

Nach π -SCF-Kraftfeldrechnungen^[15b] sollten die Standardbildungsenthalpien von **2A** und **2B** etwa gleich sein, und die Aktivierungsenthalpie für die π -Bindungsverschiebung sollte mehr als 25 kcal·mol⁻¹ betragen. Da das nach dieser Energieabschätzung gleichfalls zu erwartende π -Bindungsisomer **2B** nicht nachgewiesen wurde, dürfte entweder das Gleichgewicht weiter als vorhergesagt auf der Seite von **2A** liegen oder aber die Aktivierungsenergie für die π -Bindungsverschiebung so hoch sein, daß sich das Gleichgewicht zwischen primär gebildeten **2A** und **2B** nicht einstellen kann. Bei erhöhter Temperatur findet in **2** – ebenso wie in **1**^[5] – eine vermutlich sigmatrope Methylgruppen-Verschiebung statt; dabei bildet sich 9a-Methyl-9aH-benz[cd]azulen **9** (gelbes Öl) mit einer benzoiden Teilstruktur. Im Gegensatz zu **1** tritt diese Isomerisierung bei **2** bereits ab 80°C (in Dimethylsulfoxid) ein und verläuft in siedendem Xylol innerhalb von 15 min quantitativ.

Eingegangen am 20. Februar 1986 [Z 1676]

CAS-Registry-Nummern:

2: 101998-46-3 / 7: 101998-44-1 / 8: 101998-45-2 / 9: 101998-47-4.

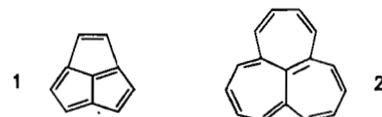
- [1] E. Vogel, H. Königshofen, K. Müllen, J. F. M. Oth, *Angew. Chem.* **86** (1974) 229; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **13** (1974) 281.
 [2] J. F. M. Oth, H. Röttele, G. Schröder, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 61; J. F. M. Oth, J.-M. Gilles, G. Schröder, *ibid.* **1970**, 67.
 [3] E. Vogel, M. Mann, Y. Sakata, K. Müllen, J. F. M. Oth, *Angew. Chem.* **86** (1974) 231; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **13** (1974) 283.
 [4] D. Farquhar, T. T. Gough, D. Leaver, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1976**, 341, zit. Lit.: W. Flitsch, A. Gurke, B. Mütter, *Chem. Ber.* **108** (1975) 2969.
 [5] R. McCague, C. J. Moody, C. W. Rees, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1984**, 165 und folgende Publikationen.
 [6] Über Versuche zur Synthese von 9b-Methyl-9bH-phenalen berichteten M. Moore, A. Amaro, P. D. Noire, K. G. Grohmann, *Abstr. 4th Int. Symp. Chem. Novel Aromatic Compounds*, Jerusalem 1981.
 [7] K. Müllen, *Pure Appl. Chem.* **58** (1986) 177.
 [8] K. Hafner, H. Pelster, H. Patzelt, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **650** (1961) 80; K. Hafner, *Pure Appl. Chem.* **28** (1971) 153; K. Hafner, K.-P. Meinhardt, W. Richarz, *Angew. Chem.* **86** (1974) 235; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **13** (1974) 204.
 [9] V. Kühn, K. Hafner, unveröffentlicht.
 [10] N. Kornblum, *Angew. Chem.* **87** (1975) 797; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **14** (1975) 734.
 [11] W. Treibs, H. Froitzheim, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **564** (1949) 43; R. N. McDonald, N. L. Wolfe, H. E. Petty, *J. Org. Chem.* **38** (1973) 1106; M. Müller, *Dissertation*, Technische Hochschule Darmstadt 1982.
 [12] Von allen beschriebenen Verbindungen wurden korrekte Elementaranalysen oder Massenspektren erhalten.
 [13] Für Aufnahme und Diskussion eines 2D-¹H-NMR-Spektrums (COSY) von **2** danken wir Dr. S. Braun.
 [14] K. G. Untch, D. C. Wysocki, *J. Am. Chem. Soc.* **88** (1966) 2608; F. Sondheimer, R. Wolovsky, P. J. Garratt, I. C. Calder, *ibid.* **88** (1966) 2610.
 [15] a) H. J. Lindner: Nach der π -SCF-CI-Methode berechnete Singulett-Elektronen-Übergänge von **2A**: λ_{max} (Oszillatorstärke) = 244 (1.873), 255 (0.941), 297 (0.003), 580 nm (0.005); b) H. J. Lindner, *Tetrahedron* **30** (1974) 1127; Programm PIMM 82, unveröffentlicht, Technische Hochschule Darmstadt 1982.

