

Reaktanden (1) und (3) sowie der Produkte (2) und Acetylen bzw. (4).

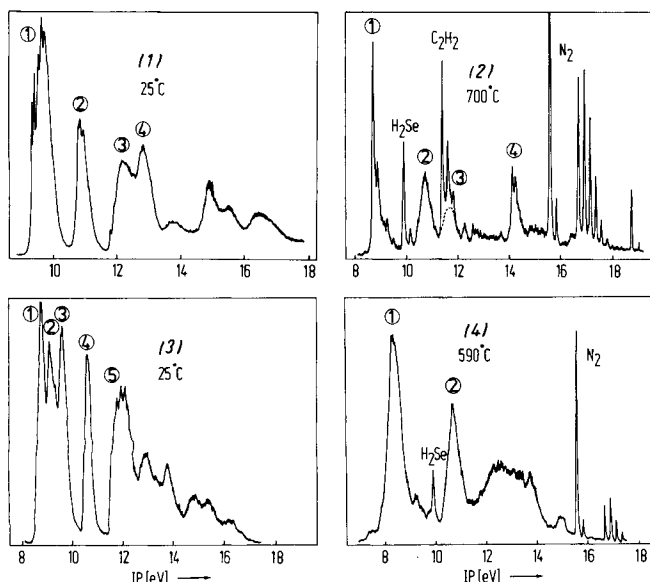


Abb. 1. HeI-Photoelektronenspektren von 1,2,3-Selenadiazol (1), Selenoketen (2) (Bande ③ ist von der $2\pi_u$ -Bande des Acetylens überlagert), 1,2,3-Benzosele-nadiazol (3) und 6-Fulvenselon (4).

Die PE-Spektren von (1) bis (4) sind den Spektren der entsprechenden Schwefelverbindungen (1,2,3-Thiadiazol^[7a], Thioketen^[7b], 1,2,3-Benzothiadiazol^[7c] bzw. 6-Fulven-thion^[7d]) sehr ähnlich. Hierauf sowie auf Vergleich der HeI- und HeII-Spektren^[8] beruhen die Identitätsnachweise von (2) und (4) und die folgenden Bandenzuordnungen (Banden-lage in eV): (1) ① 9.69 $2A''(\pi)$, $2A'(\sigma_N)$, ② 10.88 $2A''(\pi)$, ③ 12.25 $2A'(\sigma)$, ④ 12.88 $2A'(\sigma)$; (2) ① 8.72 (1300 cm^{-1}) $2B_1(\pi)$, ② 10.75 $2B_2(\pi)$, ③ ca. 11.6 $2B_1(\pi)$, ④ 14.15 (950 cm^{-1}) $2A_1(\sigma)$; (3) ① 8.83 $2A''(\pi)$, ② 9.16 $2A'(\sigma_N)$, ③ 9.65 $2A''(\pi)$, ④ 10.66 $2A''(\pi)$, ⑤ 11.99 $2A'(\sigma)$ und (4) ① 8.34 $2B_1(\pi)$, $2A_2(\pi)$, ② 10.76 $2B_2(\pi)$. Ein weiterer Hinweis auf die Identi-tät von (4) kann Abbildung 2 entnommen werden.

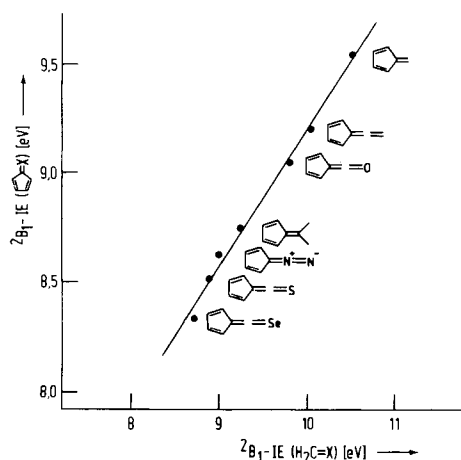


Abb. 2. $2B_1$ -Ionisierungsenergien (IE) fulvenartiger Moleküle als Funktion der $2B_1$ -Ionisierungsenergie der zugehörigen $\text{H}_2\text{C}=\text{X}$ -Systeme [Ausgleichsgerade: IE (Fulven-Analogon) = $2.93 \pm 0.25 \text{ eV} + 0.63 \pm 0.03 \text{ IE} (\text{H}_2\text{C}=\text{X})$; zugrundelie-gendes LCMO-Modell vgl. E. Heilbronner, H.-D. Martin, Chem. Ber. 106, 3376 (1973)]. Die nach dieser Beziehung erwartete und die gemessene Ionisierungs-energie von (4) stimmen gut überein.

