

2H^{\oplus} stets den gleichen Wert $q_8 = q_{10} = 0.768$! Demnach ist 2H^{\oplus} im Grundzustand im wesentlichen durch die Resonanzstruktur **b** zu beschreiben. Dies zeigt, daß die beiden aromatischen Sextetts von **b** genügen, um die Tatsache, daß die Resonanzstruktur **a** eine π -Bindung mehr aufweist, mehr als auszugleichen.

Ganz im Gegensatz zu den ^1H -NMR-Spektren sind die UV/VIS-Absorptionsspektren von 1H^{\oplus} und 2H^{\oplus} völlig verschieden (Abb. 1). Das Absorptionsspektrum von 1H^{\oplus} ist demjenigen des Dibenzo[*a,c*]tropylium-Ions^[8] erwartungsgemäß sehr ähnlich; dagegen ist in den angeregten Zuständen von 2H^{\oplus} offensichtlich die zusätzliche Konjugation durch das Elektronenpaar des Stickstoffatoms wichtig. Die Voraussagen für die elektronischen Absorptionsspektren von 1H^{\oplus} und 2H^{\oplus} aus PPP-SCF-SCI-Berechnungen stimmen mit der Beobachtung befriedigend überein^[9]. Die erste Absorptionsbande von Singulett-**1** wird somit weit im IR-Bereich liegen, wie Heilbronner et al. vorausgesagt haben^[4].

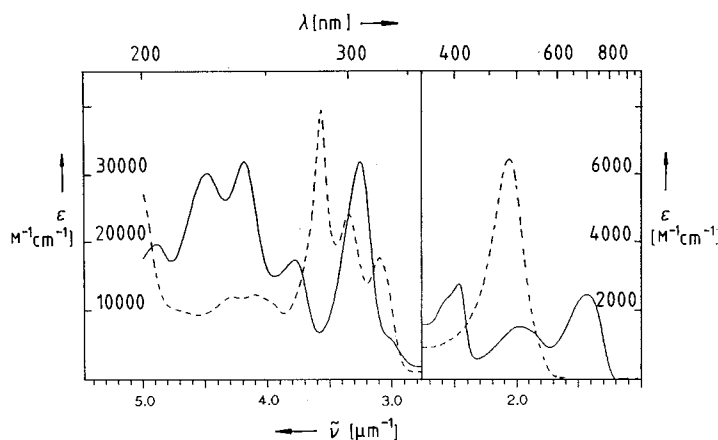


Abb. 1. Absorptionsspektren von 1H^{\oplus} (----) und 2H^{\oplus} (—) in 60proz. HClO_4 .

Experimentelles

4: Eine Lösung von 28 g (73 mmol) **3** [5] und 20 g (ca. 300 mmol) KCN in 2,3 l MeOH wurde 48 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend 6 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Neutralisation mit verdünnter HCl, Eingengen, Extraktion mit Essigester und Chromatographie an Kieselgel (CH_2Cl_2 /Ether) gaben einen amorphen gelben Festkörper [6-Amino-*x*-nitro-5*H*-dibenzo[*a,c*]cyclohepten-7-carbonitril, *x*=1 oder 11; 8,1 g, 40%, $\text{Fp} = 193\text{--}197^\circ\text{C}$ (Essigester/Hexan); MS (70 eV): m/z 277 (100%, M^+); IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2184, 1642, 1585, 1524\text{ cm}^{-1}$], der in einem Gemisch von 130 mL Eisessig, 35 mL Wasser und 13,5 mL H_2SO_4 gelöst und in einem Druckgefäß 50 min auf 150°C erwärmt wurde. Extraktion mit Ether, Waschen mit Hydrogencarbonatlösung und Chromatographie mit CH_2Cl_2 an Kieselgel gab 5,7-Dihydro-1-nitro-dibenzo[*a,c*]cyclohepten-6-on [3,4 g, 46%, $\text{Fp} = 154\text{--}155^\circ\text{C}$ (Essigester/Hexan); MS (70 eV): m/z 253 (31%, M^+), 205 (100%); IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1710\text{ cm}^{-1}$; ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 3.5$ (s, 2 H), 3.6 (m, 2 H), 7.2–7.9 (m, 7 H)]. Erhitzen der Nitroverbindung mit Triphenylphosphan nach der allgemeinen Vorschrift von Ames et al. [10] (6 d, 160°C), Chromatographie mit CH_2Cl_2 an Kieselgel und Kristallisation aus Essigester/Hexan gab 2,2 g (74%) gelbe Kristalle von **4**, $\text{Fp} = 229\text{--}233^\circ\text{C}$, korrekte Elementaranalyse (C, H, N); IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3363, 1696, 770, 721\text{ cm}^{-1}$; UV (EtOH): λ_{max} [nm] ($\log \epsilon$) = 246 (4.64), 292 (4.01), 325 (3.59), 340 (3.63); ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 4.4$ (s, 4 H), 6.9–7.6 (m, 6 H), 8.1 (br. s, 1 H).

