

Die Abstufung der Bandenlage, einmal in der Reihe (2a) → (1a) → (3a) [561.5, 548.5, 533 nm], zum andern von (2a) bis (2f), zeigt, daß die Elektronendichte im Amino- und die Elektronenaffinität im Acceptor-Teilsystem bestimmend sind für die Energie des CT-Übergangs; eine einfache Korrelation mit den $E_{1/2}^{\text{red}}$ -Werten der Nitroaromaten finden wir jedoch nicht.

[8] R. Pariser u. R. G. Parr, J. Chem. Phys. 21, 466, 767 (1953); J. A. Pople, Trans. Faraday Soc. 49, 1375 (1953).

[9] Parametersatz: F. Dörr, G. Hohlneicher u. S. Schneider, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 70, 806 (1966).

[10] Für das Rechenprogramm danken wir Dr. G. Hohlneicher und Dr. S. Schneider. Die Rechnungen wurden an der TR 4-Anlage des Leibniz-Rechenzentrums der Bayerischen Akademie der Wissenschaften durchgeführt.

Tabelle 2. Lage der Absorptionsbanden von (2a) in verschiedenen Lösungsmitteln.

	C ₆ H ₁₂	CCl ₄	Dioxan	Dimethoxyäthan	CH ₂ Cl ₂	Aceton	CH ₃ CN	CH ₃ OH
E_T -Wert [5]	31.2	32.5	36.0	38.2	41.1	42.2	46.0	55.5
$\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$	17900	17600	18000	18000	17000	17900	17800	18000
$\Delta\tilde{\nu}_{1,2}(\text{cm}^{-1})$	3730	3930	4620	5010	4620	5090	5090	5250
ϵ_{max}	7240	7030	5720	5740	6300	5690	5750	5560

Zur Deutung des Ladungsübergangs sind verschiedene Möglichkeiten abzuwägen:

a) Wechselwirkung zwischen dem n-Elektronenpaar eines *ortho*-Nitro-Sauerstoffatoms und Orbitalen an C-2 und C-6 im Aminoaromaten,

b) direkte Wechselwirkung des freien Elektronenpaares der *ortho*-Pyrrolidino-Stickstoffatome vor allem mit den Positionen 1', 2' und 6' im Nitroaromaten [siehe (4)],

c) „normaler“ Ladungsübergang vom elektronenreichen Amino- in das elektronenaffine Nitro-Teilsystem (Überlappung der p_z -Orbitale des einen Aromaten mit σ -Orbitalen der Bindungen 1–2 und 1–6 des anderen Aromaten).

Dotation des Aminoaromaten in die *ortho*-Nitrogruppen nach a) ist unwahrscheinlich, da aufgrund der Orbitalsymmetrie in keinem der an langwelligen Übergängen beteiligten Molekülorbitale bindende Wechselwirkung möglich ist. Modellrechnungen nach dem PPP-Verfahren^[8] geben die längstwellige Absorption bereits ohne Berücksichtigung von b) und ohne spezielle Parameterjustierung^[9] in Lage wie Intensität gut wieder^[10], wobei die hyperkonjugative σ - π -Wechselwirkung nach c) durch Einführung von Pseudo- π -Zentren berücksichtigt wird. Danach wird beim ersten Elektronenübergang (CT-Bande) Ladung vor allem von den *ortho*-Stickstoffatomen und von C-1 im Aminoaromaten auf C-1' und die *o*-NO₂-Gruppen übertragen.

Der relative Anteil der Möglichkeiten b) und c) am Ladungsübergang wird sich abschätzen lassen, sobald Biphenyle mit Dialkylaminoesten zugänglich sind, die eine andere Abstufung zwischen N-Basizität und π -Elektronendichte im aromatischen System aufweisen.

Eingegangen am 17. Mai 1971 [Z 443b]

[1] Für die Förderung dieser Arbeit danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie.

[2] F. Effenberger, K. Nagel u. W. Agster, Angew. Chem. 83, 619 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, Nr. 8 (1971).

[3] Der wesentlich sperrigere Isopropylrest bewirkt eine Verschiebung zu höherem Feld von nur 0.25 (α -H) oder 0.07 ppm (β -H); wegen der stark anisotropen NO₂-Gruppen ist zudem paramagnetische Verschiebung zu erwarten.