Synthese und dynamische Eigenschaften substituierter Cyclohepta[ef]heptalene**

Von Klaus Hafner*, Günter L. Knaup und Hans Jörg Lindner

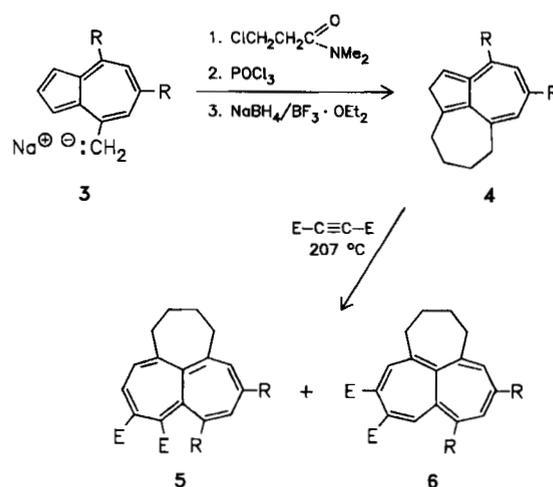
Wie bei den mono- und bicyclischen [4n]- π -Elektronensystemen Cyclobutadien^[1a], Cyclooctatetraen^[1b], Penta-

len^[1c] und Heptalen^[1d], die im Grundzustand lokalisierte Doppelbindungen enthalten, sollte auch bei polycyclischen nicht-alternierenden [4n]- π -Elektronensystemen eine π -Bindungsverschiebung beobachtbar sein. Alle bisher bekannten *peri*-anellierten tri- und tetracyclischen Verbindungen^[2] mit [4n]- π -Elektronen enthalten jedoch entweder benzoide oder azulenoide Teilstrukturen, die diesen dynamischen Prozeß verhindern. Die noch unbekanntenen Tricyclen Cyclopenta[cd]pentalen **1** und Cyclohepta[ef]heptalen



2^[3,4] weisen hingegen keine aromatischen Strukturelemente auf. Im Gegensatz zu den mono- und bicyclischen [4n]- π -Systemen sollten bei **1** und **2** drei isodynamische Strukturen mit lokalisierten Doppelbindungen miteinander im Gleichgewicht stehen. Darüber hinaus dürften die siebengliedrigen Ringe von Cyclohepta[ef]heptalen (Pleiaheptalen) **2** eine Bootkonformation bevorzugen, so daß bei diesem Tricyclus wie bei Cyclooctatetraen^[1b] und Heptalen^[5] auch eine Ringinversion als weiterer dynamischer Prozeß eintreten könnte. Mit der Synthese substituierter Cyclohepta[ef]heptalene gelang es uns erstmals, die dynamischen Prozesse eines tricyclischen 16 π -Elektronensystems zu untersuchen.

Alkylierung der Natrium-4-methylenazulenide **3a** und **3b**^[6] mit 3-Chlorpropionsäure-*N,N*-dimethylamid (Tetrahydrofuran (THF), -70°C), nachfolgende intramolekulare Vilsmeier-Reaktion mit Phosphorylchlorid (THF, 67°C) und Reduktion der Ketogruppe mit NaBH₄/BF₃·OEt₂ (1,2-Dimethoxyethan, 0°C) liefern die Tetrahydroaceheptylene **4a**^[7] (blaue Plättchen, Fp = 66°C; Ausb. 39%) bzw. **4b** (blaue Kristalle, Fp = 52°C; Ausb. 40%), deren Umsetzungen mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester (Tetraalin, 207°C) zu den Heptalen-Derivaten **5a** (gelbe Plättchen, Fp = 128–129°C; Ausb. 35%) und **6a** (gelbe Kristalle, Fp = 133°C; Ausb. 53%) bzw. **5b** (gelbe Rhomben, Fp = 158°C; Ausb. 23%) und **6b** (gelbe Kristalle, Fp = 135°C; Ausb. 1%) führen. Da eine direkte Dehydrie-



