

Wir wollen die hier vorgestellten Synthesen durch Verwendung weiterer Alkine und Phosphaalkine 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°C 2.5 g (25 mmol) **1a** gegeben. Die nunmehr dunkelrote Lösung wird 12 h bei 20°C gerührt und dann auf 10 mL eingengegt. Nach 2 d Kühlung auf -78°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; $\text{Fp} = 155^{\circ}\text{C}$ (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 kühl auf -78°C . Nach 3 d haben sich gelbe Kristalle abgesetzt, die durch Abheben der Mutterlauge und Trocknen bei 0.5 Torr isoliert werden; 0.28 g (90%) **5a**, $\text{Fp} = 95^{\circ}\text{C}$.

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

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; **7·C₆H₁₀O:** 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) C35.
- [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: ¹H-NMR (81 MHz, [D₆]THF, 25°C, H₃PO₄): $\delta = -142.46$ (P1, $J(P1, P2) = 37.3$, $J(P1, P3) = J(P1, Rh) = 3.4$ Hz), 422.75 (P2, $J(P2, P3) = 30.6$, $J(P2, Rh) = 30.6$ Hz), 46.7 (P3, $J(P3, Rh) = 174.5$ Hz); ¹³C-NMR (75.5 MHz, [D₆]THF, 30°C, TMS): $\delta = 195.1$ (C2, $J(C2, P2) = 87.5$, $J(C2, P1) = 72.2$ Hz), 157.3 (C1, $J(C1, P2) = 24.3$, $J(C1, P1) = 36.1$ Hz), 136.1 (C4, $J(C4, P1) = 22.0$, $J(C4, P2) = 4.7$ Hz), 96.7 (C5, $J(C5, P1) = J(C5, P2) = 12.6$, $J(C5, Rh) = 2.0$ Hz), 7: ³¹P-NMR (81 MHz, C₆D₆, 25°C, H₃PO₄): $\delta = 35.82$ (P1, $J(P1, P2) = 18.3$, $J(R1, Rh) = 114.4$ Hz), 379.59 (P2, $J(P2, Rh) = 34.3$ Hz). ¹³C-NMR (75.5 MHz, [D₆]THF, 30°C, TMS): $\delta = 129.0$ (C1, $J(C1, P1) = 8.1$, $J(C1, P2) = 21.4$, $J(C1, Rh) = 3.0$ Hz), 219.8 (C2, $J(C2, P1) = 5.0$, $J(C2, P2) = 52.5$, $J(C2, Rh) = 4.9$ Hz), 99.1 (C11, $J(C, H) = 152/160$, $J(C11, P2) = 26.5$, $J(C11, Rh) = 3.1$ Hz).
- [8] Eine [2 + 2]-Cycloaddition von **1a** an die Ti-C-Doppelbindung eines Propenylidentitanocens 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. Tirlilomis, K. Harms, M. Regitz, U. Annen, *Angew. Chem. 100* (1988) 725; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 27* (1988) 713; K. H. Dötz, A. Tirlilomis, K. Harms, *J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1989*, 788).
- [9] a) Kristallstrukturanalyse von **4** bei 20°C: C₃₃H₄₉ClP₃Rh, Raumgruppe P2₁/n, $a = 9.660$ (1), $b = 19.087$ (2), $c = 19.027$ (2) Å, $\beta = 95.75$ (1)°, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 1.29 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 7.13 \text{ cm}^{-1}$, Enraf-Nonius-Diffraktometer CAD4: 10042 gemessene Reflexe, gemittelt zu 9409, davon 6807 beobachtet ($I > 2\sigma(I)$), $R = 0.042$, $R_{\text{w}} = 0.042$ ($w = 1/\sigma^2(F_0)$) für 343 Parameter [9c]; b) Kristallstrukturanalyse von **7** bei -173°C : C₂₅H₅₃ClP₃Rh·C₄H₁₀O, Raumgruppe P2₁/m, $a = 10.999$ (4), $b = 12.894$ (3), $c = 12.164$ (2) Å, $\beta = 97.99$ (2)°, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber}} = 1.28 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 7.28 \text{ cm}^{-1}$. Enraf-Nonius-Diffraktometer CAD4: 4253 gemessene Reflexe, gemittelt zu 4061, davon 3183 beobachtet ($I > 2\sigma(I)$), $R = 0.065$, $R_{\text{w}} = 0.073$ ($w = 1/\sigma^2(F_0)$) 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.

