

Tabelle 1. Einfluß der räumlichen Struktur polycyclischer 4nπ-Helicene auf ihre ^1H -NMR-Spektren und ihre berechneten Verdrillungswinkel.

	$\delta\text{H9, H10[a]}$	Kohlenwasserstoff	Protonen-Linienformen[b]		Ber. Verdrillungswinkel [°]		restliche NMR-Daten[a, c]
			Dianion	Na^{\oplus} als Gegenion	Li^{\oplus} als Gegenion	Kohlenwasserstoff (MMX/MNDO) [8,7]	
1	7.83		-1.14	kein Spektrum	aufg. -70 °C	0/2	19.87
2	7.57		1.23	Lv. -20 °C	aufg. +20 °C aufg. -70 °C	33.02/36.86	58.82
3	7.47		1.65	Lv. -20 °C aufg. -70 °C	aufg. +20 °C	33.15/-	-
4	7.59d 7.87d $J = 2$ Hz		2.49d 2.28d $J = 2$ Hz	aufg. -20 °C	aufg. +20 °C	40.38/42.21	74.04

[a] Lithiumsalze. Signallage bezüglich TMS; die Linie von $[\text{D}_8]\text{THF}$ bei $\delta = 3.67$ wurde als Standard verwendet. [b] Lv. = Linienverbreiterung, aufg. = gut aufgelöste Signale. [c] δ -Werte und Kopplungskonstanten der Anionen (außer H9 und H10).

Hier beobachten wir eine signifikante Linienverschärfung. Wird Natrium zur Reduktion des $(4n + 2)\pi$ -Systems 3 verwendet, so ergeben sich bei -20 °C breite Signale, bei -70 °C dagegen ziemlich scharfe Linien (allerdings ohne erkennbare Spin-Spin-Kopplungen). Vom Lithiumsalz dieses Dianions erhält man schon bei Raumtemperatur ein gut aufgelöstes Spektrum. Die Überführung von 2,4-Di-*tert*-butyl-5,7-dimethylphenanthren 4^[2] in sein Dianion ergab einen noch stärkeren Effekt, d.h. $4^{2\ominus}/2\text{Na}^{\oplus}$ liefert schon bei -20 °C ein aufgelöstes Spektrum, das Dilithiumsalz erwartungsgemäß bei Raumtemperatur.

Dianionen mit zusätzlichen Alkylsubstituenten in anderen Stellungen als der 4- oder 5-Position zeigen Linienformen, die denen des ausschließlich 4,5-disubstituierten Phenanthren-Dianions $2^{2\ominus}$ sehr ähneln (Tabelle 1). Je stärker das Helicen verdrillt ist, um so mehr ist die Paratropie des 4nπ-Systems verringert^[4].

Um dieses Phänomen genauer zu untersuchen, wandten wir uns den ^1H -NMR-Signalen der Protonen in 9- und 10-Stellung der substituierten Phenanthrene zu. Dieselben Effekte wie dort treten auch bei den Protonen der anderen Positionen auf. Die 9, 10-Positionen tragen die größte Ladungsdichte, wie man aus den NMR-Spektren und $\omega\beta$ -HMO-Rechnungen für zweifach geladenes Phenanthren $1^{2\ominus}$ ableiten kann. Je mehr der Phenanthrenteil verdrillt ist, um so weniger ist das Spektrum zu höherer Feldstärke verschoben (Tabelle 1). Beispielsweise sind im Spektrum des Phenanthren-Dianions $1^{2\ominus}/2\text{Li}^{\oplus}$ die Signale der Protonen in 9- und 10-Stellung bei $\delta = -1.14$ zu finden, während sie im 2,4,5,7-Tetramethylphenanthren-Dianion $3^{2\ominus}/2\text{Li}^{\oplus}$ nach $\delta = +1.65$ verschoben sind. Die drastische Verschiebungsdifferenz von $\Delta\delta = 2.79$ ergibt sich aus dem unterschiedlichen Ausmaß der Paratropie in $1^{2\ominus}$ und $3^{2\ominus}$. Im Spektrum des Dianions von 2,4-Di-*tert*-butyl-5,7-dimethylphenanthren $4^{2\ominus}/2\text{Li}^{\oplus}$ erscheinen jene Protonensignale bei $\delta = 2.49$ und 2.28. In allen untersuchten Fällen wurde dieselbe Ladungsverteilung beobachtet. Bei Änderungen des Gegenions, des Lösungsmittels und der Temperatur blieb das NMR-Verhalten der Anionen (Linienformen und Verschiebungsdifferenzen) der Tendenz nach gleich.

