



Isomer<sup>[5]</sup> und wandelt sich bei Bestrahlung in einer Matrix u. a. in *cis*-NSOH um<sup>[5]</sup>, H<sub>2</sub>CSO verliert leicht Sauerstoff<sup>[8]</sup>, und SSO polymerisiert über die polare S=S-Doppelbindung<sup>[2]</sup>.

Eingegangen am 4. März 1976 [Z 430b]

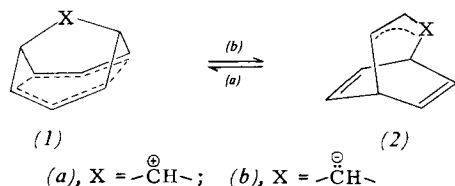
CAS-Registry-Nummer:  
Sulfinylimid: 13817-04-4.

- [1] 57. Mitteilung über Photoelektronen-Spektren und Moleküleigenschaften. – 56. Mitteilung: E. Block, H. Bock, S. Mohmand, P. Rosmus u. B. Solouki, *Angew. Chem.* 88, 381 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15, Nr. 6 (1976),  
[2] H. Bock, B. Solouki, P. Rosmus u. R. Steudel, *Angew. Chem.* 85, 987 (1973); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12, 933 (1973); zit. Lit.  
[3] O. J. Scherer u. R. Schmitt, *Chem. Ber.* 101, 3302 (1968); zit. Lit.  
[4] W. H. Kirchhoff, *J. Am. Chem. Soc.* 91, 2437 (1969). Eine Apparatur nach der hier zitierten Arbeit von P. W. Schenk, *Chem. Ber.* 75, 94 (1942), wurde direkt an das PE-Spektrometer angeschlossen.  
[5] P. O. Tchir u. R. D. Spratley, *Can. J. Chem.* 53, 2311, 2312, 2331 (1975).  
[6] Basissatz: 10s/6p/1d für S, 8s/4p für N und O, 5s für H.  $E_{\text{total}}^{\text{cis}} = -1.434496 \cdot 10^4$  eV,  $E_{\text{total}}^{\text{trans}} = -1.434476 \cdot 10^4$  eV.  
[7] Vgl. P. Rosmus, P. Dacre, B. Solouki u. H. Bock, *Theor. Chim. Acta* 35, 129 (1974); zit. Lit.  
[8] E. Block, R. E. Penn, R. J. Olsen u. P. F. Sherwin, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 1264 (1976).

## Unsubstituiertes 9-Azabarbaralan, ein $\pi$ -destabilisierter Heterocyclus<sup>[\*\*]</sup>

Von A. G. Anastassiou, E. Reichmanis und A. E. Winston<sup>[\*]</sup>

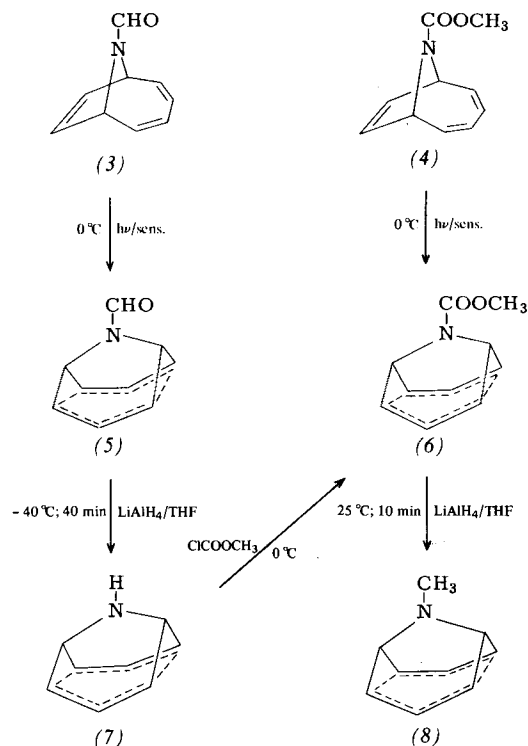
Neuere Experimente mit den 9-Barbaralyl-Ionen (1a)<sup>[1]</sup> und (1b)<sup>[2]</sup> haben gezeigt, daß ihre Stabilität davon abhängt, ob das p-Orbital an C-9 besetzt ist oder nicht. Speziell ergab sich, daß das Ion (1) einer schnellen gegenseitigen Umlagerung in das Tautomer (2) unterliegt; aus der Richtung dieses ladungskontrollierten Prozesses geht hervor, daß (1) als Kation (1a)  $\pi$ -stabilisiert und als Anion (1b)  $\pi$ -destabilisiert ist.



Angesichts dieser Befunde versuchten wir, 9-Azabarbaralan (7) darzustellen und es auf Anzeichen einer durch das einsame Elektronenpaar induzierten Destabilisierung zu untersuchen.