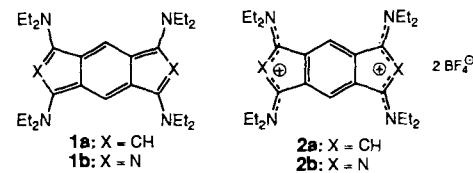
- [10] a) M. McPantlein, R. Mason, *Chem. Commun.* 1967, 16; b) H. Pasternack, T. Glowik, F. Pruchnik, *Inorg. Chim. Acta 19* (1976) 11.
- [11] a) R. A. Periana, R. G. Bergmann, *J. Am. Chem. Soc. 106* (1984) 7272; b) L. Andreucci, P. Diverso, G. Ingrosso, A. Lucherini, F. Marchetti, V. Adovasio, M.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

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

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

s-Indacen ist als 12π -Elektronensystem formal den antiaromatischen Verbindungen zuzurechnen. Gemäß dem größten Eigenwert der Bindungs-Bindungs-Polarisierbarkeitsmatrix „ λ_{max} “ = 1.57 ($\lambda_{\text{krit}} \approx 1.7$)^[11] und der Resonanzenergie pro Elektron (REPE = 0.0092 β)^[12] ist s-Indacen im Übergangsbereich zwischen aromatischen und antiaromatischen Verbindungen angesiedelt. Der Grundkörper wurde als instabiles luftempfindliches Öl isoliert^[3, 4]; 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-s-indacen^[5] („ λ_{max} “ = 1.38^[11]) und 4,8-Bis(dimethylamino)-s-indacen^[6] („ λ_{max} “ = 1.03^[11]) 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^[16], 4,8-Dihydroxy-s-indacen-1,2,3,5,6,7-hexacarbonsäurehexamethyl-ester^[17] und 1,3,5,7-Tetrakis(diethylamino)-2,6-diaza-s-indacen^[18] **1b**, das entsprechend „ λ_{max} “ = 1.22 ein delokalisiertes π -Elektronensystem aufweist und demzufolge als aromatisches (4n) π -System zu bezeichnen ist^[19].

Gemäß „ λ_{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



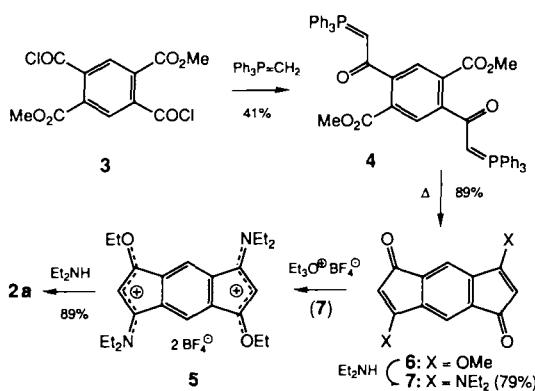
des s-Indacen-Dikations, das, obwohl ein 10π -Elektronensystem, bislang unbekannt ist. s-Indacen-Dikationen sollten, legt man die berechneten Bindungsordnungen^[10] zugrunde, aus einem aromatischen Sextett und zwei anellierten Allylkationeneinheiten zusammengesetzt sein (im Gegensatz dazu weisen s-Indacen-Dianionen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

[*] 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^[13] 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)terephthalsäuredimethyl-ester^[14] **3** erhält man durch eine Umylidierung^[15-17] mit Methylentriphenylphosphoran das Ylid **4**, das sich durch doppelte intramolekulare Wittig-Reaktion an den Estergruppen (vgl.^[18-20]) 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].

2a: Ausb. 89%; blaue Kristalle, $F_p > 300^\circ\text{C}$ (aus CH_3CN /Ether), UV/VIS (CH_3CN): $\lambda_{\max} [\text{nm}] (\epsilon) = 303(\text{sh}), 312 (74\,100), 340(\text{sh}), 597 (5890), 630 (5880), 710(\text{sh})$; $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CD_3CN): $\delta = 5.40$ (s, 2 H, $\text{C}^{2,6}\text{H}$), 7.70 (s, 2 H, $\text{C}^{4,8}\text{H}$); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CH_3CN): $\delta = 92.5$ (s, $\text{C}^{2,6}$), 121.6 (s, $\text{C}^{4,8}$), 139.0 ($\text{C}^{3a,4a,7a,8a}$), 164.8 (s, $\text{C}^{1,3,5,7}$)
2a': Ausb. 81%, tiefviolette Quadere, $F_p = 202-203^\circ\text{C}$ (aus CH_3CN /Essig-ester), UV/VIS (CHCl_3): $\lambda_{\max} [\text{nm}] (\epsilon) = 593 \text{ nm} (4786), 630 (4266)$
2b: UV/VIS (CHCl_3): $\lambda_{\max} [\text{nm}] (\epsilon) = 440 (9770)$ [8]
4: Ausb. 41%; farblose Kristalle, $F_p > 180^\circ\text{C}$ (Zers.) (aus CHCl_3 /Ether)
6 (Ausb. 89%); rote Blättchen, $F_p > 300^\circ\text{C}$ (aus DMF), UV (DMSO): $\lambda_{\max} [\text{nm}] (\epsilon) = 465 (540)$
7: Ausb. 79%; metallisch glänzende Nadeln, $F_p = 246-247^\circ\text{C}$ (aus Essig-ester), UV/VIS (CHCl_3): $\lambda_{\max} [\text{nm}] (\epsilon) = 545 (2800)$
8a [21]: UV/VIS (CH_2Cl_2): $\lambda_{\max} [\text{nm}] (\epsilon) = 476 (7080)$; $^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): $\delta = 5.28$ (s, C^2H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CH_3CN): $\delta = 89.9$ (s, C^2), 165.6 (s, C^1/C^2)
8b [22]: UV/VIS (CH_2Cl_2): $\lambda_{\max} [\text{nm}] (\epsilon) = 375 (6920)$
3-Dimethylamino- <i>N,N</i> -dimethylpropeniminiumtetrafluoroborat [24]: $^1\text{H-NMR}$ (D_6DMSO): $\delta = 5.37$ (s, C^2H); $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO): $\delta = 90.8$ (s, C^2), 163.7 (s, C^1/C^2)

