

Abstände B2-B4 und B2-B5 mit Werten zwischen 1.97 und 2.11 Å besonders lang. Entsprechend weit weichen die Dreiecke B2-B4-N und B2-B5-N mit Winkeln am N-Atom von 83.5 bzw. 85.8° von der Gleichseitigkeit ab. Je weiter entfernt die Clusterbegrenzungsflächen vom N-Atom liegen, um so mehr nähern sie sich der Gleichseitigkeit an.

Die gefundene *nido*-Struktur des Anions von **3** entspricht der Erwartung. Durch Herausnahme des Atoms B3 aus dem hypothetischen *closo*-Körper A beseitigt man die ungünstige Konnektivität $k = 6$ der Atome B4 und B5 im Clustergerüst, also ihre siebenfache Koordination bei Miteinbeziehung der *exo*-H-Atome. Gleichzeitig wird in der Position 1 mit $k = 3$ ein optimaler Platz für das elektronegative N-Atom geschaffen. Die Atome B8 und B9 gewinnen die Konnektivität $k = 4$ und sind damit geeignet, eine H-Brücke mit dem H-Atom auf der Spiegelebene des freien Anions von **3** zu bilden, während alle anderen B-Atome mit $k = 5$ zur H-Brückenbildung nicht geeignet sind. Für die hier gefundene *nido*-Struktur gibt es zwei Vorläufer. Einer ist die Verbindung *nido*-[(Cp*Rh)OB₁₀H₈Cl(PMe₂Ph)] mit dem besonders elektronegativen O-Atom in Position 1, dem Rh-Atom überraschenderweise in Position 8 (Übergangsmetalle bevorzugen normalerweise Positionen hoher Konnektivität) und den Liganden Cl und PMe₂Ph in den Positionen 5 bzw. 9^[6]. Im zweiten Beispiel, [(CpCo)Se₂B₉H₉], befinden sich das Co und die beiden Se-Atome in den Positionen 4, 1 bzw. 9, so daß die Se-Atome ein Minimum, das Metallatom ein Maximum an Konnektivität haben. Außerdem bekommt das Metallatom die Se-Atome als begehrte Nachbarn^[7]. Die *nido*-Verbindung Et₄C₄B₈H₈ gehorcht demselben Strukturprinzip, nur daß hier noch die Bindung B4-B9 geöffnet ist, so daß den elektronegativen C-Atomen in den Positionen 1, 4, 8 und 9 Plätze mit je zweimal $k = 3$ und $k = 4$ zur Verfügung stehen^[8]. Andere Möglichkeiten, zu *nido*-Derivaten von **A** zu gelangen, bestehen in der Herausnahme des Atoms B5 oder – bei gleichzeitiger Öffnung der Bindung B5-B8 – des Atoms B1^[9].

Die Struktur des Anions von **3** scheint thermodynamisch sehr stabil zu sein, reagiert doch **3** solvolytisch weder mit Wasser noch mit Alkoholen. Dasselbe Anion bildet sich, wenn man **2** mit LiMe/tmeda, KOtBu/[18]Krone-6 oder KF/[18]Krone-6 umsetzt, nur daß dann statt der Base MeO⁻ die Basen Me⁻, tBuO⁻ bzw. F⁻ in 2-Stellung gebunden sind^[10]. Bei der Bildung dieser Anionen stammt das brückenständige H-Atom offenbar von der vormaligen terminalen Position 2, von der es durch die jeweilige Base verdrängt wurde. Im Falle der Einwirkung von MeOH auf **2** kommt zunächst auch MeOH als Quelle für das μ -H-Atom in Frage. Bei der Methanolyse von **2** mit CD₃OD wandert jedoch kein Deuterium in die Brückenposition. Dies belegt, daß auch bei der Methanolyse von **2** das 2-ständige H-Atom offenbar intramolekular in die Brückenposition verschoben wird und daß dieses H-Atom mit dem Überschuß an Methanol und insbesondere mit den Protonen im Medium keinen Austausch eingeht.

Insgesamt verläuft der Basenangriff auf *closo*-MeNB₁₁H₁₁ anders als auf *closo*-C₂B₁₀H₁₂: Hier genügt statt stark basischem Alkoholat schwach basischer Alkohol; es tritt auch kein Abbau vom zwölfeckigen *closo*- zum elfeckigen *nido*-Cluster ein, vielmehr öffnet sich der zwölfeckige *closo*- zum zwölfeckigen *nido*-Cluster.

