V. Adovasio, M. Nardelli, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1986, 477.
- [12] C. Krüger, A. T. Herrmann, F. Langhauser, unveröffentlichte Ergebnisse.

## 1,3,5,7-Tetrakis(diethylamino)-s-indacendiylum-bis(tetrafluoroborat) – ein stabiles s-Indacen-Dikation\*\*

Von Rudolf Gompper\*, Kurt Polborn, Christian Seifert und Hans-Ulrich Wagner

s-Indacen ist als  $12\pi$ -Elektronensystem formal den antiaromatischen Verbindungen zuzurechnen. Gemäß dem größten Eigenwert der Bindungs-Bindungs-Polarisierbarkeitsmatrix „ $\lambda_{\text{max}}$ “ =  $1.57$  ( $\lambda_{\text{crit}} \approx 1.7$ )<sup>[1]</sup> und der Resonanzenergie pro Elektron (REPE =  $0.0092$  β)<sup>[2]</sup> ist s-Indacen im Übergangsbereich zwischen aromatischen und antiaromatischen Verbindungen angesiedelt. Der Grundkörper wurde als instabiles luftempfindliches Öl isoliert<sup>[3,4]</sup>; 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-s-indacen<sup>[5]</sup> („ $\lambda_{\text{max}}$ “ =  $1.38$ <sup>[1]</sup>) und 4,8-Bis(dimethylamino)-s-indacen<sup>[6]</sup> („ $\lambda_{\text{max}}$ “ =  $1.03$ <sup>[1]</sup>) sind dagegen stabil. Die Grenzorbitale lehren, das s-Indacen durch Donorreste in 4,8-Stellung und Acceptorreste in 2,6-Stellung stabilisiert werden sollte. Diesem Substitutionsmuster entsprechen 4,8-Bis(dimethylamino)-s-indacen<sup>[6]</sup>, 4,8-Dihydroxy-s-indacen-1,2,3,5,6,7-hexacarbonsäurehexamethylester<sup>[7]</sup> und 1,3,5,7-Tetrakis(diethylamino)-2,6-diaza-s-indacen<sup>[8]</sup> **1b**, das entsprechend „ $\lambda_{\text{max}}$ “ =  $1.22$  ein delokalisiertes  $\pi$ -Elektronensystem aufweist und demzufolge als aromatisches (4n) $\pi$ -System zu bezeichnen ist<sup>[9]</sup>.

Gemäß „ $\lambda_{\text{max}}$ “ =  $1.18$  sollte auch ein 1,3,5,7-Tetraamino-s-indacen, z. B. **1a**, noch Doppelbindungsdelokalisierung zeigen, wegen seines Elektronenreichtums allerdings schwieriger zu handhaben sein als **1b**. Wie **1b** aus **2b** müßte sich **1a** aus **2a** durch Reduktion gewinnen lassen. **2a** ist ein Derivat



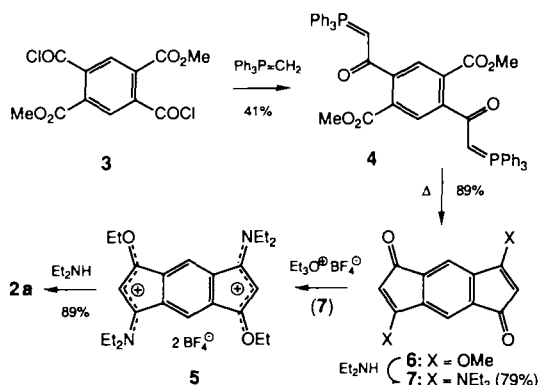
des s-Indacen-Dikations, das, obwohl ein  $10\pi$ -Elektronensystem, bislang unbekannt ist. s-Indacen-Dikationen sollten, legt man die berechneten Bindungsordnungen<sup>[10]</sup> zugrunde, aus einem aromatischen Sextett und zwei anellierten Allylkationeneinheiten zusammengesetzt sein (im Gegensatz dazu weisen s-Indacen-Dianionen gemäß den berechneten Bindungsordnungen und den gemessenen  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren ein delokalisiertes  $14\pi$ -Elektronensystem auf<sup>[10-12]</sup>).

