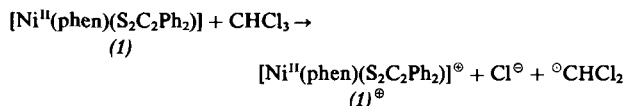


eines kationischen Dithiolatkomplexes, der bei tiefen Temperaturen stabil ist und bei Raumtemperatur sofort einen einzigartigen Ligandenaustausch zeigt.

Während *cis*-1,2-Diphenylethylen-1,2-dithiolato(1,10-phenanthrolin)nickel(II) (1)^[2] in den meisten Lösungsmitteln kaum lichtempfindlich ist, wird es in chlorierten Lösungsmitteln durch Licht der Wellenlänge $\lambda < 450$ nm photolytisch. Die Quantenausbeute für das Verschwinden von (1) beträgt $\Phi = 0.003$ ($\lambda = 366$ nm). Bei allen bisher untersuchten Photoreaktionen von Metallkomplexen, die ausschließlich in chlorierten Lösungsmitteln ablaufen, handelt es sich um Photooxidationen^[3]. Wie wir fanden, reagiert auch (1) in dieser Art:



Das Komplekation (1)[⊕] ist allerdings nur bei tiefen Temperaturen stabil. Während der Photolyse von (1) in Toluol/CHCl₃-Glas (50:50) bei 77 K konnte (1)[⊕] durch sein ESR-Spektrum charakterisiert werden. Bezüglich der Elektronenverteilung wird (1) am besten als Ni^{II}-Komplex, der als Liganden das neutrale 1,10-Phenanthrolin und das leicht oxidierbare Dianion *cis*-1,2-Diphenylethylen-1,2-dithiolat enthält, beschrieben^[2]. In Einklang damit kann das ESR-Signal von (1)[⊕], das mit $g = 2.0093$ dem Signal eines freien Elektrons nahekommt, nur dem Monoanion des Dithiolatliganden zugeordnet werden.

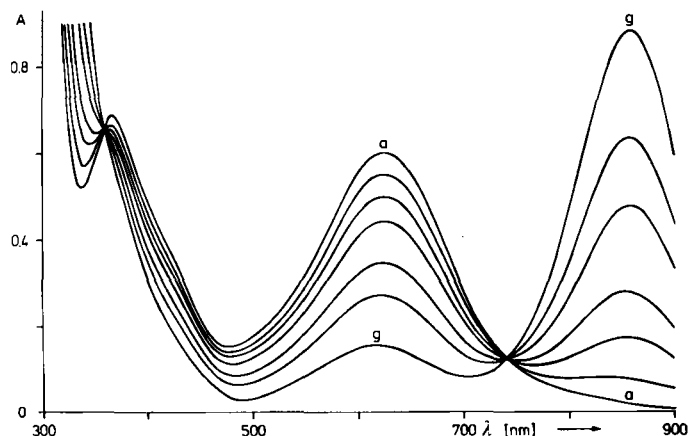
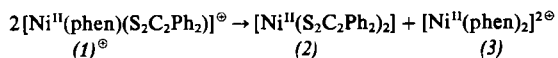


Abb. 1. Veränderung des Absorptionsspektrums während der Photolyse von (1) ($1.02 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³) in CHCl₃ in einer 1 cm-Küvette. Anregungslicht: $\lambda > 350$ nm; Bestrahlungsdauer: a = 0, g = 150 min.

Während der Photolyse von (1) in CHCl₃ bei Raumtemperatur wurden spektrale Veränderungen beobachtet (Abb. 1), nach denen in (1)[⊕] gemäß



sobald und quantitativ ein einzigartiger Ligandenaustausch unter Bildung der symmetrischen Komplexe (2)^[4] und (3)^[5] stattfindet. In Umkehrung dieser Reaktion wurden bereits einige unsymmetrische, gemischte Dithiolatkomplexe aus den symmetrischen Komplexen hergestellt^[2,6]. Diese Ligandenaustauschreaktionen laufen allerdings sehr langsam ab und benötigen Stunden bis Tage. Wahrscheinlich werden dabei zweikernige Komplexe als Zwischenprodukte gebildet, wie sie auch häufig in festen Dithiolatkomplexen vorliegen^[1].

Eingegangen am 23. September 1980 [Z 728]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 42594-02-5 / (1)[⊕]: 77097-47-3 / (2): 28984-20-5 / (3): 28293-66-5.

