

für eine „nicht-vertikale“ Energieübertragung^[9]. Für den Fall $E_T^v = E_T^{00} = 120$ kJ/mol wäre die gestrichelte Kurve in Abbildung 1 zu erwarten. Außerdem fällt auf, daß das Plateau

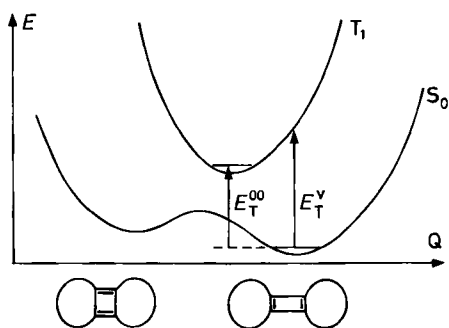


Abb. 2. Qualitatives Energiediagramm für die Doppelbindungsisomerisierung in (3) (Reaktionskoordinate Q). Die Röntgen-Strukturanalyse von (3) [7] ergab einen ebenen Vierring mit Bindungslängen von 133.9 (C=C) und 159.7 pm (C—C) entsprechend der Strukturformel rechts.

für die Löschgeschwindigkeit der energiereichen Sensibilisatoren bereits bei $k_{et} = 10^9$ $\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$ erreicht ist, also ca. eine Größenordnung unterhalb der normalerweise beobachteten, diffusionskontrollierten Grenze. Dies läßt sich mit der sterischen Abschirmung des π -Systems von (3) erklären, da die Triplett-Energieübertragung nach dem Austausch-Mechanismus^[10] eine Überlappung der Chromophore voraussetzt. Es ist bemerkenswert, daß Fluoren und 2,3-Dimethylnaphthochinon (4) ($E_T = 213$ bzw. 220 kJ/mol; $\pi\pi^*$) durch (3) mit nahezu diffusionskontrollierter Geschwindigkeit gelöscht werden ($k_{et} = 9$ bzw. $7 \cdot 10^9$ $\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$). Dies dürfte mit der erhöhten Elektronenaffinität^[10b] und/oder dem geringeren Raumanspruch der Carbonylgruppen zusammenhängen.

Ausgehend von einem halbklassischen Modell der Triplett-Energieübertragung in Lösung haben Balzani et al.^[9] kürzlich eine allgemeine Beziehung zwischen k_{et} und $E_T^{00}(S)$ vorgeschlagen, welche mehrere spektroskopische, kinetische und thermodynamische Parameter enthält und das unterschiedliche Verhalten von „vertikalen“ und „nicht-vertikalen“ Löschen befriedigend beschreibt. Die Anpassung der Funktion von Balzani (Gleichung 29 in [9]) an die Meßwerte k_{et} ^[11] nach der Methode der kleinsten Quadrate^[12] ergab die in Abbildung 1 ausgezogene Linie mit folgenden Werten für die freien^[13] Parameter: $E_T^{00}(3) = 50 \pm 5$ kJ/mol, $k_{en}^0 = (1.1 \pm 0.1) \cdot 10^9$ s^{-1} (Geschwindigkeitskonstante für die Energieübertragung im aktivierten Begegnungskomplex) und $\Delta G^+(0) = 1700 \pm 300$ cm^{-1} [freie Aktivierungsenergie für eine thermoneutrale Energieübertragung von (3S) auf (3)]. Aus $\Delta G^+(0)$ und $E_T^{00}(3)$ kann für $E_T^v(3)$ eine untere Grenze von 120 kJ/mol abgeschätzt werden. Ein Abfall der Löschkurve für stark exotherme Energieübertragungen wird nur andeutungsweise (Picen und Coronen, Abb. 1) beobachtet, obwohl der T_2 -Zustand von (3) sehr hoch liegt (ca. 300 kJ/mol über T_1)^[7]. Eine „invertierte Region“ im Sinne der Marcus-Theorie (Gleichung 10 in [9]) tritt demnach auch in diesem relativ kritischen Fall nicht auf.