[\*] Prof. Dr. R. Gompper, Dr. K. Polborn, Dipl.-Chem. C. Seifert, Dr. H.-U. Wagner  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Karlsruhe 23, W-8000 München 2

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Das einzige bisher bekannte Derivat eines *s*-Indacen-Dikations<sup>[13]</sup> trägt an C-2,6 partiell positive Ladungen und ist deshalb nicht mit **2a** vergleichbar. Wir haben nun **2a** synthetisiert, seine Eigenschaften untersucht und gezeigt, daß es zu **1a** reduziert werden kann.

Aus dem 2,5-Bis(chlorcarbonyl)terephthalsäuredimethylester<sup>[14]</sup> **3** erhält man durch eine Umylidierung<sup>[15–17]</sup> mit Methylentriphenylphosphoran das Ylid **4**, das sich durch doppelte intramolekulare Wittig-Reaktion an den Estergruppen (vgl.<sup>[18–20]</sup>) zu **6** cyclisieren läßt. Aus dem durch



Umsetzung von **6** mit Diethylamin gewonnenen **7** erhält man mit Triethyloxoniumtetrafluoroborat das Dikationsalz **5**, das ohne Isolierung mit Diethylamin zu **2a** umgesetzt werden kann (vgl. Tabelle 1).

Tabelle 1. Ausbeuten, physikalische und spektroskopische Daten der Verbindungen **2a**, **2a'**, **2b**, **4**, **6**, **7**, **8a**, **8b** und von 3-Dimethylamino-*N,N*-dimethylpropeniminiumtetrafluoroborat [a].

|  |
|--|
| <b>2a</b> : Ausb. 89%; blaue Kristalle, Fp > 300 °C (aus CH <sub>3</sub> CN/Ether), UV/VIS (CH <sub>3</sub> CN): $\lambda_{\max}$ [nm] ( $\epsilon$ ) = 303(sh), 312 (74 100), 340(sh), 597 (5890), 630 (5880), 710(sh); <sup>1</sup> H-NMR (80 MHz, CD <sub>3</sub> CN): $\delta$ = 5.40 (s, 2H, C <sup>2,6</sup> H), 7.70 (s, 2H, C <sup>4,8</sup> -H); <sup>13</sup> C-NMR (100 MHz, CH <sub>3</sub> CN): $\delta$ = 92.5 (s, C <sup>2,6</sup> ), 121.6 (s, C <sup>4,8</sup> ), 139.0 (C <sup>3a,4a,7a,8a</sup> ), 164.8 (s, C <sup>1,3,5,7</sup> ) |
| <b>2a'</b> : Ausb. 81%; tiefviolette Quader, Fp = 202–203 °C (aus CH <sub>3</sub> CN/Essigester), UV/VIS (CHCl <sub>3</sub> ): $\lambda_{\max}$ [nm] ( $\epsilon$ ) = 593 nm (4786), 630 (4266)  |
| <b>2b</b> : UV/VIS (CHCl <sub>3</sub> ): $\lambda_{\max}$ [nm] ( $\epsilon$ ) = 440 (9770) [8]   |
| <b>4</b> : Ausb. 41%; farblose Kristalle, Fp > 180 °C (Zers.) (aus CHCl <sub>3</sub> /Ether)   |
| <b>6</b> (Ausb. 89%; rote Blättchen, Fp > 300 °C (aus DMF), UV (DMSO): $\lambda_{\max}$ [nm] ( $\epsilon$ ) = 465 (540)  |
| <b>7</b> : Ausb. 79%; metallisch glänzende Nadeln, Fp = 246–247 °C (aus Essigester), UV/VIS (CHCl <sub>3</sub> ): $\lambda_{\max}$ [nm] ( $\epsilon$ ) = 545 (2800)  |
| <b>8a</b> [21]: UV/VIS (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ): $\lambda_{\max}$ [nm] ( $\epsilon$ ) = 476 (7080); <sup>1</sup> H-NMR (CD <sub>3</sub> CN): $\delta$ = 5.28 (s, C <sup>2</sup> H); <sup>13</sup> C-NMR (CH <sub>3</sub> CN): $\delta$ = 89.9 (s, C <sup>2</sup> ), 165.6 (s, C <sup>1</sup> /C <sup>2</sup> )   |
| <b>8b</b> [22]: UV/VIS (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ): $\lambda_{\max}$ [nm] ( $\epsilon$ ) = 375 (6920)   |
| 3-Dimethylamino- <i>N,N</i> -dimethylpropeniminiumtetrafluoroborat [24]: <sup>1</sup> H-NMR ([D <sub>2</sub> O]DMSO): $\delta$ = 5.37 (s, C <sup>2</sup> H); <sup>13</sup> C-NMR (DMSO): $\delta$ = 90.8 (s, C <sup>2</sup> ), 163.7 (s, C <sup>1</sup> /C <sup>2</sup> )  |

