

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.

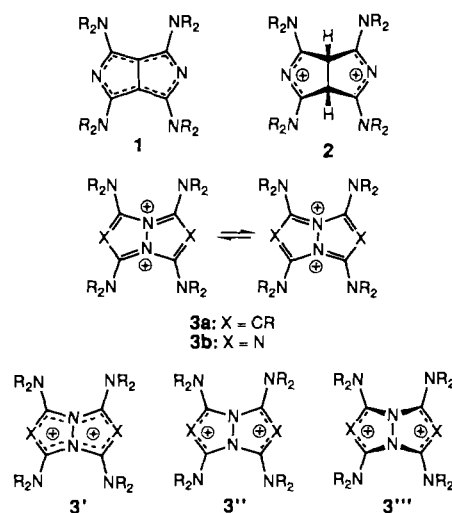
[24] H. G. Viehe in H. Böhme, H. G. Viehe (Hrsg.): *Iminium Salts in Organic Chemistry*, Wiley, New York 1976, S. 48, 65.

[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-

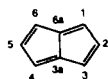
[\*] Prof. Dr. R. Gompper, Dipl.-Chem. S. Ehrenberg, Dr. K. Polborn, Dr. H.-U. Wagner  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Karlsstraße 23, W-8000 München 2

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

nen **3** nicht nur als planare, sondern darüber hinaus auch als delokalisierte „aromatische“  $8\pi$ -Elektronen-Ringsysteme **3'** vorliegen (vgl. *Gimarc's* Regel der „topologischen Ladungsstabilisierung“<sup>[10]</sup>). Als weitere Möglichkeiten sind noch die partiell lokalisierten planaren Strukturen **3''** und die gefalteten Strukturen **3'''** in Betracht zu ziehen (als Modell für **3'''** kann **2** dienen, das durch Protonierung von **1** erhalten wurde<sup>[12]</sup>).

Einen Hinweis darauf, ob **3** oder **3'** zu erwarten ist, geben Hückel-Molekülorbital (HMO)-Rechnungen (siehe Tabelle 1). N-Atome in den Positionen **3a** und **6a** bewirken eine

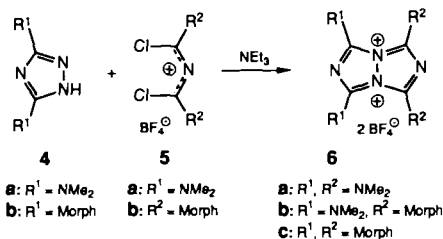
Tabelle 1. Substituenteneinfluß auf die Doppelbindungslokalisierung in Pentalenen (Ring-N-Atome gelten hier als Substituenten). HMO-Grenzorbitaleenergien ( $\beta$ ) und größte Eigenwerte der Bindungs-Bindungs-Polarisierbarkeitsmatrix („ $\lambda_{\max}$ “ [11, 12]) [ $\alpha_X = \alpha_C + h_{X\text{CC}}$ ;  $h_{\text{NR}2} = 1.5$ ;  $h_{\text{N}} = 0.5$ ]. Positionsbezeichnung:



Substituenten	HOMO	LUMO	„ $\lambda_{\max}$ “
keine	0.471	0.000	2.375 [11]
2,5-Diaza	0.738	0.000	1.677 [2]
1,3,4,6-Tetraamino	0.418	-0.500	1.153 [2]
1,3,4,6-Tetraamino-2,5-diaza- ( $\approx$ <b>1</b> )	0.442	-0.500	0.967 [2]
3a,6a-Diazonia	0.917	0.000	1.203
2,5-Diaza-3a,6a-diazonia	1.219	0.000	1.048
1,3,4,6-Tetraamino-3a,6a-diazonia ( $\approx$ <b>3a</b> )	0.672	-0.500	0.939
1,3,4,6-Tetraamino-2,5-diaza-3a,6a-diazonia ( $\approx$ <b>3b</b> )	0.976	-0.500	0.801

stärkere Senkung der Energie des HOMOs als solche in 2- und 5-Stellung. **3a** und **3b** haben einen großen HOMO-LUMO-Abstand und den kleinsten „ $\lambda_{\max}$ “-Wert und daher die größte Tendenz zur Doppelbindungsdelokalisierung.

