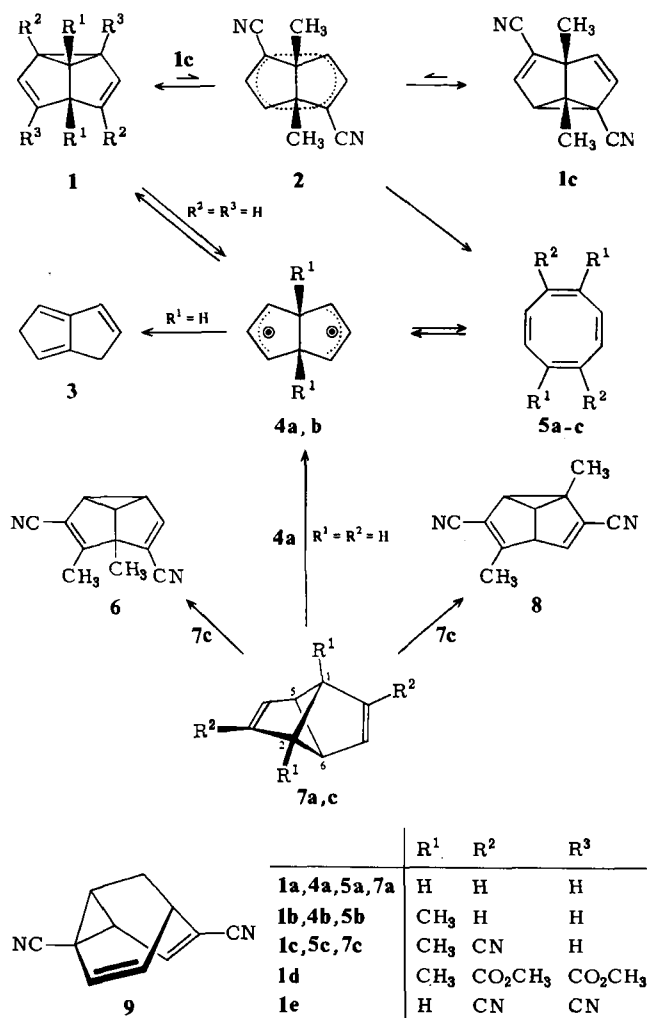


Temperaturabhängigkeit des UV-Spektrums von 1,5-Dimethyl-2,6-semibullvalendicarbonitril, Hinweis auf ein Gleichgewicht mit einem delokalisierten, homoaromatischen Isomer**

Von Helmut Quast* und Josef Christ

Bei unserer Suche nach delokalisierten, bishomoaromatischen Systemen vom Dewar-Hoffmann-Typ^[1] fanden wir jetzt erstmals einen experimentellen Hinweis auf die Existenz eines Semibullvalens dieser Art; wir berichten hier über die überraschende Temperaturabhängigkeit des UV-Spektrums des 2,6-Semibullvalendicarbonitrils **1c**^[1b,c,2], die für ein Gleichgewicht mit dem Isomer **2** spricht, sowie über die thermische Isomerisierung von **1c** zum Cyclooctatetraen **5c**.



Das 2,6-Semibullvalendicarbonitril **1c** hat die niedrigste aller bisher bestimmten Cope-Aktivierungsbarrieren ($\Delta G_{175}^\ddagger = 13.0 \pm 0.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ ^[1d]). Es bildet sublimierbare, bei Raumtemperatur hellzitronengelbe Kristalle, die sich beim Abkühlen auf 180 K reversibel völlig entfärben. Das UV-Spektrum von **1c** in Lösung ist in der gleichen Weise zwischen 180 und 370 K temperaturabhängig (Tabelle 1, Abb. 1): Während in Butyronitril bei 180 K die Absorption einer bei 10^{-5} Torr sorgfältig entgasten Probe im nahen

UV praktisch verschwunden ist, entsteht beim Erwärmen auf 300 K eine neue Bande als deutlich ausgeprägte Schulter bei 360 nm, die sich bei weiterem Erhitzen auf 366 K noch verstärkt. Berücksichtigt man die thermische Ausdehnung des Solvens, so findet man zwei isobestische Punkte bei 291 und 241 nm. Die Änderungen des UV-Spektrums mit der Temperatur sind vollständig reversibel. Die Absorption bei 360 nm tritt auch in nichtentgasten Lösungen und bei Verwendung anderer Lösungsmittel auf, und sie hängt zwischen 10^{-2} und 10^{-4} M nicht von der Konzentration ab (Tabelle 1). Da gaschromatographisch^[3] keine Verunreinigungen nachweisbar waren, dürften sie als Ursache des temperaturabhängigen Auftretens der langwelligen Bande ausscheiden.