Die Schritte zur Synthese des unsubstituierten 9-Azabarbaralans (7)<sup>[3]</sup> und seines N-Methyl-Derivats (8)<sup>[3]</sup> aus den bekannten<sup>[4]</sup> Azabicyclotrien (3) bzw. (4) sind im Formelschema zusammengestellt. Nach ihrem Verhalten bei thermischer Anregung lassen sich die hier beschriebenen Azabarbaralane in zwei Klassen einteilen: (7) und (8) lagern sich bei Raumtemperatur<sup>[5]</sup> schnell um, während (5)<sup>[3, 6, 7]</sup> und (6)<sup>[3, 7]</sup> selbst bei höheren Temperaturen unverändert bleiben. Den Unterschied der beiden Klassen zeigt vielleicht am besten der Vergleich von (7), dessen Halbwertszeit (NMR; [D<sub>6</sub>]-Aceton) bei 32°C 18 min beträgt ( $\Delta G^\ddagger \approx 22$  kcal/mol), mit (5), das sich nach 30 min Erhitzen auf 140°C unverändert (NMR) zurückgewinnen läßt. Da von den vier hier beschriebenen 9-Azabarbaralanen die beiden thermisch instabilen – (7) und

(8) – zugleich als einzige einsame Elektronenpaare haben, die für die Reaktion mit der Homotropiliden-Gruppierung des Moleküls leicht verfügbar sind, muß man schließen, daß das einsame Elektronenpaar am Stickstoff einen destabilisierenden Einfluß auf das 9-Azabarbaralan-System ausübt.



Die Ansicht, daß die Beteiligung eines einsamen Elektronenpaares zur Destabilisierung des Molekülgerüsts führt, wird zusätzlich durch die Beobachtung gestützt, daß die thermische Beständigkeit von (7) in [D<sub>6</sub>]-Aceton in stark sauren Medien beträchtlich zunimmt; der umgelagerte Anteil (NMR) sinkt von 50 % in 18 min bei 32°C (s.o.) auf <10 % in 18 h bei 35°C, wenn man einen Tropfen Trifluoressigsäure zusetzt.

Die hier beschriebene Situation bei den 9-Azabarbaralanen steht in scharfem Gegensatz zu den Befunden bei den isomeren Azoninen, deren einsames Elektronenpaar einen stabilisierenden Einfluß auf das  $\pi$ -System ausübt<sup>[8]</sup>, erinnert aber an das Verhalten der Azepine, bei denen das  $\pi$ -System das einsame Elektronenpaar am Stickstoffatom abstößt<sup>[9]</sup>. Kurz gesagt zeigt das unsubstituierte fluktuierende 9-Azabarbaralan-System klare Anzeichen antiheteroaromatischen Charakters.

Eingegangen am 12. Januar 1976,  
in gekürzter Form am 22. März 1976 [Z 431]

CAS-Registry-Nummern:

(3): 35105-37-4 / (4): 38114-09-9 / (5): 58832-20-5 / (6): 58832-21-6 / (7): 58832-22-7 / (8): 58832-23-8.

- [1] P. Ahlberg, D. L. Harris u. S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.* 92, 4454 (1970).  
[2] M. J. Goldstein, S. Tomoda, S. I. Murahashi, K. Hino u. I. Moritani, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 3847 (1975).  
[3] Die Verbindung wurde durch vollständig konsistente spektroskopische Daten (NMR, IR, UV, MS) charakterisiert.  
[4] A. G. Anastassiou u. R. P. Cellura, *J. Org. Chem.* 37, 3126 (1972).  
[5] Versuche zur Charakterisierung der (des) Thermolyseprodukte(s) durch Isolieren oder Abfangen waren bis jetzt erfolglos.  
[6] Das bei Raumtemperatur aufgenommene <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigte deutliche Anzeichen einer Unsymmetrie des Moleküls, die auf behinderter Rotation des N-Substituenten beruht.  
[7] Die Zusammensetzung der Verbindung wurde durch C,H,N-Verbrennungsanalyse sichergestellt.  
[8] Übersichten: A. G. Anastassiou, *Acc. Chem. Res.* 5, 281 (1972); A. G. Anastassiou in T. Nozoe, R. Breslow, K. Hafner, S. Ito u. I. Murata:

[\*] Prof. Dr. A. G. Anastassiou, Dr. E. Reichmanis und A. E. Winston  
Department of Chemistry, Syracuse University,  
Syracuse, New York 13210 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (GP 38553 X), dem von der American Chemical Society verwalteten Petroleum Research Fund und der Syracuse University unterstützt. Herrn L. McCandless danken wir für die Aufnahme der 100-MHz-NMR-Spektren.