Die Paratropie antiaromatischer 4nπ-Systeme und die Linienform ihrer ^1H -NMR-Signale korrelieren also mit dem Ausmaß ihrer Verdrillung. Da Antiaromatizität (genau wie Aromatizität) eine wirkungsvolle Delokalisierung zur Voraussetzung hat, glauben wir, daß die Verdrillung des Moleküls seine antiaromatischen Eigenschaften verringert. Die paratropen Verschiebung und die NMR-Linienformen können demnach als Sonden für die Antiaromatizität dienen.

Eingegangen am 19. Februar 1990 [Z 3805]

- [1] K. P. Meurer, F. Vögtle, *Top. Curr. Chem.* 127 (1985) 1.
- [2] H. Scherübl, U. Fritzsche, A. Mannschreck, *Chem. Ber.* 117 (1984) 336.
- [3] Übersichten: a) M. Rabinovitz, *Top. Curr. Chem.* 146 (1988) 99; b) M. Rabinovitz, Y. Cohen, *Tetrahedron* 44 (1988) 6957; c) K. Müllen, *Chem. Rev.* 84 (1984) 603.
- [4] M. Karplus, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* 38 (1963) 2803.
- [5] a) A. Minsky, A. Y. Meyer, M. Rabinovitz, *Tetrahedron* 41 (1985) 785; b) A. Minsky, A. Y. Meyer, R. Poupko, M. Rabinovitz, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 2164.
- [6] D-NMR-Untersuchungen der Dianionen werden gegenwärtig durchgeführt. Die ΔG^* -Werte der neutralen Systeme sind bekannt[2]. Für ΔG^* des 1,4,8-Trimethyl-5-isopropylphenanthren-Dianions ergibt sich ein unterer Grenzwert von 65 kJ mol⁻¹.
- [7] MNDO-Rechnungen wurden am Gerät CDC Cyber 180/855 mit NOS 2.7.1 und NOS/VE 1.4.1 durchgeführt. Programm: M. J. S. Dewar, W. Thiel, *Molecular Theory Program, Version 2.5*. Die Parameter für Wasserstoffbindungen und für Lithium wurden 1986 von A. Golblum, Hebrew University of Jerusalem, eingefügt.
- [8] a) Die MNDO-Rechnungen wurden am Olivetti M240 mit einem Mathematik-Coprozessor 18987 durchgeführt; PC Model MMX Calculations Serena Software. b) Röntgenuntersuchungen: R. Cosmo, T. W. Hambley, S. Sternhell, *J. Org. Chem.* 52 (1987) 3119.
- [9] Die NMR-Spektren wurden an einem Bruker-PFT-Spektrometer WP-200 SY bei 200.133 MHz (^1H -NMR) ausgeführt (^2H -Lock-System; Aspect-2000-Rechner mit 32 K).
- [10] Herstellung der zu messenden NMR-Lösungen: Lithium- oder Natriumdraht wurde in den oberen Teil eines verlängerten NMR-Röhrchens eingebracht, das 5-10 mg der polycyclischen Verbindung in 0.7 cm³ $[\text{D}_8]\text{THF}$ (Aldrich) enthielt. Die gefrorene Lösung wurde entgast und unter Vakuum abgeschmolzen. Mit dem Metall wurde die Lösung durch Umdrehen des Röhrchens in Kontakt gebracht.

C_4O_2 (1,2,3-Butatrien-1,4-dion), das erste Dioxid des Kohlenstoffs mit einer geraden Anzahl C-Atome

Von Günther Maier*, Hans Peter Reisenauer, Heinz Balli, Willy Brandt und Rudolf Janoschek

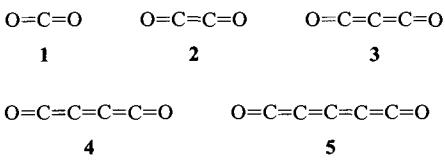
Professor Wolfgang Kirmse zum 60. Geburtstag gewidmet

Die seit langem bekannten Dioxide des Kohlenstoffs CO_2 , C_3O_2 3 und das kürzlich von uns hergestellte C_5O_2 5^[1] haben eine ungerade Anzahl C-Atome. Analoga mit gerader

[*] Prof. Dr. G. Maier, Dr. H. P. Reisenauer
Institut für Organische Chemie der Universität
Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen
Prof. Dr. H. Balli, Dipl.-Chem. W. Brandt
Institut für Farbenchemie der Universität
St. Johannsplatz 10, CH-4056 Basel (Schweiz)
Prof. Dr. R. Janoschek
Institut für Theoretische Chemie der Universität
Mozartgasse 14, A-8010 Graz (Österreich)

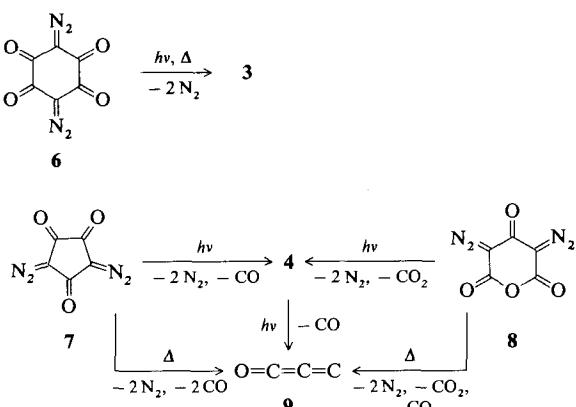
C-Anzahl – C_2O_2 **2** oder C_4O_2 **4** – konnten experimentell bisher nicht nachgewiesen werden^[2, 3].

