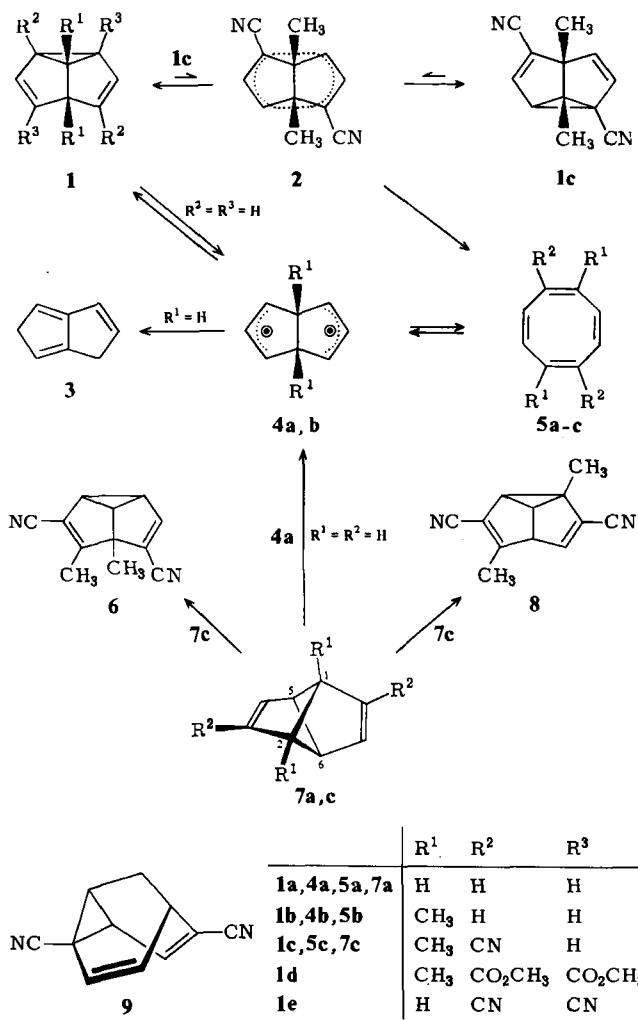


# Temperaturabhängigkeit des UV-Spektrums von 1,5-Dimethyl-2,6-semibullvalendicarbonitril, Hinweis auf ein Gleichgewicht mit einem delokalisierten, homoaromatischen Isomer\*\*

Von Helmut Quast\* und Josef Christ

Bei unserer Suche nach delokalisierten, bishomoaromatischen Systemen vom Dewar-Hoffmann-Typ<sup>[1]</sup> 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**<sup>[1b,c,2]</sup>, 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 ( $\Delta G_{115}^+ = 13.0 \pm 0.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). 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 Schulte bei 360 nm, die sich bei weiterem Erhitzen auf 366 K noch verstärkt. Berücksichtigt man die thermische Ausdehnung des Solvens, so findet man zwei isosbestische 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  $10^{-4} \text{ M}$  nicht von der Konzentration ab (Tabelle 1). Da gaschromatographisch<sup>[3]</sup> 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<sup>[4]</sup>. 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<sup>[5]</sup>. 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  $\varepsilon_1$  und  $\varepsilon_2$  proportional den Konzentrationen der instabilen Spezies. Daher lässt sich anhand der Boltzmannschen Verteilungsfunktion die Energiedifferenz  $\Delta E$  zwischen stabiler und instabiler Struktur<sup>[6]</sup> aus den Werten von Tabelle 1 nach  $\varepsilon_1(1 + \exp \Delta E / RT_1) = \varepsilon_2(1 + \exp \Delta E / RT_2)$  zu  $10.7 \text{ kJ mol}^{-1}$  berechnen. Dieser Wert ist ca.  $2 \text{ kJ mol}^{-1}$  kleiner als die <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopisch bei 115 K ermittelte Cope-Aktivierungsbarriere<sup>[1c]</sup>. Aus der Energiedifferenz  $\Delta E$  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 ( $\varepsilon_{360} = 4700 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) entspricht dem eines erlaubten  $\pi^* \leftarrow \pi$ -Übergangs.