[4] K. Mutai, Tetrahedron Lett. 1971, 1125; H. A. H. Craenen, J. W. Verhoeven u. Th. J. de Boer, ibid. 1970, 1167; Übersicht über ältere Literatur: R. Foster: Organic Charge Transfer Complexes. Academic Press, London 1969, S. 78.

[5] Ch. Reichardt u. K. Dimroth, Fortschr. Chem. Forsch. 11, 1 (1969).

[6] R. X. Ewall u. A. J. Sonnessa, J. Amer. Chem. Soc. 92, 2845 (1970).

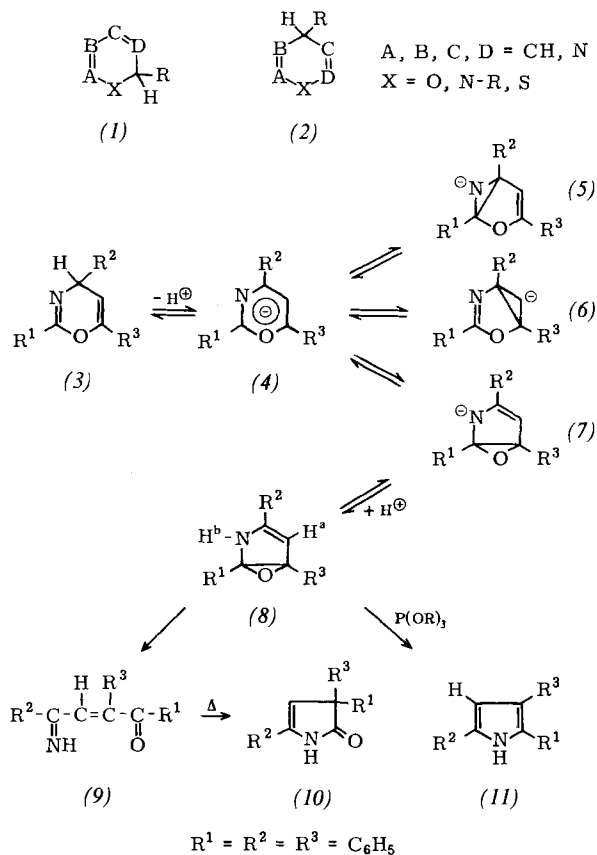
[7] K. M. C. Davis u. M. F. Farmer, J. Chem. Soc. B 1968, 859.

Synthese eines 6-Oxa-2-azabicyclo[3.1.0]hex-3-ens. – Heterocyclische 8- π -Systeme als reaktive Zwischenstufen^[**]

Von Richard R. Schmidt^[*]

Cyclisch konjugierte, planare 4n- π -Systeme sind durch Resonanz destabilisiert, sind nach Breslow^[1] antiaromatisch. Die elektronische Destabilisierung verleiht diesen Systemen eine hohe Reaktivität und macht sie zu interessanten Zwischenstufen.

Besonders vorteilhafte Modelle für das antiaromatische Verhalten sind möglichst kleine, planare Systeme mit Bin-



[*] Doz. Dr. Richard R. Schmidt
Institut für Organische Chemie der Universität
7 Stuttgart 1, Azenbergstraße 14

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der chemischen Industrie unterstützt.

dungswinkeln von ca. 120° ^[2]. Solche Systeme sollten in der heterocyclischen Reihe leicht zugänglich sein, wenn man von sechsgliedrigen Dihydroheterocyclen (1) und (2) ausgeht^[3]. Überführt man diese in die entsprechenden Anionen, so entstehen im wesentlichen planare 8- π -Elektronen-Systeme.

