

(9.24^[14], 10.5^[15], 9.1^[16] und 8.7^[16] eV) einerseits und andererseits von (5) bis (7) (8.15, 9.3^[4] und 8.0^[4] eV) gegen die HOMO-IPs von (10) bis (13) (7.25, 7.80, 7.25 und 7.05 eV) aufgetragen. In beiden Fällen ergeben sich sehr

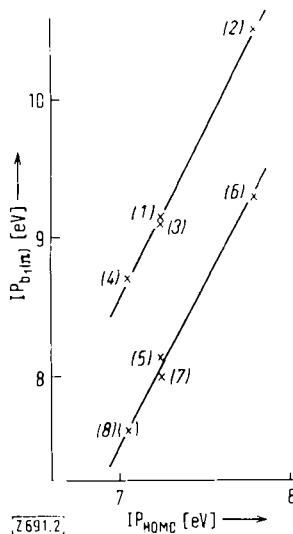


Abb. 2. Korrelation zwischen den Ionisierungspotentialen der nach vorangegangenen Arbeiten [2.4.5] wahrscheinlichen $b_1(\pi)$ -MOs (e_{1g} bei (1) und e'' bei (5)) in den Sechsring-Systemen (1) bis (8) (Ordinate) und den HOMO-Ionisierungspotentialen der Anthracen-Systeme (10) bis (13) (Abszisse).

gute Korrelationen, und die beiden Geraden laufen streng parallel^[17]. Diese Ergebnisse beweisen zum ersten Mal direkt und zweifelsfrei, daß die bisher einzigartige MO-Sequenz π -MO mit Bauch am Heteroatom ($b_1(\pi)$) energiereicher als π -MO mit Knoten am Heteroatom ($a_2(\pi)$) – im Phosphorin- sowie im Arsenin-System tatsächlich vorliegt.

Eingegangen am 3. August 1972 [Z 691]

- [1] 15. Mitteilung über Theorie und Anwendung der Photoelektronenspektroskopie. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.
14. Mitteilung: A. Schweig, U. Weidner u. G. Manuel, Angew. Chem. 84, 899 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 837 (1972).
[2] H. Oehling u. A. Schweig, Tetrahedron Lett. 1970, 4941.
[3] CNDO/2-Methode, vgl.: J. A. Pople u. D. L. Beveridge: Approximate Molecular Orbital Theory. McGraw-Hill, New York 1970.
[4] H. Oehling, W. Schäfer u. A. Schweig, Angew. Chem. 83, 723 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 656 (1971).
[5] A. Schweig, W. Schäfer u. K. Dimroth, Angew. Chem. 84, 636 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 631 (1972).
[6] K. Dimroth u. W. Mach, Angew. Chem. 80, 489 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 460 (1968).
[7] W. Mach, Dissertation, Universität Marburg 1968.
[8] P. de Koe u. F. Bickelhaupt, Angew. Chem. 80, 912 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 889 (1968).
[9] H. Vermeer u. F. Bickelhaupt, Tetrahedron Lett. 1970, 3255.
[10] A. J. Ashe, III, J. Amer. Chem. Soc. 93, 3293 (1971).
[11] Inzwischen liegt auch eine ab-initio-Berechnung von (3) vor (von D. T. Clark), und die Verbindungen (3) und (4) wurden gemessen (von E. Heilbronner); die unveröffentlichten Resultate [16] beider Untersuchungen sind eine willkommene Bestätigung unserer Ergebnisse.
[12] Wir haben sichergestellt, daß die Phenylgruppe in 9-Phenylanthracen (10) ohne Einfluß auf die Resultate dieser Arbeit ist. Für Anthracen haben wir die vertikalen Ionisierungspotiale (in eV) für die ersten vier PI-Banden gemessen: (1) 7.40, (2) 8.55, (3) 9.15 und (4) 10.30. Die Phenylgruppe erniedrigt das HOMO-IP unwesent-

lich um 0.15 eV. Die inzwischen ebenfalls von anderen Arbeitsgruppen: H. D. Eland, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 9, 214 (1972) und P. A. Clark, F. Bickelhaupt, E. Heilbronner, Helv. Chim. Acta 55, 1416 (1972) gemessenen IPs von Anthracen stimmen sehr gut mit unseren Werten überein.