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

Verb.	Lösungsmittel	T [K]	$\lambda_{\max}(\log \varepsilon)$ [nm]	$\lambda_{\min}(\log \varepsilon)$ [nm]
<b>1c</b>	Cyclohexan[a]	293	212(3.927) 245(3.809)	360(1.792, sh)
	Butyronitril	293	211(3.922) 246(3.831)	360(1.807, sh)
		178[b]	247(3.848) —	232(3.720)
		297[b]	245(3.831) 360(1.779, sh)	232(3.753)
		366[b]	243(3.825) 360(2.127, sh)	232(3.776)
	Acetonitril	293	211(3.913) 246(3.824)	360(1.797, sh)
	Ethanol	293	211(3.920) 245(3.828)	360(1.837, sh)
<b>9</b>	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 des Butyronitrils berücksichtigt (178, 0.886; 297, 0.7885; 366 K, 0.720 g cm<sup>-3</sup>).

[\*] 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.

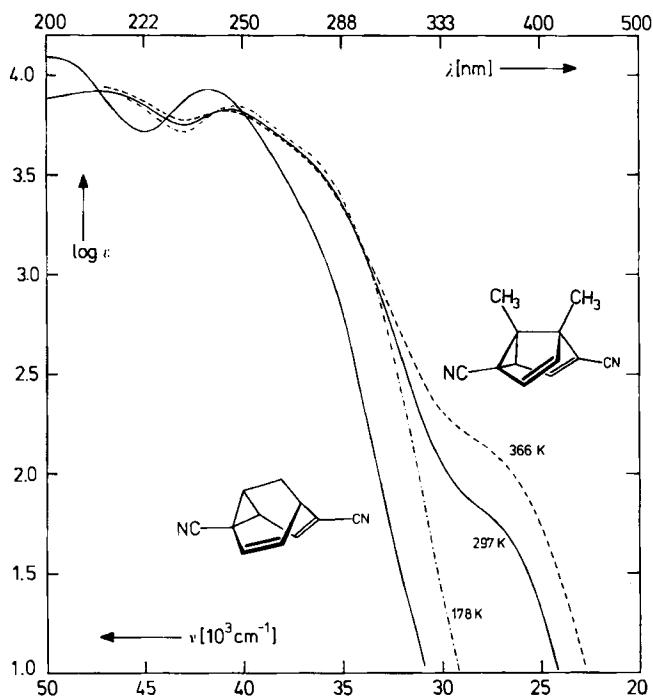


Abb. 1. UV-Spektren des 2,6-Semibullvalendicarbonitrils **1c** (bei 178, 297 und 366 K) und des 2,6-Barbaralandicarbonitrils **9** (bei 293 K) in Butyronitril.

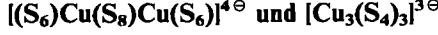
Wir schlagen vor, der zu **1c** isomeren instabilen Spezies die *delokalisierte, bishomoaromatische Struktur 2* zuzuschreiben. Das UV-spektroskopisch nachweisbare **2** entspricht einem definierten Molekül in einem flachen, lokalen Minimum der Potentialhyperfläche, *nicht* dagegen dem Übergangszustand 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**<sup>[4]</sup> und **7a**–**1a**<sup>[7]</sup> angenommen.

Wegen der relativ langwelligen Absorption des instabilen Semibullvalenisomers **7a** im nahen UV<sup>[7b]</sup> muß für das instabile Isomer von **1c** auch die Struktur **7c** in Betracht gezogen werden, in der wie in **7a**<sup>[7c]</sup> eine „through bond“-Wechselwirkung zwischen den orthogonalen  $\pi$ -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<sup>[8]</sup> 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 Semibullvalenttetracarbonsäureesters **1d** leuchtend gelb sind<sup>[9]</sup>, während alle anderen Semibullvalene, insbesondere Derivate mit elektronegativen Substituenten<sup>[10]</sup> 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 Semibullvalenttetracarbonitrils **1e** eine Energiebarriere zwischen beiden Strukturen anzeigen<sup>[8]</sup>.