Als Beispiel diene das 4H-1,3-Oxazin (3). Mit n-Butyllithium in wasserfreiem Tetrahydrofuran (THF) bei -78°C entsteht eine tiefblaue Zwischenstufe ($\lambda_{\text{max}}^{\text{THF}} = 570$; 612 nm)^[4], der die Struktur (4) zugeschrieben wird. Dieses antiaromatische Anion bildet in einer raschen Folgereaktion ein neues, farbloses Produkt. Bei einer intramolekularen Reaktion kommt vor allem der Übergang in die valenztautomerer Anionen (5), (6) und (7) in Betracht. Das Anion (7) ist thermodynamisch stabiler als (5) und (6), und bei vorsichtiger Aufarbeitung des Reaktionsansatzes gelingt tatsächlich die Isolierung einer Verbindung, deren analytische und spektroskopische Daten und deren Folgereaktionen nur mit dem Triphenylderivat (8) des bislang unbekannten 6-Oxa-2-azabicyclo[3.1.0]hex-3-ens^[5] vereinbar sind.

Die Verbindung (8) lagert sich in protischen Lösungsmitteln bereits bei Raumtemperatur vermutlich in einer pericyclischen [$\sigma_s^2 + \sigma_s^2 + \pi_s^2$]-Reaktion rasch in das offenkettige Iminobutenon (9) um (in Äthanol: $\tau_{1/2}^{20^\circ\text{C}} = 2$ Std.). Bei der Thermolyse von (8) entsteht über (9) das Pyrrolinon (10)^[6]. Durch Variation der Substituenten R^1 , R^2 und R^3 kann bewiesen werden, daß R^1 bei dieser Reaktion an das C-Atom wandert, an das R^3 gebunden ist^[7]. Durch Behandeln von (8) mit Triäthylphosphit wird das Pyrrol (11) mit 50% Ausbeute gebildet.

Das Gleichgewicht zwischen (4) und (7) liegt weit auf der Seite von (7). Es kann auch von (8) aus eingestellt werden^[7]. Die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Zwischenstufe (4) sind Gegenstand weiterer Untersuchungen.

Arbeitsvorschrift:

1,3,5-Triphenyl-6-oxa-2-azabicyclo[3.1.0]hex-3-en (8)

1.87 g (6 mmol) (3) werden in 40 ml wasserfreiem THF gelöst. In das Reaktionsgemisch tropft man innerhalb von 5 min unter Stickstoff bei -78°C Badtemperatur 4 ml einer 20-proz. n-Butyl-Li/n-Hexan-Lösung. Nach 20 Minuten wird mit Wasser/Chloroform bei 0°C aufgearbeitet, die organische Phase mit K_2CO_3 getrocknet. Das hinterbleibende Festprodukt wird mit wenig eiskaltem Äthanol behandelt, rasch abfiltriert, gut getrocknet und in kleinen Portionen aus wasserfreiem Cyclohexan umkristallisiert. $\text{Fp} = 130$ bis 145°C unter Umwandlung in (10). Ausbeute 1.27 g (68%) (8).

Spektren von (8)

UV: $\lambda_{\text{max}}^{\text{CCl}_4} = 345, 267 \text{ nm}$, $\lg \epsilon = 3.47, 4.47$.

IR: Zwischen 1550 und 1700 cm^{-1} liegt nur eine schwache Bande bei 1594 cm^{-1} , die den Phenylkernen zuzuordnen ist.

NMR (mit TMS als innerem Standard) in $\text{CDCl}_3(\tau)$:

$\text{H}^a = 3.76$, $\text{H}^b = 6.45$; in $\text{CDCl}_3/\text{L-}\alpha$ -Phenyläthylamin (4:1): Die Aufspaltung von H^a in zwei Banden zeigt, daß (8) als Enantiomerenpaar vorliegt.

Eingegangen am 26. Mai 1971 [Z 446]

[1] R. Breslow, Angew. Chem. 80, 573 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 565 (1968).

[2] M. J. S. Dewar u. G. J. Gleicher, J. Amer. Chem. Soc. 87, 685 (1965).

[3] Falls statt CHR ein Atom oder eine Atomgruppe mit einem freien Elektronenpaar steht, liegen formal ungeladene 8- π -Elektronen-Systeme vor.

[4] Für die Tieftemperatur-UV-Messung danke ich Herrn Dr. G. Hoffmann, Institut für physikalische Chemie, Universität Stuttgart.

[5] Für das von L. Chierici u. A. Cella [Ann. Chim. (Roma) 43, 141 (1953); Chem. Abstr. 48, 8777a (1954)] erwähnte 6-Oxa-2-azabicyclo[3.1.0]hex-3-en-Derivat liegt kein Strukturbeweis vor.