[a] [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N=CH–CH=CH–N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>](BF<sub>4</sub>).

Besonders ins Auge fällt die blaue Farbe von **2a** (**2b**<sup>[8]</sup> ist nur gelb). Der große Farbunterschied ( $\Delta\lambda_{2a/2b}$  = 190 nm,  $\Delta\nu_{2a/2b}$  = 6854 cm<sup>–1</sup>) läßt sich qualitativ aufgrund der Grenzorbitale verstehen (Abb. 1). PPP- $\pi$ -SCF-Rechnungen zeigen, daß die längstwellige Bande von **2a** zu 85 % einem HOMO-LUMO-Übergang entspricht; das berechnete Spektrum stimmt mit dem gemessenen gut überein. In den Positionen 2 und 6 hat das HOMO sehr große Koeffizienten, während das LUMO in diesen Positionen Knoten aufweist. Daraus folgt, daß bei **2b** der HOMO-LUMO-Abstand (0.684  $\beta$ ) sehr viel größer ist als bei **2a** (0.256  $\beta$ ). Der gleiche

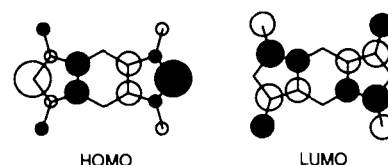
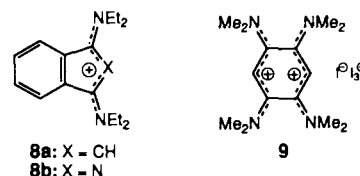


Abb. 1. Grenzorbitale von **2a**.

Substituenteneffekt ist auch bei den Indenyliliumsalzen **8a**<sup>[21]</sup> ( $\Delta E_{\text{HOMO/LUMO}}$  = 0.697  $\beta$ ) und **8b**<sup>[22]</sup> ( $\Delta E_{\text{HOMO/LUMO}}$  = 0.921  $\beta$ ) zu beobachten, jedoch schwächer ausgeprägt ( $\Delta\lambda_{\max 8a/8b}$  = 101 nm,  $\Delta\nu_{\max 8a/8b}$  = 5658 cm<sup>–1</sup>). Bemerkenswert ist, daß der Farbunterschied zwischen **2a** und **8a** ( $\Delta\lambda_{\max}$  = 154 nm,  $\Delta\nu_{\max}$  = 101 nm,  $\Delta\nu_{\max 8a/8b}$  = 5135 cm<sup>–1</sup>) deutlich größer ist als der zwischen **2b** und **8b** ( $\Delta\lambda$  = 65 nm,  $\Delta\nu$  = 3939 cm<sup>–1</sup>). Interessant ist auch, daß 1,5-Bis(1-methyl-4-pyridinio)-3,7-bis(1-methyl-4-pyridylen)-3,7-dihydro-*s*-indacen-diodid (UV/VIS (CH<sub>3</sub>OH):  $\lambda_{\max}$  [nm] = 586<sup>[13]</sup>;  $\Delta E_{\text{HOMO/LUMO}}$  = 0.642  $\beta$  [berechnet ohne Cl]) im Gegensatz zu **2** kürzerwellig absorbiert als entsprechende Indenderivate (UV/VIS (CH<sub>3</sub>OH):  $\lambda_{\max}$  [nm] = 584/607/601<sup>[13]</sup>;  $\Delta E_{\text{HOMO/LUMO}}$  = 0.843  $\beta$  [berechnet ohne Cl]).