Experimentelles

2: Zu einer Lösung von 1.02 g **1** (4.14 mmol)[1] in 20 mL CH₂Cl₂ tropft man bei –50 °C 0.46 mL (4.19 mmol) Methyltriflat. Nach 12 h Rühren bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand dreimal mit je 15 mL Pentan extrahiert. Aus der auf 10 mL eingengten Pentanlösung kristallisieren bei –40 °C 0.28 g (42%) **2** als farbloser, bei 20 °C/0.001 Torr sublimierbarer Feststoff. – NMR-Spektren in C₆D₆ bei 25 °C: ¹H-

NMR (499.843 MHz, TMS): $\delta = 1.83$ (s, Me), 2.16 (H2 – H6), 2.47 (H7 – H11), 3.03 (H12), Messung und Zuordnung der drei B-H-Signale als Kreuzpeaks im 2D-¹¹B-¹H-NMR-Spektrum; ¹¹B-NMR (160.364 MHz, Et₂O · BF₃): $\delta = -11.2$ (d, $J = 147$ Hz, B7 – B11, Kreuzpeaks im 2D-¹¹B-¹H-NMR-Spektrum mit B2 – B6 und mit B12), –5.1 (d, $J = 183$ Hz, B2 – B6, kein Kreuzpeak mit B12), –0.1 (d, $J = 147$ Hz, B12).

3: Zu einer Lösung von 39.0 mg (0.245 mmol) **2** in 2 mL CH₂Cl₂ gibt man bei Raumtemperatur 0.10 mL Methanol. Nach 30 min Rühren versetzt man mit einer Lösung von 140 mg (0.256 mmol) [N(PPh₃)₂]Cl in 3 mL CH₂Cl₂. Bei Zugabe von Pentan fällt **3** aus, wird filtriert und dreimal mit je 2 mL Pentan gewaschen. Nach Trocknen erhält man 175 mg (98%) analysenreines Bis(triphenylphosphoranylidene)ammonium-[2-methoxy-1-methyl-8,9- μ -hydrodecahydro-1-aza-*nido*-dodecaborat] **3**. Einkristalle von **3** entstehen bei –40 °C aus Hexan/Dichlormethan. – NMR-Spektren bei 25 °C in CDCl₃ (Frequenzen und Standard wie bei **2**): ¹H{¹¹B}-NMR: $\delta = -3.81$ (breit, μ -H8/9), 0.32 (H13), 1.41 (H10/11), 1.52 (H4/5), 1.85 (H6/7), 2.15 (s, 3H, NMe), 2.44 (H12), 3.16 (H8/9), 3.80 (s, 3H, OMe), 7.42–7.68 (30H, Ph), Zuordnung der *exo*-B-H-Signale als Kreuzpeaks im 2D-¹¹B-¹H-NMR-Spektrum; ¹¹B-NMR-Spektrum: $\delta = -34.7$ (d, $J = 134$ Hz, B13), –18.6 (d, $J = 134$ Hz, B6/7), –13.4 (d, $J = 134$ Hz, B4/5), –11.8 (d, $J = 134$ Hz, B10/11), –8.2 (d, $J = 134$ Hz, B12), 1.9 (d, $J = 147$ Hz, B8/9), 9.3 (s, B2), Zuordnung mit Hilfe der Kreuzpeaks im 2D-¹¹B-¹H-NMR-Spektrum; ¹³C-NMR (125.697 Hz, TMS): $\delta = 37.7$ (NMe), 53.4 (OMe), 126.9 (d, $J_{\text{PC}} = 108$ Hz, *ipso*-C von Ph), 129.6, 132.0, 133.8 (Ph).

Eingegangen am 8. April 1992 [Z 5288]

CAS-Registry-Nummern:

1, 142581-18-8; **2**, 142581-19-9; **3**, PPN, 142581-21-3; **3** · H⁺, 142611-00-5; Me⁻, 15194-58-8; tBuO⁻, 16331-65-0; F⁻, 16984-48-8.

- [1] J. Müller, J. Runsink, P. Paetzold, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 201; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 175.
- [2] R. A. Wiesboeck, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 1642–1643.
- [3] L. D. Brown, W. N. Lipscomb, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 2989–2996.
- [4] J. Müller, P. Paetzold, R. Boese, *Heteroatom Chem.* **1990**, *1*, 461–465.
- [5] Kristalldaten: $a = 18.181(5)$, $b = 9.015(3)$, $c = 24.401(8)$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, $V = 4000(2)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{calc}} = 1.413$ g cm⁻³, $Pca2_1$ (Nr. 29), Nicolet R3m/V; Meßtemperatur 125 K; $\mu(\text{MoK}\alpha) = 1.6$ cm⁻¹; 4465 unabhängige Reflexe mit $3 \leq 2\theta \leq 45^\circ$, davon 3919 beobachtet ($F_0 \leq 4\sigma(F)$); Strukturlösung und Verfeinerung mit 398 Parametern mit SHELXTL-PLUS (Version 4.2); $R = 0.058$, $R_w = 0.066$, $w^{-1} = \sigma^2(F_0) + 0.0015 F_0^2$. Alle B-gebundenen H-Atome wurden in einer Differenz-Fourier-Synthese lokalisiert und mit einem gemeinsamen isotropen Versetzungsfaktor sowie freien Positionsparametern verfeinert. Die H-Atome an C2 sind fehlgeordnet; die H-Atome am Kation wurden als rotierende Gruppen behandelt. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldsdorfen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-320454, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [6] X. L. R. Fontaine, H. Fowkes, N. N. Greenwood, J. D. Kennedy, M. Thornton-Pett, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1987**, 2417–2429.
- [7] G. D. Friesen, A. Barriola, P. Daluga, P. Ragatz, J. C. Huffmann, L. J. Todd, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 458–462.
- [8] T. L. Venable, R. B. Maynard, R. N. Grimes, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6187–6193.
- [9] R. E. Williams in *Electron Deficient Boron and Carbon Clusters* (Hrsg.: G. A. Olah, K. Wade, R. E. Williams), Wiley, New York, **1991**, S. 11–93.
- [10] F. Meyer, *Dissertation*, Technische Hochschule Aachen, in Vorbereitung.

