

natürlichen Isopalythazins **2** ( $216\text{--}219^\circ\text{C}$ <sup>[4]</sup>) und unterscheidet sich deutlich von dem für Palythazin **1** ( $169\text{--}170^\circ\text{C}$ <sup>[4]</sup>) gefundenen. Danach sind die Strukturen der *palythoa*-Pyrazine falsch zugeordnet, d. h. das hochschmelzende Isomer hat die Struktur von Palythazin **1**, das niedrigschmelzende die von **2**. Diese Interpretation wird dadurch erhärtet, daß die für **1** und **2** angegebenen  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten<sup>[4]</sup> so nahe beieinanderliegen, daß eine eindeutige Unterscheidung beider nicht möglich ist.

Es liegt nahe, daß *palythoa tuberculosa* **1** und **2** aus D-Glucose über eine Reihe von Oxidationen und Transamierungen aufbaut, wobei möglicherweise **9** als Intermediat auftritt. Dann hat das natürliche **1** nicht nur (*S,S*)-Konfiguration, sondern unsere Synthesestrategie entspricht in wesentlichen Teilen seiner Biogenese.

Eingegangen am 29. September 1981 [Z 987]  
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl.* 1982, 175-184

- [2] Neueste Befunde zu seiner Struktur: R. E. Moore, G. Bartolini, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 2491; D. Uemura, K. Ueda, Y. Hirata, H. Naoki, T. Iwashita, *Tetrahedron Lett.* 22 (1981) 2781.
- [4] D. Uemura, Y. Toya, I. Watanabe, Y. Hirata, *Chem. Lett.* 1979, 1481.
- [6] F. W. Lichtenhaller, *Pure Appl. Chem.* 50 (1978) 1343.
- [8] F. W. Lichtenhaller, P. Jarglis, *Tetrahedron Lett.* 21 (1980) 1425.
- [9] F. W. Lichtenhaller, E. S. H. El Ashry, V. H. Göckel, *Tetrahedron Lett.* 21 (1980) 1429.

## Das Dianion 1,2-Diphenylbenzocyclobutadieniid\*\*

Von Gernot Boche\*, Heinz Etzrodt, Michael Marsch und Walter Thiel

Obwohl die Serie der Verbindungen, die nach der Hückel-Regel aromatisch sein sollen, intensiv untersucht wurde<sup>[2]</sup>, gibt es für das Dianion Cyclobutadieniid bisher keinen überzeugenden Existenzbeweis<sup>[2,7]</sup>. Was ist die Ursache hierfür? Zwei bzw. vier zusätzliche  $\pi$ -Elektronen, die das Dianion gegenüber dem neutralen Molekül bzw. dem Dikation aufweist, ergeben zwar eine abgeschlossene  $(4n+2)\pi$ -Elektronenkonfiguration, jedoch im Rahmen der Hückel-Näherung keine Zunahme der  $\pi$ -Bindungsenergie. Dadurch könnte die starke Elektronenabstoßung in einem ebenen  $\text{C}_4\text{H}_2^{\pm}$  zum dominierenden, destabilisierenden Faktor werden, ähnlich wie es die Ringspannung bei Cycloclodecapentaen ist<sup>[2]</sup>.

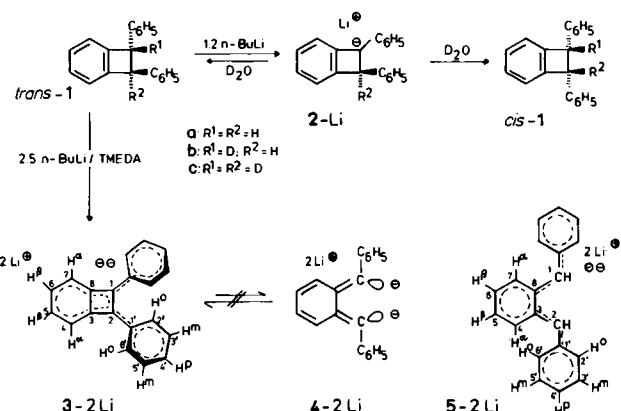
Informationen hierzu liefert das Dilithiumsalz des 1,2-Diphenylbenzocyclobutadieniids **3-2 Li**, das wir aus *trans*-**1a** mit 2.5 Äquiv. *n*-BuLi/Tetramethylethyldiamin (TMEDA) (1:1) in Tetrahydrofuran herstellten. Mit *n*-BuLi allein entstand nur das Salz des Monoanions **2-Li**, welches mit  $\text{D}_2\text{O}$  *cis*- und *trans*-**1b** ergab; **3-2 Li** wurde von  $\text{D}_2\text{O}$  zu *cis*- und *trans*-**1c** deuteriert. Daß letztere nicht aus **4-2 Li** und  $\text{D}_2\text{O}$  gebildet wurden, ergab sich aus dem  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum der Dianionlösung: Die Signale von  $\text{C}^1$  und  $\text{C}^2$  erscheinen bei  $\delta = 83.8$ ; Signale von **4-2 Li** müßten bei wesentlich tieferem Feld auftreten. Außerdem ist **4<sup>20</sup>** nach MNDO-Rechnungen um 20.7 kcal/mol instabiler als **3<sup>20</sup>**.