Triazol[1,2-*a*]triazoldiylsalze **6** (vgl. Tabelle 2) des Typs **3b** sind durch Umsetzung von 3,5-Diaminotriazolen **4a** und **4b**<sup>[14]</sup> mit 1,3-Dichlor-2-azoniapropentetrafluorboraten **5** in Gegenwart von Triethylamin in Chloroform (bei **6a**) oder Dichlormethan (bei **6b, c**) zugänglich (**4a** ist ohne nähere Angaben beschrieben)<sup>13</sup> und wurde hier analog **7** hergestellt, Aufarbeitung gemäß<sup>[15]</sup>).



Die Kristallstrukturanalyse (Abb. 1) weist das Dikation **6a'**,  $[(\text{NC})_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}(\text{CN})_2]^+$  statt  $\text{BF}_4^-$  in **6a**, hergestellt durch Umsetzung von **6a** mit  $\text{K}[(\text{NC})_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}(\text{CN})_2]$  in Wasser) als ein schwach gewinkeltes Ringsystem aus; der Winkel zwischen den Ebenen  $\text{N1-N2-N3}$  und  $\text{N1-N2-N4}$  beträgt  $159.2^\circ$  (bei Urazourazol  $156^\circ$ <sup>[16]</sup>; 1,5-Diazabicyclo[3.3.0]octan-2,4,6,8-tetron<sup>[17]</sup> ist planar). Zusätzlich ist **6a'** ( $\text{C2-N1-N2-C1-}$  und  $\text{C3-N1-N2-C4-}$ Torsionswinkel

Tabelle 2. Daten der Verbindungen **6, 9, 10** und 1,2-Dimethyl-3,5-dimorpholino-1,2,4-triazolium-tetrafluorborat.