2H^{\oplus} : 200 mg (0.91 mmol) **4** wurden in 6,5 mL Ethanol mit 35 mg (0.93 mmol) NaBH_4 reduziert (30 min, 25°C). Aufarbeiten durch Extraktion, Sublimation (100°C , 1 Pa) gab 4,8,9,10-Tetrahydrocyclohepta[*def*]carbazol-9-ol [197 mg, 98%, $\text{Fp} = 146\text{--}148^\circ\text{C}$; ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 3.4\text{--}3.8$ (m, 5 H), 4.6–4.8 (m, 1 H), 6.9–7.4 (m, 6 H), 8.1 (br. s, 1 H)]. 70 mg des Alkohols wurden in CH_2Cl_2 auf 3 g aktiviertes Aluminiumoxid (Fluka Typ 504C, sauer) aufgebracht. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wurde bei einem Druck von 1 Pa zuerst 1 h auf 200°C und dann 3 h auf 250°C erhitzt. Um das Abdampfen des Produkts zu erleichtern, wurde das sich grün färbende Aluminiumoxid

fortwährend geschüttelt. Das in einem Kühler bei -10°C aufgefangene Sublimat (30 mg) enthielt laut ^1H -NMR-Integralvergleich ca. 80% **5** und ca. 20% 4,8,9,10-Tetrahydrocyclohepta[*def*]carbazol. Das Gemisch muß in Lösung (CH_2Cl_2) aufbewahrt werden, da **5** in festem Zustand in wenigen Tagen vollständig polymerisiert. Zu einer Lösung von 23 mg (0.07 mmol) Trityliumtetrafluoroborat in 1 mL CH_2Cl_2 wurde obiges Gemisch unter Rühren so lange getropft, bis die gelbe Farbe verschwunden war (ca. 14 mg **5**). Der suspendierte dunkle Festkörper wurde dreimal zentrifugiert und jeweils wieder mit einigen Tropfen Benzol aufgeschlämmt. Nach dem Trocknen blieben 16,5 mg schwarzblaue Flocken des BF_4^- -Salzes von 2H^{\oplus} : IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3375, 3223, 1576, 1477, 1084, 728\text{ cm}^{-1}$; ^1H -NMR (CD_3NO_2 , 400 MHz): $\delta = 8.77$ (t, 1 H, $J(8,9) = 10.3\text{ Hz}$; H9), 8.80 (dd, 2 H, $J(1,2) \approx J(2,3) \approx 7.5\text{ Hz}$; H2 und H6), 8.85 (d, 2 H, $J(1,2) \approx 7.5\text{ Hz}$; H1 und H7 (oder H3 und H5)), 8.95 (d, 2 H, $J(2,3) \approx 7.5\text{ Hz}$; H3 und H5 (oder H1 und H7)), 9.95 (d, 2 H, $J(8,9) = 10.3\text{ Hz}$; H8 und H10), 11.08 (br. s, 1 H; NH).