Nach theoretischen Arbeiten sollen die Verbindungen **2** und **4** anders als **1**, **3** und **5** im Triplett-Grundzustand vorliegen^[4], was auch schon aus einfachen MO-Betrachtungen folgt: Die elektronische Situation entspricht der in O_2 . Die π -Molekülorbitale von **1–5** sind bei einer linearen Geome-



trie ($D_{\infty h}$) paarweise entartet (x - und y -Richtung sind ununterscheidbar). Dies führt bei einer geraden Anzahl an C-Atomen dazu, daß für die obersten besetzten Molekülorbitale nur zwei statt der für eine abgeschlossene Schale benötigten vier Elektronen zur Verfügung stehen. Nach der Hundschenschen Regel sollte diese Situation zu einem Triplett-Grundzustand führen.

Angeregt durch den einfachen synthetischen Zugang zu **5** durch photolytische oder thermische Zersetzung von Tris-diazocyclohexantrion^[1] haben wir die strukturell ähnlichen cyclischen Diazoketone **6**^[5]–**8** durch Diazogruppenübertragung hergestellt, um durch sie einen Zugang zu **2** oder **4** zu finden.



Die drei Vorläufer wurden sowohl einer Hochvakuum-Blitzpyrolyse mit anschließender Isolation der Produkte in einer Argon-Matrix unterworfen als auch direkt in der Matrix bestrahlt. Bei der Thermolyse von **6** und seiner Photolyse mit einer Hg-Niederdrucklampe (254 nm) läßt sich IR-spektroskopisch nur **3** nachweisen. Dagegen liefert die Gasphasenthermolyse der Diazoketone **7** und **8** das bereits bekannte C_3O **9**^[6], das durch seine charakteristischen Banden im IR-Spektrum der matrixisolierten Produkte identifiziert werden kann. Interessanter verläuft die Photolyse der matrixisolierten Vorläufer **7** und **8**, die entscheidend von der Wahl des eingestrahlten Lichts abhängt. Mit Wellenlängen > 300 nm (Hg-Hochdrucklampe/Kantenfilter oder Monochromator) entsteht in beiden Fällen wieder **9**. Verwendet man dagegen eine Hg-Niederdrucklampe (254 nm) als Bestrahlungsquelle, so wird zunächst nur wenig **9** gebildet. Das Hauptprodukt ist nun C_4O_2 **4**, dessen IR-Spektrum in Abbildung 1 wiedergegeben ist. Gestützt wird diese Zuordnung durch die Beobachtung, daß **4** bei Fortsetzung der Photolyse mit Wellenlängen > 300 nm sehr rasch in CO und **9** gespalten wird.

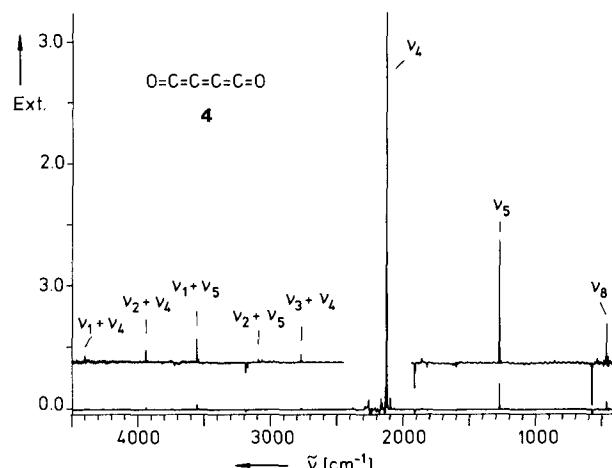


Abb. 1. Photolyse von **7** in einer Argonmatrix: Differenzspektrum (5 min 254 nm–10 min 335 nm; die nach unten zeigenden Banden gehören zu C_3O ; die Numerierung bezieht sich auf $D_{\infty h}$ -Symmetrie). Ext. = Extinktion.

Zur Unterstützung der Analyse des IR-Spektrums haben wir C_4O_2 (Triplett- und Singulettzustand) nach semiempirischen Methoden (PM3 und MNDO) berechnet [optimierte Geometrien: linear ($D_{\infty h}$) bzw. gewinkelt (C_{2h})]. In Tabelle 1

Tabelle 1. Beobachtete IR-Absorptionen (Argonmatrix, 12 K) und berechnete Grundschwingungen von **4** (${}^3\Sigma_g^-$, 1A_g) [cm^{-1}], relative IR-Intensitäten [%] in Klammern.

