

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

	δ H9, H10[a]		Protonen-Linienformen[b]		Ber. Verdrillungswinkel [°]		restliche NMR-Daten[a, c]
	Kohlenwasserstoff	Dianion	Na [⊕] als Gegenion	Li [⊕] als Gegenion	Kohlenwasserstoff (MMX/MNDO) [8,7]	Anion (MNDO)[7]	
1	7.83	− 1.14	kein Spektrum	aufg. − 70 °C	0/2	19.87	0.62 (d, 2 H; H1,8), <i>J</i> = 6.5 Hz; 0.80 (d, 2 H; H4,5), <i>J</i> = 5.7 Hz; 1.69 (t, 2 H; H3,6), <i>J</i> = 6.2 Hz; 2.75 (t, 2 H; H2,7), <i>J</i> = 6.5 Hz
2	7.57	1.23	Lv. − 20 °C	aufg. + 20 °C aufg. − 70 °C	33.02/36.86	58.82	2.40 (d, 2 H; H1,8), <i>J</i> = 6.3 Hz; 3.62 (d, 2 H; H3,6), <i>J</i> = 6.3 Hz; 4.32 (t, 2 H; H2,7), <i>J</i> = 6.3 Hz
3	7.47	1.65	Lv. − 20 °C aufg. − 70 °C	aufg. + 20 °C	33.15/−	−	2.74 (s, 2 H; H1,8); 3.71 (s, 2 H; H3,6); 0.65, 0.04 (s, 6 H, 6 H; Me)
4	7.59d 7.87d <i>J</i> = 2 Hz	2.49d 2.28d <i>J</i> = 2 Hz	aufg. − 20 °C	aufg. + 20 °C	40.38/42.21	74.04	2.87, 3.07 (s, 1 H, 1 H; H1,8); 4.15, 4.54 (s, 1 H, 1 H; H3,6); 1.23, 0.73 (s, 9 H, 9 H; <i>t</i> Bu); 1.42, 0.84 (s, 3 H, 3 H; Me)

[a] Lithiumsalze. Signallage bezüglich TMS; die Linie von [D₈]THF bei δ = 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) π -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⊖}/2 Na[⊕] 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⊖} sehr ähneln (Tabelle 1). Je stärker das Helicen verdrillt ist, um so mehr ist die Paratropie des 4n π -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 oß-HMO-Rechnungen für zweifach geladenes Phenanthren **1**^{2⊖} 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⊖}/2 Li[⊕] die Signale der Protonen in 9- und 10-Stellung bei δ = − 1.14 zu finden, während sie im 2,4,5,7-Tetramethylphenanthren-Dianion **3**^{2⊖}/2 Li[⊕] nach δ = + 1.65 verschoben sind. Die drastische Verschiebungsdifferenz von $\Delta\delta$ = 2.79 ergibt sich aus dem unterschiedlichen Ausmaß der Paratropie in **1**^{2⊖} und **3**^{2⊖}. Im Spektrum des Dianions von 2,4-Di-*tert*-butyl-5,7-dimethylphenanthren **4**^{2⊖}/2 Li[⊕] erscheinen jene Protonensignale bei δ = 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 4n π -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 paratrophe Verschiebung und die NMR-Linienformen können demnach als Sonden für die Antiaromatizität dienen.

- [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 Syber 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 [D₈]THF (Aldrich) enthält. Die gefrorene Lösung wurde entgast und unter Vakuum abgeschmolzen. Mit dem Metall wurde die Lösung durch Umdrehen des Röhrchens in Kontakt gebracht.