[13] Die Anthracen-Derivate haben gegenüber den Benzol-Derivaten einen weiteren wesentlichen Vorteil: Durch Vergleich der HOMO-Photoelektronenbanden von (10) und den Heterohomologen (11) bis (13) ist eindeutig sichergestellt, daß Bande (1) bei (11) bis (13) nicht durch Ionisation der freien Elektronenpaare an den Heteroatomen zustandekommen kann. Ein solcher direkter Beweis ist in der Sechsring-Reihe nicht möglich.

[14] A. D. Baker, D. P. May u. D. W. Turner, J. Chem. Soc. B 1968, 22; D. W. Turner, C. Baker, A. D. Baker u. C. R. Brundle: Molecular Photo-electron Spectroscopy. Wiley-Interscience, London 1970.

[15] R. Gleiter, E. Heilbronner u. V. Hornung, Angew. Chem. 82, 878 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 901 (1970).

[16] E. Heilbronner, persönliche Mitteilung.

[17] Für das noch nicht synthetisierte Arsenin (8) erwarten wir nach Abb. 2 für das HOMO-IP 7.5 bis 7.6 eV.

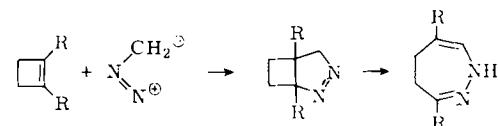
[18] Die He-I-(584 Å)-Photoelektronenspektren wurden mit dem PS-16-Spektrometer der Fa. Perkin-Elmer Ltd., Beaconsfield (England), aufgenommen.

[19] Über Untersuchungen zur Zuordnung der hier nicht diskutierten höheren PE-Banden wird später berichtet werden.

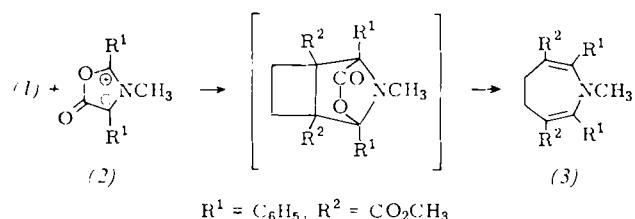
Synthese siebengliedriger Heterocyclen aus Cyclobutenen und 1,3-Dipolen

Von Hans-Dieter Martin und Mirko Hekman^[*]

Durch Addition von Diazomethan an Cyclobutene (1) und anschließende Spaltung der inneren σ -Bindung des Adduktes erhält man siebengliedrige Heterocyclen nach dem Schema 4+3→7^[1].



Wir berichten nun über die Umsetzung von Cyclobutenen (1) mit dem mesoionischen Oxazolon (2)^[2], die zu Dihydroazepinen (3) führt. [(3): NMR (CCl₄): $\delta = 2.32$ ppm (3H, S), 2.86 (4H, S), 3.22 (6H, S), 7.33 ppm (10H, M). – UV in CH₃CN: $\lambda_{max}(\epsilon) = 241$ (17400), 307 nm (9100). – Fp = 120 °C].

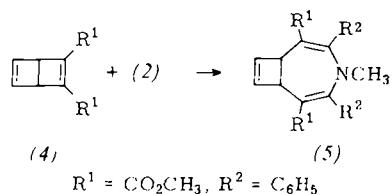


(3H, S), 2.86 (4H, S), 3.22 (6H, S), 7.33 ppm (10H, M). – UV in CH₃CN: $\lambda_{max}(\epsilon) = 241$ (17400), 307 nm (9100). – Fp = 120 °C].