[a] $[(\text{CH}_3)_2\text{N}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{N}(\text{CH}_3)_2](\text{BF}_4^-)$.

Besonders ins Auge fällt die blaue Farbe von **2a** (**2b**^[8] ist nur gelb). Der große Farbunterschied ($\Delta\lambda_{2a/2b} = 190 \text{ nm}$, $\Delta\nu_{2a/2b} = 6854 \text{ cm}^{-1}$) läßt sich qualitativ aufgrund der Grenzorbitale verstehen (Abb. 1). PPP- π -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 im diesen Positionen Knoten aufweist. Daraus folgt, daß bei **2b** der HOMO-LUMO-Abstand (0.684 β) sehr viel größer ist als bei **2a** (0.256 β). Der gleiche

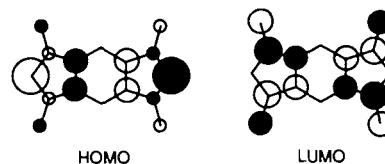
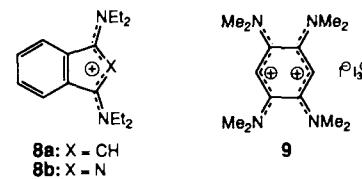


Abb. 1. Grenzorbitale von **2a**.

Substituenteneffekt ist auch bei den Indenyliumsalzen **8a**^[21] ($\Delta E_{\text{HOMO/LUMO}} = 0.697 \beta$) und **8b**^[22] ($\Delta E_{\text{HOMO/LUMO}} = 0.921 \beta$) zu beobachten, jedoch schwächer ausgeprägt ($\Delta\lambda_{\max 8a/8b} = 101 \text{ nm}$, $\Delta\nu_{\max 8a/8b} = 5658 \text{ cm}^{-1}$). Bemerkenswert ist, daß der Farbunterschied zwischen **2a** und **8a** ($\Delta\lambda_{\max} = 154 \text{ nm}$, $\Delta\nu_{\max} = 101 \text{ nm}$, $\Delta\nu_{\max 8a/8b} = 5135 \text{ cm}^{-1}$) deutlich größer ist als der zwischen **2b** und **8b** ($\Delta\lambda = 65 \text{ nm}$, $\Delta\nu = 3939 \text{ cm}^{-1}$). 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_3OH)): $\lambda_{\max} [\text{nm}] = 586$ ^[13], $\Delta E_{\text{HOMO/LUMO}} = 0.642 \beta$ [berechnet ohne Cl^-] im Gegensatz zu **2** kürzerwellig absorbiert als entsprechende Inden-derivate (UV/VIS (CH_3OH)): $\lambda_{\max} [\text{nm}] = 584/607/601$ ^[13], $\Delta E_{\text{HOMO/LUMO}} = 0.843 \beta$ [berechnet ohne Cl^-].



Aus den berechneten π -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 10π -Elektronensystem nahekommt.

Die Kristallstrukturanalyse von **2a'** ($[(\text{NC})_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}(\text{CN})_2]^\ominus$ statt BF_4^- in **2a**, hergestellt durch Umsetzung von **2a** mit $\text{K}[(\text{NC})_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}(\text{CN})_2]$ in H_2O) zeigt (Abb. 2), daß sich das Dikation von **2a'** (und **2a**) entsprechend den theoretischen Vorhersagen am besten als Benzolring mit zwei

