

natürlichen Isopalythazins **2** (216–219 °C^[4]) und unterscheidet sich deutlich von dem für Palythazin **1** (169–170 °C^[4]) gefundenen. Danach sind die Strukturen der *palythoa*-Pyrazine falsch zugeordnet, d. h. das hochschmelzende Isomer hat die Struktur von Palythazin **1**, das niedragschmelzende die von **2**. Diese Interpretation wird dadurch erhärtet, daß die für **1** und **2** angegebenen ¹³C-NMR-Daten^[4] 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 Transaminierungen 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. Lichtenthaler, *Pure Appl. Chem.* 50 (1978) 1343.
[8] F. W. Lichtenthaler, P. Jarglis, *Tetrahedron Lett.* 21 (1980) 1425.
[9] F. W. Lichtenthaler, E. S. H. El Ashry, V. H. Göckel, *Tetrahedron Lett.* 21 (1980) 1429.

Das Dianion 1,2-Diphenylbenzocyclobutadiendiid**

Von Gernot Boche*, Heinz Eitzrodt, Michael Marsch und Walter Thiel

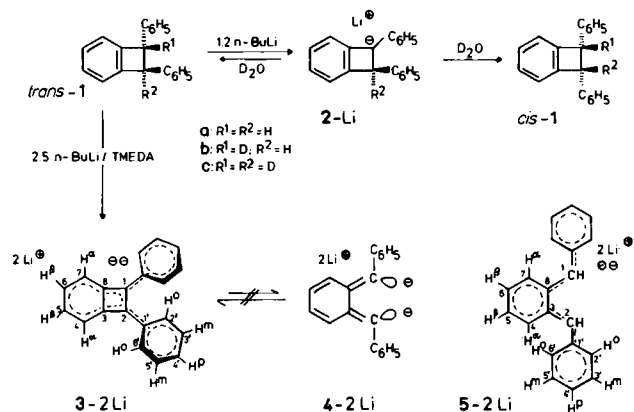
Obwohl die Serie der Verbindungen, die nach der Hückel-Regel aromatisch sein sollen, intensiv untersucht wurde^[2], gibt es für das Dianion Cyclobutadiendiid bisher keinen überzeugenden Existenzbeweis^[2,7]. Was ist die Ursache hierfür? Zwei bzw. vier zusätzliche π -Elektronen, die das Dianion gegenüber dem neutralen Molekül bzw. dem Dikation aufweist, ergeben zwar eine abgeschlossene $(4n+2)\pi$ -Elektronenkonfiguration, jedoch im Rahmen der Hückel-Näherung keine Zunahme der π -Bindungsenergie. Dadurch könnte die starke Elektronenabstoßung in einem ebenen $C_4H_4^{2-}$ zum dominierenden, destabilisierenden Faktor werden, ähnlich wie es die Ringspannung bei Cyclodecapentaen ist^[2].

Informationen hierzu liefert das Dilithiumsalz des 1,2-Diphenylbenzocyclobutadiendiids **3-2 Li**, das wir aus *trans-1a* mit 2.5 Äquiv. *n*-BuLi/Tetramethylethylen-diamin (TMEDA) (1:1) in Tetrahydrofuran herstellen. Mit *n*-BuLi allein entstand nur das Salz des Monoanions **2-Li**, welches mit D₂O *cis*- und *trans*-**1b** ergab; **3-2 Li** wurde von D₂O zu *cis*- und *trans*-**1c** deuteriert. Daß letztere nicht aus **4-2 Li** und D₂O gebildet wurden, ergab sich aus dem ¹³C-NMR-Spektrum der Dianionlösung: Die Signale von C¹ und C² erscheinen bei $\delta=83.8$; Signale von **4-2 Li** müßten bei wesentlich tieferem Feld auftreten. Außerdem ist **4**²⁰ nach MNDO-Rechnungen um 20.7 kcal/mol instabiler als **3**²⁰.

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

[*] Prof. Dr. G. Boche, H. Eitzrodt, 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 ¹³C-NMR-Spektrum von **3-2 Li** erhielt man empirisch ableitbare Ladungen $\rho_{\text{emp}}^{[19d]}$, welche mit den berechneten MNDO-Ladungen von **3**²⁰ gut übereinstimmen. Ein Vergleich der $\delta(^{13}\text{C})$ - und ρ_{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 ¹H-NMR-Spektrums nach einem Verfahren von Günther et al.^[20d], bei dem der Benzolring in **3-2 Li** als Sonde für die Eigenschaften des angegliederten Annulens dient, führte zum gleichen Resultat: Der Alternanzparameter Q für **3-2 Li** (1.05) ist nur damit zu vereinbaren, daß im Vierring ein „olefinisches“ und kein „aromatisches“ π -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 985 a]

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] d) H. Baumann, H. Olsen, *Helv. Chim. Acta* 63 (1980) 2202.
[20] d) H. Günther, M. E. Günther, D. Mondeshka, H. Schmickler, F. Sondheimer, N. Darby, T. M. Crespo, *Chem. Ber.* 112 (1979) 71.