C₄O₂ (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

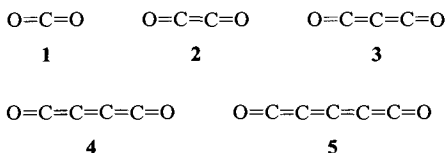
Die seit langem bekannten Dioxide des Kohlenstoffs CO₂, C₃O₂ **3** und das kürzlich von uns hergestellte C₅O₂ **5**^[1] haben eine ungerade Anzahl C-Atome. Analoga mit gerader

- [*] 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. Johannsvorstadt 10, CH-4056 Basel (Schweiz)
Prof. Dr. R. Janoschek
Institut für Theoretische Chemie der Universität
Mozartgasse 14, A-8010 Graz (Österreich)

Eingegangen am 19. Februar 1990 [Z 3805]

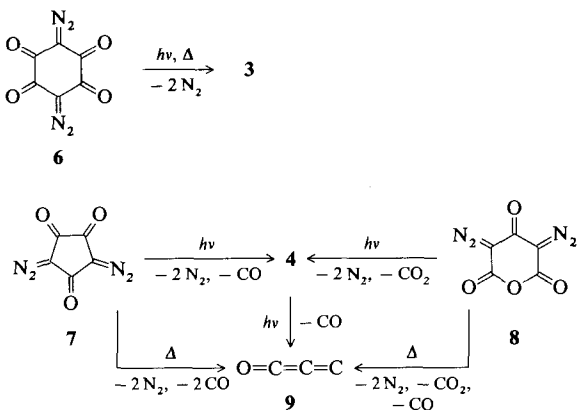
C-Anzahl – C₂O₂ **2** oder C₄O₂ **4** – konnten experimentell bisher nicht nachgewiesen werden^[2, 3].

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 O₂. Die π -Molekülorbitale von **1–5** sind bei einer linearen Geome-



trie (*D_{∞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 Hundschen Regel sollte diese Situation zu einem Triplett-Grundzustand führen.

Angeregt durch den einfachen synthetischen Zugang zu **5** durch photolytische oder thermische Zersetzung von Trisdiazocyclohexantrion^[11] 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 C₃O **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 eingestrahnten 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 C₄O₂ **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.

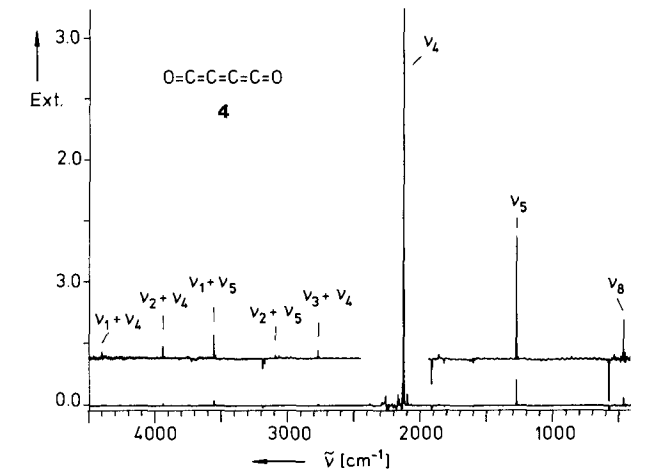


Abb. 1. Photolyse von **7** in einer Argonmatrix: Differenzspektrum (5 min 254 nm–10 min 335 nm; die nach unten zeigenden Banden gehören zu C₃O; die Numerierung bezieht sich auf *D_{∞h}*-Symmetrie). Ext. = Extinktion.

Zur Unterstützung der Analyse des IR-Spektrums haben wir C₄O₂ (Triplett- und Singulettzustand) nach semiempirischen Methoden (PM3 und MNDO) berechnet [optimierte Geometrien: linear (*D_{∞h}*) bzw. gewinkelt (*C_{2h}*)]. In Tabelle 1

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

		Rechnung				Experiment	
		(PM3)		(MNDO)			
		³ Σ _g [−] (<i>D_{∞h}</i>)	¹ A _g (<i>C_{2h}</i>)	³ Σ _g [−] (<i>D_{∞h}</i>)	¹ A _g (<i>C_{2h}</i>)		
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_{∞h}*-Symmetrie. [b] Aus Kombinationsbanden ermittelt, Mittelwert. [c] Schon bei sehr kleinen Geometrieänderungen variieren die Werte für diese Schwingung zwischen 50 i und 50 cm^{−1}. Die damit verbundenen Energieunterschiede sind < 0.01 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 gewinkelter Struktur anhand des IR-Spektrums nicht möglich ist. Die beobachteten Banden bei 2130 und 1277 cm^{−1} können jedoch den beiden IR-aktiven Streckschwingungen 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 Streckschwingungen 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 eingestrahnten Lichts abhängt, verdeutlicht Abbildung 2.