Fazit: Durch blitzlichtspektroskopische Sensibilisierung des Cyclobutadien-Derivats (3) konnten wir ein kurzlebiges (240 ns), unterhalb 400 nm absorbierendes Zwischenprodukt beobachten, das wir dem tiefsten Triplett-Zustand von (3) zuordnen. Aus der Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante k_{et} von der Triplettenergie $E_T^{00}(S)$ der verwendeten Sensibilisatoren lassen sich folgende Werte für die adiabatische und für die vertikale Triplettenergie von (3) abschätzen: $E_T^{00} = 50 \pm 5$ kJ/mol, $E_T^v \geq 120$ kJ/mol.

Eingegangen am 8. September 1980 [Z 687]

- [1] T. Bally, S. Masamune, *Tetrahedron* 36, 343 (1980); D. W. Whitman, B. K. Carpenter, *J. Am. Chem. Soc.* 102, 4272 (1980).
- [2] A. Krebs, H. Kimling, R. Kemper, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 1978, 431 (Fußnote 29).
- [3] a) A. Krebs, H. Schmalstieg, O. Jarchow, K.-H. Klaska, *Tetrahedron Lett.* 1980, 3171; b) J. Pocklington, Dissertation, Universität Hamburg 1979.
- [4] a) J. Wirz in B. Pullman, N. Goldblum: *Excited States in Organic Chemistry and Biochemistry*. Vol. 10. Reidel, Dordrecht 1977, S. 283; b) R. Gygas, J. Wirz, J. T. Sprague, N. L. Allinger, *Helv. Chim. Acta* 60, 2522 (1977).
- [5] a) H. Labhart, W. Heinzelmann in J. B. Birks: *Organic Molecular Photo-physics*. Vol. 1. Wiley, New York 1973, S. 297; b) J. B. Birks: *Photophysics of Aromatic Molecules*. Wiley, New York 1970; c) S. P. McGlynn, T. Azumi, H. Kinoshita: *Molecular Spectroscopy of the Triplet State*. Prentice-Hall, Englewood Cliffs 1969; W. Leupin, J. Wirz, *J. Am. Chem. Soc.* 102, 6068 (1980); d) die photophysikalischen Eigenschaften von Hexacen, das aus Löslichkeitsgründen in 1,2,4-Trichlorbenzol bei 90°C verwendet wurde, sind: $\lambda_{\text{max}}(T-T) = 550$ nm, $E_T = 53 \pm 5$ kJ/mol, $^3\tau = 10$ μs , H. Angliker, E. Rommel, J. Wirz, noch unveröffentlicht.
- [6] Die Konzentration von (3) wurde durch Einwaage bestimmt und – durch Luftoxidation von (3) nach der Messung – anhand der Extinktionsabnahme bei 400 nm ($\Delta\epsilon = 30$ $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) überprüft.
- [7] a) N. L. Allinger, C. Gilardeau, L. W. Chow, *Tetrahedron* 24, 2401 (1968); b) M. Nakayama, M. Nishihira, Y. J. I'Haya, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 49, 1502 (1976); c) M. Gisin, J. Wirz, noch unveröffentlicht.
- [8] A. Krebs, J. Pocklington, H. Schmalstieg, H. Irngartering, N. Riegler, noch unveröffentlicht.
- [9] V. Balzani, F. Bolletta, F. Scandola, *J. Am. Chem. Soc.* 102, 2152 (1980).
- [10] a) D. L. Dexter, *J. Chem. Phys.* 21, 836 (1953); b) M. F. Mirbach, V. Ramamurthy, M. J. Mirbach, N. J. Turro, P. J. Wagner, *Nouv. J. Chim.* 4, 471 (1980).
- [11] Der Meßwert für die Löschung von $^3\text{Hexacen}$ ($\lg k_{et} = 6.5$ in 1,2,4-Trichlorbenzol, 90°C) mußte zum Vergleich mit den anderen Daten (Benzol, 25°C) reduziert werden. Die vorgenommene Korrektur um 0.5 Einheiten ist mit der angepaßten Balzani-Gleichung selbst-konsistent.
- [12] P. R. Bevington: *Data Reduction and Error Analysis for Physical Sciences*. McGraw-Hill, New York 1969.
- [13] Die folgenden, anderweitig bestimmten [9] Parameter wurden nicht variiert: $k_d = 10^{10}$ $\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$ (Benzol, 25°C), $k_{-d} = 1.2 \cdot 10^{10}$ s^{-1} , $\Delta G_{TS}^+(0) = 500$ cm^{-1} (polycyclische Arene).