Indigoide *para*-Chinodimethane**

Von Rudolf Gompper*, Robert Kellner und Kurt Polborn

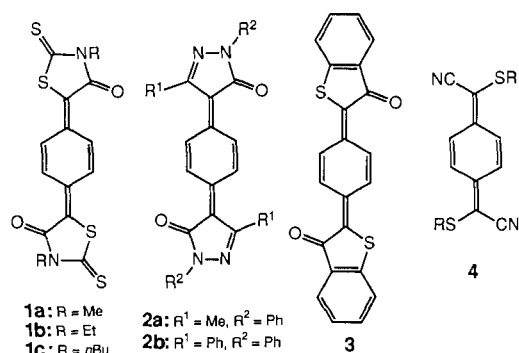
Professor Wolfgang Beck zum 60. Geburtstag gewidmet

Indigo und indigoide Verbindungen sind auf Grund ihrer coloristischen Anwendungen, insbesondere in der Textilfärberei, technisch wichtige Farbstoffe. Die Frage nach der Natur des Indigochromophors wurde intensiv bearbeitet und inzwischen beantwortet^[1b,2], doch geht die Suche nach neu-

[*] Prof. Dr. R. Gompper, Dipl.-Chem. R. Kellner, Dr. K. Polborn
Institut für Organische Chemie der Universität
Karlstraße 23, W-8000 München 2

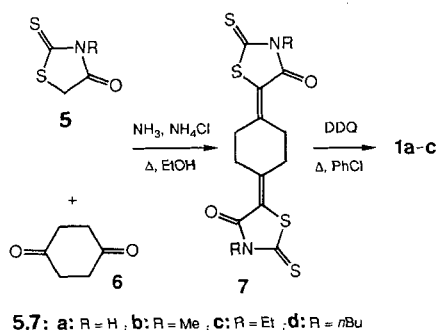
[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

en indigoiden Verbindungen unverändert weiter. Motiv dafür ist nicht zuletzt die sehr langwellige UV/VIS-Absorption dieser Systeme, die sie unter anderem als Materialien für optische Datenspeicher interessant macht^[3,4]. Derartige Materialien müssen im Nahen Infrarot (>750 nm) absorbieren. Dies kann z.B. durch Komplexbildung erreicht werden^[5]. Eine andere Möglichkeit besteht darin, den Indigochromophor und strukturverwandte Chromophore mit π -Elektronensystemen so zu kombinieren, daß Bathochromie eintritt, die Stabilität des indigoiden Systems aber im wesentlichen erhalten bleibt. Es ist uns nun gelungen, *para*-chinodimethanhomologe indigoide Verbindungen dieses Typs, **1–3**, zu synthetisieren; sie haben eine deutlich längerwellige Absorption als entsprechende vinylenhomologe Verbindungen. So absorbiert beispielsweise **3** λ_{max} (*p*-Xylol) = 626 nm) etwa 100 nm längerwellig als **11** (λ_{max} (*p*-Xylol) = 528 nm^[6]).

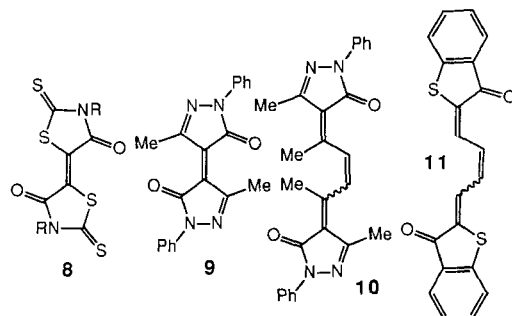


Erste *para*-Chinodimethanderivate **4** mit einem dem Indigochromophor entsprechenden Donor(D)-Acceptor(A)-Muster sind im Verlauf unserer Untersuchungen von Iwatsuki et al.^[7] publiziert worden. Diese Verbindungen sind jedoch recht instabil und für den angestrebten Zweck nicht geeignet. Der Einbau der D-A-Reste von **4** in Fünfringe sollte die Stabilität der Verbindungen erhöhen und zugleich das chromophore System indigoähnlicher machen.