a: R = H; b: R = Me; E = CO₂Me

*] Prof. Dr. K. Hafner, Dr. G. L. Knaup, Prof. Dr. H. J. Lindner Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Petersenstraße 22, D-6100 Darmstadt

**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Degussa AG, Frankfurt am Main, gefördert.

und nachfolgende Wasser-Eliminierung (TosOH/C₆H₆/80°C) eingeführt^[8]. Die vollständig ungesättigten Tricyclen **7a** (orangerote Plättchen, Fp=173–175°C; Ausb. 18%) bzw. **7b** (rote Kristalle, Fp=147–148°C; Ausb. 7%) sind thermisch und gegenüber Luftsauerstoff beständig.

Tabelle 1. Spektrale Daten der Verbindungen 4–8. ¹H-NMR (300 MHz): **4a**, **4b**, **5a**, **5b**, **6a**, **6b** in CDCl₃, **7aA**, **7bA**, **8bA**, **8bB** in [D₆]DMSO; UV: **4a**, **4b**, **5a**, **6a** in *n*-Hexan, **5b**, **6b**, **7aA**, **7bA**, **8bA** in Dioxan.

4a: ¹H-NMR: δ=1.98–2.20 (m; 4H, 4,4',5,5'-H), 3.26 (m; 4H, 3,3',6,6'-H), 6.81 (dd, J=10.2, 9.5 Hz; 1H, 9-H), 6.82 (d, J=10.1 Hz; 1H, 7-H), 7.16–7.22 (br. s; 1H, 1-H), 7.26 (td, J=10.1, 1.0 Hz; 1H, 8-H), 7.56 (br. s; 1H, 2-H), 8.09 (dd, J=9.5, 1.3 Hz; 1H, 10-H); UV: λ_{max}(lgε)=245 (4.30), 269 sh (4.27), 274 sh (4.47), 279 sh (4.58), 283 (4.66), 288 sh (4.64), 293 sh (4.45), 302 (4.02), 322 sh (3.25), 327 sh (3.36), 335 (3.53), 347 sh (3.64), 350 (3.70), 363 (3.22), 393 sh (1.18), 502 sh (1.94), 520 sh (2.14), 540 sh (2.30), 563 sh (2.44), 582 (2.52), 604 (2.60), 631 (2.54), 660 (2.56), 693 (2.22), 732 (2.19) nm

4b: ¹H-NMR: δ=1.94–2.14 (m; 4H, 4,4',5,5'-H), 2.51 (s; 3H, 10-Me), 2.76 (s; 3H, 8-Me), 3.21 (m; 4H, 3,3',6,6'-H), 6.77, 6.80 (2s; je 1H, 7,9-H), 7.18 (d, J=3.8 Hz; 1H, 1-H), 7.38 (d, J=3.8 Hz; 1H, 2-H); UV: λ_{max}(lgε)=216 (4.09), 247 (4.40), 290 (4.69), 295 (4.67), 307 sh (4.08), 327 sh (3.33), 341 (3.57), 351 sh (3.62), 357 (3.71), 368 sh (3.00), 522 sh (2.37), 545 sh (2.52), 567 sh (2.61), 582 (2.65), 603 sh (2.61), 631 (2.58), 663 sh (2.30), 695 (2.14) nm

5a: ¹H-NMR: δ=1.10–2.78 (m; 8H, -(CH₂)₄-), 3.66, 3.70 (2s; je 3H, 2CO₂Me), 6.07 (dm, J=10.6 Hz; 1H, 12-H), 6.29 (d, J=5.8 Hz; 1H, 4-H), 6.30 (ddd, J=10.6, 5.6, 1.5 Hz; 1H, 11-H), 6.47 (ddd, J=11.3, 5.6, 0.8 Hz; 1H, 10-H), 6.54 (dm, J=11.3 Hz; 1H, 9-H), 7.48 (d, J=5.8 Hz; 1H, 3-H); UV: λ_{max}(lgε)=214 (4.35), 272 (4.32), 329 (3.56) nm