Cyclooctatetraene sind im allgemeinen gelb gefärbt; deshalb prüften wir die Möglichkeit einer thermischen Isomerisierung des 2,6-Semibullvalendicarbonitrils **1c** zu einem Cyclooctatetraen. Bei der Stammverbindung, dem Semibullvalen **1a** und bei alkylsubstituierten Semibullvalenen, z. B. **1b**, gelingt diese Isomerisierung durch Vakuumblitzpyrolyse^[4]. Tatsächlich isomerisiert **1c** in Lösung, aber erst ab 130°C in einer langsamen Reaktion erster Ordnung irreversibel mit 98% Ausbeute (Kapillar-GC) zu einem farblosen Cyclooctatetraen (Benzol, $k_{403} = 3.0 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, $t_{1/2} = 6.5 \text{ h}$), dessen Struktur **5c** aus den NMR-Spektren hervorgeht^[5]. Damit schied auch diese Isomerisierung zur Deutung des Phänomens aus.

Das reversible, temperaturabhängige Erscheinen einer neuen langwelligen Bande im UV-Spektrum von **1c** kann man am besten durch eine im Gleichgewicht auftretende instabilere, optisch leichter anregbare Spezies erklären, die erst bei höherer Temperatur in signifikanten Anteilen auftritt. Da **1c** bei 360 nm nicht absorbiert, sind die bei 360 nm und den Temperaturen T_1 und T_2 gemessenen scheinbaren Extinktionskoeffizienten ϵ_1 und ϵ_2 proportional den Konzentrationen der instabilen Spezies. Daher läßt sich anhand der Boltzmannschen Verteilungsfunktion die Energiedifferenz ΔE zwischen stabiler und instabiler Struktur^[6] aus den Werten von Tabelle 1 nach $\epsilon_1(1 + \exp \Delta E / RT_1) = \epsilon_2(1 + \exp \Delta E / RT_2)$ zu 10.7 kJ mol^{-1} berechnen. Dieser Wert ist ca. 2 kJ mol⁻¹ kleiner als die ¹³C-NMR-spektroskopisch bei 115 K ermittelte Cope-Aktivierungsbarriere^[1e]. Aus der Energiedifferenz ΔE ergeben sich die Gleichgewichtskonstanten zu $K_{178} = 0.07 \cdot 10^{-2}$, $K_{297} = 1.3 \cdot 10^{-2}$ und $K_{366} = 2.9 \cdot 10^{-2}$. Danach liegen selbst bei 366 K nur ca. 3% als instabile Spezies vor. Ihr Extinktionskoeffizient im nahen UV ($\epsilon_{360} = 4700 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) entspricht dem eines erlaubten $\pi^* \leftarrow \pi$ -Übergangs.

Tabelle 1. UV-Daten von 10^{-3} M Lösungen des Semibullvalendicarbonitrils **1c** und des Barbaralendicarbonitrils **9**.

Verb.	Lösungs- mittel	T [K]	λ_{max} (log ϵ) [nm]	λ_{min} (log ϵ) [nm]
1c	Cyclohexan[a] Butyronitril	293	212(3.927) 245(3.809) 360(1.792, sh)	232(3.751)
		293	211(3.922) 246(3.831) 360(1.807, sh)	232(3.750)
		178[b]	247(3.848) —	232(3.720)
		297[b]	245(3.831) 360(1.779, sh)	232(3.753)
	Acetonitril	366[b]	243(3.825) 360(2.127, sh)	232(3.776)
		293	246(3.824) 360(1.797, sh)	232(3.741)
9	Ethanol	293	211(3.920) 245(3.828) 360(1.837, sh)	232(3.751)
	Butyronitril	293	201(4.087) 239(3.926)	222(3.717)

[a] 10 mL Lösung enthielten 0.050 mL Acetonitril. [b] Bei 10^{-5} Torr entgaste Probe. Die Temperaturabhängigkeit des Volumens wurde mit Hilfe der Dichte des Butyronitrils berücksichtigt (178, 0.886; 297, 0.7885; 366 K, 0.720 g cm^{-3}).

[*] Prof. Dr. H. Quast, Dipl.-Chem. J. Christ
Institut für Organische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