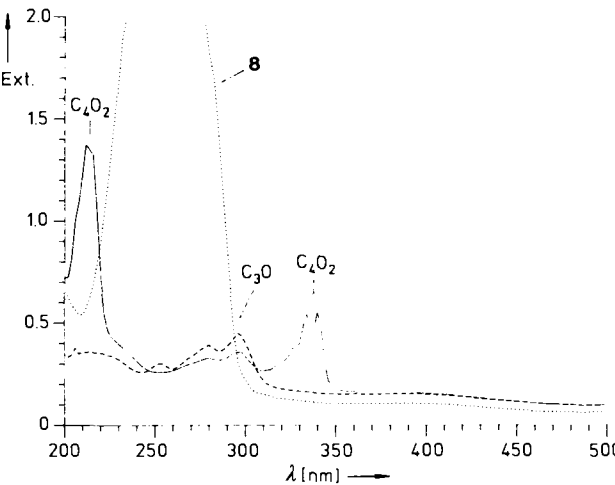
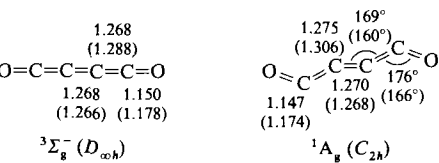


Abb. 2. Photolyse von 8 in einer Argonmatrix: (···) unbelichtet, (—) 5 min 254 nm, (---) 10 min 335 ± 10 nm.

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 Orbital-situation trotz Hund-scher Regel der tiefste Singulettzustand untersucht werden – schließlich könnte dieser, anders als beim O_2 -Molekül, durch Abwinkelungen 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 Term-aufspaltungen (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 [${}^1A_g(C_{2h})$ korreliert mit ${}^1\Delta_g(D_{\infty h})$].

	PM3-CI [7]	MCSCF [a] 3-21 + G	UMP2 [9] 3-21G(d)	6-31G(d)
${}^1A_g(C_{2h})$	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 symmetrierlaubte

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

${}^3\Sigma_g^-$	λ	1A_g	λ
${}^3\Delta_u$	433	* 1A_u	510
${}^3\Sigma_u^+$	421	* 1B_u	435
* ${}^3\Sigma_u^-$	400	* 1B_u	412
${}^3\Delta_u$	299	* 1A_u	339
${}^3\Sigma_u^+$	295	* 1A_u	324
* ${}^3\Sigma_u^-$	176	* 1B_u	186

Anregungen, während Übergänge bei 330 nm nur vom 1A_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 symmetrierlaubten 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 ${}^1A_g \rightarrow {}^1B_u$ bei 412 nm in Verbindung gebracht werden (Abb. 3). Läuft die Photolyse,

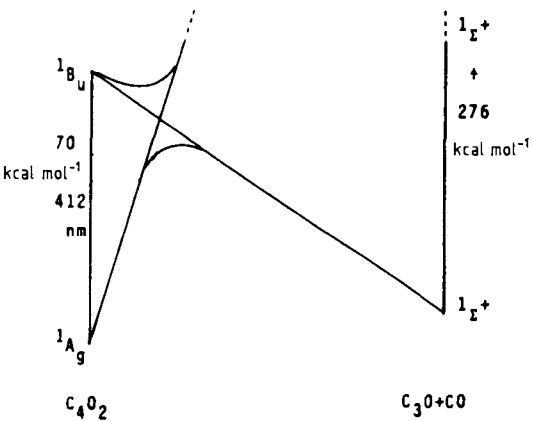


Abb. 3. Zustandskorrelationsdiagramm zum Mechanismus der Photolyse von C_4O_2 .