Aus den berechneten  $\pi$ -Bindungsordnungen für den Grundzustand ( $p_{3a-8a}$  = 0.597,  $p_{1-8a}$  = 0.313) und den ersten angeregten Zustand ( $p_{3a-8a}$  = 0.429,  $p_{1-8a}$  = 0.447) von **2a** läßt sich ableiten, daß der angeregte Zustand einem delokalisierten 10 $\pi$ -Elektronensystem nahekommt.

Die Kristallstrukturanalyse von **2a'** ([[(NC)<sub>2</sub>C=CH–C(CN)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> statt BF<sub>4</sub><sup>–</sup> in **2a**, hergestellt durch Umsetzung von **2a** mit K[(NC)<sub>2</sub>C=CH–C(CN)<sub>2</sub>] in H<sub>2</sub>O) zeigt (Abb. 2), daß sich das Dikation von **2a'** (und **2a**) entsprechend den theoretischen Vorhersagen am besten als Benzolring mit zwei

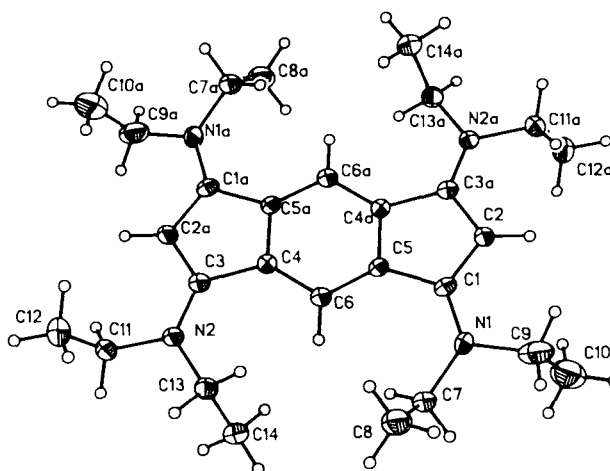


Abb. 2. Struktur von **2a** im Kristall (ORTEP) [23]: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: C1–C2 138.4(4), C2–C3a 139.1(4), C5–C4a 139.5(4), C5–C6 137.7(4), C4–C6 139.0(4), C1–N1 132.0(4), C2–C1–C5 108.2(2), C1–C2–C3a 110.1(2), C1–C4–C5a 106.9(2), C1–C5–C6 132.1(3), C6–C5C4a 120.8(2), N1–C1–C5 125.4(2), N2–C3–C2a 125.7(2), C1–N1–C7 125.5(2), C1–N1–C9 119.3(2).

anellierten Trimethincyanineinheiten beschreiben läßt. Zur gleichen Aussage kommt man durch Vergleich der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten von **2a** mit denen von **8a** und 3-Dimethylamino-*N,N*-dimethylpropeniminium-tetrafluoroborat<sup>[24]</sup>. Aufschlußreich ist auch der Vergleich von **2a** mit **9**<sup>[25]</sup>. Durch Röntgenstrukturanalyse wurde bewiesen<sup>[25]</sup>, daß bei **9** zwei Vinamidiniumeinheiten vorliegen, die durch Einfachbindungen miteinander verknüpft sind. **2a** kann also als phenyloges Derivat von **9** angesehen werden; im Unterschied zu **9** ist aber **2a** völlig planar. Die Ringprotonensignale von **9** ( $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.85$ ) sind gegenüber den entsprechenden C2-H-Protonensignalen von **2a** und **8a** zu tieferem Feld verschoben, was wahrscheinlich auf die Acceptorwirkung der zweiten Vinamidiniumeinheit zurückzuführen ist. Der große Dikation-Dikation-Abstand im Kristall von **2a'** (890 pm) schließt eine Wechselwirkung der Indacen-Dikationseinheiten aus.