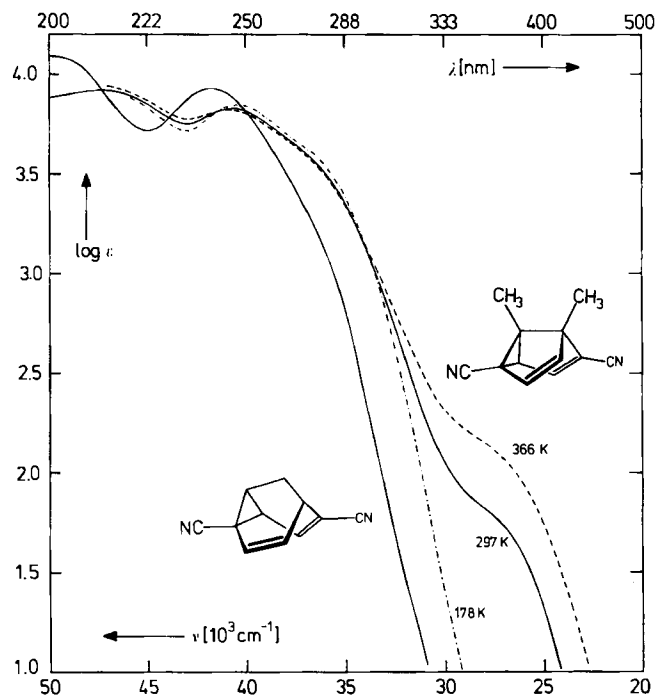


Abb. 1. UV-Spektren des 2,6-Semibullvalendicarbonitrils **1c** (bei 178, 297 und 366 K) und des 2,6-Barbaralandicarbonitrils **9** (bei 293 K) in Butyronitril.

Wir schlagen vor, der zu **1c** isomeren instabilen Spezies die *delokalisierte, bishomoaromatische* Struktur **2** zuzuschreiben. Das UV-spektroskopisch nachweisbare **2** entspricht einem definierten Molekül in einem flachen, lokalen Minimum der Potentialhyperfläche, *nicht* dagegen dem Übergangszustand der Cope-Umlagerung von **1c**. Öffnung der zentralen Bindung C1–C5 von **2** bei höherer Temperatur führt zum Cyclooctatetraen **5c**. Analoge Zwischenstufen **4** wurden für die thermischen Isomerisierungen **1a** → **5a**, **1b** → **5b**, **5a** → **3**^[4] und **7a** → **1a**^[7] angenommen.

Wegen der relativ langwelligen Absorption des instabilen Semibullvalenisomers **7a** im nahen UV^[7b] muß für das instabile Isomer von **1c** auch die Struktur **7c** in Betracht gezogen werden, in der wie in **7a**^[7c] eine „through bond“-Wechselwirkung zwischen den orthogonalen π -Systemen besteht. Die zu **7c** isomere Struktur mit den Nitrilgruppen an C-5 und C-6 scheidet dagegen als plausible Alternative für **2** aus, da sie nicht durch Konjugation zwischen Nitrilgruppen und Doppelbindungen stabilisiert wird. Gegen **7c** spricht allerdings, daß seine Isomerisierung außer **1c** die stabileren^[8] Semibullvalene **6** und **8** geben müßte, die aber nicht beobachtet werden.

Mit der Hypothese der Existenz langwellig absorbierender, instabiler Isomere bei Semibullvalenen mit *besonders niedriger Cope-Aktivierungsbarriere* steht in Einklang, daß die Kristalle des Semibullvalentetracarbonsäureesters **1d** leuchtend gelb sind^[9], während alle anderen Semibullvalene, insbesondere Derivate mit elektronegativen Substituenten^[10] und 2,6-Barbaralandicarbonitril **9** im nahen UV nicht absorbieren. Nach den Befunden an **1c** läßt sich eine analoge Temperaturabhängigkeit des UV-Spektrums für **1d** vorhersagen. Es ist ferner in diesem Zusammenhang bemerkenswert, daß die jüngsten MNDO-CI-Berechnungen der lokalisierten und der delokalisierten Struktur des Semibullvalentetracarbonsäureesters **1e** eine Energiebarriere zwischen beiden Strukturen anzeigen^[8].