	Rechnung			Experiment
	${}^3\Sigma_g^-$ ($D_{\infty h}$)	1A_g (C_{2h})	${}^3\Sigma_g^-$ ($D_{\infty h}$)	
v_1 [a]	Σ_g 2515 (0.0)	A_g 2436 (0.0)	2597 (0.0)	2277 [b]
v_2	Σ_g 2062 (0.0)	A_g 2073 (0.0)	2144 (0.0)	1816 [b]
v_3	Σ_g 709 (0.0)	A_g 740 (0.0)	727 (0.0)	642 [b]
v_4	Σ_u 2319 (100.0)	B_u 2303 (100.0)	2481 (100.0)	2130.3 (100.0)
v_5	Σ_u 1408 (1.1)	B_u 1374 (0.8)	1451 (0.2)	1276.9 (7.0)
v_6	Π_g 436 (0.0)	A_g 375 (0.0)	547 (0.0)	–
		B_g 312 (0.0)	–	–
v_7	Π_g 326 (0.0)	A_g 317 (0.0)	363 (0.0)	–
v_8	Π_u 408 (1.3)	A_u 616 (1.2)	508 (1.5)	467.1 (2.0)
		B_u 200 (2.2)	–	–
v_9	Π_u 107 (0.0)	A_u 115 (0.0)	127 (0.0)	–
		B_u ≈ 0 [c] (0.7)	–	–
v_1 (Σ_g) + v_4 (Σ_u)				4403.0
v_1 (Σ_g) + v_5 (Σ_u)				3558.6
v_2 (Σ_g) + v_4 (Σ_u)				3943.4
v_2 (Σ_g) + v_5 (Σ_u)				3095.8
v_3 (Σ_g) + v_4 (Σ_u)				2771.3
v_3 (Σ_g) + v_5 (Σ_u)				1918.9

[a] Numerierung bezieht sich auf $D_{\infty h}$ -Symmetrie. [b] Aus Kombinationsbanden ermittelt, Mittelwert. [c] Schon bei sehr kleinen Geometrieveränderungen variieren die Werte für diese Schwingung zwischen 50 i und 50 cm^{-1} . Die damit verbundenen Energieunterschiede sind $< 0.01 \text{ kcal mol}^{-1}$. Dies spricht für das Vorliegen eines quasilinearen Moleküls.

sind die berechneten Schwingungsspektren den experimentellen Daten gegenübergestellt. Die für beide Geometrien erhaltenen Bandenmuster stimmen gleichermaßen gut mit dem experimentellen Spektrum überein, so daß eine Entscheidung zwischen linearer und leicht gewinkelte Struktur anhand des IR-Spektrums nicht möglich ist. Die beobachteten Banden bei 2130 und 1277 cm^{-1} können jedoch den beiden IR-aktiven Strettschwingungen Σ_u bzw. B_u zugeordnet werden, und die schwache Bande bei 467 cm^{-1} entspricht der höheren der beiden IR-aktiven Knickschwingungen der Rasse Π_u bzw. A_u . Die Lage der drei IR-inaktiven Strettschwingungen Σ_g bzw. A_g läßt sich indirekt aus den

sechs beobachtbaren Kombinationsbanden ($\Sigma_g + \Sigma_u$ bzw. $A_g + B_u$) errechnen. Sie sollten bei etwa 2277, 1816 und 642 cm^{-1} im Raman-Spektrum zu beobachten sein.

Wie der Photolyseverlauf von **7** und **8** von der Wellenlänge des eingestrahlten Lichts abhängt, verdeutlicht Abbildung 2.

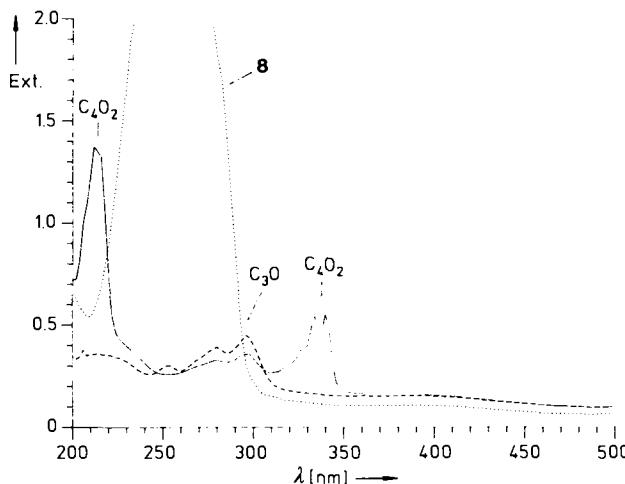
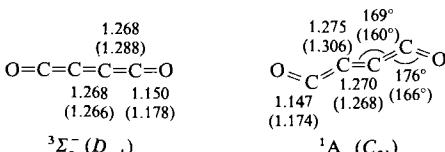


Abb. 2. Photolyse von **8** in einer Argonmatrix: (···) unbelichtet, (—) 5 min 254 nm, (---) 10 min 335 ± 10 nm.