Ein Onium-Anion

Von Douglas Lloyd, Raymond K. Mackie, Glynis Richardson und Donald R. Marshall^[*]

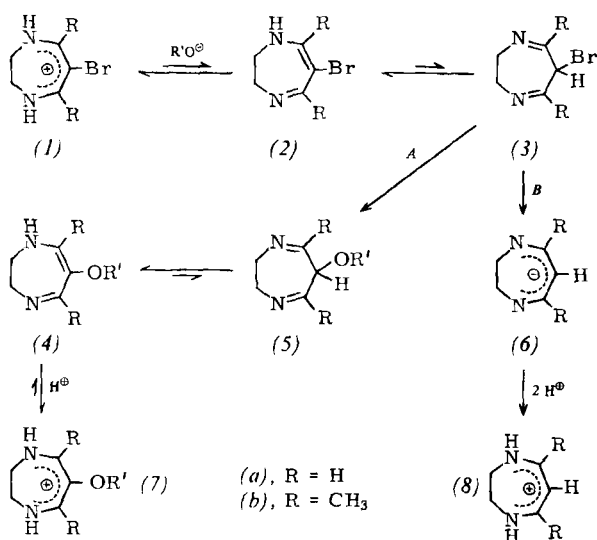
6-Bromdihydrodiazepinium-Salze mit dem Kation (1) reagieren mit Alkoholen entweder unter nucleophiler Substitution (Weg A) zu den 6-Alkoxy-Derivaten (7) oder unter Br/H-Austausch (Weg B) zu den Produkten (8)^[1]. Es wurde vorgeschlagen, daß primär die freie Base (2) entsteht, die zum Bisimin (3) tautomerisiert^[1]; welches Produkt sich bildet, scheint vor allem von sterischen Faktoren beim anschließenden nucleophilen Angriff abhängig zu sein^[1]. Bei der Tautomerisierung von (2) zu (3) geht ein beträchtlicher Teil der Resonanzstabilisierung verloren^[1b], was jedoch durch die verminderte sterische Hinderung zwischen den Substituenten in 5-, 6- und 7-Position ausgeglichen wird^[1c].

Für diesen Mechanismus spricht: a) Das Bromatom in (1a) wird durch Alkoholate nicht ausgetauscht; wahrscheinlich ist die sterische Hinderung im Dihydrodiazepin (2a) nicht groß genug, um die Tautomerisierung zu erzwingen^[1c]. b) N,N'-disubstituierte 6-Bromdihydrodiazepinium-Salze wie (13) reagieren nicht nach A oder B^[1a].