- [1] a) H. Quast, Y. Görlach, J. Stawitz, *Angew. Chem.* 93 (1981) 96; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 93; b) H. Quast, J. Christ, Y. Görlach, W. von der Saal, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 3653; c) H. Quast, Y. Görlach, J. Christ, E.-M. Peters, K. Peters, H. G. von Schnering, L. M. Jackman, G. Ibar, A. J. Freyer, *ibid.* 24 (1983) 5595; H. Quast, J. Christ, E.-M. Peters, K. Peters, H. G. von Schnering, *Chem. Ber.*, im Druck.
- [2] R. Askani, M. Littmann, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 3651.
- [3] HRGC-Fractovap 4160 der Fa. Carlo Erba, 15 m Fused-Silica-Kapillarsäule 0.1–0.15 μ m mit OV 1701; Detektortemp. 150°C; On-Column-Injection; Säulentemp. 70°C, 1 min; 10°C/min auf 140°C; 140°C, 20 min.
- [4] Zusammenfassungen: L. A. Paquette, *Tetrahedron* 31 (1975) 2855; *Pure Appl. Chem.* 54 (1982) 987; G. I. Fray, R. G. Saxton: *The Chemistry of Cyclo-octatetraene and its Derivatives*, 1. Aufl., Cambridge University Press, Cambridge 1978.
- [5] Fp = 150–151°C; UV (Acetonitril): $\lambda_{\max}(\log \epsilon) = 215$ (4.375, sh), 224 (4.401), 290 nm (2.749, sh); ¹H-NMR ([D₆]Benzol, 400 MHz): $\delta = 1.490$ (2 CH₃), 5.141 (3,7-H, H_A), 5.249 (4,8-H, H_B, J_{AB} = 11.3 Hz); ¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): $\delta = 22.3$ (CH₃), 110.0 (C-1,5), 116.2 (CN), 128.2 (C-3,7), 135.3 (C-4,8), 155.3 (C-2,6). Die Gelbfärbung, die bei der Thermolyse in Benzol auftritt, bleibt beim Abkühlen bestehen und rührt von geringen Mengen unbekannter Nebenprodukte her.
- [6] Wir danken Herrn Professor W. Kläui, Aachen, für einen entsprechenden Hinweis.
- [7] a) J. Meinwald, D. Schmidt, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 5877; J. Meinwald, H. Tsuruta, *ibid.* 91 (1969) 5877; H. E. Zimmerman, J. D. Robbins, J. Schantl, *ibid.* 91 (1969) 5878; b) J. Meinwald, H. Tsuruta, *ibid.* 92 (1970) 2579; R. Gleiter, T. Kobayashi, *Helv. Chim. Acta* 54 (1971) 1081; c) P. Bischof, R. Gleiter, R. Haider, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 1036.
- [8] L. S. Miller, K. Grohmann, J. J. Dannenberg, L. Todaro, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 6249.
- [9] I. Sellner, H. Schuster, H. Sichert, J. Sauer, H. Nöth, *Chem. Ber.* 116 (1983) 3751; R. Gompfer, M.-L. Schwarzensteiner, *Angew. Chem.* 94 (1982) 447; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 438; H. Quast, Y. Görlach, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 5591.
- [10] L. S. Miller, K. Grohmann, J. J. Dannenberg, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 6862.

Neuartige anorganische Ringsysteme und Fixierung des S₈²⁻-Ions:

[(S₆)Cu(S₈)Cu(S₆)]⁴⁻ und [Cu₃(S₄)₃]³⁻

Von Achim Müller*, Friedrich-Wilhelm Baumann, Hartmut Bögge, Michael Römer, Erich Krickemeyer und Klaus Schmitz

Polysulfid-Ionen zeigen ein ungewöhnlich vielseitiges Koordinationsverhalten^[1], da sie mehrere Koordinationszentren enthalten, die außerdem verschiedenartig koordinieren können. Auf die analytische^[2], biochemische^[2] und geologische^[3] Relevanz löslicher Polysulfido-Komplexe und -Cluster wurde hingewiesen. In Anbetracht der Mannigfaltigkeit der Cu-S-Mineralien war vermutet worden^[4], daß besonders im System Cuⁿ⁺/S₈²⁻ zahlreiche polynucleare Komplexe und Cluster existieren. Wir haben bisher Salze der Anionen [Cu₃(S₆)₃]³⁻^[4], [Cu₄(S₅)₃]²⁻^[2], [Cu₄(S₅)₂(S₄)]²⁻, [Cu₄(S₅)(S₄)₂]²⁻^[2,3a], [Cu₄(S₄)₃]²⁻^[5] und [Cu₆(S₅)(S₄)₃]²⁻^[6] synthetisiert. Hier berichten wir über die Synthese und Charakterisierung der mehrkernigen Komplex-Anionen [Cu₃(S₄)₃]³⁻ **1** (Abb. 1 oben) und [(S₆)Cu(S₈)Cu(S₆)]⁴⁻ **2** (Abb. 1 unten).

Die diamagnetischen orangen bzw. rotbraunen Salze [(C₆H₅)₄P]₂[NH₄][Cu₃(S₄)₃]·2CH₃OH **1a** bzw. [(C₆H₅)₄P]₂[(S₆)Cu(S₈)Cu(S₆)] **2a**^[7] wurden durch Röntgen-Strukturanalyse^[8], UV/VIS-, IR- und Raman-Spektroskopie^[9] charakterisiert^[10]. **1a** kann bei veränderter Lösungsgeschwindigkeit von H₂S ohne Lösungsmittelmoleküle als **1b** auskristallisieren; Kristalldaten von **1b** siehe ^[7].

* Prof. Dr. A. Müller, F.-W. Baumann, Dr. H. Bögge, M. Römer, E. Krickemeyer, K. Schmitz
Fakultät für Chemie der Universität
Postfach 86 40, D-4800 Bielefeld 1

Eingegangen am 14. März 1984 [Z 758]