Das Dianion 1,2,3,4-Tetraphenylcyclobutadiendiid**

Von Gernot Boche*, Heinz Eitzrodt, Michael Marsch und Walter Thiel

Der Mangel an Informationen über das Dianion Cyclobutadiendiid (vgl. ^[1]) veranlaßte uns, die Erzeugung des

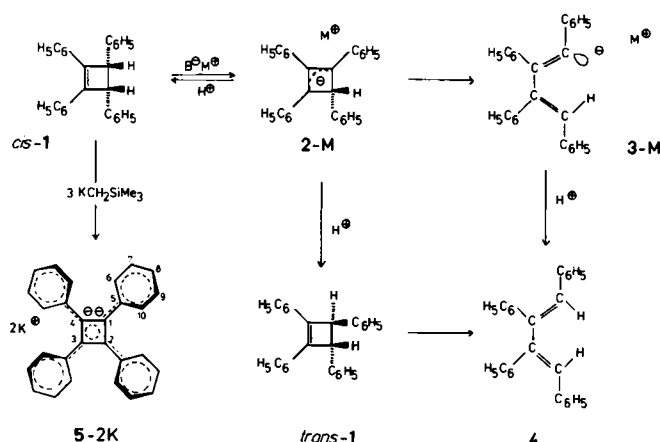
[*] Prof. Dr. G. Boche, H. Eitzrodt, M. Marsch
Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg
Priv.-Doz. Dr. W. Thiel
Fachbereich Physikalische Chemie der Universität Marburg

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

Dianions Tetraphenylcyclobutadiendiid 5^{2-} erneut^[2] zu versuchen. Über Zugang zu und Eigenschaften von 5-2 K berichten wir im folgenden.

Bisherige Versuche^[2] zur Herstellung von 5-2 M aus *cis*-1 und Basen (B^+M^-) 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 Lithiumtetramethylpiperidid in THF; *n*-BuLi/Tetramethylethyldiamin 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 $(CH_3)_3SiCH_2K^{[5]}$ führte in THF zu 5-2 K. Umsetzung mit D₂O 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^{2-} jedoch nur um 11.2 kcal/mol instabiler als 5^{2-} .



Die NMR-Spektren des Dianions bestätigen das Vorliegen von 5-2 K: ¹³C-NMR: δ = 108.8 (C¹⁻⁴), 141.9 (C⁵), 122.9 (C^{6,10}), 127.7 (C^{7,9}), 112.8 (C⁸); ¹H-NMR: δ = 6.93 (d, H^{6,10}), 6.61 (t, H^{7,9}), 5.97 (t, H⁸).

Aus den NMR-Spektren geht ferner hervor, daß die Phenylgruppen einen beträchtlichen Teil der Ladungen übernehmen. So ergibt sich über die aus dem ¹³C-NMR-Spektrum bestimmbaren Ladungen $\rho_{\text{emp}}^{[1]}$, die mit den errechneten ρ_{MNDO} -Ladungen korrelieren, daß sich nur etwa 36% der beiden negativen Ladungen an den Vierring-C-Atomen befinden. Dem entspricht auch eine MNDO- π -Bindungsordnung von 0.470 für die exocyclischen Bindungen (z. B. C¹—C⁵), während man für die Bindungen im Vierring lediglich 0.450 erhält.

Die außerordentlich geringe Acidität von 2-M, die berechneten Bildungsenthalpien ΔH_f und die aus den NMR-Daten erhaltene Ladungsverteilung sprechen dagegen, 5-2 K als „aromatisch“ zu charakterisieren^[1, 12b]. Man kann daraus schließen, daß das unsubstituierte Dianion Cyclobutadiendiid noch wesentlich energiereicher und basischer als 5-2 K sein muß, weil die Stabilisierung durch Delokalisation der Ladungen in die Phenylgruppen entfällt.

Eingegangen am 4. September 1981 [Z 985b]

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. I. 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.

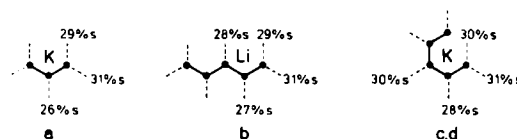
[12] b) B. A. Hess, L. J. Schaad, Pure Appl. Chem. 52 (1980) 1471.

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

Von Manfred Schlosser* und Manfred Stähle

Die ²J_{C,H}-Kopplungskonstanten gelten als Maß für Bindungswinkel, die ³J_{H,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^[6] wächst die C,H-Kopplungskonstante an den endständigen Methylengruppen 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^[2]: %s = 1/5 · J_{C,H}).



Vom Allylkalium (a) zu dem W-förmigen^[10, 11] Pentadienyllithium (b) und dem U-förmigen^[8, 10] 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, ungeradzahigen Stellungen als auch besonders der CH-Bindungen an den geradzahigen Stellungen („Knoten“) ungewöhnlich klein. Sie sind mit der Annahme völlig ebener Strukturen kaum vereinbar.

Tabelle 1. ¹³C, ¹H-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 _α	C,H _β	C,H _γ
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).