5b: ¹H-NMR: δ=1.11–2.70 (m; 8H, -(CH₂)₄-), 1.95 (d, J=1.2 Hz; 3H, 12-Me), 2.04 (d, J=1.2 Hz; 3H, 10-Me), 3.69, 3.70 (2s; je 3H, 2CO₂Me), 5.99 (quint, J=0.9 Hz; 1H, 11-H), 6.13 (br. s; 1H, 9-H), 6.30 (d, J=6.1 Hz; 1H, 4-H), 7.52 (d, J=6.1 Hz; 1H, 3-H); UV: λ_{max}(lgε)=274 (4.24), 324 sh (3.56), 386 sh (2.91) nm

6a: ¹H-NMR: δ=1.18–2.80 (m; 8H, -(CH₂)₄-), 3.76, 3.78 (2s; je 3H, 2CO₂Me), 5.76 (dm, J=6.5 Hz; 1H, 12-H), 6.27 (d, J=6.2 Hz; 1H, 9-H), 6.34 (dd, J=11.2, 6.2 Hz; 1H, 10-H), 6.45 (dd, J=11.2, 6.5 Hz; 1H, 11-H), 6.66 (br. s; 1H, 1-H), 7.45 (br. s; 1H, 4-H); UV: λ_{max}(lgε)=253 sh (4.23), 266 (4.29), 341 (3.79) nm

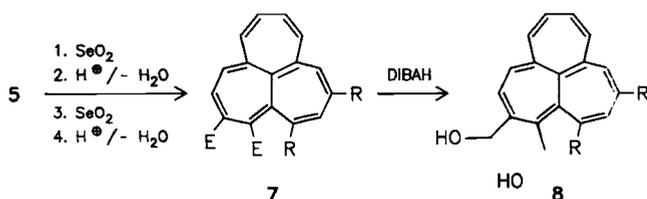
6b: ¹H-NMR: δ=1.18–2.70 (m; 8H, -(CH₂)₄-), 1.80 (d, J=1.0 Hz; 3H, 10-Me), 1.98 (s; 3H, 12-Me), 3.75, 3.77 (2s; je 3H, 2CO₂Me), 6.03 (s; 1H, 11-H), 6.12 (s; 1H, 9-H), 6.68 (s; 1H, 1-H), 7.41 (s; 1H, 4-H); UV: λ_{max}(lgε)=225 sh (4.27), 239 sh (4.42), 275 (4.30), 340 (3.80), 404 sh (3.01) nm

7aA: ¹H-NMR: δ=3.57, 3.64 (2s; je 3H, 2CO₂Me), 5.73 (dd, J=6.3, 1.1 Hz; 1H, 4-H), 6.10–6.35 (m; 5H, 5,6,7,9,10-H), 6.42 (ddd, J=11.5, 5.5, 1.0 Hz; 1H, 11-H), 6.56 (d, J=10.5 Hz; 1H, 8-H), 6.59 (d, J=11.5 Hz; 1H, 12-H), 7.49 (d, J=6.3 Hz; 1H, 3-H); UV: λ_{max}(lgε)=233 (4.44), 257 sh (4.25), 308 (4.09), 372 sh (3.35) nm

7bA: ¹H-NMR: δ=1.91 (d, J=1.1 Hz; 3H, Me), 1.93 (d, J=0.9 Hz; 3H, Me), 3.59, 3.64 (2s; je 3H, 2CO₂Me), 5.73 (dd, J=6.6, 1.1 Hz; 1H, 4-H), 5.95 (br. s; 1H, 11-H), 6.10–6.20 (m; 2H, 6,7-H), 6.21 (br. s; 1H, 9-H), 6.31 (dm, J=10.7 Hz; 1H, 8-H), 6.55 (dd, J=10.6, 1.2 Hz; 1H, 5-H), 7.51 (d, J=6.6 Hz; 1H, 3-H); UV: λ_{max}(lgε)=222 (4.43), 233 (4.44), 260 sh (4.26), 318 (3.94) nm

