

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

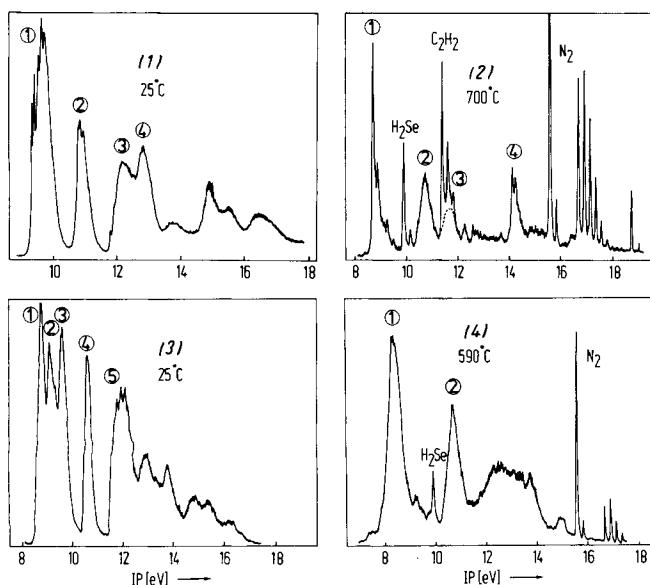


Abb. 1. HeI-Photoelektronenspektren von 1,2,3-Selenadiazol (1), Selenoketen (2) (Bande ③ ist von der $^2\pi_u$ -Bande des Acetylen überlagert), 1,2,3-Benzosele-nadiazol (3) und 6-Fulvenselon (4).

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-Fulventhion^[7d]) sehr ähnlich. Hierauf sowie auf Vergleich der HeI- und HeII-Spektren^[8] beruhen die Identitätsnachweise von (2) und (4) und die folgenden Bandenzuordnungen (Bandenlage 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 Identität von (4) kann Abbildung 2 entnommen werden.

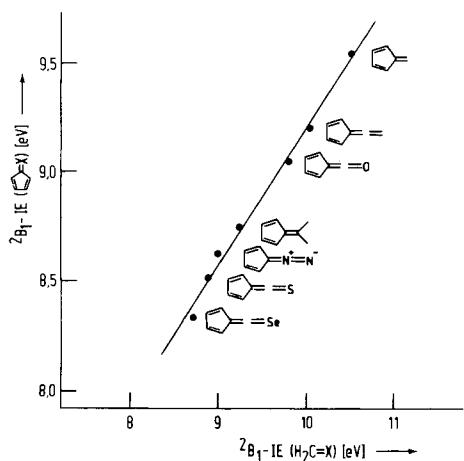


Abb. 2. 2B_1 -Ionisierungsenergien (IE) fulvenartiger Moleküle als Funktion der 2B_1 -Ionisierungsenergie der zugehörigen $\text{H}_2\text{C}=\text{X}$ -Systeme [Ausgleichsgerade: IE (Fulven-Analogon) = 2.93 ± 0.25 eV + 0.63 ± 0.03 IE ($\text{H}_2\text{C}=\text{X}$)]; zugrundeliegendes LCMO-Modell vgl. E. Heilbronner, H.-D. Martin, Chem. Ber. 106, 3376 (1973)]. Die nach dieser Beziehung erwartete und die gemessene Ionisierungsenergie 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 Abfangen von (2) mit Dimethylamin ermöglichen^[4], konnte kein identifizierbares Abfangprodukt von (4) erhalten werden^[9].