Eingegangen am 18. Dezember 1987 [Z 2547]

- [1] a) D. H. Reid, W. H. Stafford, J. P. Ward, *J. Chem. Soc.* 1955, 1193; b) R. Munday, I. O. Sutherland, *Chem. Commun.* 1967, 569; *J. Chem. Soc. C* 1969, 1427; c) K. Hafner, J. Flach, *Erdöl Kohle Erdgas Petrochem.* 31 (1978) 89.
- [2] *Dissertationen:* H. Schaum, Universität München 1964; P. Baumgartner, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich 1967; W. Rieper, Technische Hochschule Darmstadt 1968; J. Flach, Technische Hochschule Darmstadt 1976.
- [3] In diesem Laboratorium wurde unter anderem vergeblich versucht, **1** als Produkt der Blitzlichtphotolyse von 1H^{\oplus} nachzuweisen. Analoge Untersuchungen am Azulenium-Ion: K. H. Grellmann, E. Heilbronner, P. Seiler, A. Weller, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 4238.
- [4] P. Baumgartner, E. Weltin, G. Wagniere, E. Heilbronner, *Helv. Chim. Acta* 48 (1965) 751; siehe auch R. Zahradnik, J. Michl, J. Pancir, *Tetrahedron* 22 (1966) 1355; B. A. Hess, L. J. Schaad, *J. Org. Chem.* 36 (1971) 3418; A. DasGupta, N. K. DasGupta, *Theor. Chim. Acta* 33 (1974) 177.
- [5] D. M. Hall, T. M. Poole, *J. Chem. Soc. B* 1966, 1034.
- [6] Zu Vergleichszwecken wurde ein 400MHz- ^1H -NMR-Spektrum des Perchloratsalzes von 1H^{\oplus} in CD_3NO_2 aufgenommen: $\delta = 4.90$ (s, 2 H; CH_2), 8.60 (dd, 2 H, $J(1,2) \approx J(2,3) \approx 7\text{ Hz}$; H2 und H6), 8.85 (t, 1 H, $J(8,9) = 11\text{ Hz}$; H9), 8.88–8.92 (m, 4 H; H1, H3, H5, H7), 9.93 (d, 2 H, $J(8,9) = 11\text{ Hz}$; H8 und H10).
- [7] H. Günther: *NMR-Spektroskopie*, Thieme, Stuttgart 1983, S. 70.
- [8] G. Naville, H. Strauss, E. Heilbronner, *Helv. Chim. Acta* 43 (1960) 1221.
- [9] Standardparametrisierung (R. Zahradnik, *Fortschr. Chem. Forsch.* 10 (1968) 1) ergab für die ersten Absorptionsbanden von 1H^{\oplus} : $\tilde{\nu} = 2.21$ ($\log \epsilon = 3.5$), 2.31 (4.2), $3.20\text{ }\mu\text{m}^{-1}$ (3.9); 2H^{\oplus} : 1.64 (4.0), 2.26 (3.5), $3.01\text{ }\mu\text{m}^{-1}$ (3.9).
- [10] D. E. Ames, K. J. Hansen, N. D. Griffiths, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1973, 2818.

C_5O_2 (1,2,3,4-Pentatetraen-1,5-dion), ein neues Oxid des Kohlenstoffs

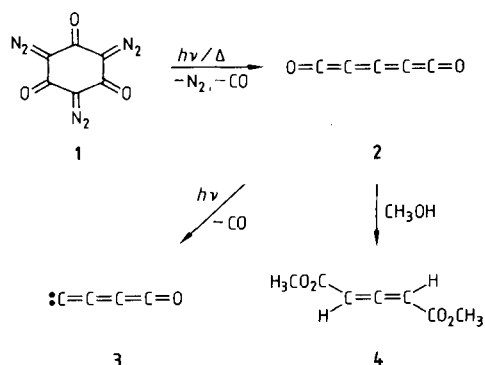
Von Günther Maier*, Hans Peter Reisenauer, Ulrich Schäfer und Heinz Balli

Die erstaunliche Tatsache, daß Cyclopropenyliden^[1] eines der häufigsten interstellaren Moleküle ist^[2], hat uns dazu angeregt, nach weiteren Verbindungen zu suchen, die eventuell als „Moleküle zwischen den Sternen“ auftreten könnten. Nach der bisherigen Erfahrung^[3] kommen hierfür unter anderem Systeme mit polykumulierten Doppelbindungen in Frage. Unsere ersten Bemühungen in dieser Richtung haben zur Isolierung des überraschend stabilen „Rekord-Kohlenoxids“ C_5O_2 geführt.