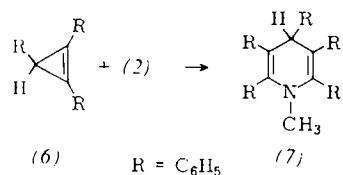
Das noch reaktivere Dewar-Benzol-Derivat (4)^[3] addiert ein Moläquivalent (2) zum bicyclischen, thermisch nicht sehr stabilen 4-Azabicyclo[5.2.0]nonatrien (5). Systeme dieser Art waren bislang nur durch Nitrenaddition an Cyclooctatetraen zugänglich^[4]. [(5): NMR (CDCl₃): $\delta = 2.32$ (3H, S), 3.30 (6H, S), 4.30 (2H, S), 6.32 (2H, S),

[*] Dr. H.-D. Martin und Dipl.-Chem. M. Hekman
Organisch-chemisches Institut der Universität
78 Freiburg, Albertstraße 21

7.40 ppm (10 H, M). UV in CH_3CN : $\lambda_{\text{max}}(\epsilon)=233$ (17400), 313 nm (10000). – Massenspektrum: M' bei $m/e=401$.



Die wesentlich stärker gespannten Cycloaddukte von Cyclopropenen unterliegen relativ leicht einer Ringöffnung zu sechsgliedrigen Heterocyclen^[1]. Triphenylcyclopropen (6) ergibt mit (2) in 63% Ausbeute N-Methylpentaphenyl-dihydropyridin (7). [NMR (CDCl_3): $\delta=2.56$ (3 H, S), 4.42 (1 H, S), 6.90–7.80 ppm (25 H, M). – UV in CH_3CN : $\lambda_{\text{max}}(\epsilon)=222$ (Sch, 30400), 268 (14700), 345 nm (Sch, 6300). $\text{Fp}=209^\circ\text{C}$].



Arbeitsvorschrift für die Synthese von (5):

1 g (5.1 mmol) (4) in 50 ml Benzol wird auf 35°C erwärmt und während 20 min portionsweise mit 2.5 g (10 mmol) (2) unter Rühren versetzt. Nach Beendigung der Gasentwicklung röhrt man noch 10 min und filtriert dann den Überschuss an (2) ab. Das Filtrat wird im Rotationsverdampfer eingeengt. Zu der konzentrierten Lösung gibt man etwa 40 ml Methanol. Nach etwa 5 min beginnt die Kristallisation, die durch eintägiges Stehen bei –15°C vervollständigt wird. Umkristallisieren aus Methanol liefert weiße Kristalle, die – thermisch instabil – unscharf zwischen 132 und 136°C schmelzen. Ausbeute: 400 mg (20%).

Eingegangen am 2. August 1972 [Z. 693]

- [1] H. Prinzbach u. H.-D. Martin, *Chimia* 23, 37 (1969).
- [2] H. O. Bayer, R. Huisgen, R. Knorr u. F. C. Schaefer, *Chem. Ber.* 103, 2581 (1970).
- [3] L. Watts, J. D. Fitzpatrick u. R. Pettit, *J. Amer. Chem. Soc.* 87, 3253 (1965).
- [4] S. Masamune u. N. T. Castellucci, *Angew. Chem.* 76, 569 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* 3, 582 (1964); A. G. Anastassiou, S. W. Eachus, R. L. Elliott u. E. Yakali, *Chem. Commun.* 1972, 531.

Synthese des 1-Methoxy-4,5:10,11-bis-(tetramethylen)-6,8-didehydro[13]annulen-Anions, eines aromatischen, dreizehngliedrigen carbocyclischen Systems^[1]

Von Eugene LeGoff und Franz Sondheimer^[*]

(4n+1)-gliedrige, konjugierte carbocyclische Anionen enthalten 4n+2 π-Elektronen und sollten daher aromatisch

[*] Prof. Dr. E. LeGoff [**] und Prof. Dr. F. Sondheimer
Chemistry Department, University College
Gordon Street, London WC1H 0AJ (England)

