



on (6) [Ausbeute 47%; orange Nadeln, die sich >250°C zersetzen; UV (CH₃OH): λ_{max} (log ε)=217.5 (4.39), 252 (4.14), 360 (4.02), 444 nm (3.44); IR (Nujol): 3180 (NH), 1685 cm⁻¹ (CO); 60-MHz-NMR ([D₆] DMSO): τ=0.42 (breit, NH); A₂B-System: τ_A=3.75 (4-H, 6-H), τ_B=3.96 (5-H) (J_{AB}=3.4 Hz), 6.71 (s, N-CH₃), 6.78 (s, N-CH₃). Daneben werden 0.5% 6,6-Bis(dimethylamino)fulven-1,2-dicarbonsäureimid (8) (gelbe Kristalle vom Fp=174 bis 175°C) isoliert. Die IR- und UV-Spektren des Lactams (6) liefern keinen Anhaltspunkt für ein Gleichgewicht mit dem pentalenoiden Lactim (7).

Erwartungsgemäß läßt sich (6) mit Triäthylxoniumtetrafluoroborat in CH₂Cl₂ bei 0°C unter O-Alkylierung in das Tetrafluoroborat (9) überführen, dessen Deprotonierung mit 50-proz. wäßriger K₂CO₃-Lsg. zum Lactimäther, dem 1-Äthoxy-3-dimethylamino-2-aza-pentalen (10), führt, das als blau-violette Nadeln vom Fp=78–79°C in 37-proz. Ausbeute isoliert wird. Das die Konstitution von (10) beweisende 100-MHz-NMR-Spektrum (in CDCl₃) gleicht hinsichtlich der chemischen Verschiebung der Fünfring-Protonensignale dem des 1,3-Bis(dimethylamino)pentalens^[8] und bietet keinen Hinweis auf einen induzierten Ringstrom. [ABX-System bei τ_{A,B}≈3.85 (4-H, 6-H) und τ_X=4.15 (5-H), 6.66 (s, N-CH₃), 6.76 (s, N-CH₃), 5.57 (q, OC₂H₅), 8.57 (t, OC₂H₅).] Das UV-Spektrum von (10) (in n-Hexan) steht in hinreichender Übereinstimmung mit den durch eine SCF-CI-Berechnung ermittelten Werten^[9] und zeigt Absorptionsmaxima bei 221 (log ε=4.36), 274 (4.03), 281 (Sch.), 393 (4.16) und 598 nm (2.75). Das Spektrum gleicht dem des 1,3-Bis(dimethylamino)pentalens. Offenbar ist jedoch ebenso wie bei den Azulenen^[10] auch bei den Pentalenen der Ersatz einer Methingruppe in einer Position hoher Ladungsdichte durch Stickstoff mit einer hypochromen Verschiebung des längstwelligen Absorptionsmaximums verbunden.

(10) ist bei Raumtemperatur und gegenüber Luftsauerstoff einige Tage beständig und zeichnet sich durch eine ausgeprägte Basizität aus (löslich in 0.1 N Essigsäure). Mit Protonensäuren läßt sich (10) in reversibler Reaktion quantitativ in die konjugate Säure (9) überführen [Perchlorat: karminrote Nadeln, die sich oberhalb 195°C zersetzen; UV

(CH₂Cl₂): λ_{max} (log ε)=260 (4.00), 267 (4.01), 272 (3.87), 372 (4.08), 381 (4.11), 522 nm (3.24); 100-MHz-NMR (CD₃CN): τ=0.91 (breit, NH), ABX-System mit τ_{A,B}≈3.15 (4-H, 6-H) und τ_X=3.60 (5-H), 6.63 (s, N-CH₃), 6.70 (s, N-CH₃), 5.40 (q, OC₂H₅), 8.48 (t, OC₂H₅).

Eingegangen am 19. Februar 1973 [Z 810]

[1] K. Hafner, R. Dönges, E. Goedecke u. R. Kaiser, *Angew. Chem.* 85, 362 (1973); *Angew. Chem. internat. Edit.* 12, 337 (1973); R. Bloch, R. A. Marty u. P. deMayo, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1972, 2031.