6-Fulvenselon (4) kann kurzzeitig als roter Belag auf dem Kühlfinger (-196°C) einer FVT-Apparatur ($600^\circ\text{C}/5 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$) beobachtet werden. Beim Aufwachsen einer

dickeren Schicht reagiert (4) spontan (explosionsartig) zu einem braunen Polymer. Unter Bedingungen, die das Abfängen von (2) mit Dimethylamin ermöglichen^[4], konnte kein identifizierbares Abfangprodukt von (4) erhalten werden^[9].

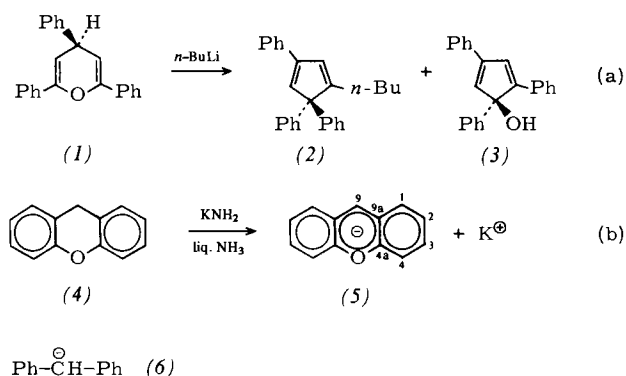
Eingegangen am 20. August 1979 [Z 365]

- [1] H. Meier, E. Voigt, Tetrahedron 28, 187 (1972).
- [2] I. Lalezari, A. Shafiee, M. Yalpani, J. Org. Chem. 36, 2836 (1971).
- [3] J. Laureni, A. Krantz, R. A. Hajdu, J. Am. Chem. Soc. 98, 7872 (1976).
- [4] A. Holm, C. Berg, C. Bjerre, B. Bak, H. Svanholt, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1979, 99.
- [5] a) V. Eck, C. Müller, R. Schulz, A. Schweig, H. Vermeer, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 17, 67 (1979), zit. Lit.; b) G. Seybold, Angew. Chem. 89, 377 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 365 (1977).
- [6] S. Keimatsu, I. Satoda, J. Pharm. Soc. Jpn. (Yakugaku Zasshi) 55, 233 (1935).
- [7] a) M. H. Palmer, R. H. Findlay, J. Neil, A. Ridyard, A. Barrie, P. Swift, J. Mol. Struct. 39, 189 (1977); b) P. Rosmus, B. Solouki, H. Bock, Chem. Phys. 22, 453 (1977); c) R. A. W. Johnstone, F. A. Mellon, J. Chem. Soc. Faraday Trans. II 1973, 1155; M. H. Palmer, S. M. F. Kennedy, J. Mol. Struct. 43, 203 (1978); d) R. Schulz, A. Schweig, Tetrahedron Lett. 1979, 59.
- [8] P. Dechant, A. Schweig, W. Thiel, Angew. Chem. 85, 358 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 308 (1973).
- [9] Auch das Abfangprodukt von 6-Fulventhion mit Dimethylamin hat sich nicht in reiner Form isolieren lassen: G. Seybold, Ch. Heibl, Chem. Ber. 110, 1225 (1977).

Erzeugung und direkte Beobachtung des Xanthenid-Ions; ein stabiles $4n\pi$ -System^[**]

Von A. G. Anastassiou und H. S. Kasmai^[*]

Ein wichtiges, aber noch weitgehend unerreichtes Ziel ist die direkte Beobachtung und mögliche Klassifizierung potentiell delokalisierbarer π -Systeme in Molekülen, die sowohl ein Carbanionenzentrum als auch ein oder mehrere Heteroatome mit einsamen Elektronenpaaren enthalten. Mehrere Versuche zur Erzeugung sechsgliedriger Ringe, die formal $4n\pi$ -Elektronen aufweisen, führten bis jetzt nur zu schnellen Umlagerungen unter Ringverengung^[1] [typisches Beispiel siehe Reaktion (a)]. Diese Umlagerungen wurden für Anzeichen einer *antiaromatischen* Destabilisierung gehalten, die durch Delokalisierung *aller* geeignet angeordneten einsamen Elektronenpaare (an Kohlenstoff- und Heteroatomen) zustandekommt^[1].



Da Antiaromatizität eines Moleküls sich am zuverlässigsten an dessen paratropem Charakter erkennen läßt, entschlossen wir uns, das Carbanion von Xanthen (4)^[2] zu er-

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

Prof. Dr. H. S. Kasmai
Department of Chemistry, Shiraz University, Shiraz (Iran)

[**] Die Arbeit in Syracuse wurde von der National Science Foundation, die Arbeit in Shiraz vom Iranischen Erziehungsministerium unterstützt.

zeugen und direkt NMR-spektroskopisch zu beobachten. Xanthen kann nicht ohne großen Energieaufwand unter Skelettlagerung reagieren.