8bA: ¹H-NMR: δ=1.85 (d, J=0.9 Hz; 3H, 12-Me), 2.09 (d, J=1.1 Hz; 3H, 10-Me), 3.98–4.01 (m; 2H, 1-CH₂O), 4.10 (dd, J=13.3, 2.4 Hz; 1H, 2-CH₂O), 4.33 (ddd, J=13.3, 5.2, 0.7 Hz; 1H, 2-CH₂O), 4.65 (t, J=4.5 Hz; 1H, 1-OH), 4.93 (dd, J=6.2, 5.2 Hz; 1H, 2-OH), 5.46 (d, J=6.6 Hz; 1H, 4-H), 5.89, 5.99 (2br. s; je 1H, 9,11-H), 5.94–6.07 (m; 3H, 6,7,8-H), 6.35 (d, J=11.4 Hz; 1H, 5-H), 6.46 (d, J=6.6 Hz; 1H, 3-H); UV: λ_{max}(lgε)=240 (4.48), 258 sh (4.29), 287 sh (3.94), 318 sh (3.67), 363 sh (3.34) nm

8bB: ¹H-NMR: δ=1.57 (s; 3H, 12-Me), 1.90 (d, J=1.1 Hz; 3H, 10-Me), 3.92 (dd, J=12.9, 6.0 Hz; 1H, CH₂O), 3.98–4.19 (m; 2H, CH₂O), 4.30–4.38 (m; 1H, CH₂O), 4.71 (dd, J=5.9, 5.0 Hz; 1H, OH), 4.81 (t, J=5.6 Hz; 1H, OH), 5.30 (br. s; 1H, 9-H), 5.87 (d, J=11.1 Hz; 1H, 8-H), 5.94–6.07 (m; 3H, 6,7,11-H), 6.23 (d, J=11.8 Hz; 1H, 3-H), 6.35 (dd, J=8.4, 3.0 Hz; 1H, 5-H), 6.36 (d, J=11.8 Hz; 1H, 4-H)



a: R = H; b: R = Me; E = CO₂Me

Die Röntgen-Strukturanalyse^[9] von **7a** (Abb. 1) weist das Cyclohepta[*e*]heptalen-System **2** als achiralen Tricyclus mit C₅-Symmetrie und Bindungslängenalternanz aus. Durch die Winkelung der bootförmigen siebengliedrigen Ringe nimmt das Molekül die Form eines Sattels ein.

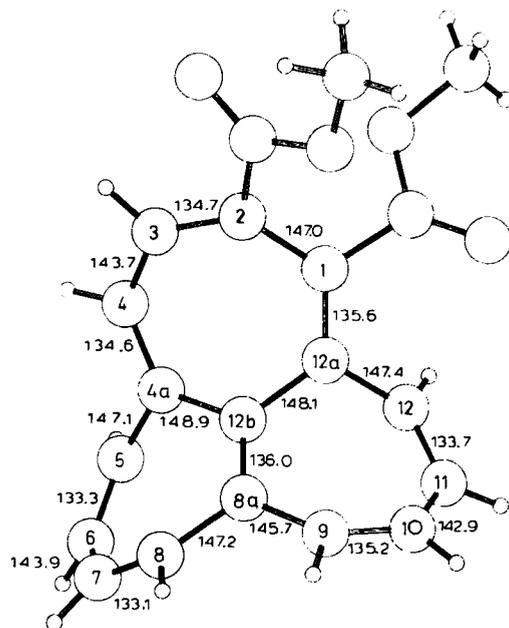
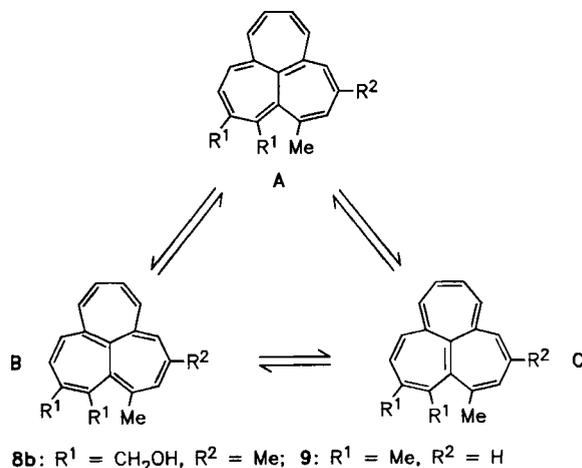