<b>6a:</b> Ausb. 18%; Fp = 235–240 °C; UV/VIS ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ): $\lambda_{\max}$ [nm] ( $\epsilon$ ) = 283 (28 200), 310(sh); $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, $\text{CD}_3\text{CN}$ ): $\delta$ = 3.25 (s, $\text{NCH}_3$ ); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{CD}_3\text{CN}$ ): $\delta$ = 154.9 (C-1,3,5,7), 42.1 ( $\text{NCH}_3$ ); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 1648, 1452, 1347, 1083.
<b>6b:</b> Ausb. 25%; Fp = 250 °C; UV/VIS ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ): $\lambda_{\max}$ [nm] ( $\epsilon$ ) = 296 (31 600), 320(sh); $^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ): $\delta$ = 3.77 (s, 4H, $\text{NC}_2\text{H}_4\text{O}$ ), 3.26 (s, 3H, $\text{NCH}_3$ ); $^{13}\text{C-NMR}$ ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ): $\delta$ = 153.7, 152.69 (C-1,3,5,7), 66.9 ( $\text{OCH}_2$ ), 51.7 ( $\text{NCH}_2$ ), 42.1 ( $\text{NCH}_3$ ); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 1644, 1611, 1385, 1084.
<b>6c:</b> Ausb. 80%; Fp = 240–246 °C; UV/VIS ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ): $\lambda_{\max}$ [nm] ( $\epsilon$ ) = 312 (34 700); $^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ ): $\delta$ = 4.18 (s, $\text{NC}_2\text{H}_4\text{O}$ ); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2862, 1626, 1414, 1354, 1084.
<b>6a':</b> Ausb. 75%, farblose Nadeln, Fp = 130–132 °C (aus $\text{CH}_3\text{CN}/\text{Et}_2\text{O}$ ). 1,2-Dimethyl-3,5-dimorpholino-1,2,4-triazolium-tetrafluorborat: Fp = 156 °C; UV/VIS ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ): $\lambda_{\max}$ [nm] ( $\epsilon$ ) = 242 (28 800); $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, $\text{CD}_3\text{CN}$ ): $\delta$ = 3.65 (AA'BB', 8H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 3.35 (s, 3H, $\text{NCH}_3$ ); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{CD}_3\text{CN}$ ): $\delta$ = 165.4 (C-3, C-5), 66.7 ( $\text{OCH}_2$ ), 49.2 ( $\text{NCH}_2$ ), 38.6 ( $\text{NCH}_3$ ); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2970, 2917, 2863, 1653, 1117, 1053.
<b>9a:</b> Fp = 227–230 °C; UV/VIS ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ): $\lambda_{\max}$ [nm] ( $\epsilon$ ) = 209 (23 400), 235(sh), 317 (20 400), 340(sh), 396 (9770); $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, $\text{CD}_3\text{CN}$ ): $\delta$ = 2.81 (s, 12H, $\text{NCH}_3$ ), 3.30 (s, 12H, $\text{NCH}_3$ ), 7.45 (m, 5H, Phenyl-H); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{CD}_3\text{CN}$ ): $\delta$ = 41.8, 43.6 ( $\text{NCH}_3$ ), 105.4 (C-6), 128.4 (Ph- <i>ipso</i> ), 129.7 (Ph- <i>m</i> ), 131.2 (Ph- <i>p</i> ), 133.7 (Ph- <i>o</i> ), 154.6, 155.3, (C-1,3,5,7); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 1700, 1639, 1583, 1381, 1058.
<b>9b:</b> Fp = 275–280 °C; UV/VIS ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ): $\lambda_{\max}$ [nm] ( $\epsilon$ ) = 240 (16 200), 366 (33 900), 453(sh); $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, $\text{CD}_3\text{CN}$ ): $\delta$ = 2.79 (s, 12H, $\text{NCH}_3$ ), 7.25 (m, 5H, Phenyl-H); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{CD}_3\text{CN}$ ): $\delta$ = 43.1 ( $\text{NCH}_3$ ), 107.7 (C-2,6), 128.4 (Ph- <i>ipso</i> ), 130.1 (Ph- <i>m</i> ), 131.2 (Ph- <i>p</i> ), 133.7 (Ph- <i>o</i> ), 154.4 (C-1,3,5,7); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 1594, 1510, 1422, 1332, 1061.
<b>10a:</b> Ausb. 8%; Fp = 96 °C; $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, $\text{CDCl}_3$ ): $\delta$ = 2.94 (s, 6H, $\text{NCH}_3$ ), 3.55 (AA'BB', 8H, $\text{NC}_2\text{H}_4\text{O}$ ); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{CD}_3\text{CN}$ ): $\delta$ = 37.3 ( $\text{NCH}_3$ ), 45.1 ( $\text{NCH}_2$ ), 66.7 ( $\text{OCH}_2$ ), 162.0, 162.4 (C-2,4,6,8); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2855, 1578, 1399, 1378.
<b>10b:</b> Ausb. 28%, Fp = 197–199 °C; UV/VIS ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): $\lambda_{\max}$ [nm] ( $\epsilon$ ) = 233 (27 500), 248(sh); $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, $\text{CDCl}_3$ ): $\delta$ = 3.57 (AA'BB'); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{CDCl}_3$ ): $\delta$ = 45.0 ( $\text{NCH}_2$ ), 66.5 ( $\text{OCH}_2$ ), 162.1 (C-2,4,6,8); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2965, 2899, 2851, 1578, 1310.

$17.8(3)^\circ$  bzw.  $18.5(3)^\circ$ ) wie auch 2,4,6,8-Tetramethyl-3,7-Dithia-1,5-diaza-2,4,6,8-tetrabora-bicyclo[3.3.0]octan<sup>[9]</sup> (Torsionswinkel  $18^\circ$ ) verdrillt.