Danach absorbiert C_4O_2 bei $\lambda = 340, 334$ und 212 nm , seine Absorption um 250 nm ist dagegen gering. Die Sekundärspaltung in C_3O und CO verläuft infolgedessen mit einer Hg -Niederdrucklampe ($\lambda = 254\text{ nm}$) entscheidend langsamer als mit längerwelligem Licht. Zusätzlich muß C_4O_2 noch oberhalb von 400 nm sehr schwach (im Spektrum nicht erkennbar) absorbieren, denn bei Einstrahlung mit monochromatischem Licht der Wellenlänge $436 \pm 10\text{ nm}$ wird es ebenfalls in C_3O und CO gespalten.

Die Gleichgewichtsstruktur von C_4O_2 im Triplettzustand wurde sowohl auf ab-initio-UHF/3-21G(d)-Niveau als auch mit der semiempirischen UHF-PM3-Methode berechnet (Schema 1, links). In beiden Fällen resultiert eine lineare Struktur ($D_{\infty h}$). Um den Grundzustand von **4** zu ermitteln, muß aufgrund der Orbitalsituation trotz Hundscher Regel der tiefste Singulettzustand untersucht werden – schließlich könnte dieser, anders als beim O_2 -Molekül, durch Abwinkeleungen stabilisiert werden und dann mit dem Triplettzustand energetisch konkurrieren. Sowohl ab-initio-SCF- als auch PM3-Rechnungen liefern eine nichtlineare Singulettstruktur mit C_{2h} -Symmetrie (Schema 1, rechts). Vier verschiedene



Schema 1. Links: Gleichgewichtsstruktur von **4** im tiefsten Triplettzustand, auf ab-initio-UHF/3-21G(d)-Niveau und semiempirisch (UHF-PM3, Werte in Klammern) berechnet. Die Bindungslängen sind in Å angegeben. Rechts: Gleichgewichtsstruktur von **4** im tiefsten Singulettzustand.

Rechenversuche weisen übereinstimmend auf einen Triplett-Grundzustand hin. Die geringen Termaufspaltungen (Tabelle 2) lassen aber keinen endgültigen Schluß auf den Grundzustand zu.

Elektronisch angeregte Zustände und ihre vertikalen Anregungsenergien von C_4O_2 wurden mit der MCSCF-Metho-

Tabelle 2. Berechnete relative Energie [kcal mol⁻¹] des jeweils tiefsten Singulett- und Triplettzustands von **4** [$^1\text{A}_g$ (C_{2h})] korreliert mit $^1\text{A}_g$ ($D_{\infty h}$).

	PM3-Cl[7]	MCSCF[a]	UMP2[9]	
	3-21+G	3-21G(d)	6-31G(d)	
$^1\text{A}_g$ (C_{2h})	8.8	8.5	4.8	4.0
$^3\Sigma_g^-$ ($D_{\infty h}$)	0.0	0.0	0.0	0.0

[a] 2-Elektronen-4-Orbitale- (Π_g, Π_u) -MCSCF[8].

de^[8] berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefaßt. Sowohl im Triplett- als auch im Singulett-Termschema gibt es bei ca. 180 und 400 nm symmetrieerlaubte

Tabelle 3. Berechnete (2-Konfigurationen-MCSCF) vertikale elektronische Übergänge λ [nm] aus $^3\Sigma_g^-$ ($D_{\infty h}$) bzw. $^1\text{A}_g$ (C_{2h}). *: symmetrieerlaubte Übergänge.

$^3\Sigma_g^-$	λ	$^1\text{A}_g$	λ
$^3\Delta_u$	433	$*^1\text{A}_u$	510
$^3\Sigma_u^+$	421	$*^1\text{B}_u$	435
$*^3\Sigma_u^-$	400	$*^1\text{B}_u$	412
$^3\Delta_u$	299	$*^1\text{A}_u$	339
$^3\Sigma_u^+$	295	$*^1\text{A}_u$	324
$*^3\Sigma_u^-$	176	$*^1\text{B}_u$	186

Anregungen, während Übergänge bei 330 nm nur vom $^1\text{A}_g$ -Zustand aus möglich sind. Die Daten für die beobachteten Absorptionen von C_4O_2 (Abb. 2) betragen, in guter Übereinstimmung mit den berechneten Singulettübergängen, 212, 334, 340 und über 400 nm . Für das Photolyseprodukt C_3O ergeben sich für die symmetrieerlaubten Übergänge $^1\Sigma^+ \rightarrow ^1\Pi$ und $^1\Sigma^+ \rightarrow ^1\Sigma^+$ rechnerisch 317 bzw. 288 nm. Diese Werte sind in guter Übereinstimmung mit Meßwerten bei 295 und 280 nm.