Das sauerstoffhaltige Carbanion (5) wurde durch Umsetzung von (4) mit Kaliumamid in flüssigem Ammoniak bei -30°C erhalten. Bei den NMR-Daten [(5): 60 MHz- ^1H -NMR (NH_3 , ca. 34°C): $\delta=3.08$ (1 H, s, H-9), 4.9–5.4 (6 H, m, H-1, 2, 4), 5.78 (2 H, dt, H-3, $J=7.0, 6.0, 2.0$ Hz); 20 MHz- ^{13}C -NMR (NH_3 , ca. 30°C , TMS): $\delta=68.92$ (d, C-9, $J_{\text{CH}}=156$ Hz), 109.40 (d, $J_{\text{CH}}=161$ Hz), 118.84 (d, $J_{\text{CH}}=153$ Hz), 112.32 (d, $J_{\text{CH}}=154$ Hz), 126.44 (d, $J_{\text{CH}}=153$ Hz), 143.04 (s, C-9a), 152.37 (s, C-4a)] sagt die drastische Hochfeldverschiebung im ^1H -NMR-Spektrum beim Übergang von (4) nach (5) zweifellos am meisten über die Natur des π -Systems aus (Abb. 1). Die Signale der „benzoiden“ Protonen des Anions treten nicht mehr im „aromatischen“ Teil des Spektrums auf, sondern in einem Bereich ($\delta=5$ –6), der normalerweise den Protonen konventioneller Olefine vorbehalten ist. Einblick in die möglichen Ursachen dieser Verschiebung kann man leicht durch Vergleich der NMR-Spektren (in NH_3 bei ca. 34°C) von (5) und (6) (Diphenylmethanid-Ion als Modellverbindung) gewinnen: Das carbanionische Zentrum in (5) absorbiert bei viel höherem Feld ($\delta=68.92$) als das in (6) ($\delta=81.33$), und auch die größere Gruppe der „benzoiden“ Protonen [6H in (5) und 8H in (6)] absorbiert in (5) bei viel höherem Feld ($\delta=5.1$) als in (6) ($\delta=6.8$). Da die ^{13}C -NMR-Information sicherstellt, daß das carbanionische Zentrum in (5) einen beträchtlich größeren Teil der negativen Ladung zurückhält als sein Gegenstück in (6), läßt sich die Hochfeldverschiebung der Signale der „benzoiden“ Protonen beim Übergang von (6) nach (5) nicht als „Elektro-nendichte“-Effekt abtun, sondern kann hauptsächlich auf einen paramagnetischen Ringstrom zurückgeführt werden.

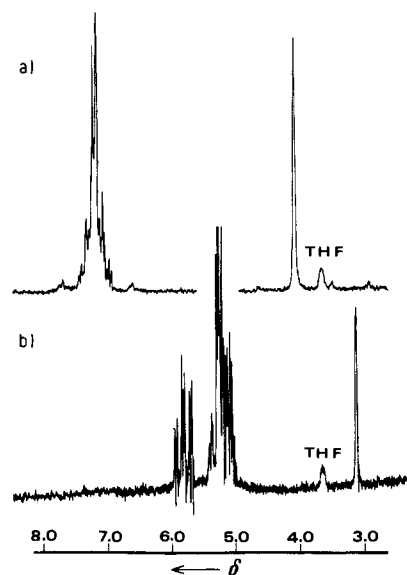


Abb. 1. 60 MHz- ^1H -NMR-Spektrum von a) Xanthen (4) und b) dem Xanthenid-Ion (5) bei ca. 34°C in flüssigem Ammoniak mit etwas Tetrahydrofuran (<1%, interner Standard) als Lösungsmittel.

Die hier diskutierten Spektren scheinen zu zeigen, daß das Anion (5) zu den recht seltenen bemerkenswert stabilen^[3] Spezies mit antiaromatisch delokalisierten π -Elektronen gehört, d. h. daß es ein paratropes Molekül mit $4n\pi$ -Elektronen ist.

Eingegangen am 5. September 1979 [Z 356]

CAS-Registry-Nummern:

(4): 92-83-1 / (5): 72301-71-4 / (6): 18802-87-4.

[1] Informative Zusammenfassung siehe R. R. Schmidt, Angew. Chem. 87, 603 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 581 (1975).