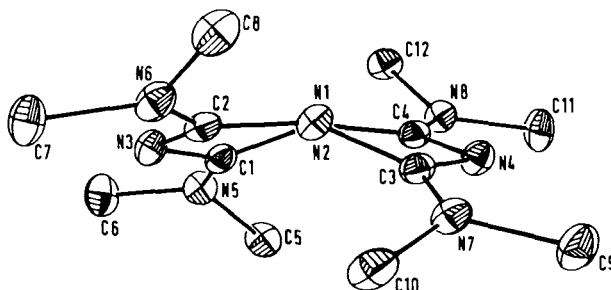


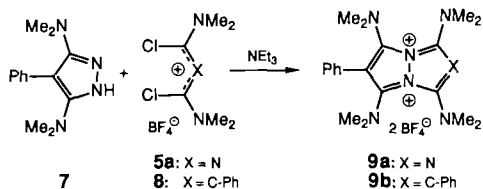
Abb. 1. Struktur von **6a'** im Kristall (ORTEP) [18]: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [ $^\circ$ ]:  $\text{N1-N2}$  141.8(4),  $\text{C1-N3}$  133.3(5),  $\text{C1-N2}$  139.4(5),  $\text{C2-N3}$  132.3(5),  $\text{C2-N1}$  141.3(5),  $\text{C3-N1}$  140.6(5),  $\text{C3-N4}$  134.4(4),  $\text{C4-N4}$  132.1(5),  $\text{C4-N2}$  140.4(5),  $\text{C1-N5}$  130.6(5),  $\text{C2-N6}$  131.3(5),  $\text{C1-N3-C2}$  106.6(3),  $\text{N3-C1-N2}$  110.3(3),  $\text{C1-N2-N1}$  104.7(3),  $\text{C2-N1-N2}$  102.9(3),  $\text{N3-C1-N5}$  123.4(4),  $\text{C1-N2-C4}$  141.7(3),  $\text{C2-N1-C3}$  142.5(3).

Die Winkelsummen an  $\text{N1}$  und  $\text{N2}$  ( $349.2$  bzw.  $350.1^\circ$ , Hydrazin  $324^\circ$ <sup>[19]</sup>) sprechen für eine weitgehende  $\text{sp}^2$ -Hybridisierung entsprechend den Formeln **3b** oder **3b'** (bei **6b** sind die Winkelsummen an  $\text{N1}$  und  $\text{N2}$  sogar  $358.1^\circ$  bzw.  $358.5^\circ$ ). Die  $\text{N1-N2}$ -Bindung (141.8 pm) ist nur wenig kürzer als die  $\text{N-N}$ -Bindungen in Hydrazin<sup>[19]</sup> und in den Dimethylhydrazinen<sup>[20]</sup> und kommt der im 2,4,6,8-Tetramethyl-3,7-dithia-1,5-diaza-2,4,6,8-tetrabora-bicyclo[3.3.0]octan<sup>[9]</sup> (144.9 pm) nahe; im Gegensatz dazu ist die  $\text{N-N}$ -Bindung im Anhydro-1-hydroxy-3-oxopyrazolo[1,2-*a*]pyrazoliumhydroxid<sup>[6]</sup> (134 pm) deutlich kürzer.

Die Bindungen C1-N3 (133.3 pm) und C1-N5 (130.6 pm) haben einen Doppelbindungscharakter<sup>[21]</sup> von ca. 50 %, was für einen großen Anteil der Struktur **3b'** am Grundzustand spricht. Allerdings ist die C1-N2-Bindung (139.4 pm) ebenfalls wesentlich kürzer als eine C(sp<sup>2</sup>)-N(sp<sup>2</sup>)-Bindung (147 pm, Doppelbindungscharakter 0 %<sup>[21]</sup>), so daß auch **3b** und **3b'** am Grundzustand beteiligt sein müssen. Eine gewisse Delokalisierung von **6b, c** gemäß **3b** und **3b'** ergibt sich auch aus den Elektronenspektren von **6b, c** und 1,2-Dimethyl-3,5-dimorpholino-1,2,4-triazolium-tetrafluoroborat (hergestellt aus **5b** mit 1,2-Dimethylhydrazin); die Verbindungen **6b, c** absorbieren deutlich längerwellig.

Eine MNDO-Rechnung für **6a**, NH<sub>2</sub> statt NMe<sub>2</sub>, ergab ein sehr flaches Doppelminimum zwischen den Diederwinkeln (Ebenen N1-N2-N3 und N1-N2-N4) 148° und – 148°. Die Energiebarriere von ca. 1 kcal mol<sup>-1</sup> liegt innerhalb der Fehlergrenze der Methode, so daß Verzerrungen des Moleküls vor allem durch die räumlichen Wechselwirkungen der großen Dimethylaminogruppen verursacht werden dürften. Die berechneten Bindungslängen stimmen mit den gemessenen gut überein.

Auch 3,5-Bis(dimethylamino)-4-phenyl-pyrazol<sup>[22]</sup> **7** läßt sich mit **5a** und **8** zum Triazapentalendiylum-salz (Pyrazolo[1,2-*a*]triazoldiylum-salz) **9a** bzw. Diazapentalendiylum-salz (Pyrazolo[1,2-*a*]pyrazoldiylum-salz) **9b** umsetzen.