Das durch Diazogruppenübertragung aus Phloroglucin leicht herstellbare dreifache Diazoketon **1**^[4] liefert bei Be-

[*] Prof. Dr. G. Maier, Dr. H. P. Reisenauer, Dr. U. Schäfer
Institut für Organische Chemie der Universität
Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen
Prof. Dr. H. Balli
Institut für Farbenchemie der Universität
St. Johannsvorstadt 10, CH-4056 Basel (Schweiz)

lichtung (254 nm) in einer Argon-Matrix bei 12 K als einziges Produkt das Kohlenoxid **2**, das die in Tabelle 1 angegebenen IR-Absorptionen zeigt. Dieselbe Spezies wird erhalten, wenn man **1** in der Gasphase pyrolysiert (700°C) und die Fragmente (neben **2** als Hauptkomponente entsteht dabei auch Kohlensuboxid C₃O₂) zusammen mit Argon auf das 12 K kalte Fenster kondensiert.



In Übereinstimmung mit der Prognose^[5], daß Kohlenoxide C_nO₂ mit ungerader C-Zahl stabiler sein sollten als solche mit gerader, ist es möglich, **2** auch in präparativem Maßstab herzustellen. Kondensiert man bei 10⁻³ Torr und 600°C hergestelltes **2** zusammen mit einem niedrigschmelzenden Lösungsmittel auf einen mit flüssigem Stickstoff gekühlten Finger, so erhält man nach dem Auftauen eine Lösung von **2**, in der dieses selbst bei Raumtemperatur über Tage unverändert bleibt. In Substanz ist **2** dagegen nur bis etwa -90°C (gelber Festkörper) existenzfähig. Bei dieser Temperatur polymerisiert es zu einem schwarzen Festkörper der Zusammensetzung C₅O₂.

Der Strukturbeweis für **2** beruht zum einen auf der Beobachtung, daß die gelbe Lösung bei Zugabe von Methanol sofort verblaßt und dabei laut Spektrenvergleich ausschließlich der bekannte Allendicarbonsäuredimethylester **4**^[6] entsteht. Zum anderen sprechen die spektroskopischen Daten eindeutig für **2**: Im ¹³C-NMR-Spektrum [CH₂Cl₂, -60°C, Cr(acac)₃] treten drei Signale bei δ = 119.0 (C1/5), 101.2 (C3) und 15.2 (C2/4) im Verhältnis 2 : 1 : 2 auf^[7]. Das UV-Spektrum (Cyclohexan) zeigt eine extrem starke Absorption bei 231 nm (log ε = 5.38) und eine zweite, schwächere Bande (log ε = 2.18) bei 435 nm. Im Massenspektrum wird mit m/z = 91.9899 (ber.: 91.9898) der „richtige“ Molekülpeak registriert. Schließlich ist das IR-Spektrum (Tabelle 1 und Abb. 1 oben) qualitativ in Einklang mit dem

Tabelle 1. IR-Banden von **2** (Ar-Matrix, 12 K).

$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹] (rel. Int.)	Zuordnung
3717.7 (0.030)	Kombinationsschwingung
3418.3 (0.018)	Kombinationsschwingung
3327.7 (0.003)	Kombinationsschwingung
2759.7 (0.042)	Kombinationsschwingung
2213.0 (1.000)	asymmetrische Streckschwingung
2058.7 (0.340)	asymmetrische Streckschwingung
1144.1 (0.026)	asymmetrische Streckschwingung [a]
1049.6 (0.011)	Kombinationsschwingung [a]
539.0 (0.029)	asymmetrische Deformationsschwingung
470.0 (0.007)	asymmetrische Deformationsschwingung

[a] Zuordnung unsicher.

nach dem MNDO-Verfahren^[8] berechneten [Banden bei 2493 (*I*_{rel.} = 1.00), 2358 (0.50), 1285 (<0.01), 719 (0.03), 537 (<0.01) und 99 (<0.01) cm⁻¹]. Zumindest geht aus diesem Vergleich hervor, daß – wie experimentell gefunden^[9] – im Ketenbereich zwei dominierende Absorptionen im Intensitätsverhältnis von etwa 2 : 1 auftauchen müssen^[10].