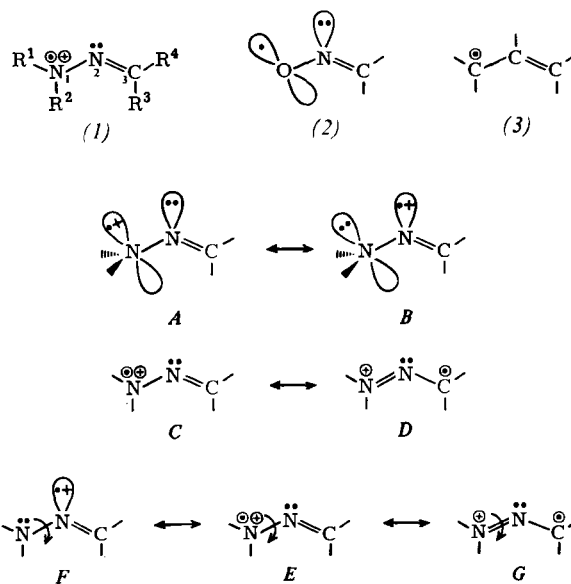
- [1] Übersicht: J. A. McCleverty, Prog. Inorg. Chem. 10, 49 (1968); E. Hoyer, W. Dietzsch, W. Schroth, Z. Chem. 11, 41 (1971).
- [2] T. R. Miller, I. G. Dance, J. Am. Chem. Soc. 95, 6970 (1973).
- [3] K. R. Mann, H. B. Gray, G. S. Hammond, J. Am. Chem. Soc. 99, 306 (1977); A. Vogler, W. Losse, H. Kunkely, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1979, 187; A. Vogler, H. Kunkely, Angew. Chem. 92, 228 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, 221 (1980).
- [4] G. N. Schrauzer, V. P. Mayweg, J. Am. Chem. Soc. 87, 1484 (1965).
- [5] C. M. Harris, E. D. McKenzie, J. Inorg. Nucl. Chem. 29, 1047 (1967).
- [6] A. Davison, J. A. McCleverty, E. T. Shaw, E. J. Wharton, J. Am. Chem. Soc. 89, 830 (1967).

σ -, π - und gemischte Elektronenstrukturen bei Radikalkationen von Hydrazonen^[**]

Von Armin Berndt, Rudolf Bolze, Rainer Schnaut und Helmut Woynar^[*]

Professor Karl Dimroth zum 70. Geburtstag gewidmet

Radikalkationen (1) von Hydrazonen liegen je nach Art der Substituenten in orthogonaler Konformation mit Delokalisierung entsprechend den Grenzformeln $A \leftrightarrow B$ als σ -Radikale^[1], in planarer Konformation mit Delokalisierung entsprechend $C \leftrightarrow D$ als π -Radikale oder in verdrehten Konformationen E mit Delokalisierung unter Beteiligung von F und G als Radikale mit bisher nicht beschriebener gemischter σ - und π -Elektronenstruktur vor.



Die verwandten Iminyloxidradikale (2)^[2] haben unabhängig von der Art der Substituenten σ -Elektronenstruktur, Allylradikale (3) in allen Konformationen π -Elektronenstruktur.

Die Radikale (1) lassen sich durch Oxidation der entsprechenden Hydrazone oder Pyrazoline in Dichlormethan in einer Strömungsapparatur mit Tris(*p*-bromphenyl)ammoniumhexachloroantimonat erhalten und charakterisieren (Tabelle 1).

In den großen Kopplungskonstanten beider Stickstoffatome in (1a)–(1c) spiegelt sich die Verteilung des ungepaarten Elektrons entsprechend den Grenzformeln A und B wi-

[*] Prof. Dr. A. Berndt, Dr. R. Bolze, Dipl.-Chem. R. Schnaut, Dr. H. Woynar
Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Tabelle 1. ESR-Kopplungskonstanten der Radikalkationen (1a)–(1h) [G] [a].

(1)	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	a_N^1	a_N^2	a_H^3	a_N^H CH ₃	Elektronen- struktur	Konfor- mation
(a)	<i>t</i> Bu	CH ₃	CH ₃	CH ₃	18.8 [b]	15.0 [b]	0.9 (3 H)	17.4	σ	orthogonal
(b)	—(CH ₃) ₂ C(CH ₃) ₂ C(CH ₃) ₂ —	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	19.5 [b]	14.8 [b]	< 1 [c]	—	σ	orthogonal
(c)	—(CH ₃) ₂ C(CH ₃) ₂ C(CH ₃) ₂ —	H	<i>t</i> Bu	<i>t</i> Bu	17.4 [b]	15.7 [b]	+ 12.8 (1 H)	—	σ	orthogonal
(d)	CH ₃	—(CH ₃) ₂ CCH ₂ —	<i>t</i> Bu	<i>t</i> Bu	15.6	< 0.8 [c]	16.2 (2 H)	20.0	π	planar
(e)	<i>t</i> Bu	CH ₃	H	Aryl [d]	11.6	< 0.4 [c]	— 6.2 (1 H) [e]	11.0	π	planar
(f)	<i>t</i> Bu	CH ₃	H	<i>t</i> Bu	16.2	10.2	2.5 (1 H)	18.2	$\sigma + \pi$	verdrillt
(g)	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	13.7	11.8	3.9 (3 H)	15.0	$\sigma + \pi$	verdrillt
(h)	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	13.8	7.5	— [c]	13.8	$\sigma + \pi$	verdrillt

[a] Gauss = 10^{-4} Tesla. [b] Zuordnung möglicherweise umgekehrt. [c] Nicht aufgelöst. [d] Aryl = 3,5-Di-*tert*-butylphenyl. [e] $a_H^1 = 4.2$, $a_H^2 = 2.8$.

der. Die sehr kleinen Kopplungen der Protonen der Methyl- bzw. Phenylsubstituenten an C₃ in (1a) und (1b) schließen die Beteiligung von D aus. Die große Kopplung des an C₃ gebundenen Protons in (1c) ist charakteristisch für Protonen in E-Stellung zum Orbital des ungepaarten Elektrons in σ -Radikalen^[3]. Sie muß daher ein positives Vorzeichen haben.