Die Photolyse von C_4O_2 bei Wellenlängen $> 400\text{ nm}$ kann mit dem berechneten Übergang $^1\text{A}_g \rightarrow ^1\text{B}_u$ bei 412 nm in Verbindung gebracht werden (Abb. 3). Läuft die Photolyse,

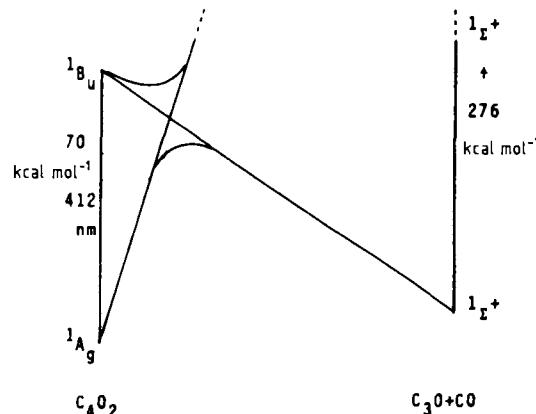


Abb. 3. Zustandskorrelationsdiagramm zum Mechanismus der Photolyse von C_4O_2 .

ausgehend von der C_{2h} , in der C_s -Symmetrie ab, so korreliert $^1\text{A}_g$ (C_4O_2 mit acht π -Elektronen) mit dem doppelt angeregten Zustand $^1\Sigma^+$ (C_3O mit sechs π -Elektronen) + $^1\Sigma^+$ (CO mit 2 π -Elektronen). $^1\text{B}_u$ (C_4O_2 mit sechs π -Elektronen) korreliert mit dem Grundzustand $^1\Sigma^+$ (C_3O mit vier π -Elektronen) + $^1\Sigma^+$ (CO). Infolge der vermiedenen Kreuzung kann C_4O_2 ($^1\text{B}_u$) nichtadiabatisch zu $\text{C}_3\text{O} + \text{CO}$ in den Grundzuständen zerfallen. Die Barriereförderung zur kinetischen Stabilisierung von C_4O_2 ($^1\text{A}_g$) muß nach Abbil-

dung 3 unter dem Schnittpunkt der Korrelationslinien liegen, also unter 60 kcal mol^{-1} . Literaturwerte von $200 \text{ kcal mol}^{-1}$ ^[4f] beruhen auf ungeeigneten Rechenverfahren (SCF), die eine vermiedene Kreuzung nicht beschreiben können.

In der Hoffnung, einen direkten Nachweis für den Triplettscharakter von C_4O_2 zu erhalten, haben wir die bestrahlten ($\lambda = 254 \text{ nm}$) Proben von 7 und 8 (Argonmatrix) ESR-spektroskopisch untersucht. Bis zur maximalen Magnetfeldstärke des verfügbaren Spektrometers von 7000 Gauß (Meßfrequenz: 9.38 GHz) läßt sich jedoch kein Triplettignal registrieren. Vorausgesetzt, C_4O_2 hat tatsächlich einen Triplett-Grundzustand, muß der Nullfeld-Aufspaltungsparameter D also größer als 1.0 cm^{-1} sein^[10]. Ein solcher Wert ist nicht unvernünftig, denn für strukturell ähnliche lineare Cumulene (Grundzustand $^3\Sigma$) wie C_nO ($n = \text{gerade}$)^[11], C_n ($n > 2$, gerade)^[12], CNN^[13], SiCO^[14] und SiNN^[14] wurden sehr hohe D -Werte gemessen. Das negative ESR-Ergebnis schließt also einen Triplett-Grundzustand für C_4O_2 keinesfalls aus.

Fazit: C_4O_2 ist ein unter Matrixbedingungen stabiles Molekül. Es läßt sich photochemisch leicht in C_3O und CO spalten. Die Frage, ob das Molekül einen Singulett- oder Triplett-Grundzustand hat, ist offen.