Die Bindungsverhältnisse in **3-2 Li** wurden NMR-spektroskopisch untersucht, wobei das ringoffene **5-2 Li** zum Vergleich diente.

[\*] Prof. Dr. G. Boche, H. Etzrodt, M. Marsch  
Fachbereich Chemie der Universität  
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

Priv.-Doz. Dr. W. Thiel  
Fachbereich Physikalische Chemie der Universität Marburg

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.  
Prof. H. Günther, Siegen, und Prof. G. Maier, Gießen, danken wir für Diskussionsbeiträge.



Aus dem  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **3-2 Li** erhält man empirisch ableitbare Ladungen  $\rho_{\text{emp}}^{[19d]}$ , welche mit den berechneten MNDO-Ladungen von **3<sup>20</sup>** gut übereinstimmen. Ein Vergleich der  $\delta^{(13)\text{C}}$ - und  $\rho_{\text{emp}}$ -Werte beider Dianionen zeigt, daß die Elektronendichteverteilungen im cyclischen **3-2 Li** und im nicht-cyclischen **5-2 Li** nahezu gleich sind. Außerdem treten bei **3-2 Li** nur etwa 48% der beiden Ladungen im Benzocyclobuten-Teil auf. Eine Bevorzugung cyclischer Delokalisation unter Bildung eines aromatischen  $(4n+2)\pi$ -Elektronensystems ist bei **3-2 Li** also nicht zu erkennen.

Die Auswertung des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums nach einem Verfahren von Günther et al.<sup>[20d]</sup>, bei dem der Benzolring in **3-2 Li** als Sonde für die Eigenschaften des angegliederten Annulens dient, führt zum gleichen Resultat: Der Alternanzparameter Q für **3-2 Li** (1.05) ist nur damit zu vereinbaren, daß im Vierring ein „olefinisches“ und kein „aromatices“  $\pi$ -System vorliegt.

Aufgrund der geringen Acidität von **2-Li**, der Elektronenverteilung in **3-2 Li** und des Q-Werts von **3-2 Li** kann das Dilithiumsalz des Dianions nicht als aromatische Verbindung bezeichnet werden. **3-2 Li** ist herstellbar, weil die negativen Ladungen zum großen Teil von den Substituenten übernommen werden. Dies verringert die ungünstige Elektronenabstoßung im Vierring.

Eingegangen am 4. September 1981 [Z 985a]  
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl.* 1982, 345-354

- [2] Zusammenfassung: P. J. Garratt in S. D. Barton, W. D. Ollis: *Comprehensive Organic Chemistry*. Pergamon Press, Oxford 1979, Bd. 1, S. 215 und 361.
- [7] G. Maier, F. Köhler, *Angew. Chem.* 91 (1979) 327; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 308 (dort und in [1] Hinweise auf weitere Lit.).
- [19] H. Baumann, H. Olsen, *Helv. Chim. Acta* 63 (1980) 2202.
- [20] H. Günther, M. E. Günther, D. Mondeshka, H. Schmidkler, F. Sondheimer, N. Darby, T. M. Cresp, *Chem. Ber.* 112 (1979) 71.

## Das Dianion 1,2,3,4-Tetraphenylcyclobutadieniid\*\*

Von Gernot Boche\*, Heinz Etzrodt, Michael Marsch und Walter Thiel

Der Mangel an Informationen über das Dianion Cyclobutadieniid (vgl. <sup>[1]</sup>) veranlaßte uns, die Erzeugung des

[\*] Prof. Dr. G. Boche, H. Etzrodt, M. Marsch  
Fachbereich Chemie der Universität  
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