Im Cyclovoltammogramm von **2a** ( $\text{CH}_3\text{CN}/\text{Bu}_4\text{N}^+\text{PF}_6^-$ , Pt-Elektrode gegen  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ ) erkennt man zwei reversible Reduktionsschritte bei  $-0.38\text{ V}$  (Bildung des Radikalkations) und  $-0.81\text{ V}$  (Bildung des *s*-Indacens **1a**). **2b** wird leichter als **2a** reversibel zum Radikalkation ( $-0.11\text{ V}$ ) und zu **1b** reduziert ( $-0.56\text{ V}$ ).

Eingegangen am 7. August 1990 [Z 4121]

CAS-Registry-Nummern:

**2a**, 131636-12-1; **2a'**, 131636-13-2; **3**, 19014-14-3; **4**, 131636-14-3; **6**, 131636-15-4; **7**, 131636-16-5;  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$ , 3487-44-3;  $\text{Et}_2\text{NH}$ , 109-89-7.

- [1] E. Heilbronner, Z.-z. Yang, *Angew. Chem.* 99 (1987) 369; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 360.
- [2] L. J. Schaad, B. A. Hess, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 3068.
- [3] K. Hafner, K. H. Häfner, C. König, M. Kreuder, G. Ploss, G. Schulz, E. Sturm, K. H. Vöpel, *Angew. Chem.* 75 (1963) 35; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2 (1963) 123.
- [4] K. Hafner, *Angew. Chem.* 75 (1963) 1041; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 3 (1964) 165.
- [5] K. Hafner, B. Stowasser, H. P. Krimmer, S. Fischer, M. C. Böhm, H. J. Lindner, *Angew. Chem.* 98 (1986) 646; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 630.
- [6] K. Hafner, H. P. Krimmer, *Angew. Chem.* 92 (1980) 202; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 199.
- [7] E. LeGoff, R. B. LaCount, *Tetrahedron Lett.* 1964, 1160.
- [8] F. Closs, R. Gompper, U. Nagel, H.-U. Wagner, *Angew. Chem.* 99 (1987) 1068; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 1037.
- [9] R. Gompper, H.-U. Wagner, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1492; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1437.
- [10] C. Glidewell, D. Lloyd, *Tetrahedron* 40 (1984) 4455; *J. Chem. Educ.* 63 (1986) 306.
- [11] U. Edlund, B. Eliasson, J. Kowaleski, L. Trogen, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1981, 1260.
- [12] G. Gandillon, B. Bianco, U. Burger, *Tetrahedron Lett.* 22 (1981) 51.
- [13] A. R. Katritzky, W.-Q. Fan, Q.-L. Li, *J. Heterocycl. Chem.* 25 (1988) 1311.
- [14] M. Ueda, T. Takahashi, Y. Imai, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 6 (1978) 1735.
- [15] H. J. Bestmann, B. Arnason, *Chem. Ber.* 95 (1962) 1513.
- [16] H. J. Bestmann, *Angew. Chem.* 77 (1965) 651; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 4 (1965) 645.
- [17] G. Märkl, *Chem. Ber.* 94 (1961) 3005.
- [18] H. J. Bestmann, G. Schade, H. Lütke, T. Mönius, *Chem. Ber.* 118 (1985) 2640.
- [19] P. Babin, J. Donogues, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 3071.
- [20] H. J. Bestmann, G. Schade, G. Schmid, *Angew. Chem.* 92 (1980) 856; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 822.
- [21] R. Mertz, *Dissertation*, Universität München 1983.
- [22] K. P. Bichlmayer, *Dissertation*, Universität München 1979.
- [23] Kristallstrukturanalyse von **2a'**: Enraf-Nonius-CAD-4-Diffraktometer,  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 71.069\text{ pm}$ , Einkristall  $0.27 \times 0.54 \times 0.54\text{ mm}^3$ ,  $T = 294\text{ K}$ . Kristalldaten:  $M_r = 718.92$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.192\text{ g cm}^{-3}$  monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $a = 895.5(2)$ ,  $b = 1771.6(3)$ ,  $c = 1310.0(3)\text{ pm}$ ,  $\beta = 105.45(2)^\circ$ ,  $V = 2.00325\text{ nm}^3$ ,  $Z = 2$ .  $\omega$ -Datensammlung:  $2\theta = 4^\circ - 46^\circ$ ; maximale Meßzeit 30 s. 3038 gemessene ( $\pm h, \pm k, \pm l$ ), 2918 symmetrie-unabhängige Reflexe, davon 2293 als beobachtet eingestuft [ $I \geq \sigma(I)$ ].