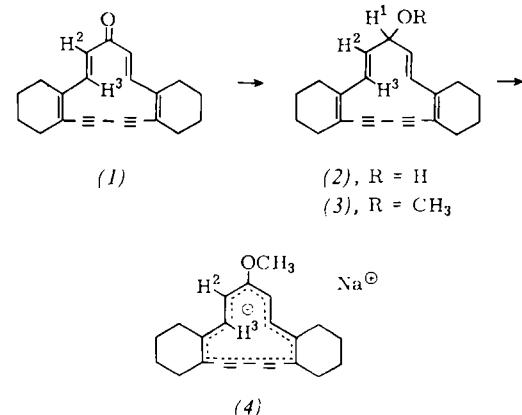
[**] Michigan State University
East Lansing, Michigan (USA)

diatrop^[2] sein. Die Eigenschaften der bekannten 5-, 9- und 17-gliedrigen cyclischen Anionen entsprechen dieser Erwartung^[2, 3]. Die Synthese eines 13-gliedrigen Vertreters war bisher nicht möglich. Wir berichten jetzt über die Synthese eines Didehydro[13]annulenyl-Anions, das sich – wie erwartet – als stark diatrop erwies.

Die Reduktion des 4,5:10,11-Bis(tetramethylen)-6,8-didehydro[13]annulenons (1)^[4] mit äthanolischem NaBH_4 in Äther (2 Std. bei Raumtemperatur) ergab nach Chromatographie an Kieselgel mit 80% Ausbeute den Alkohol (2) in Form blaßgelber Kristalle, die sich beim Versuch, ihren Schmelzpunkt zu bestimmen, zersetzen. [m/e=290. – UV (in Äther): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon)=257$ (13100), ca. 300 Sch (5500), 321 (7400), 335 nm (7200). IR (in CHCl_3): 3600 s, 3425 m (OH), 2200 m (C≡C), 1715 s, 1640 s, 1580 m (C=C), 975 st cm^{-1} (trans-C=C). NMR: siehe Tabelle 1.]

Die Methylierung von (2) mit CH_3J und Ag_2O in Äther (15 Std. bei Raumtemperatur) ergab mit 90% Ausbeute den Äther (3) als unbeständiges, blaßgelbes Öl. [m/e=304. UV (in Äther): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon)=257$ (12700), ca. 300 Sch (5300), 320 (7100), 335 nm (6900). – IR (in CCl_4): 2205 m (C≡C), 1730 m, 1630 s, 1585 s (C=C), 975 st cm^{-1} (trans-C=C). – NMR: siehe Tabelle 1.]

Der Ersatz von H¹ in (3) gegen Natrium durch Zusatz einer Lösung von Dimsyl-natrium (aus NaH und Dimethylsulfoxid^[5]) in Dimethylsulfoxid (DMSO) bei Raumtemperatur ergab die tiefrote Lösung des Natriumsalzes (4). [UV (in DMSO): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon)=348$ Sch (8200), ca. 440 Sch (6000), ca. 500 Sch nm (4400^[6]), Absorption > 700 nm.]



Das NMR-Spektrum von (4) [Tabelle 1 und Abbildung 1] wurde nach Behandlung von (3) mit [D₅]-Dimsyl-natrium (aus NaH und [D₆]-DMSO) in [D₆]-DMSO gemessen^[7]. Die bei sehr hohem Feld liegenden Signale der inneren olefinischen Protonen und die bei niedrigem Feld liegenden Signale der äußeren olefinischen, allylischen und nicht-allylischen Protonen erweisen (4) als stark diatrop. Ein weiterer Beweis ist das bei verhältnismäßig niedrigem Feld liegende Signal der Methoxy-Protonen (zum Vergleich: für Anisol ist $\tau=6.22$). Offensichtlich ist die Verschiebung der Signale der äußeren Protonen nach niedrigem Feld durch den diamagnetischen Ringstrom weit stärker als die von der negativen Ladung zu erwartende kleine Verschiebung nach höherem Feld. Vermutlich besitzt das diatropen (4n+2)-π-Elektronen-System (4) ein weitgehend coplanares Kohlenstoffgerüst, anders als die verwandten (4n)-π-Elektronen-Systeme (1) und (1)-H⁺, die nicht nennenswert paratrop sind^[4].