ausgehend von der C_{2h} -, in der C_s -Symmetrie ab, so korreliert ${}^1A_g(C_4O_2)$ mit acht π -Elektronen) mit dem doppelt angeregten Zustand ${}^1\Sigma^+(C_3O)$ mit sechs π -Elektronen) + ${}^1\Sigma^+(CO)$ mit 2 π -Elektronen). ${}^1B_u(C_4O_2)$ 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 (1B_u) nichtadiabatisch zu $C_3O + CO$ in den Grundzuständen zerfallen. Die Barrierenhöhe zur kinetischen Stabilisierung von C_4O_2 (1A_g) muß nach Abbil-

dung 3 unter dem Schnittpunkt der Korrelationslinien liegen, also unter 60 kcal mol⁻¹. Literaturwerte von 200 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 C₄O₂ zu erhalten, haben wir die bestrahlten (λ = 254 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 Triplettssignal registrieren. Vorausgesetzt, C₄O₂ hat tatsächlich einen Tripletts-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 ³Σ) wie C_nO (*n* = 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 Tripletts-Grundzustand für C₄O₂ keinesfalls aus.

Fazit: C₄O₂ ist ein unter Matrixbedingungen stabiles Molekül. Es läßt sich photochemisch leicht in C₃O und CO spalten. Die Frage, ob das Molekül einen Singulett- oder Tripletts-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-ethylbenzothiazoliumtetrafluorborat [16] wurden in 200 mL Wasser mit 3 Tropfen 32proz. HCl angesäuert und 15 min bei 50 °C gerührt (Lichtaustschluß). Nach Extraktion mit CH₂Cl₂ und Trocknen der organischen Phase (Na₂SO₄) 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 CH₂Cl₂/Et₂O umkristallisiert; Ausbeute 0.42 g (57%) farblose Plättchen. Fp = 135–137 °C (Zers.), merkliche Zersetzung ab 120 °C. UV (CH₂Cl₂): λ_{max}(lg ε) = 256 nm (4.37), 288 (4.01), 311 (3.51), 340 (3.55). IR (KBr): ν̄ = 2160 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-ethylbenzothiazoliumtetrafluorborat [16] wurden in 150 mL 100proz. Eisessig 20 h bei 20 °C und 2 h bei 60 °C gerührt. Danach fällte man das Rohprodukt durch Zugabe von 180 mL Et₂O. Nach Filtration wurde der kristalline Rückstand in CH₂Cl₂/CH₃CN (4:1) fast vollständig gelöst und mit CH₂Cl₂ als Laufmittel an Kieselgel chromatographisch gereinigt. Einengen der flüssigen Phase ergab einen kristallinen Rückstand, der in 60 mL CH₂Cl₂ und 20 mL CH₃CN gelöst wurde. Durch tropfenweise Zugabe von 250 mL Et₂O und Filtration wurden 0.31 g (36%) farblose Plättchen erhalten. Merkliche Zersetzung ab 150 °C. UV (CH₂Cl₂): λ_{max}(lg ε) = 244 nm (4.23), 258 (4.28), 268 (4.27), 280 (4.24). IR (KBr): ν̄ = 2170 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. Winnawisser, 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. Strating, 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 Kohlenulfide C₂S₂ und C₄S₂ 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 C₂S₂ auf unabhängigem Wege erzeugt und in einer Argonmatrix isoliert. Umgekehrt konnten H. Schwarz und D. Sülzle C₄O₂ 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 Liebig's 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 Liebig's 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 quasi-linearen Cumulenen der allgemeinen Struktur XC_nY (X, Y: freies Elektronenpaar, H₂, O, S; *n* ≥ 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 Tripletts) sollten einer „gerade/ungerade-Alternanz“ genügen. Während viele Kombinationen von XC_nY für *n* = 3, 5 schon lange bekannt sind, entzogen sich die geradzahigen 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 SC₂O^[5] und SC₄O^[6] in der Gasphase durch Neutralisations-Reionisations-Massenspektrometrie (NRMS)^[7] identifiziert werden konnten.

Erfolglos waren dagegen alle bisher durchgeführten Experimente, geradzahige Cumulendione OC_nO (*n* = 2, 4, 6) herzustellen und zu charakterisieren. Obwohl beispielsweise Ethylendion OC₂O nach ab-initio-Rechnungen als kinetisch extrem stabilisiertes Tripletts 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.