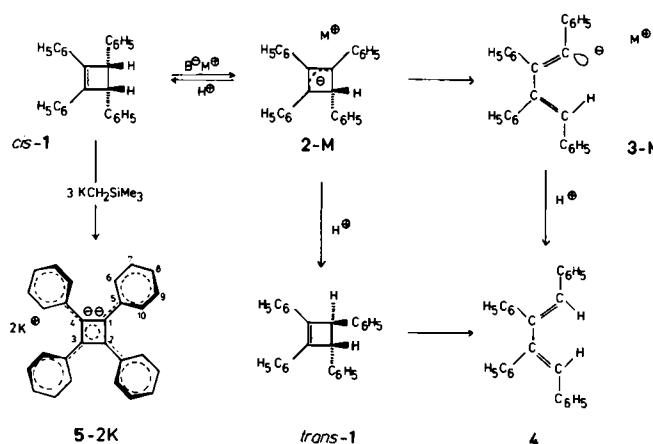
Priv.-Doz. Dr. W. Thiel  
Fachbereich Physikalische Chemie der Universität Marburg

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Dianions Tetraphenylcyclobutadienid **5<sup>2-</sup>** erneut<sup>[2]</sup> zu versuchen. Über Zugang zu und Eigenschaften von **5-2 K** berichten wir im folgenden.

Bisherige Versuche<sup>[2]</sup> zur Herstellung von **5-2 M** aus **cis-1** und Basen ( $B^{\ominus}M^{\oplus}$ ) hatten mit *n*-BuLi in Tetrahydrofuran (THF) zum stabilen Lithiumsalz des Monoanions **2-Li** und mit KOtBu in Dimethylsulfoxid via **3-K** zu **4** geführt. Reaktion von **cis-1** mit KOtBu bzw. Lithiumdicyclohexylamid in THF hatte **4** via **trans-1** ergeben. Dasselbe beobachteten wir mit Lithiumdiisopropylamid, Lithium-*tert*-butyl-cyclohexylamid und Lithiumtetramethylpiperidin in THF; *n*-BuLi/Tetramethylethylenediamin und *t*BuLi in THF hingegen reagierten unter Bildung von **2-Li** sowie Baseaddition an die Stilbendoppelbindung.

Erst das zur Zeit als stärkste Base bekannte  $(CH_3)_2SiCH_2K^{[5]}$  führte in THF zu **5-2 K**. Umsetzung mit D<sub>2</sub>O zu Dideuterio-*cis*- und -*trans*-**1** bewies das Vorliegen des dianionischen Vierrings. Dadurch scheidet das **3-M** und **4** entsprechende Valenzisomer von **5-2 K**, 1,4-Dikalio-1,2,3,4-tetraphenylbutadien **6-2 K**, als Alternative aus. Nach MNDO-Rechnungen ist **6<sup>2-</sup>** jedoch nur um 11.2 kcal/mol instabiler als **5<sup>2-</sup>**.



Die NMR-Spektren des Dianions bestätigen das Vorliegen von **5-2 K**: <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta = 108.8$  (C<sup>1-4</sup>), 141.9 (C<sup>5</sup>), 122.9 (C<sup>6,10</sup>), 127.7 (C<sup>7,9</sup>), 112.8 (C<sup>8</sup>); <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 6.93$  (d, H<sup>6,10</sup>), 6.61 (t, H<sup>7,9</sup>), 5.97 (t, H<sup>8</sup>).

Aus den NMR-Spektren geht ferner hervor, daß die Phenylgruppen einen beträchtlichen Teil der Ladungen übernehmen. So ergibt sich über die aus dem <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum bestimmten Ladungen  $\rho_{\text{emp}}^{[11]}$ , die mit den errechneten  $\rho_{\text{MNDO}}$ -Ladungen korrelieren, daß sich nur etwa 36% der beiden negativen Ladungen an den Vierring-C-Atomen befinden. Dem entspricht auch eine MNDO- $\pi$ -Bindungsordnung von 0.470 für die exocyclischen Bindungen (z. B. C<sup>1</sup>—C<sup>5</sup>), während man für die Bindungen im Vierring lediglich 0.450 erhält.

Die außerordentlich geringe Acidität von **2-M**, die berechneten Bildungsenthalpien  $\Delta H_f$  und die aus den NMR-Daten erhaltene Ladungsverteilung sprechen dagegen, **5-2 K** als „aromatisch“ zu charakterisieren<sup>[11,12b]</sup>. Man kann daraus schließen, daß das unsubstituierte Dianion Cyclobutadienid noch wesentlich energiereicher und basischer als **5-2 K** sein muß, weil die Stabilisierung durch Delokalisierung der Ladungen in die Phenylgruppen entfällt.

Eingegangen am 4. September 1981 [Z 985 b]

Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl.* 1982, 355–360

[1] G. Boche, H. Etzrodt, M. Marsch, W. Thiel, *Angew. Chem.* 94 (1982) 141; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) Nr. 2.