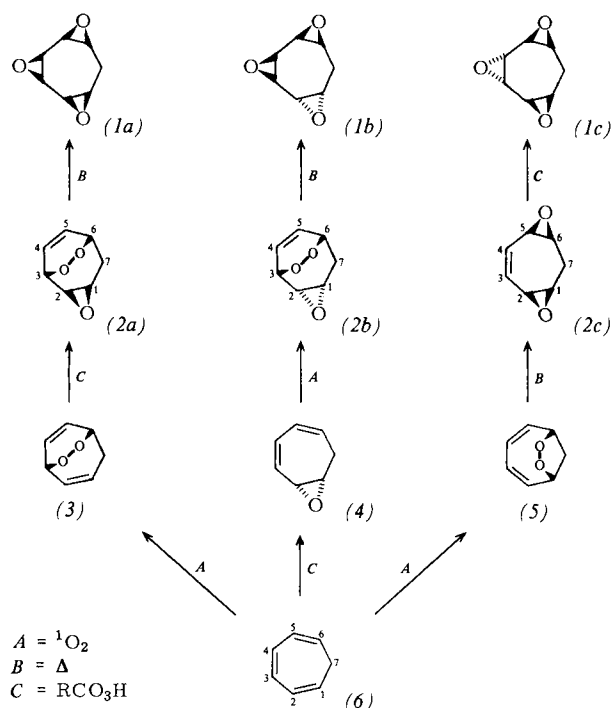
[2] Diskussion von (4) und (5) anhand von Aciditätsmessungen siehe H. S. Kasmai, H. W. Whitlock, Jr., J. Org. Chem. 37, 2161 (1972).

[3] Das ^1H -NMR-Spektrum von (5) (Abb. 1b) veränderte sich innerhalb von 11 h bei Raumtemperatur weder qualitativ noch quantitativ. Durch Zusatz von Wasser wurde (5) quantitativ in (4) umgewandelt.

Stereospezifische Synthese der Cycloheptatrien-trioxide^[**]

Von Waldemar Adam und Metin Balci^[*]

Bei den Trioxiden von 1,3,5-Cycloheptatrien sind drei Stereoisomere denkbar: die *syn,syn*- (1a), *syn,anti*- (1b) und *anti,anti*-Form (1c). Die thermische oder photochemische Bildung von *syn*-Dioxiden aus Endoperoxiden, die durch Oxygenierung konjugierter Diene mit Singulett-Sauerstoff leicht erhältlich sind, sollte sich als Basis für stereospezifische Synthesen solcher komplizierten Moleküle^[1] eignen. Wir zeigen in Schema 1, wie sich 1,3,5-Cycloheptatrien (6)



Schema 1. Permutation der Reaktionsschritte A, B und C zur stereospezifischen Synthese der Cycloheptatrien-trioxide (1a-c). ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten siehe Tabelle 1 bzw. 2.

Tabelle 1. ^1H -NMR-Daten der Verbindungen (1a-c) und (2a-c) (Standard: TMS).

(1a) (CDCl_3): $\delta=1.7$ –2.1 (m, 1 H, <i>endo</i> -H ⁷), 2.4–2.8 (m, 1 H, <i>exo</i> -H ⁷), 2.9–3.6 (m, 6 H)
(1b) (CDCl_3): $\delta=1.6$ –2.0 (m, 1 H, <i>endo</i> -H ⁷), 2.4–3.4 (m, 7 H)
(1c) (CCl_4): $\delta=0.7$ –1.25 (m, 1 H, <i>endo</i> -H ⁷), 2.45–3.25 (m, 7 H)
(2a) (CDCl_3): $\delta=2.06$ (ddd, 1 H, <i>endo</i> -H ⁷), 2.7 (dd, 1 H, <i>exo</i> -H ⁷), 3.1 (t, 1 H, H ¹), 3.35 (t, 1 H, H ²), 4.5–4.8 (m, 1 H, H ⁶), 4.8–5.1 (m, 1 H, H ³), 6.3–6.8 (m, 2 H, H ^{4,5}); $J_{12}=4.0$, $J_{23}=4.3$, $J_{67(\text{exo})}=3.6$, $J_{17(\text{endo})}=5.5$, $J_{67(\text{endo})}=3.4$, $J_{77}=16.7$, $J_{17(\text{exo})}\approx 0$ Hz
(2b) (CDCl_3): $\delta=2.2$ –2.4 (m, 2 H, H ⁷), 3.0–3.4 (m, 2 H, H ^{1,2}), 4.2–4.5 (m, 1 H, H ⁶), 4.8–5.2 (m, 1 H, H ³), 5.8–6.4 (m, 2 H, H ^{4,5})
(2c) (CCl_4): $\delta=1.0$ –1.4 (m, 1 H, <i>endo</i> -H ⁷), 2.3–2.8 (m, 1 H, <i>exo</i> -H ⁷), 3.0–3.3 (m, 4 H, H ^{1,2,5,6}), 5.65 (s, 2 H, H ^{3,4})

[*] Prof. Dr. W. Adam (NIH Career Awardee, 1975–1980), Dr. M. Balci, Department of Chemistry, University of Puerto Rico, Rio Piedras, Puerto Rico 00931 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde vom Petroleum Research Fund der American Chemical Society (11022-AC1), der National Science Foundation (CHE-78-12621) und den National Institutes of Health (GM-00141-05 und RR-8102-07) unterstützt.