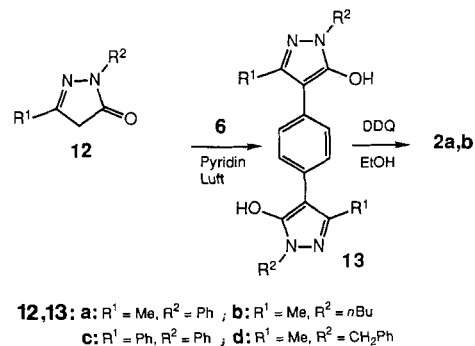
Die Rhodanine **5** wurden mit Cyclohexan-1,4-dion **6** in Ethanol erwärmt. Zu dieser Lösung wurden unmittelbar hintereinander zuerst konzentriertes Ammoniak und dann eine heiß gesättigte wäßrige Ammoniumchlorid-Lösung gegeben und so die Kondensationsprodukte **7** erhalten (**7a**: Fp = 254–256 °C; λ_{max} (DMSO) = 356 nm (ϵ = 64 600); **7b**: Fp = 280–282 °C; λ_{max} (CHCl₃) = 357 nm (ϵ = 74 100); **7c**: Fp = 262–264 °C; λ_{max} (CHCl₃) = 357 nm (ϵ = 74 100)). Das ¹³C-NMR-Spektrum von **7d**, das sich im Gegensatz zu **7a–c** genügend gut bei Raumtemperatur in Deuteriochloroform löst, zeigt einen doppelten Signalsatz, woraus zu schließen ist, daß es sich bei den Verbindungen **7** um Gemische von (*E*)- und (*Z*)-Isomer handelt.



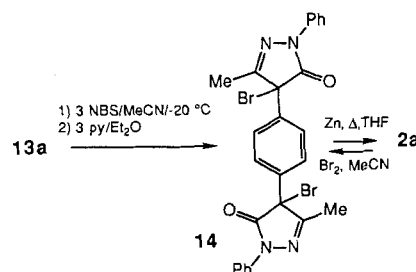
Die Dehydrierung von **7b–d** zu den dunkelvioletten bis schwarzen amorphen Chinodimethanen **1** (**1a**: Fp = 333–335 °C; λ_{max} (PhNO₂) = 576 nm (ϵ = 97 700)) gelingt mit einem Überschuß an 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-*p*-benzochinon (DDQ) in siedendem Chlorbenzol. **7a** ließ sich mit DDQ nicht zum entsprechenden Chinodimethan dehydrieren. Im Vergleich zu den entsprechenden Birhodaninen **8**^[8,9] absorbieren die Chinodimethanhomologen **1** etwa 140 nm längerwellig. Die Extinktionskoeffizienten sind, wie allgemein bei einer Verlängerung von Chromophoren üblich, bei **1** wesentlich größer als bei **8** (**8**, R = *n*Bu: λ_{max} (PhNO₂) = 437 nm (ϵ = 36 300)).



2-Pyrazolin-5-one **12** reagieren mit **6** in Pyridin in Gegenwart von Luft zu den Phenylendipyrazolen **13** (**13a**: farbloses Kristallpulver, Fp > 340 °C (Zers.); **13b**: Fp = 312–313 °C (Zers.); **13c**: gelbes Kristallpulver, Fp = 263–265 °C; **13d**: Fp > 360 °C). Die Dehydrierung dieser Verbindungen zu den dunkelblauen bis schwarzen *para*-Chinodimethanderivaten **2a,b** gelingt am besten mit DDQ (**2a**: dunkelblaue Nadelchen, Fp = 262 °C (Zers.); λ_{max} (CHCl₃) = 705 nm (breit, ϵ = 5750); λ_{max} (DMF) = 625 nm (ϵ = 2500), 705 (Schulter, ϵ = 1800); **2b**: schwarze Nadelchen, Fp = 297 °C (Zers.); λ_{max} (DMF) = 630 nm (breit, ϵ = 1000)).

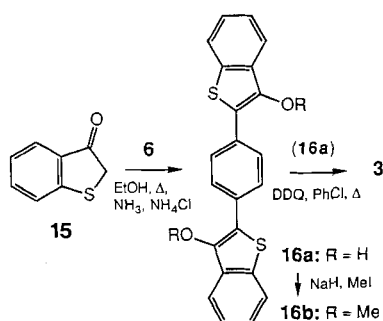


13a läßt sich alternativ mit *N*-Bromsuccinimid (NBS) zu **14** bromieren, das mit Zinkpulver zu **2a** reduziert werden kann. Mit Brom liefert **2a** wieder **14** (gelbes Pulver, Fp = 172–173 °C).