[6] F. R. Japp u. F. Klingemann, J. Chem. Soc. 57, 692 (1890).

[7] R. R. Schmidt, A. Hoffmann u. W. Mayer, unveröffentlichte Untersuchungen.

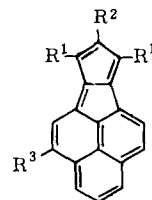
5-Äthoxy-1,2,3-trichlorpentaleno[3,2,1-cd]phenalen: ein gestörtes [16]Annulen^[1]

Von Ichiro Murata, Masaki Okazaki und Tomoo Nakazawa^[2]

Kürzlich berichteten wir über die Synthese von 5-Äthoxy-1,3-di-tert.-butylpentaleno[3,2,1-cd]phenalen (2), der ersten Verbindung mit dem Pentalenophenalen-Gerüst (1). Aufgrund seiner Eigenschaften beschrieben wir (2) als neuartiges Molekül mit 16 peripheren π -Elektronen^[2].

Unsere neuen Ergebnisse mit der Verbindung 5-Äthoxy-1,2,3-trichlorpentaleno[3,2,1-cd]phenalen (3) stützen diese Ansicht. Wir erhielten (3) durch Umwandlung von 2-Äthoxy-9,10,11,12-tetrachlor-pentaphenylfulvalen (4)^[3].

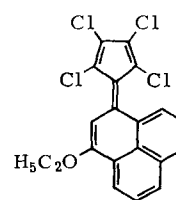
Eine Lösung von 0.438 mg (4) und einer Spur Triäthylamin in 20 ml Chloroform wurde entgast und unter Hochvakuum eingeschmolzen. Beim Aufbewahren bei 30°C verfärbte sie sich allmählich von blau [(4), $\lambda_{\text{max}} = 410$ und 608 nm] nach weinrot (3). Gleichzeitig nahm die Absorption bei 552 nm zu (drei isosbestische Punkte bei 385, 427 und 555 nm). Aus 60 mg (4) und 75 mg Triäthylamin in 20 ml Chloroform konnten nach siebenstündigem Aufbewahren bei 30°C unter Stickstoff 31% (3) erhalten werden.



(1), $R^1 = R^2 = R^3 = \text{H}$

(2), $R^1 = \text{t-C}_4\text{H}_9$, $R^2 = \text{H}$, $R^3 = \text{OC}_2\text{H}_5$

(3), $R^1 = R^2 = \text{Cl}$, $R^3 = \text{OC}_2\text{H}_5$



(4)

(3) kristallisierte nach mehrmaliger chromatographischer Reinigung an basischem Aluminiumoxid in unbeständigen roten Prismen ohne definierten Schmelzpunkt. Die neue Verbindung wurde elementaranalytisch und spektroskopisch charakterisiert. Massenspektrum: $m/e = 372$ (M^+ , 74%), 343 ($\text{M} - \text{C}_2\text{H}_5$, 100%). Aus der Ähnlichkeit des IR-Spektrums ($1640, 1590, 1560 \text{ cm}^{-1}$) mit dem von (2)^[2] wurde auf das Vorliegen des (1)-Skeletts geschlossen. UV-Spektrum: $\lambda_{\text{max}}(\text{Cyclohexan}) = 293$ ($\lg \epsilon = 4.43$), 307 (4.45), 319 (4.46), 360 (3.90, Sch), 482 (3.95, Sch), 512 (4.13), 542 (4.17), 584 nm (3.95); $\lambda_{\text{max}}(\text{Acetonitril}) = 287, 304$ (Sch), 313, 370 (Sch), 478 (Sch), 518, 549, 597 nm. Das NMR-Spektrum (CDCl_3) zeigt Signale der Äthoxygruppe bei $\delta = 1.36$ (t, $J = 7.0 \text{ Hz}$) und 3.95 ppm (q, $J = 7.0 \text{ Hz}$), ein

[*] Prof. Dr. I. Murata, M. Okazaki und Dr. T. Nakazawa
Department of Chemistry, Faculty of Science, Osaka University
Toyonaka, Osaka 560 (Japan)