- [1] a) H. Quast, Y. Görlich, J. Stawitz, *Angew. Chem.* **93** (1981) 96; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 93; b) H. Quast, J. Christ, Y. Görlich, W. von der Saal, *Tetrahedron Lett.* **23** (1982) 3653; c) H. Quast, Y. Görlich, 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  $\mu\text{m}$  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]  $F_p = 150\text{--}151^\circ\text{C}$ ; UV (Acetonitril):  $\lambda_{\max} (\log \epsilon) = 215$  (4.375, sh), 224 (4.401), 290 nm (2.749, sh);  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ , 400 MHz):  $\delta = 1.490$  (2  $\text{CH}_3$ ), 5.141 (3,7-H,  $\text{H}_A$ ), 5.249 (4,8-H,  $\text{H}_B$ ,  $J_{AB} = 11.3$  Hz);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $[\text{CDCl}_3]$ , 100 MHz):  $\delta = 22.3$  ( $\text{CH}_3$ ), 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 röhrt 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. Schantz, *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. Gompper, M.-L. Schwarzensteiner, *Angew. Chem.* **94** (1982) 447; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 438; H. Quast, Y. Görlich, *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 $S_8^{2-}$ -Ions:



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

Polysulfid-Ionen zeigen ein ungewöhnlich vielseitiges Koordinationsverhalten<sup>[1]</sup>, da sie mehrere Koordinationszentren enthalten, die außerdem verschiedenartig koordinieren können. Auf die analytische<sup>[2]</sup>, biochemische<sup>[2]</sup> und geologische<sup>[3]</sup> Relevanz löslicher Polysulfido-Komplexe und -Cluster wurde hingewiesen. In Anbetracht der Mannigfaltigkeit der Cu-S-Mineralien war vermutet worden<sup>[4]</sup>, daß besonders im System  $\text{Cu}^{n+}/\text{S}_x^{2-}$  zahlreiche polynukleare Komplexe und Cluster existieren. Wir haben bisher Salze der Anionen  $[\text{Cu}_3(\text{S}_6)_3]^{3-}$ <sup>[4]</sup>,  $[\text{Cu}_4(\text{S}_5)_3]^{2-}$ <sup>[2]</sup>,  $[\text{Cu}_4(\text{S}_5)_2(\text{S}_4)]^{2-}$ ,  $[\text{Cu}_4(\text{S}_5)(\text{S}_4)_2]^{2-}$ <sup>[2,3a]</sup>,  $[\text{Cu}_4(\text{S}_4)_3]^{2-}$ <sup>[5]</sup> und  $[\text{Cu}_6(\text{S}_5)(\text{S}_4)_3]^{2-}$ <sup>[6]</sup> synthetisiert. Hier berichten wir über die Synthese und Charakterisierung der mehrkernigen Komplex-Anionen  $[\text{Cu}_4(\text{S}_4)_3]^{2-}$  **1** (Abb. 1 oben) und  $[(\text{S}_6)\text{Cu}(\text{S}_8)\text{Cu}(\text{S}_6)]^{4-}$  **2** (Abb. 1 unten).

Die diamagnetischen orangen bzw. rotbraunen Salze  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]_2[\text{NH}_4][\text{Cu}_3(\text{S}_4)_3] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$  **1a** bzw.  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]_4[(\text{S}_6)\text{Cu}(\text{S}_8)\text{Cu}(\text{S}_6)]$  **2a**<sup>[7]</sup> wurden durch Röntgen-Strukturanalyse<sup>[8]</sup>, UV/VIS-, IR- und Raman-Spektroskopie<sup>[9]</sup> charakterisiert<sup>[10]</sup>. **1a** kann bei veränderter Strömungsgeschwindigkeit von  $\text{H}_2\text{S}$  ohne Lösungsmittelmoleküle als **1b** auskristallisieren; Kristalldaten von **1b** siehe<sup>[7]</sup>.

\* Prof. Dr. A. Müller, F.-W. Baumann, Dr. H. Bögge, M. Römer, E. Krickemeyer, K. Schmitz  
Fakultät für Chemie der Universität  
Postfach 8640, D-4800 Bielefeld 1

Eingegangen am 14. März 1984 [Z 758]