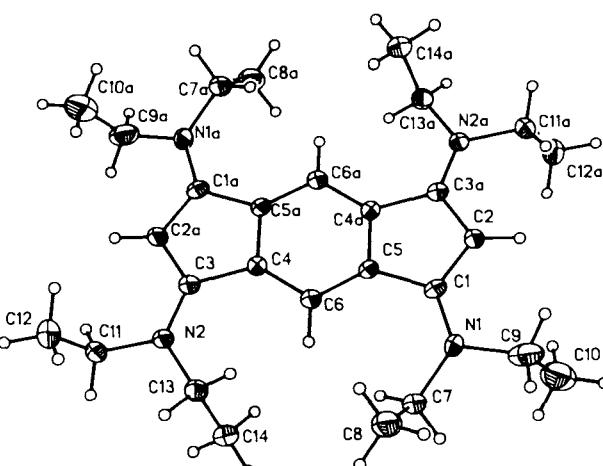


Abb. 2. Struktur von **2a** im Kristall (ORTEP) [23]: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [$^\circ$]: C1-C2 138.4(4), C2-C3a 139.1(4), C5-C4a 139.5(4), C5-C6 137.7(4), C4-C6 139.0(4), C1-N1 132.0(4), C2-C1-C5 108.2(2), C1-C2-C3a 110.1(2), C1-C4-C5a 106.9(2), C1-C5-C6 132.1(3), C6-C5C4a 120.8(2), 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 ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten von **2a** mit denen von **8a** und 3-Dimethylamino-*N,N*-dimethylpropeniminium-tetrafluoroborat^[24]. Aufschlußreich ist auch der Vergleich von **2a** mit **9**^[25]. Durch Röntgenstrukturanalyse wurde bewiesen^[25], 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** (^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 5.85$) sind gegenüber den entsprechenden C2-H-Protonensignalen von **2a** und **8a** zu tiefem 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-Dikationeneinheiten aus.

Im Cyclovoltammogramm von **2a** ($\text{CH}_3\text{CN}/\text{Bu}_4\text{N}^+\text{PF}_6^-$, Pt-Elektrode gegen Ag/Ag^+) erkennt man zwei reversible Reduktionsschritte bei -0.38 V (Bildung des Radikalkations) und -0.81 V (Bildung des *s*-Indacens **1a**). **2b** wird leichter als **2a** reversibel zum Radikalkation (-0.11 V) und zu **1b** reduziert (-0.56 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; Et_2NH , 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, $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung, $\lambda = 71.069$ pm, Einkristall $0.27 \times 0.54 \times 0.54$ mm 3 , $T = 294$ K. Kristalldaten: $M_r = 718.92$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.192$ g cm $^{-3}$ monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 895.5(2)$, $b = 1771.6(3)$, $c = 1310.0(3)$ pm, $\beta = 105.45(2)$, $V = 2.00325$ nm 3 , $Z = 2$. ω -Datensammlung: $2\theta = 4^\circ - 46^\circ$; maximale Meßzeit 30 s, 3038 gemessene ($\pm h$, $\pm k$ + l), 2918 symmetrieeunabhängige 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 Restelektronendichte $\rho = +0.31$ e pm $^{-3}$ 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.

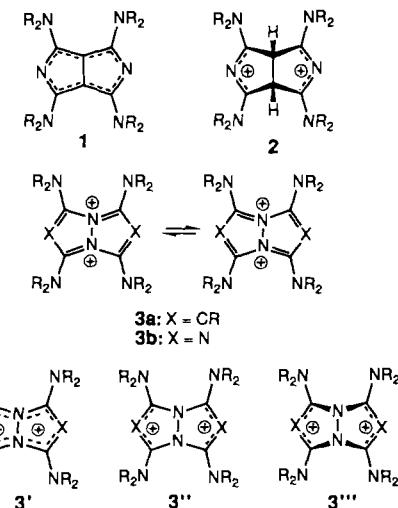
[24] H. G. Viehe in H. Böhme, H. G. Viehe (Hrsg.): *Iminium Salts in Organic Chemistry*, Wiley, New York 1976, S. 48, 65.

[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^[1]; am Beispiel des 1,3,4,6-Tetrakis(dimethylamino)-2,5-diazapentalens **1**, $R = \text{Me}$, konnten wir zeigen^[2], daß Donor-Acceptor-substituierte Pentalene Doppelbindungsdelokalisierung aufweisen und demnach den „aromatischen (4n) π -Elektronensystemen“^[1] zuzurechnen sind. Es stellt 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 8π -Elektronensysteme sind die Dikationen **3** verwandt mit Bimananen^[3] (zum Teil planar, zum Teil nicht^[3-5]), Anhydro-1-hydroxy-3-oxopyrazolo[1,2-*a*]pyrazoliumhydroxiden^[6,7] (planar), 1,3,5,7-Tetraaza-2,4,6,8-tetrabora-bicyclo[3.3.0]octanen^[8] und 3,7-Dithia-1,5-diaza-2,4,6,8-tetrabora-bicyclo[3.3.0]octanen^[9] (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
Karlsruhe 23, W-8000 München 2

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