Abb. 1. Struktur von **7a** im Kristall; Bindungslängen in pm (Standardabweichungen σ, =0.4 pm) [8].

Wie die Röntgen-Strukturanalyse von **7a** und Tieftemperatur-¹H-NMR-Spektren von bei tiefen Temperaturen hergestellten Lösungen von **7a** und **7b** zeigen, liegen in den Kristallen, ebenso wie bei den tricyclischen Heptalenderivaten **5** und **6**, nur die π-Bindungsisomere mit Einfachbindungen zwischen den Estergruppen-Positionen vor. Bei Raumtemperatur sind in den ¹H-NMR-Spektren dagegen die Signale weiterer π-Bindungsisomere im Verhältnis 9:2:1 bei **7a** und 12:1 bei **7b** zu erkennen. Die Komplexität der Spektren sowie die ungünstige Isomerenverteilung ermöglichten bisher keine eindeutige Strukturzuordnung der bei Raumtemperatur zusätzlich gebildeten Isomere.

Durch Reduktion des Diesters **7b** mit Diisobutylaluminiumhydrid (DIBALH) (THF, 0°C) erhält man in 73% Ausbeute das reine π-Bindungsisomer **A** des Diols **8b** (orange Kristalle, Fp=178–179°C); bei Raumtemperatur in Lösung bildet sich langsam ein Gleichgewicht mit dem π-Bin-



dungsisomer **B** (Tabelle 1). Auch bei 150°C sind im ¹H-NMR-Spektrum lediglich die beiden Valenzisomere **8bA** und **8bB** (1:1) nachweisbar. Für die Isomerisierung **8bA** → **8bB** wurde bei 33°C in [D₆]DMSO eine freie Aktivierungsenthalpie von 24.1 kcal·mol⁻¹ bestimmt.

Diese experimentellen Ergebnisse stehen in Einklang mit π-SCF-Kraftfeldberechnungen^[10] für die Dynamik des 1,2,12-Trimethylcyclohepta[ef]heptalens **9**. Danach hat das π-Bindungsisomer **9C**, bei dem die zentrale Doppelbindung eine teilweise Einebnung der Substituenten-tragenden Kohlenstoffatome bedingt, eine um ca. 5 kcal·mol⁻¹ höhere Bildungsenthalpie als die beiden anderen. Während die direkte Umwandlung von **9A** in **9B** eine Aktivierungsenthalpie von 38 kcal·mol⁻¹ erfordern sollte, beträgt diese für die Isomerisierung von **9A** zu **9C** nur 28 kcal·mol⁻¹ und von **9C** zu **9B** nur 18 kcal·mol⁻¹. Somit dürfte die beobachtete Umwandlung von **8bA** in **8bB** über das thermodynamisch instabilere Isomer **8bC** verlaufen. Für eine Einebnung des Tricyclus **9**, d.h. für die Übergangszustände der Ringinversion, wurden dagegen Aktivierungsenergien von ca. 70 kcal·mol⁻¹ berechnet. Eine Ringinversion von **7b** und **8b** dürfte danach Temperaturen erfordern, bei denen diese Verbindungen vermutlich nicht mehr beständig sind.

Eingegangen am 20. Februar 1986 [Z 1677]

CAS-Registry-Nummern:

3a: 51381-34-1 / **3b**: 51381-54-5 / **4a**: 7140-38-7 / **4b**: 101998-79-2 / **5a**: 101998-80-5 / **5b**: 101998-81-6 / **6a**: 101998-82-7 / **6b**: 101998-83-8 / **7a**: 101998-84-9 / **7b**: 101998-85-0 / **8b**: 102046-58-2 / Cl(CH₂)₂CONMe₂: 17268-49-4 / MeO₂C≡CCO₂Me: 762-42-5.