Die Dikationensalze **6b, c** können mit Zink in Acetonitril reduziert werden, wobei Tetraaminotetrazocine **10** entstehen. Es handelt sich um die ersten vielfach Donor-substituierten 1,3,5,7-Tetrazocine. Aufgrund des Donor-Acceptor-Musters hätte man für **10** eine annähernd planare Struktur erwarten können. Sie liegen jedoch, wie die Kristallstrukturanalyse von **10b** (Abb. 2) ausweist, ebenso wie 2,6-Diethoxy-4,8-diphenyl-1,3,5,7-tetrazocin<sup>[23]</sup> in der Wannenform vor. **10b** ist allerdings wie Octamethylcyclooctatetraen<sup>[24]</sup> etwas stärker eingeebnet als Cyclooctatetraen. Der Durchschnitt

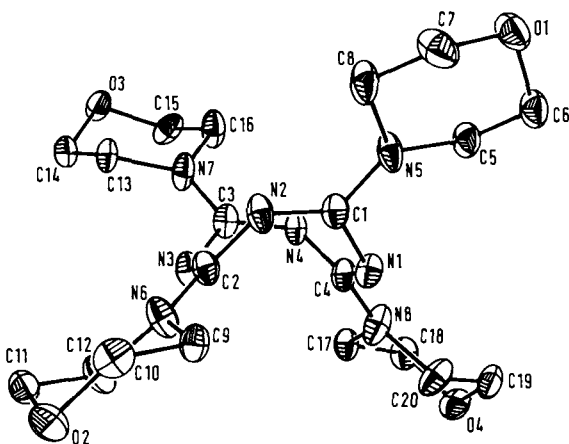
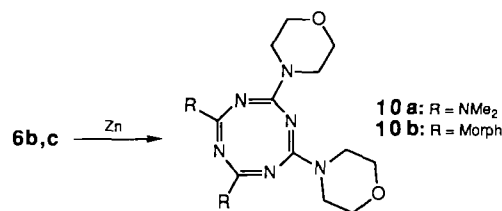


Abb. 2. Struktur von **10b** im Kristall (ORTEP) [18]: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: N1-C1 139.6(10), N2-C1 130.1(9), N2-C2 136.9(10), N3-C2 130.2(9), N3-C3 138.7(10), N4-C3 132.0(9), N4-C4 135.0(10), N1-C4 130.9(9), C1-N5 135.2(10), C1-N1-C4 116.6(6), C2-N3-C3 118.8(6), N1-C1-N2 124.5(7), N3-C3-N4 124.4(7), C1-N2-C2 119.7(7), C3-N4-C4 119.2(6), N2-C2-N3 126.0(7), N1-C4-N4 127.2(7), N1-C1-N5 114.5(6), N2-C1-N5 119.9(7).



der inneren Bindungswinkel liegt bei 121.6° und der der Torsionswinkel bei 66.7° (beim Octamethylcyclooctatetraen<sup>[24]</sup> sind die entsprechenden Werte 122.2° bzw. 66.6°, beim Cyclooctatetraen (vgl. [24]) 126.8° bzw. 55.7°).

Eingegangen am 7. August 1990 [Z 4122]