Verfeinerte Parameter: 244. Strukturlösung: SHELXS 86, Verfeinerung SHELXTL. Nichtwasserstoffatome anisotrop, Wasserstoffatome als „reitende“ Atome in berechneten Positionen und isotrop.  $R = 0.0645$ ,  $R_w = 0.0533$ ; größte Reste elektronendichte  $q = +0.31\text{ e pm}^{-3} \cdot 10^6$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54998, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

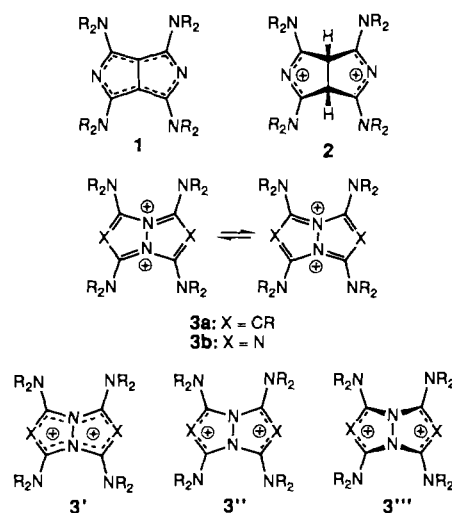
[24] H. G. Viehe in H. Böhme, H. G. Viehe (Hrsg.): *Iminium Salts in Organic Chemistry*, Wiley, New York 1976, S. 48, 65.

[25] K. Elbl, C. Krieger, H. A. Staab, *Angew. Chem.* 98 (1986) 1024; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 1023.

## 2,3a,5,6a-Tetraazapentalen-Dikationen und Tetraamino-1,3,5,7-tetrazocine \*\*

Von Stefan Ehrenberg, Rudolf Gompper\*, Kurt Polborn und Hans-Ulrich Wagner

Pentalen läßt sich sterisch und elektronisch stabilisieren<sup>[1]</sup>; am Beispiel des 1,3,4,6-Tetrakis(dimethylamino)-2,5-diazapentalens **1**,  $R = \text{Me}$ , konnten wir zeigen<sup>[2]</sup>, daß Donor-Acceptor-substituierte Pentalene Doppelbindungsdelokalisierung aufweisen und demnach den „aromatischen (4n) $\pi$ -Elektronensystemen“<sup>[1]</sup> zuzurechnen sind. Es stellte sich die Frage, ob auch die Pentalenderivate **3**, die in den Positionen 3a und 6a N-Atome haben – und also zweifach positiv geladen sind (3a,6a-Diazapentalen-Dikationen) –, eine derartige Doppelbindungsdelokalisierung entsprechend **3'** zeigen oder ob es sich um valenztautomere Systeme han-



delt. Als  $8\pi$ -Elektronensysteme sind die Dikationen **3** verwandt mit Bimanen<sup>[3]</sup> (zum Teil planar, zum Teil nicht<sup>[3-5]</sup>), Anhydro-1-hydroxy-3-oxopyrazolo[1,2-*a*]pyrazoliumhydroxiden<sup>[6,7]</sup> (planar), 1,3,5,7-Tetraaza-2,4,6,8-tetrabora-bicyclo[3.3.0]octanen<sup>[8]</sup> und 3,7-Dithia-1,5-diaza-2,4,6,8-tetrabora-bicyclo[3.3.0]octanen<sup>[9]</sup> (nicht planar). Im Gegensatz zu diesen Verbindungen können aber die Dikatio-

[\*] Prof. Dr. R. Gompper, Dipl.-Chem. S. Ehrenberg, Dr. K. Polborn, Dr. H.-U. Wagner  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Karlsstraße 23, W-8000 München 2

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.