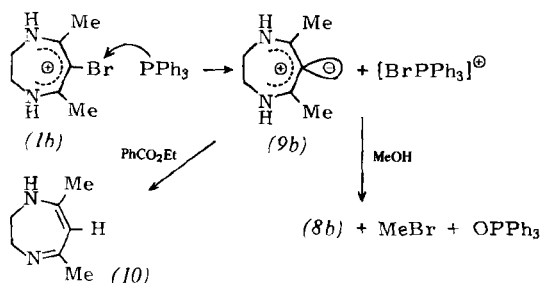
Erhitzt man (1b) mit Triphenylphosphan im Molverhältnis 1:1 in Methanol, so entsteht (8b) in hoher Ausbeute. Da

[*] Dr. D. Lloyd [†], Dr. R. K. Mackie, Dr. G. Richardson
Department of Chemistry, Purdie Building
University of St. Andrews
St. Andrews, Fife KY16 9ST (Schottland)
Dr. D. R. Marshall
School of Physical and Molecular Sciences
University College of North Wales
Bangor, Gwynedd LL57 2UW (Wales)

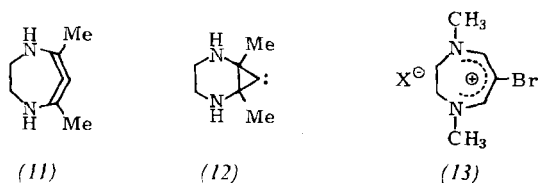
[†] Korrespondenzautor.



(1b) nur eine schwache Säure ist ($pK_a = 11.8^{[2]}$), scheint es unwahrscheinlich, daß Triphenylphosphan/Methanol daraus genug Base freisetzt, um den Br/H-Austausch über diese Zwischenstufe aufrechtzuerhalten. Eine andere Möglichkeit, die sich mit der Reaktivität von Triphenylphosphan gegenüber Brom vereinbaren läßt^[3a], ist die Umsetzung über das intermediäre „Onium-Anion“ (9b)^[3]. Diese postulierte Spezies ist bemerkenswert, da sie ein Onium-Ion und zugleich



ein Carbanion ist. Valenzisomere dieser Spezies, in denen jedoch der Ring beträchtlich deformiert wäre^[4], sind das Allen (11) (analoge Strukturen werden für Cycloheptatrienyliden angenommen^[5]) und das Carben (12). Die Beiträge dieser



Grenzstrukturen würden nicht nur die Winkelspannung des Moleküls erhöhen, sondern auch die Delokalisierung im Vinamidinium-System (Delokalisierungsenergie ca. 20 kcal/mol^[1b]) aufheben^[6].

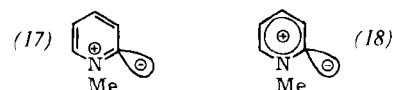
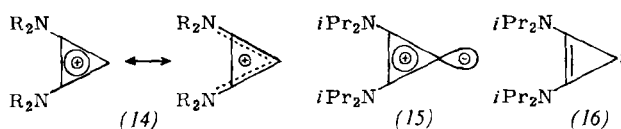
Im Onium-Anion (9b) ist das einsame Elektronenpaar orthogonal zum delokalisierten π -System, das selbst als „elektronenreiches“ Kation anzusehen ist^[7], angeordnet.

Der postulierte Mechanismus und folglich auch das Auftreten von (9b) werden durch folgende Befunde gestützt:

- In Perdeuteriomethanol als Lösungsmittel entstehen 6-Deuteriodihydrodiazepinium-Salze.
- Das Kation (1a), das mit Alkoholaten kein Brom austauscht, reagiert mit Triphenylphosphan, doch muß das höher siedende 1-Pentanol als Lösungsmittel verwendet werden.

- Auch das Salz (13), aus dem die Base nicht freigesetzt werden kann, tauscht mit Triphenylphosphan in 1-Pentanol Brom aus.
- Beim Br/H-Austausch von (1b) in 1-Propanol ließen sich auch die zu erwartenden Produkte Triphenylphosphanoxid und 1-Brompropan isolieren und charakterisieren.
- Die bei (1a) und (13) benötigte höhere Reaktionstemperatur ist darauf zurückzuführen, daß die geringere sterische Hinderung der Substituenten in 5-, 6- und 7-Position die C—Br-Bindung etwas verstärkt und/oder die Energie des Übergangszustands erhöht. Das Chlor-Analogon von (1b) reagiert entsprechend in siedendem 1-Propanol, aber nicht in siedendem Methanol, unter Cl/H-Austausch.