2a ist das Chinodimethanhomologe zu Pyrazolblau **9**. Das Einschleiben des Chinodimethansystems (**9** → **2a**) bewirkt eine bathochrome Verschiebung des längstwelligsten Absorptionsmaximums um 110 nm. Im Vergleich zu dem als rot beschriebenen, zu **9** vinylenhomologen, jedoch nicht näher charakterisierten **10**^[10] absorbieren **2a, b** ebenfalls deutlich längerwellig.

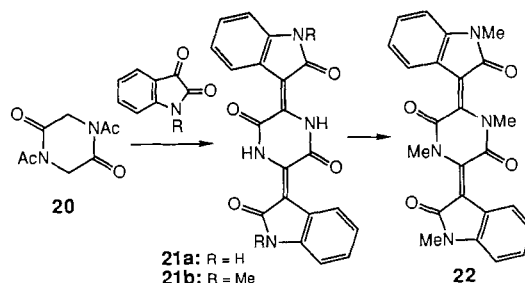
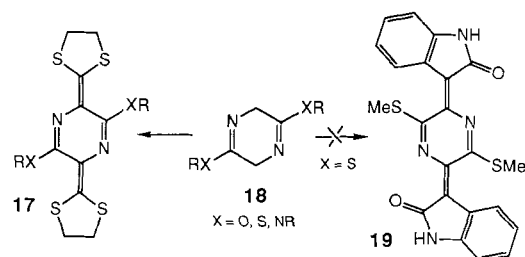
Das Oxobenzo[*b*]thiophen **15** reagiert mit **6** durch Erhitzen in Ethanol in Gegenwart einer Ammoniak/Ammoniumchlorid-Mischung zum gelben Phenylenbis(hydroxybenzothiofen) **16a** (gelbe Nadeln, Fp = 281 °C; λ_{max} (DMSO) = 387 nm (ϵ = 35 500)). Die Methylierung des Na-Salzes von **16a** führt zu **16b** (gelbe Nadeln, Fp = 220–221 °C). Durch Dehydrierung von **16a** mit DDQ gelangt man zu dem neuen Chinodimethan **3** (schwarze Mikrokristalle, Fp = 328 °C; λ_{max} (*p*-Xylol) = 626 nm (ϵ = 57 500)).



Für indigoide Systeme ist charakteristisch, daß bei einer Verlängerung des zentralen Doppelbindungssystems um eine oder zwei Doppelbindungen das längstwellige Absorptionsmaximum nicht wie bei Cyaninen, Merocyaninen oder Polyenen^[10, 11] eine bathochrome, sondern eine hypsochrome Verschiebung erfährt^[12–14]. Anders ist die Situation jedoch bei **3**, das gegenüber *trans*-Thioindigo (λ_{max} (*p*-Xylol) = 544 nm^[6]) um 82 nm längerwellig absorbiert.

Die Chinodimethane **1** und **2** lassen sich cyclovoltammetrisch reversibel zu Semichinodimethanen und diese wiederum reversibel zu Dianionen reduzieren. Da der Potentialabstand der beiden Redoxprozesse genügend groß ist (> 100 mV), können zwei Einelektronentransferstufen beobachtet werden. Die Chinodimethane **2** sind etwas stärkere Elektronenacceptoren als die Chinodimethane **1**. Interessanterweise ist Tetracyanchinodimethan mit E_1 = 0.37 V (in Dimethylformamid (DMF)) ein nur wenig stärkerer Elektronenacceptor als **2b** (E_1 = 0.28 V (in DMF)). **3** konnte aufgrund seiner extremen Schwerlöslichkeit nicht cyclovoltammetrisch untersucht werden.

Wir hatten früher zeigen können, daß sich Bisimidsäurederivate **18**, die sich von Diketopiperazin ableiten, mit 1,3-Dithioliumsalzen zu tetradonorsubstituierten 2,5-Diazachinodimethanen **17** umsetzen lassen^[15]. Indigoide 2,5-Diazachinodimethanderivate **19** sollten analog z.B. durch Umsetzung von **18**, RX = MeS, mit Isatin zugänglich sein. Diese