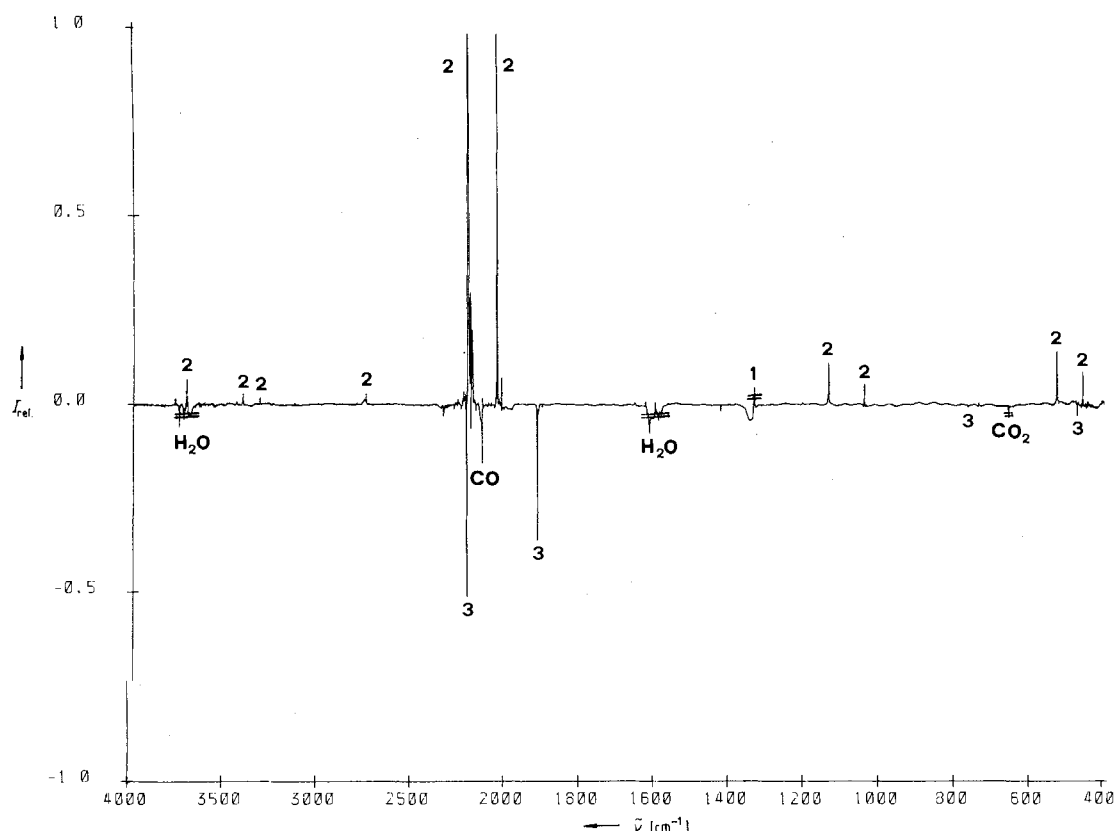


Abb. 1. IR-Spektren (Ar-Matrix, 12 K) von **2** (oben) und **3** (unten), erhalten durch Differenzbildung (Spektrum der thermisch hergestellten, unbelichteten Probe minus Spektrum nach Bestrahlung mit 230-nm-Licht).

Bestrahlt man matrixisoliertes **2** mit 230-nm-Licht (Einstrahlung in die intensive UV-Bande), wird CO abgespalten und eine neue Spezies mit IR-Absorptionen bei 2221.7 (1.00), 1922.7 (0.65), 1431.5 (0.04), 774.8 (0.01) und 484.0 (0.06) cm^{-1} (Abb. 1 unten) erzeugt. Es ist offenkundig, daß dieses Spektrum 1,2,3-Butatrien-1-on **3** zukommt. Das berechnete IR-Spektrum^[8] fordert für **3** – wie gefunden – zwei starke Banden, eine im Keten- [2549 (0.88)] und eine im Allenbereich [2208 cm^{-1} (1.00)]^[11].

Eingegangen am 11. Januar 1988 [Z 2569]

CAS-Registry-Nummern:

1: 33406-97-2 / 2: 51759-36-1 / 3: 112022-61-4 / 4: 1712-36-3.