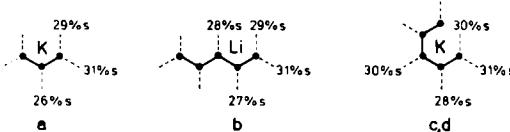
- [2] H. H. Freedman, G. A. Doorakian, V. R. Sandel, *J. Am. Chem. Soc.* 87 (1965) 3019.
- [5] a) A. J. Hart, D. H. O'Brien, C. R. Russell, *J. Organomet. Chem.* 72 (1974) C 19; b) J. Hartmann, M. Schlosser, *Helv. Chim. Acta* 59 (1976) 453.
- [12] b) B. A. Hess, L. J. Schaad, *Pure Appl. Chem.* 52 (1980) 1471.

## Nicht-ebene Strukturen von Allyl- und Pentadienylmetall-Verbindungen: Faltung zur besseren Ladungsverteilung?\*\*

Von Manfred Schlosser\* und Manfred Stähle

Die  ${}^2J_{\text{C},\text{H}}$ -Kopplungskonstanten gelten als Maß für Bindungswinkel, die  ${}^3J_{\text{H},\text{H}}$ -Kopplungskonstanten als Maß für Diederwinkel. Beide Werte zusammengenommen sollten weitreichende Strukturangaben ermöglichen. Wir haben auf diese Weise überraschende, neue Erkenntnisse über Allyl- und Pentadienyl-(Erd)alkalimetall-Verbindungen gewonnen.

In der Reihe Allyl-magnesiumbromid, -lithium, -natrium und -kalium<sup>[6]</sup> wächst die C,H-Kopplungskonstante an den endständigen Methingruppen stetig und nimmt ebenso an der mittleren Methingruppe ab (Tabelle 1). Die Kaliumverbindung zeigt nicht nur die auffallendsten Werte, hier kann man auch – wegen eingefrorener Torsionsbewegung – die *cis*- und *trans*-ständigen Wasserstoffatome an den Allyl-Enden unterscheiden. Dabei erweisen sich alle, die *cis*- jedoch mehr als die *trans*-CH-Bindungen, aus der Kohlenstoff-Ebene herausgelenkt. Die Methingruppe in der Allyl-Mitte bildet sogar nahezu einen Tetraederwinkel, wie der „s-Charakter“ von 26% anzeigt (Faustregel<sup>[21]</sup>: %s =  $1/5 \cdot J_{\text{C},\text{H}}$ ).



Vom Allylkalium (**a**) zu dem W-förmigen<sup>[10,11]</sup> Pentadienyllithium (**b**) und dem U-förmigen<sup>[8,10]</sup> Pentadienylkalium (**c**) sowie (*E*)-Hexadienylkalium (**d**) nehmen die s-Anteile wieder etwas zu (Tabelle 2). Trotzdem bleiben die Kopplungskonstanten sowohl der *cis*-CH-Bindungen an den elektronenreichen, ungeradzahligen Stellungen als auch besonders der CH-Bindungen an den geradzahligen Stellungen („Knoten“) ungewöhnlich klein. Sie sind mit der Annahme völlig ebener Strukturen kaum vereinbar.

Tabelle 1. <sup>13</sup>C,<sup>1</sup>H-Kopplungskonstanten [Hz] einiger Allylmetall-Verbindungen in Tetrahydrofuran (in Klammern der Anteil an s-Charakter in den CH-Bindungen). Vgl. dazu Formel 2 und Anmerkungen im Supplement.

Organometall	C,H <sub>s</sub>	C,H <sub>m</sub>	C,H <sub>as</sub>
Allylmagnesiumbromid	135.5 (27.1)	135.5 (27.1)	137.9 (27.6)
Allyllithium	146.5 (29.3)	146.5 (29.3)	133.0 (26.6)
Allylnatrium	149.5 (29.9)	149.5 (29.9)	131.8 (26.4)
Allylkalium	154.9 (31.0)	142.8 (28.6)	131.8 (26.4)
(Z)-Butenylkalium	152.6 (30.5)	144.8 (29.0)	134.0 (26.8)
(E)-Butenylkalium	153.8 (30.8)	141.6 (28.3)	128.2 (25.6)

[\*] Prof. Dr. M. Schlosser, M. Stähle  
Institut de Chimie Organique de l'Université  
Rue de la Barre 2, CH-1005 Lausanne (Schweiz)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt (Projekte 2.128.0-78 und 2.885.0-80).