Experimentelles

7: 0.50 g (4.5 mmol) 1,2,4-Cyclopentantrion^[15] und 5.00 g (17.1 mmol) 2-Azido-3-ethylbenzothiazoliumtetrafluoroborat^[16] wurden in 200 mL Wasser mit 3 Tropfen 32proz. HCl angesäuert und 15 min bei 50°C gerührt (Lichtauschluß). Nach Extraktion mit CH_2Cl_2 und Trocknen der organischen Phase (Na_2SO_4) wurde an 20 g Kieselgel gereinigt. Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum ergab 0.53 g (72%) kristallines Produkt. Zur weiteren Reinigung wurde die Substanz aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ umkristallisiert; Ausbeute 0.42 g (57%) farblose Plättchen. $\text{Fp} = 135-137^\circ\text{C}$ (Zers.), merkliche Zersetzung ab 120°C . UV (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} (\lg \epsilon) = 256 \text{ nm}$ (4.37), 288 (4.01), 311 (3.51), 340 (3.55). IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2160 \text{ cm}^{-1}$, 2135, 1755, 1685, 1355, 1310, 712. MS (70 eV): $m/z = 164$ (9%, M^+), 136 (7), 80 (86), 68 (69), 52 (100). Korrekte Elementaranalyse.

8: 0.60 g (4.7 mmol) Dihydropyran-2,4,6-trion^[17] und 3.00 g (10.3 mmol) 2-Azido-3-ethylbenzothiazoliumtetrafluoroborat^[16] wurden in 150 mL 100proz. Eisessig 20 h bei 20°C und 2 h bei 60°C gerührt. Danach füllte man das Rohprodukt durch Zugabe von 180 mL Et_2O . Nach Filtration wurde der kristalline Rückstand in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ (4:1) fast vollständig gelöst und mit CH_2Cl_2 als Laufmittel an Kieselgel chromatographisch gereinigt. Einengen der flüssigen Phase ergab einen kristallinen Rückstand, der in 60 mL CH_2Cl_2 und 20 mL CH_3CN gelöst wurde. Durch tropfenweise Zugabe von 250 mL Et_2O und Filtration wurden 0.31 g (36%) farblose Plättchen erhalten. Merkliche Zersetzung ab 150°C . UV (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} (\lg \epsilon) = 244 \text{ nm}$ (4.23), 258 (4.28), 268 (4.27), 280 (4.24). IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2170 \text{ cm}^{-1}$, 2100, 1750, 1740, 1715, 1640, 1355, 740, 735. MS (70 eV): m/z (%) = 180 (30, M^+), 80 (10), 68 (39), 52 (100). Korrekte Elementaranalyse.

Eingegangen am 5. März 1990 [Z 3830]

[1] G. Maier, H. P. Reisenauer, U. Schäfer, H. Balli, *Angew. Chem. 100* (1988) 590; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 27* (1988) 566; siehe auch: F. Holland, M. Winnewisser, G. Maier, H. P. Reisenauer, A. Ulrich, *J. Mol. Spectrosc. 130* (1988) 470.

[2] a) J. J. Bloomfield, J. R. S. Irelan, A. P. Marchand, *Tetrahedron Lett. 1968*, 5647. Wir haben schon früher (unveröffentlichte Versuche, 1979) die in dieser Arbeit beschriebenen überbrückten 1,2-Dione in einer Argonmatrix belichtet und dabei lediglich CO gefunden. b) H.-D. Scharf, R. Klar, *Tetrahedron Lett. 1971*, 517; c) J. Stratton, B. Zwanenburg, A. Wagenaar, A. C. Udding, *ibid. 1969*, 125; d) D. Bryce-Smith, A. Gilbert, *J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1968*, 1319; e) D. L. Dean, H. Hart, *J. Am. Chem. Soc. 94* (1972) 687; f) M. B. Rubin, M. Weiner, H.-D. Scharf, *ibid. 98* (1976) 5699.

[3] Die Existenz der analogen Kohlensulfide C_2S_2 und C_4S_2 konnte massenspektroskopisch bewiesen werden: D. Sülzle, H. Schwarz, *Angew. Chem. 100* (1988) 1384; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 27* (1988) 1591; *Chem. Ber. 122* (1989) 1803. Inzwischen haben wir C_2S_2 auf unabhängigem Wege erzeugt und in einer Argonmatrix isoliert. Umgekehrt konnten H. Schwarz und D. Sülzle C_4O_2 durch Neutralisations-Reionisations-Massenspektrometrie ebenfalls nachweisen, siehe die direkt folgende Zuschrift: D. Sülzle, H. Schwarz, *Angew. Chem. 102* (1990) 923; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 29* (1990) Nr. 8.