Reaktion ist uns aber nicht gelungen. Als aussichtsreiche Kandidaten für die Gewinnung von indigoide Diazachinodimethanen bieten sich weiterhin Verbindungen an vom Typ des aus 1,4-Diacetylpiperazin-2,5-dion **20** und Isatin hergestellten violetten Bis(oxindolylden)diketopiperazins **21a**^[16]. Durch Umsetzung von **20** mit *N*-Methylisatin in DMF in Gegenwart von Triethylamin bei Raumtemperatur haben wir das ebenfalls violette Bis(*N*-methyloxindolylden)diketopiperazin **21b** gewonnen (violettes Pulver, Fp > 360 °C; λ_{max} (Feststoff) = 550 nm; λ_{max} (Dimethylsulfoxid (DMSO)) = 490 nm (ϵ = 19 500); λ_{max} (H₂SO₄) = 469 nm). Alle Versuche, aus **21b** RO-substituierte 2,5-Diazachinodimethanderivate des Typs **19** zu erhalten, scheiterten jedoch. Bei der Umsetzung des Na-Salzes von **21b** mit Methyljodid entstand die Tetramethylverbindung **22** (orangerote Nadeln, Fp = 300 °C (Zers.); λ_{max} (Feststoff) = 357 nm; λ_{max} (DMSO) = 359 nm (ϵ = 24 000); λ_{max} (H₂SO₄) = 442 nm).

Die Elektronenspektren von **21a** und **21b** unterscheiden sich nur unwesentlich. Bemerkenswert ist der vom Indigo her

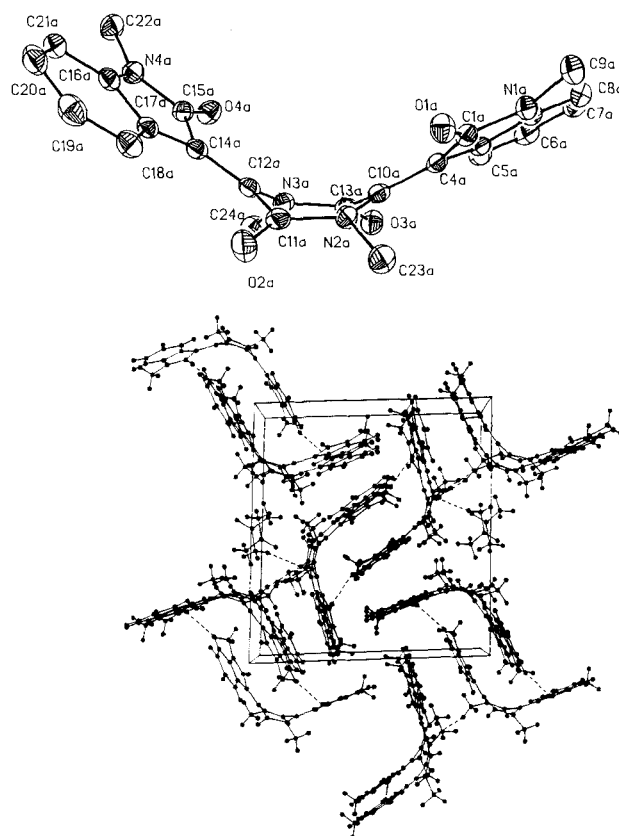


Abb. 1. Oben: Struktur von **22** im Kristall (ORTEP) [17]: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: O1a–C1a 121.5(6), C1a–N1a 136.9(6), C1a–C4a 149.3(8), C14a–C17a 145.5(7), C4a–C10a 136.7(7), C10a–C13a 149.8(8), C10a–N2a 139.6(6), C13a–O3a 120.9(6), C13a–N3a 136.6(7), C11a–N2a 137.5(7), C23a–N2a 147.5(7), C11a–C12a–C14a 124.0(5), C12a–C14a–C15a 120.7(4), N3a–C12a–C11a 111.9(4), N2a–C11a–C12a 114.2(5), C12a–N3a–C13a 121.1(4), C12a–N3a–C24a 121.0(4), O2a–C11a–C12a 123.5(5). Unten: Elementarzelle von **22**.

bekannte starke „Mediumeffekt“: **21 a** absorbiert als Feststoff in einer dünnen Schicht auf einer Quarzplatte um 54 nm längerwellig als in DMSO gelöst, **21 b** sogar um 60 nm. Dagegen sind die Elektronenspektren von **22** als Feststoff (dünne Schicht auf einer Quarzplatte) und in DMSO gelöst nahezu identisch. Das gelbe **22** absorbiert wesentlich kürzerwellig als **21 a, b**. So ist das Absorptionsmaximum von **22** gegenüber dem von **21 b** im Festkörper um 193 nm (!) hypsochrom verschoben, in DMSO gelöst um 131 nm. In Schwefelsäure zeigen **21 a** und **21 b** gegenüber den in DMSO gemessenen Werten eine schwach negative Halochromie, **22** jedoch eine stark positive Halochromie. Dadurch nähert sich die längstwellige Absorptionsbande von **22** in Schwefelsäure bis auf 27 nm der von **21 b**.