- [1] G. Maier, H. P. Reisenauer, W. Schwab, P. Čásky, B. A. Hess, Jr., L. J. Schaad, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 5183.
 [2] P. Thaddeus, J. M. Vrilek, C. A. Gottlieb, *Astrophys. J.* 299 (1985) L63.
 [3] G. Winnewisser, E. Herbst, *Top. Curr. Chem.* 139 (1987) 119.
 [4] H. Balli, V. Müller, A. Sözen-Gezgin, *Helv. Chim. Acta* 61 (1978) 104, zit. Lit.
 [5] L. D. Brown, W. N. Lipscomb, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 3968.
 [6] a) J. Cymerman Craig, M. Moyle, *J. Chem. Soc.* 1963, 5356; b) W. Runge, J. Firl, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 79 (1975) 913.
 [7] Kohlensuboxid C_3O_2 liefert ^{13}C -NMR-Signale bei $\delta = 129.7$ (C1/3) und -14.6 (C2); E. A. Williams, J. D. Cargioli, A. Ewo, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1975, 366.
 [8] QCPE-Programm Nr. 506 (AMPAC). Das Spektrum ist auf der Basis einer linearen Struktur von **2** berechnet. – Ab-initio(SCF/4-31G)-Rechnungen weisen als Minimum ein nichtlineares Molekül mit IR-Banden bei 2506 (0.00), 2396 (1.00), 2232 (0.50), 1827 (0.00), 1216 (0.02), 781 (0.02), 726 (0.01), 615 (0.00), 605 (0.00), 586 (0.01), 568 (0.01), 181 (0.00), 61 (0.00) cm^{-1} aus (B. A. Hess, Jr., L. J. Schaad (Nashville, TN, USA), persönliche Mitteilung).
 [9] Nach vorläufigen Ergebnissen von F. Holland und M. Winnewisser, Gießen, ist sichergestellt, daß das Molekül inversionssymmetrisch ist, da der Abstand der Rotationslinien $4B$ (B = Rotationskonstante) beträgt. Die Entscheidung, ob das Molekül linear oder quasilinear ist, kann erst nach einer detaillierten Analyse des Rotations-Schwingungs-Spektrums getroffen werden.
 [10] Im Falle der eigentlich erwarteten, durch dreimalige Wolff-Umlagerung entstehenden Verbindung C_6O_3 (Dreiring mit einer Keteneinheit an jeder Ecke), dürfte man nur eine Ketenbande finden.
 [11] Ergänzung vom 17. Februar 1988: Laut ESR-spektroskopischer Analyse entsteht C_4O auch bei der Photoaddition von CO an matrixisolierten Graphitdampf: R. J. Van Zee, G. R. Smith, W. Weltner, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 609. Wir haben die Bestrahlung von **2** unter unseren Bedingungen wiederholt und dabei für unser Produkt **3** das gleiche ESR-Signal gemessen.

Erstes Beispiel einer interanularen, möglicherweise elektronisch übertragenen asymmetrischen Induktion in einer Organometallverbindung**

Von Roland Boese, Dieter Bläser, Ronald L. Halterman, und K. Peter C. Vollhardt*

Die enantio- und diastereofaciale Kontrolle organischer Reaktionen ist gegenwärtig von beträchtlichem Interesse^[1]. In den Fällen, in denen stereochemische Gegebenheiten die beobachteten Resultate unzureichend oder unzutreffend erklärten, wurden elektronische Effekte angeführt^[1, 2].