In einem aprotischen Lösungsmittel sollte sich ein Onium-Anion vom Typ (9) durch Übertragung eines Protons vom Stickstoff auf das negativ geladene C-Atom in 6-Position stabilisieren. In der N,N' -disubstituierten Verbindung (13) steht kein solches Proton zur Verfügung. Tatsächlich reagiert (1b) in Benzoessäureethylester unter Br/H-Austausch, während aus (13) in diesem Solvens nur polymeres Material erhalten wurde.



In der Literatur gibt es Hinweise auf Onium-Anionen, die aber noch nicht als solche formuliert wurden:

Diaminocyclopropenylum-Ionen (14), die strukturell dem Vinamidinium-System^[6] in (1) ähneln, zeigen entsprechende Reaktivität^[8a]. Bei mehreren Reaktionen ließe sich das Onium-Anion (15) als Intermediat postulieren^[8b,c], doch wurde es immer als Carben (16) bezeichnet.

Die leichte Decarboxylierung von 2-Pyridincarbonsäuren wurde auf das intermediäre Pyridinium-Ylid (17) zurückgeführt^[9]. Betrachtet man das Pyridinium-Ion jedoch als delokalisiertes System, so handelt es sich bei (17) ebenfalls um ein Onium-Anion [(18)].

Eingegangen am 6. August 1980 [Z 685]

- a) A. M. Gorrings, D. Lloyd, F. I. Wasson, D. R. Marshall, P. A. Duffield, J. Chem. Soc. C 1969, 1449; b) D. Lloyd, D. R. Marshall, Chem. Ind. (London) 1972, 335; c) D. Lloyd, H. McNab, D. R. Marshall, J. Chem. Soc. Perkin Trans. I 1975, 1260.
- R. P. Bell, D. R. Marshall, J. Chem. Soc. 1964, 2195.
- a) Siehe J. I. G. Cadogan, R. K. Mackie, Chem. Soc. Rev. 3, 87 (1974); b) siehe A. J. Burn, J. I. G. Cadogan, J. Chem. Soc. 1963, 5788.
- Zur Ringkonformation siehe: G. Ferguson, W. C. Marsh, D. Lloyd, D. R. Marshall, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II 1980, 74.
- Beispielsweise W. M. Jones, L. Ennis, J. Am. Chem. Soc. 89, 3069 (1967); R. L. Tyler, W. M. Jones, Y. Öhrn, J. R. Sadin, ibid. 96, 3765 (1974).
- D. Lloyd, H. McNab, Angew. Chem. 88, 496 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 459 (1976).
- D. Lloyd, R. K. Mackie, H. McNab, K. S. Tucker, D. R. Marshall, Tetrahedron 32, 2339 (1976).
- a) R. Weiss, C. Priesner, Angew. Chem. 90, 484 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 445 (1978); R. Weiss, H. Wolf, Chem. Ber. 113, 1746 (1980); b) R. Weiss, C. Priesner, H. Wolf, Angew. Chem. 91, 505 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 472 (1979); c) R. Weiss, M. Hertel, H. Wolf, ibid. 91, 506 (1979) bzw. 18, 473 (1979).
- a) H. Quast, E. Frankenfeld, Angew. Chem. 77, 680 (1965); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 4, 691 (1965); K. W. Ratts, R. K. Howe, W. G. Phillips, J. Am. Chem. Soc. 91, 6115 (1969); H. Quast, E. Schmitt, Justus Liebigs Ann. Chem. 732, 43 (1970); b) eine ähnliche Spezies wurde auch bei Reaktionen mit Pyridin-N-oxiden postuliert: R. A. Abramovitch, M. Saha, E. M. Smith, R. T. Couts, J. Am. Chem. Soc. 89, 1537 (1967).