21 a ist planar gebaut, wobei intramolekulare Wasserstoffbrücken eine wichtige Rolle spielen^[16]. Aufgrund der ähnlichen Elektronenspektren von **21 a** und **21 b** darf man annehmen, daß auch **21 b** planar ist. Die Situation ist anders bei **22**. Die Röntgenstrukturanalyse offenbart, daß die Verbindung in einer konkaven Bootform vorliegt (Abb. 1). Die Elementarzelle enthält vier Moleküle **22** und zwei Moleküle (des Lösungsmittels) Aceton. Durch das Ineinandergreifen der Moleküle **22** entstehen Kanäle, die die Acetonmoleküle paarweise einschließen. Die Verbindung gehört damit zur Gruppe der Kanaleinschlußverbindungen. Ob **22** als Wirtsmolekül noch andere Gastmoleküle als Aceton aufzunehmen vermag, müssen weitere Untersuchungen klären.

Experimentelles

16a: In die Lösung von 7.56 g (50.3 mmol) **15** und 2.80 g (25 mmol) **6** in 75 mL Ethanol wurden unter N₂ zuerst 3.50 mL konzentriertes wäßriges Ammoniak und danach eine heiße Lösung von 3.50 g Ammoniumchlorid in 6 mL Wasser gegeben. Nach 2 h Erhitzen des Gemisches unter Rückfluß zum Sieden wurde der Niederschlag abgesaugt, nacheinander mit Wasser, Ethanol und Toluol zum Sieden erhitzt, der Rückstand jeweils heiß abgesaugt, zum Schluß im Vakuum getrocknet und dann aus 75 mL Nitrobenzol umkristallisiert (eine Reinigung des Rohprodukts gelingt auch durch extraktives Umkristallisieren aus Toluol. Ausbeute 5.56 g (59 %).

3: 2.50 g (6.68 mmol) **16a** und 10.6 g (46.5 mmol) DDQ wurden unter Argon in 200 mL wasserfreiem Chlorbenzol 6 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, dann das Solvens abdestilliert, der Rückstand mit Ethanol zum Sieden erhitzt, heiß abgesaugt, das Produkt im Vakuum getrocknet und 27 d aus 75 mL Toluol extraktiv umkristallisiert. Ausbeute 1.66 g (67 %).

Eingegangen am 15. April 1992 [Z 5306]

- [1] a) J. Fabian, H. Hartmann, *Light Absorption of Organic Colorants*, Springer, Berlin, 1980; b) [1a], S. 115; c) [1a], S. 32, 162.
- [2] G. Miede, P. Süss, V. Kupcik, E. Egert, M. Nieger, G. Kunz, R. Gerke, B. Knierim, M. Niemeier, W. Lüttke, *Angew. Chem.* 1991, 103, 1008; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1991, 30, 964.
- [3] a) M. G. Clark, *Chem. Ind. (London)* 1985, 258; b) E. M. Engler, *Adv. Mater.* 1990, 2, 166; c) M. Emmelius, G. Pawlowsky, H. W. Vollmann, *Angew. Chem.* 1989, 101, 1475; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1989, 28, 1445.
- [4] M. Matsuoka, S. H. Kim, T. Kitao, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 1195.
- [5] W. Beck, C. Schmidt, R. Wienold, M. Steimann, B. Wagner, *Angew. Chem.* 1989, 101, 1532; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1989, 28, 1529.
- [6] P. Friedländer, F. Risse, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 1914, 47, 1919; siehe auch: M. A. Mostoslavskii, V. A. Izmail'skii, M. M. Shapkina, *Zh. Obshch. Khim.* 1962, 32, 1746; *J. Gen. Chem. USSR* 1962, 32, 1731 (Engl. Transl.) [*Chem. Abstr.* 1963, 58, 2021 f]; G. M. Wyman, W. R. Brode, *J. Am. Chem. Soc.* 1951, 73, 1487; H. Meier, W. Lüttke, *Liebigs Ann. Chem.* 1981, 1303.
- [7] S. Iwatsuki, T. Itoh, I. Miyashita, *Macromolecules* 1988, 21, 557.
- [8] A. Nederlof, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 1962, 81, 578; *ibid.* 1963, 82, 75.
- [9] H. Nagase, *Chem. Pharm. Bull.* 1973, 21, 279; *ibid.* 1974, 22, 505.
- [10] G. Westöb, *Acta Chem. Scand.* 1959, 13, 679.
- [11] a) S. S. Malhotra, M. C. Whiting, *J. Chem. Soc.* 1960, 3812; b) P. Nayler, M. C. Whiting, *ibid.* 1955, 3037.
- [12] M. Klessinger, W. Lüttke, *Tetrahedron* 1963, 19 (Suppl. 2), 315.
- [13] D. Leupold, S. Dähne, *Theor. Chim. Acta* 1965, 3, 1.
- [14] H. Herrmann, W. Lüttke, *Chem. Ber.* 1968, 101, 1715.
- [15] R. Gompfer, W. Breitschaft, *Angew. Chem.* 1983, 95, 727; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1983, 22, 717.

