

natürlichen Isopalythazins **2** (216–219 °C<sup>[4]</sup>) und unterscheidet sich deutlich von dem für Palythazin **1** (169–170 °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 <sup>13</sup>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 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

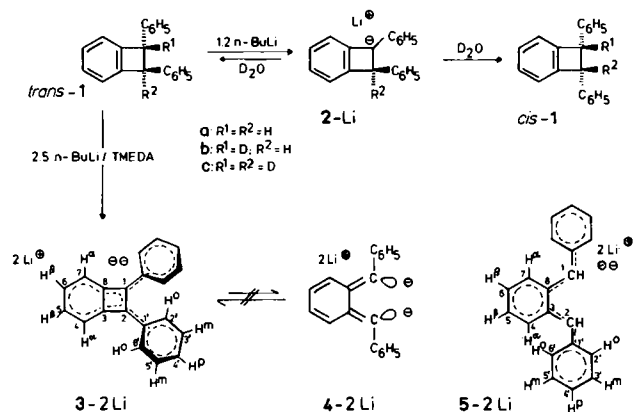
Obwohl die Serie der Verbindungen, die nach der Hückel-Regel aromatisch sein sollen, intensiv untersucht wurde<sup>[2]</sup>, gibt es für das Dianion Cyclobutadiendiid bisher keinen überzeugenden Existenzbeweis<sup>[2,7]</sup>. Was ist die Ursache hierfür? Zwei bzw. vier zusätzliche  $\pi$ -Elektronen, 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  $C_4H_4^{2-}$  zum dominierenden, destabilisierenden Faktor werden, ähnlich wie es die Ringspannung bei Cyclodecapentaen ist<sup>[2]</sup>.

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 D<sub>2</sub>O *cis*- und *trans*-**1b** ergab; **3-2 Li** wurde von D<sub>2</sub>O zu *cis*- und *trans*-**1c** deuteriert. Daß letztere nicht aus **4-2 Li** und D<sub>2</sub>O gebildet wurden, ergab sich aus dem <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum der Dianionlösung: Die Signale von C<sup>1</sup> und C<sup>2</sup> 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. 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 <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von **3-2 Li** erhielt man empirisch ableitbare Ladungen  $\rho_{emp}^{[19d]}$ , welche mit den berechneten MNDO-Ladungen von **3**<sup>20</sup> gut übereinstimmen. Ein Vergleich der  $\delta(^{13}C)$ - und  $\rho_{emp}$ -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 <sup>1</sup>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, 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“  $\pi$ -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 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. <sup>[1]</sup>) 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.