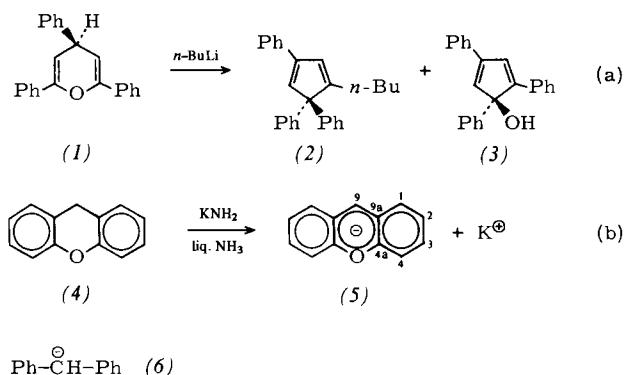
Eingegangen am 20. August 1979 [Z 365]

- [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. Svanholm, 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^[11] [typisches Beispiel siehe Reaktion (a)]. Diese Umlagerungen wurden für Anzeichen einer *antiaromaticischen* Destabilisierung gehalten, die durch Delokalisierung aller geeignet angeordneten einsamen Elektronenpaare (an Kohlenstoff- und Heteroatomen) zustandekommt^[11].



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 Erziehungministerium unterstützt.

zeugen und direkt NMR-spektroskopisch zu beobachten. Xanthen kann nicht ohne großen Energieaufwand unter Skelettmumlagerung 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-¹³C-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 [6 H in (**5**) und 8 H in (**6**)] absorbiert in (**5**) bei viel höherem Feld ($\delta = 5.1$) als in (**6**) ($\delta = 6.8$). Da die ¹³C-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 „Elektronendichte“-Effekt abtun, sondern kann hauptsächlich auf einen *paramagnetischen Ringstrom* zurückgeführt werden.

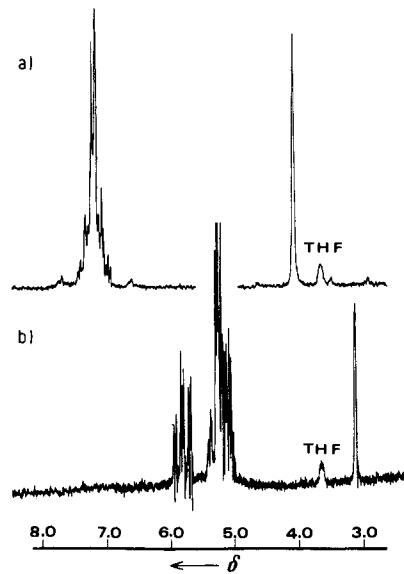


Abb. 1. 60 MHz-¹H-NMR-Spektrum von a) Xanthin (**4**) und b) dem Xanthinid-Ion (**5**) bei ca. 34°C in flüssigem Ammoniak mit etwas Tetrahydrofuran (<1%), interner Standard) als Lösungsmittel.

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).

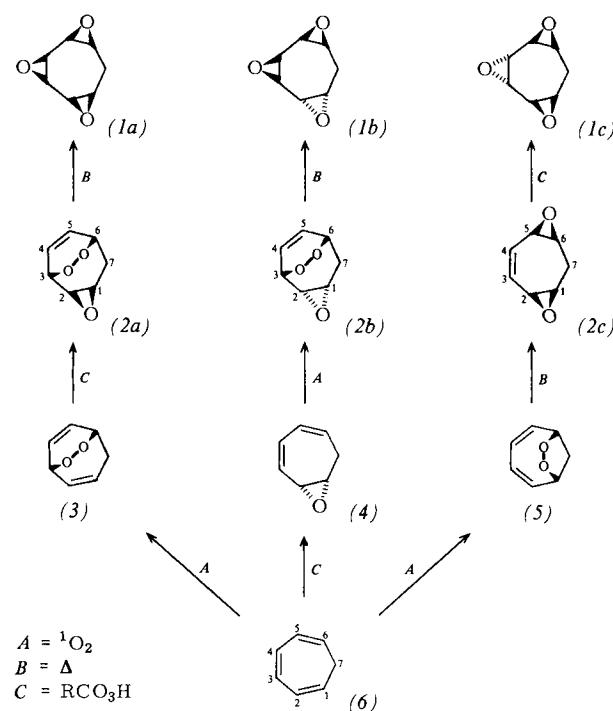
[2] Diskussion von (**4**) und (**5**) anhand von Aciditätsmessungen siehe H. S. Kasmai, H. W. Whitlock, Jr., J. Org. Chem. 37, 2161 (1972).

[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 ¹³C-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 ^{1,2,3,6}), 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.