- [4] a) G. P. Raine, H. F. Schaefer III, R. C. Haddon, *J. Am. Chem. Soc. 105* (1983) 194; b) R. C. Haddon, D. Poppinger, L. Radom, *ibid. 97* (1975) 1645; c) R. C. Haddon, *Tetrahedron Lett. 1972*, 3897; d) J. Fleischhauer, M. Beckers, H.-D. Scharf, *ibid. 1973*, 4275; e) P. Lindner, Y. Öhrn, J. B. Sabin, *Int. J. Quantum Chem. Symp. 7* (1973) 261; f) R. D. Brown, E. H. N. Rice, *J. Am. Chem. Soc. 106* (1984) 6475.
- [5] F. Henle, *Justus Liebigs Ann. Chem. 350* (1906) 344.
- [6] a) R. L. DeKock, W. Weltner, Jr., *J. Am. Chem. Soc. 93* (1971) 7106; b) R. D. Brown, F. Eastwood, P. S. Elmer, P. D. Godfrey, *ibid. 105* (1983) 6496; c) R. D. Brown, P. D. Godfrey, P. S. Elmer, M. Rodler, L. M. Tack, *ibid. 107* (1985) 4112; d) R. D. Brown, D. E. Pullin, E. H. N. Rice, M. Rodler, *ibid. 107* (1985) 7877.
- [7] J. J. P. Stewart, *J. Comput. Chem. 10* (1989) 209,221.
- [8] H. J. Werner, W. Meyer, *J. Chem. Phys. 74* (1981) 5794; H. J. Werner, E. A. Reinsch, *ibid. 76* (1982) 3144.
- [9] J. S. Binkley, M. J. Frisch, D. J. DeFrees, R. Krishnan, R. A. Whiteside, H. B. Schlegel, E. M. Fluder, J. A. Pople: *GAUSSIAN 82*, Carnegie-Mellon University, Pittsburgh 1982.
- [10] E. Wasserman, L. C. Snyder, W. A. Yager, *J. Chem. Phys. 41* (1964) 1763.
- [11] a) R. J. Van Zee, G. R. Smith, W. Weltner, Jr., *J. Am. Chem. Soc. 110* (1988) 609; b) D. W. Ewing, *ibid. 111* (1989) 8809.
- [12] R. J. Van Zee, R. F. Ferrante, K. J. Zeringue, W. Weltner, Jr., D. E. Ewing, *J. Chem. Phys. 88* (1988) 3465.
- [13] a) E. Wasserman, L. Barash, W. A. Yager, *J. Am. Chem. Soc. 87* (1965) 2075; b) G. R. Smith, W. Weltner, Jr., *J. Chem. Phys. 62* (1975) 4592.
- [14] R. R. Lembke, R. F. Ferrante, W. Weltner, Jr., *J. Am. Chem. Soc. 99* (1977) 416.
- [15] J. H. Boothe, R. G. Wilkinson, S. Kushner, J. H. Williams, *J. Am. Chem. Soc. 75* (1953) 1732.
- [16] H. Balli, F. Kersting, *Justus Liebigs Ann. Chem. 647* (1961) 1.
- [17] R. Kaushal, *J. Ind. Chem. Soc. 17* (1940) 138.

Nachweis von 1,2,3-Butatrien-1,4-dion, seinem Radikalanion und seinem Radikalkation in der Gasphase **

Von *Detlev Sülzle* und *Helmut Schwarz* *

Professor Wolfgang Kirmse zum 60. Geburtstag gewidmet

Das außerordentliche Interesse^[1] an linearen oder quasilinearen Cumulenen der allgemeinen Struktur XC_nY (X, Y: freies Elektronenpaar, H_2 , O, S; $n \geq 2$) hat mehrere Ursachen: Die Verbindungen, von denen einige als zentrale Zwischenstufen bei der Entstehung interstellarer Spezies vermutet werden, haben ungewöhnliche spektroskopische Eigenschaften, und ihre Reaktivität/Stabilität wie auch der elektronische Grundzustand (Singulett versus Triplet) sollten einer „gerade/ungerade-Alternanz“ genügen. Während viele Kombinationen von XC_nY für $n = 3, 5$ schon lange bekannt sind, entzogen sich die geradzahligen Analoga ($n = 2, 4, 6$) oftmals einem zweifelsfreien experimentellen Nachweis. Daß dieser Befund aber nicht – wie ursprünglich vermutet^[2] – durch eine intrinsische Instabilität dieser Cumulene bedingt ist, sondern das Ergebnis schneller bimolekularer Reaktionen sein muß, belegt die Beobachtung, daß z. B. die Dithiocumulene SC_nS ($n = 2, 4, 6$)^[1, 3, 4] und auch die gemischten S/O-Cumulene $\text{SC}_2\text{O}^{[5]}$ und $\text{SC}_4\text{O}^{[6]}$ in der Gasphase durch Neutralisations-Reionisations-Massenspektrometrie (NRMS)^[7] identifiziert werden konnten.

Erfolglos waren dagegen alle bisher durchgeführten Experimente, geradzahlige Cumulendione OC_nO ($n = 2, 4, 6$) herzustellen und zu charakterisieren. Obwohl beispielsweise Ethylendion OC_2O nach ab-initio-Rechnungen als kinetisch extrem stabilisiertes Triplet vermutet wird^[8], ist es seit den

[*] Prof. Dr. H. Schwarz, Dipl.-Chem. D. Sülzle
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Graduiertenkolleg Chemie Berlin gefördert.