- [1] R. Gompper, H.-U. Wagner, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1492; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1437.
- [2] F. Closs, R. Gompper, H. Nöth, H.-U. Wagner, *Angew. Chem.* 100 (1988) 875; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 842.
- [3] E. M. Kosower, B. Pazhenchovsky, E. Hershkovitz, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 6516; E. M. Kosower, J. Bernstein, I. Goldberg, B. Pazhenchovsky, E. Goldstein, *ibid.* 101 (1979) 1620.
- [4] J. Bernstein, E. Goldstein, I. Goldberg, *Cryst. Struct. Commun.* 9 (1980) 295.
- [5] I. Goldberg, *Cryst. Struct. Commun.* 9 (1980) 329.
- [6] K. T. Potts, P. M. Murphy, W. R. Kuehling, *J. Org. Chem.* 53 (1988) 2889; K. T. Potts, P. M. Murphy, M. R. DeLuca, W. R. Kuehling, *ibid.* 53 (1988) 2898.
- [7] G. Zvilichovsky, M. David, *J. Org. Chem.* 47 (1982) 295.
- [8] D. Nölle, H. Nöth, *Z. Naturforsch. B* 27 (1972) 1425.
- [9] H. Nöth, R. Ullmann, *Chem. Ber.* 108 (1975) 3125.
- [10] B. M. Gimarc, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 1979.
- [11] G. Binsch, E. Heilbronner, *Tetrahedron* 24 (1968) 1215.
- [12] E. Heilbronner, Z.-z. Yang, *Angew. Chem.* 99 (1987) 369; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 360.
- [13] C. Jutz in H. G. Viehe, H. Böhme (Hrsg.): *Iminium Salts in Organic Chemistry, Part 1*, Wiley, New York 1979, S. 401.
- [14] H. G. O. Becker, V. Eischenschmidt, *Z. Chem.* 8 (1968) 105.
- [15] J. E. Oliver, S. C. Chang, R. T. Brown, J. B. Stokes, A. B. Borkovec, *J. Med. Chem.* 15 (1972) 315.
- [16] E. Nachbaur, G. Faleschini, F. Belaj, R. Janoschek, *Angew. Chem.* 100 (1988) 703; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 701.
- [17] G. Fritsch, G. Zinner, D. Mootz, M. Scherf, H. Wunderlich, *Arch. Pharm. (Weinheim, Ger.)* 319 (1986) 646.
- [18] Kristallstrukturanalyse von **6a'**: Enraf-Nonius-CAD-4-Diffraktometer, MoK<sub>α</sub>-Strahlung, Einkristall 0.27 × 0.33 × 0.6 mm<sup>3</sup>, T = 294 K. Kristalldaten: M<sub>r</sub> = 562.599, ρ<sub>ber</sub> = 1.270 g cm<sup>-3</sup>, monoklin, Raumgruppe C2/c, a = 2521.7(5), b = 932.0(3), c = 2507.2(6) pm, β = 93.19(2)°, V = 5.8831 nm<sup>3</sup>, Z = 8. ω-Datensammlung: 2 θ = 4°–44°; maximale Meßzeit 120 s. 3963 gemessene (±h, ±k, ±l), 3228 symmetrieunabhängige Reflexe, davon 2672 als beobachtet eingestuft [I > 2σ(I)]. Verfeinerte Parameter: 379. Strukturlösung: MULTAN. Verfeinerung mit SHELXTL-Plus. R = 0.0486, R<sub>w</sub> = 0.0391; größte Restelektrendichte ρ = +0.24/–0.22 e · pm<sup>-3</sup> 10<sup>-6</sup>. Gewichtsschema ω = 1/σ<sup>2</sup>(F<sub>o</sub>). – Kristallstrukturanalyse von **10b**: Enraf-Nonius-CAD-4-Diffraktometer, MoK<sub>α</sub>-Strahlung, Einkristall 0.2 × 0.47 × 0.53 mm<sup>3</sup>, T = 294 K. Kristalldaten: M<sub>r</sub> 448.53, monoklin, Raumgruppe P2/c, a = 1673.7(4), b = 786.7(2), c = 3528.6(7) pm, β = 90.4°, V = 4.64989 nm<sup>3</sup>, Z = 8, ρ<sub>ber</sub> = 1.282 g cm<sup>-3</sup>. Datensammlung: 2 θ = 4°–46°; maximale Meßzeit 120 s. 7139 gemessene (±h, ±k, ±l) Reflexe, davon 4800 als beobachtet eingestuft [I > 2σ(I)]. Verfeinerte Parameter: 577. Strukturlösung durch MULTAN. Verfeinerung mit SHELXTL-Plus. R = 0.0910. Größte Restelektrendichte ρ = +0.43/–0.39 e · pm<sup>-3</sup> 10<sup>-6</sup>. Es liegen drei unabhängige Moleküle vor. Ein Molekül auf allgemeiner Lage, aber mit nahezu exakter zweizähliger Achse. Zwei Moleküle liegen auf zweizähligen Achsen (2f bzw. 2c). – Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter der Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54997, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [19] P. A. Giguère, V. Schomaker, *J. Am. Chem. Soc.* 65 (1943) 2025.
- [20] W. H. Beamer, *J. Am. Chem. Soc.* 70 (1948) 2979.
- [21] H. L. Ammon, *Acta Crystallogr. Sect. B* 30 (1974) 1731.
- [22] R. Gompper, R. Guggenberger, R. Zentgraf, *Angew. Chem.* 97 (1985) 998; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 984.
- [23] R. Gompper, M. L. Schwarzensteiner, *Angew. Chem.* 95 (1983) 553; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 543.
- [24] J. Bordner, R. G. Parker, R. H. Stanford, Jr., *Acta Crystallogr. Sect. B* 28 (1972) 1069.