[2] H. Paul u. A. Weise, *Tetrahedron Lett.* 1963, 163. Die von W. Treibs angegebenen Synthesen für das Benzo[b]-1-aza-pentalen (*Naturwissenschaften* 46, 170 (1959)) und das Dibenzob[b,f]-1,4-diaza-pentalen (*ibid.* 48, 130 (1961)) erwiesen sich als nicht reproduzierbar (H. Paul u. A. Weise, *Z. Chem.* 4, 147 (1964); vgl. auch H. Kato u. M. Ohta, *Bull. Chem. Soc. Jap.* 34, 357 (1961)). Ferner gelang es uns nicht, die von W. Treibs (*Chimia* 26, 629 (1972)) beschriebene Synthese von 1,2-Diaza-pentalenen experimentell zu bestätigen.

[3] E. Laschtuwka u. R. Huisgen, *Chem. Ber.* 93, 81 (1960); W. H. Okamura u. T. J. Katz, *Tetrahedron* 23, 2941 (1967); H. Volz u. B. Meßner, *Tetrahedron Lett.* 1969, 4111; H. Volz, U. Zirngibl u. B. Meßner, *ibid.* 1970, 3593; H. Volz u. R. Draese, *ibid.* 1970, 4917.

[4] R. A. Carboni, J. C. Kauer, J. E. Castle u. H. E. Simmons, *J. Amer. Chem. Soc.* 89, 2618 (1967) und folgende Arbeiten.

[5] T. W. G. Solomons u. C. F. Voigt, *J. Amer. Chem. Soc.* 88, 1992 (1966) und frühere Arbeiten; S. Trofimenko, *ibid.* 88, 5588 (1966) und frühere Arbeiten.

[6] K. Hafner, G. Schulz u. K. Wagner, *Liebigs Ann. Chem.* 678, 39 (1964); F. Schmidt, Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt 1971; K. Hartke u. G. Salamon, *Chem. Ber.* 103, 133 (1970).

[7] Alle beschriebenen Substanzen lieferten korrekte Analyseergebnisse.

[8] K. Hafner, K. F. Bangert u. V. Orfanos, *Angew. Chem.* 79, 414 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* 6, 451 (1967).

[9] H. J. Lindner, unveröffentlicht. Bei der SCF-CI-Berechnung wurden die Parameter von J. Hinze u. H. H. Jaffé (*J. Amer. Chem. Soc.* 84, 540 (1962)) verwendet.

[10] K. Hafner u. M. Kreuder, *Angew. Chem.* 73, 657 (1961); U. Müller-Westerhoff u. K. Hafner, *Tetrahedron Lett.* 1967, 4341.

Chemilumineszierende Paracyclophane^[**]

Von Karl-Dietrich Gundermann und Klaus-Dieter Röker^[*]

White et al.^[1] synthetisierten vor einiger Zeit chemilumineszierende Verbindungen vom Typ (1), die eine Hydrazidgruppierung in einem als solchem nicht oder nur sehr schwach chemilumineszenzfähigen Molekülteil enthalten; die bei deren Oxidation produzierte elektronische Anregungsenergie wird auf einen im Sichtbaren stark fluoreszierenden anderen Teil des gleichen Moleküls übertragen: (1) chemiluminesziert mit der Fluoreszenz-Emission von N-Methylacridon. Daß intramolekulare Energieübertragung vorliegt, ergibt sich u. a. daraus, daß ein Gemisch von Phthalhydrazid und N-Methylacridon unter gleichen Oxidationsbedingungen nicht leuchtet.

Die Methylengruppe in (1) (und ähnlichen Verbindungen) schließt mesomere Wechselwirkung zwischen energielie-

[*] Prof. Dr. K.-D. Gundermann und Dipl.-Chem. K.-D. Röker
Organisch-Chemisches Institut der
Technischen Universität Clausthal
3392 Clausthal-Zellerfeld, Leibnizstraße 6

[**] Konstitution und Chemilumineszenz, 5. Mitteilung. - 4. Mitteilung: [5].