- [1] a) H. Irgartinger, M. Nixdorf, *Angew. Chem.* 95 (1983) 415; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 403; G. Maier, H.-O. Kalinowski, K. Euler, *ibid.* 94 (1982) 706 bzw. 21 (1982) 693; b) J. F. M. Oth, *Pure Appl. Chem.* 25 (1971) 573, zit. Lit.; L. A. Paquette, *ibid.* 54 (1982) 982, zit. Lit.; c) K. Hafner, H. U. Süss, *Angew. Chem.* 85 (1973) 626; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 575; B. Kitschke, H. J. Lindner, *Tetrahedron Lett.* 1977, 2511; P. Bischof, R. Gleiter, K. Hafner, K. H. Knauer, J. Spanget-Larsen, H. U. Süss, *Chem. Ber.* 111 (1978) 932; d) E. Vogel, J. Wassen, H. Königshofen, K. Müllen, J. F. M. Oth, *Angew. Chem.* 86 (1974) 777; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13 (1974) 732; L. A. Paquette, *Isr. J. Chem.* 20 (1980) 233; K. Hafner, H. Diehl, H. U. Süss, *Angew. Chem.* 88 (1976) 121; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 104.
- [2] D. Lloyd: *Nonbenzenoid Conjugated Carbocyclic Compounds*, Elsevier, Amsterdam 1984, zit. Lit.
- [3] Theoretische Studien: A. Streitwieser, Jr.: *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists*, Wiley, New York 1961, S. 290f; T. Nakajima: *Molecular Orbitals in Chemistry, Physics, and Biology*, Academic Press, New York 1964, S. 451; R. Zahradnik in J. P. Snyder (Hrsg.): *Nonbenzenoid Aromatics, Vol. 2*, Academic Press, New York 1971, S. 1; B. A. Hess, Jr., L. J. Schaad, *J. Org. Chem.* 36 (1971) 3418; F. Tomas, J. I. Fernandez-Alonso, *An. Quim.* 72 (1976) 122; I. Gutman, M. Milun, N. Trinajstić, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 1692; J. P. Gastmans, D. F. Gastmans, M. H. Mendes Ferraz, *Tetrahedron* 33 (1977) 2205.
- [4] Vergleichliche Synthesversuche: R. B. Woodward, T. Fukunaga, R. C. Kelly, *J. Am. Chem. Soc.* 86 (1964) 3162; H. Butenschön, A. de Meijere, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 1693.
- [5] K. Hafner, G. L. Knaup, H. J. Lindner, H.-C. Flöter, *Angew. Chem.* 97 (1985) 209; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 212; W. Bernhard, P. Brügger, J. F. Daly, P. Schönholzer, R. H. Weber, H.-J. Hansen, *Helv. Chim. Acta* 68 (1985) 415; W. Bernhard, P. Brügger, P. Schönholzer, R. H. Weber, H.-J. Hansen, *ibid.* 68 (1985) 429.
- [6] K. Hafner, H. Pelster, H. Patzelt, *Justus Liebig's Ann. Chem.* 650 (1961) 80; K. Hafner, *Pure Appl. Chem.* 28 (1971) 153; K. Hafner, K.-P. Meinhardt, W. Richarz, *Angew. Chem.* 86 (1974) 235; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13 (1974) 204.
- [7] Von allen beschriebenen Verbindungen wurden korrekte Elementaranalysen erhalten.
- [8] G. L. Knaup, *Dissertation*, Technische Hochschule Darmstadt 1985.
- [9] **7a**: Monoklin, Raumgruppe P2₁/n, Z=4, a=1442.4(4), b=785.6(2), c=1462.4(4) pm, β=95.56(1)°, V=1.649·10⁶ pm³, ρ_{ber}=1.290 g/cm³; 3° ≤ 2θ ≤ 45°; (MoKα), λ=71.07 pm; 2009 unabhängige Reflexe, Lorentz- und Polarisationskorrektur, Lage der Wasserstoffatome verfeinert; Fehlordnung im Bereich der Estergruppe an Cl (zwei Lagen für

