

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>.

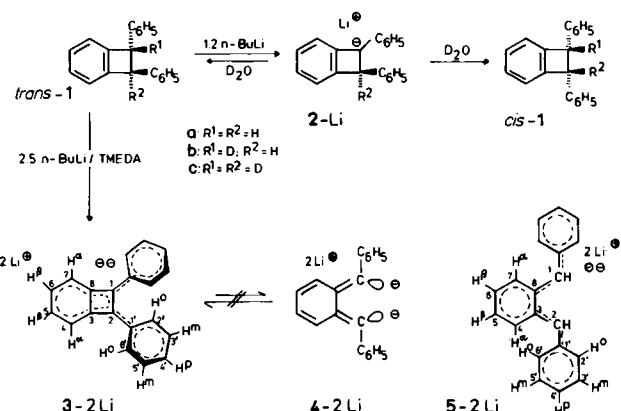
Informationen hierzu liefert das Dilithiumsalz des 1,2-Diphenylbenzocyclobutadieniids **3-2 Li**, das wir aus *trans*-**1a** mit 2.5 Äquiv. *n*-BuLi/Tetramethylethyldiamin (TMEDA) (1:1) in Tetrahydrofuran herstellten. Mit *n*-BuLi allein entstand nur das Salz des Monoanions **2-Li**, welches mit  $\text{D}_2\text{O}$  *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.