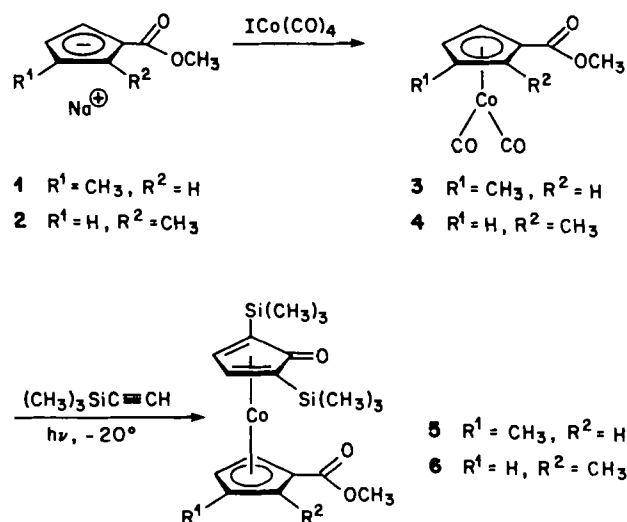
* Prof. Dr. K. P. C. Vollhardt, Dr. R. L. Halterman
 Department of Chemistry, University of California,
 and the Materials and Chemical Sciences Division,
 Lawrence Berkeley Laboratory
 Berkeley, CA 94720 (USA)

Dr. R. Boese, Dipl.-Ing. D. Bläser
 Institut für Anorganische Chemie der Universität-Gesamthochschule
 Universitätsstraße 5-7, Postfach 103764, D-4300 Essen 1

** Diese Arbeit wurde von den National Institutes of Health (GM 22479) gefördert. R. L. H. erhielt ein University of California Regents' Fellowship (1982-1984). K. P. C. V. war Miller Research Professor in Residence (1985-1986).

Obwohl theoretische und experimentelle Untersuchungen zur Postulierung einer Vielfalt von Phänomenen und Regeln zur Erklärung sterischer sowie elektronischer Effekte führten^[3], ist eine klare Unterscheidung zwischen diesen nach wie vor schwierig, insbesondere aufgrund des Mangels an Systemen, in denen das angreifende Reagens und das reagierende Zentrum vom chiralen Auxiliar weit entfernt sind. Zu den interessanteren Beispielen dafür gehören $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Re}(\text{NO})(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)(\text{C}\equiv\text{CR})]^{[4]}$ und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{NO})(\text{CO})(\text{allyl})]^{[5]}$, die beide stereoselektive elektro- und nucleophile Additionen eingehen, die anscheinend vom entfernten stereogenen Metallzentrum kontrolliert werden^[6].

Wir berichten hier vom ersten Fall einer interanularen (möglicherweise elektronisch bedingten) asymmetrischen Induktion in einem metallorganischen System; zugleich liegt eine neuartige Bildung einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung an einen π -gebundenen Liganden vor, wobei Diastereoselektivität durch eine chirale Einheit induziert wird, deren Asymmetrie aus der Komplexierung eines heterodisubstituierten Cyclopentadienylringes an ein Metall resultiert, das dadurch zum stereogenen Zentrum wird^[7].



Acylierung von Natriummethylcyclopentadienid ergab eine nahezu äquimolare Mischung der Salze **1** und **2**^[8], die durch Behandlung mit Tetracarbonyl(iod)cobalt in die Dicarbonylcobalt-Komplexe **3** und **4** (17.2%)^[8] überführt wurden. Die Mischung von **3** und **4** (0.03 M in THF) wurde in Gegenwart von Trimethylsilylethin bestrahlt (450-W-Hanovia-Hg-Dampfampe, -20°C , 10 h)^[10] und ergab die chiralen Cyclopentadienon-Komplexe **5** und **6** (73%, getrennt an Kieselgel)^[8]. Die Chiralität in diesen Verbindungen ist im unsymmetrisch substituierten Liganden begründet, der im folgenden als „unterer“ Ring bezeichnet wird. Das Substitutionsmuster des unteren Ringes in **6** wurde durch die FUCUP-NMR-Technik^[11, 12] bestätigt. In beiden Isomeren zeigen die an den oberen Ring gebundenen diastereotopen Protonen recht unterschiedliche chemische Verschiebungen^[8], welche Reaktivitätsunterschiede an diesen beiden Positionen erwarten lassen. Zur Erforschung der Ursache dieses Befundes und zur Bestätigung der Strukturzuordnung wurde eine Röntgenstrukturanalyse von **5** durchgeführt (Abb. 1)^[13].

In bezug auf die Orientierung der Estergruppe existieren zwei Rotamere in der Elementarzelle. Interessanterweise haben die relevanten Kohlenstoffatome C-3 und C-4 in dem in Abbildung 1 gezeigten Rotamer **5a** (innerhalb der