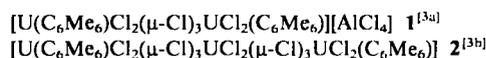
ein Sauerstoffatom mit Besetzungszahlen 0.9 und 0.1), R₁=0.045, R₂=0.042 für 1862 Strukturfaktoren (|F₀| ≥ 2σ_e). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51912, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [10] H. J. Lindner, *Tetrahedron* 30 (1974) 1127; Programm PIMM 82, unveröffentlicht, Technische Hochschule Darmstadt 1982.

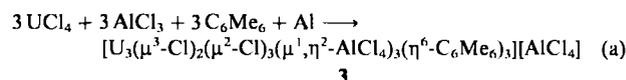
[U₃(μ³-Cl)₂(μ²-Cl)₃(μ¹,η²-AlCl₄)₃(η⁶-C₆Me₆)₃][AlCl₄] - ein dreikerniger U^{III}-Arenkomplex**

Von F. Albert Cotton*, Willi Schwotzer und Charles Q. Simpson II

Die Umsetzung von Halogeniden früher Übergangsmetalle unter reduzierenden Friedel-Crafts-Bedingungen wurde von E. O. Fischer et al. zur Synthese dreikerniger Clusterverbindungen vom Typ [M₃(η⁶-C₆Me₆)₃(μ²-Cl)₆]ⁿ⁺ genutzt^[1]. Röntgenkristallographische sowie physikochemische Untersuchungen ergaben^[2], daß derartige Cluster Metall-Metall-Bindungen haben. Wir übertragen diesen allgemeinen Reaktionstyp auf die Chemie des Urans, wobei uns die Synthese der beiden ersten U^{IV}-Arenkomplexe **1** und **2** gelang^[3]. **1** und **2** erinnern an die Arenkomplexe von Elementen der dritten und vierten Hauptgruppe in niedrigen Oxidationsstufen^[4].



Wir berichten nun über die Synthese des dreikernigen U^{III}-Komplexes **3** unter reduzierenden Friedel-Crafts-Bedingungen [Reaktion (a)].



Die Struktur des Komplexkations von **3** ist in Abbildung 1^[5] wiedergegeben. Die drei Uranatome bilden ein annähernd gleichseitiges Dreieck. Drei Chloratome überbrücken die Kanten des Dreiecks, während zwei weitere Chloratome als μ³-Liganden die U₃-Ebene auf beiden Seiten überdachen. Am besten läßt sich das Koordinationspolyeder jedes Uranatoms als verzerrte pentagonale Bipyramide beschreiben. Dabei bilden zwei Brücken-Chloratome, zwei Chloratome von AlCl₄ und ein μ³-Chloratom die äquatoriale Ebene, und die apicalen Positionen werden von dem zweiten μ³-Chloratom sowie von C₆Me₆ besetzt. In Tabelle 1 sind wichtige Abstände und Winkel der Struktur von **3** zusammengestellt. Zum Vergleich sind in Tabelle 2 ausgewählte Strukturdaten aller bekannten Arenuran-Komplexe sowie einiger Uranverbindungen mit anionischen π-Liganden aufgeführt. Die U-C-Abstände in Komplexen mit neutralen π-Liganden sind länger als die in Verbindungen mit anionischen π-Liganden. Dies spricht dafür, daß an der Bindung von Cyclopentadienyl-Allyl- oder Cyclooctatetraen-Liganden bedeutende ionische Beiträge beteiligt sind, doch dürfen, wie unsere Ergebnisse demonstrieren, kovalente Bindungsanteile nicht vernachlässigt werden^[1]. Zwar gibt es keine einfache Beziehung zwi-

*] Prof. Dr. F. A. Cotton, Dr. W. Schwotzer, C. Q. Simpson II
Department of Chemistry and Laboratory for Molecular Structure and Bonding, Texas A & M University
College Station, TX 77843 (USA)

**] Diese Arbeit wurde von der Robert A. Welch Foundation (Grant No. A-494) gefördert.