- [16] A. R. Katritzky, W.-Q. Fan, M. Szajda, Q.-L. Li, K. C. Caster, *J. Heterocycl. Chem.* 1988, 25, 591; A. R. Katritzky, W.-Q. Fan, A. E. Koziol, G. J. Palenik, *ibid.* 1989, 26, 821.
- [17] Kristallstrukturanalyse von **22**: Enraf-Nonius-CAD-4-Diffraktometer, MoK α -Strahlung, $\lambda = 71.069$ pm, Einkristall $0.20 \times 0.27 \times 0.53$ mm³, $T = 294$ K. Kristalldaten: $M_r = 914.98$, $\rho_{\text{ber}} = 1.375$ g cm⁻³, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2), $a = 891.3(2)$, $b = 1526.2(3)$, $c = 1635.9(4)$ pm, $\alpha = 87.29(2)$, $\beta = 84.50(2)$, $\gamma = 86.59(2)^\circ$, $V = 2.2093$ nm³, $Z = 2$. ω -Datensammlung: $2\theta = 4^\circ - 46^\circ$; Scan-Breite $0.90^\circ + 0.35 \tan \theta$; maximale Meßzeit 70 s. 5536 symmetrieunabhängige Reflexe, 4555 mit $I > 2\sigma(I)$. Verfeinerte Parameter 613. Strukturlösung: SHELXS-86, Verfeinerung SHELXL PLUS. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert; volle Matrix; Wasserstoffatome auf berechneten Positionen. $R = 0.0645$, $R_w = 0.0534$; größte Restelektronendichten 0.36 und -0.34 e pm⁻³ 10⁶. – Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56379, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

2,4-Didehydrophenol – erster IR-spektroskopischer Nachweis eines meta-Arins**

Von Götz Bucher, Wolfram Sander*, Elfi Kraka und Dieter Cremer*

Professor Günther Maier zum 60. Geburtstag gewidmet

Seit den Pionierarbeiten von Wittig et al.^[1] stehen Arine im Blickpunkt der mechanistischen und präparativen Organischen Chemie^[2]. Durch die Entdeckung, daß Derivate von *p*-Dehydrobenzol eine wichtige Rolle beim Wirkmechanismus der Endiin-Cytostatika spielen, hat die Forschung auf diesem Gebiet weitere Impulse erhalten^[3]. Während *o*-Dehydrobenzol inzwischen als gut charakterisiert gelten kann^[4], fehlen eindeutige spektroskopische Nachweise für *m*- und *p*-Dehydrobenzol. 9,10-Dehydroanthracen ist das einzige Derivat von *p*-Dehydrobenzol, das spektroskopisch charakterisiert wurde^[5]. *m*- und *p*-Dehydrobenzol wurden zwar bereits massenspektrometrisch und UV-spektroskopisch untersucht^[6a, b], die dort verwendete Methode ließ aber eine eindeutige Zuordnung der UV-Spektren nicht zu. Vor kurzem wurden massenspektrometrisch durch Messung der kollisionsinduzierten Dissoziation (CID) die Bildungswärmen von *o*-, *m*- und *p*-Dehydrobenzol zu 106 ± 3 , 116 ± 3 bzw. 128 ± 3 kcal mol⁻¹ bestimmt^[7]. Danach sollten *m*- und *p*-Dehydrobenzol in Matrix isolierbar sein. Auch mit ab-initio-Methoden wurden *m*- und *p*-Dehydrobenzol^[8] bisher weniger untersucht als das *o*-Dehydrobenzol, für das die harmonischen Schwingungsfrequenzen auf GVB-^[9], MP2- und TCSCF-Niveau^[10] bestimmt wurden. In dieser Arbeit berichten wir über den ersten direkten IR-spektroskopischen Nachweis von 2,4-Didehydrophenol **1**, einem *m*-Dehydrobenzol, mit Hilfe der Matrixisolationstechnik^[11, 12].

Im Rahmen unserer Arbeiten zur Vinylcarben-Cyclopropen-Umlagerung^[13, 14] haben wir auch 3-Carboxy-4-oxo-2,5-cyclohexadienyliden **2** und das an der Carboxygruppe deuterierte Isotopomer [D₁]**2** untersucht. Bestrahlung von

[*] Prof. Dr. W. Sander, Dipl.-Chem. G. Bucher
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität
Hagenring 30, W-3300 Braunschweig
Prof. Dr. D. Cremer, Prof. Dr. E. Kraka
Department of Theoretical Chemistry, University of Göteborg
Kemigården 3, S-41296 Göteborg (Schweden)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, dem Swedish Natural Science Research Council und dem Nationellt Superdatorcentrum (Linköping, Schweden) gefördert.