In (1d) und (1e) beweisen die großen Kopplungskonstanten für nur ein Stickstoffatom sowie für die Protonen des Methyl- bzw. Arylsubstituenten an C₃ die Verteilung des ungepaarten Elektrons entsprechend den Grenzformeln C und D. Die winzigen Kopplungen des mittleren Stickstoffatoms schließen die Beteiligung von B aus. Die Kopplungskonstante des an C₃ gebundenen Protons in (1e) muß also das für π -Radikale charakteristische negative Vorzeichen haben.

In (1f)–(1h) liegt a_N^2 zwischen den für orthogonale σ - und planare π -Strukturen charakteristischen Werten. Die Werte von a_N^2 sind hier erheblich größer als bei (1d) und (1e) und zeigen Delokalisierung entsprechend F an; die Kopplungskonstante der Protonen der Methylgruppe an C₃ ist in (1g) deutlich größer als in (1a) und (1b), was auf eine Delokalisierung entsprechend G hinweist. Für (1f) muß die Kopplungskonstante des an C₃ gebundenen Protons, die zwischen den für σ - und den für π -Radikale typischen Werten liegt, aus Anteilen entgegengesetzten Vorzeichens zusammengesetzt sein, was sich aus dem Vorliegen von σ - und π -Elektronenstruktur ergibt.

Der ungewöhnlich starke Einfluß von Substituenten auf die Konformation und damit Elektronenstruktur der Radikale (1) dürfte darauf beruhen, daß der Verlust an π - π -Delokalisierung (maximal wirksam in planarer Konformation) bei Verdrillung durch Gewinn an π - σ -Delokalisierung (maximal wirksam in orthogonaler Konformation) ausgeglichen wird. Die Konkurrenz von π - π - und π - σ -Delokalisierung zeigt sich besonders deutlich in der gemischten Elektronenstruktur und verdrillten Konformation von (1f), bei dem sterische Hinderung (der dritte konformationsbestimmende Effekt mit maximaler Abstoßung in planarer Konformation) nur eine geringe Rolle spielen kann. Geringfügige Erhöhung der sterischen Hinderung – (1a) oder (1c) gegenüber (1f) – führt zu Orthogonalität, Verstärkung der π - π -Delokalisierung – (1e) gegenüber (1f) – zu Planarität. Bei entsprechend substituierten Allylradikalen bewirken diese Änderungen insgesamt nur Verdrillungen von ca. 10° ^[4]. Der Verlust an π - π -Delokalisierung wird bei solchen Radikalen nicht durch Gewinn an π - σ -Delokalisierung ausgeglichen.

Eingegangen am 2. Juli 1980 [Z 732]

[1] σ -Radikale werden definiert als Radikale, bei denen sich das ungepaarte Elektron in einem Orbital mit s-Charakter (in (1) und (2) das sp^2 -Orbital am mittleren Stickstoffatom) aufhält; vgl. auch W. C. Danen, Ch. T. West, J. Am. Chem. Soc. 95, 6872 (1973).

[2] R. O. C. Norman, B. C. Gilbert, J. Phys. Chem. 71, 14 (1967).

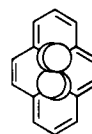
[3] Bei Iminyloxidradikalen liegt die entsprechende Kopplung bei 27 G, beim Vinylradikal beträgt sie 68.5 G, siehe K. Scheffler, H. B. Stegmann: Elektrosensoren. Springer, Berlin 1970, S. 306 bzw. 332.

[4] H. Regenstein, W. Ahrens, A. Berndt, Tetrahedron 31, 2837 (1975).

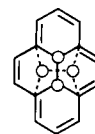
trans-15,16-Dimethyl-1,4:8,11-ethandiyliden[14]annulen^[]**

Von Walter Huber, Johann Lex, Thomas Meul und Klaus Müllen^[*]

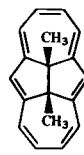
Die Hückel-Regel für benzolhomologe $(4n+2)\pi$ -Perimetersysteme konnte insbesondere bei [14]Annulenen verifiziert werden^[1]. Der von Sondheimer hergestellten [14]Annulen-Stammverbindung (1)^[1a] wurden von Vogel^[1b] und Boekelheide^[1c] die überbrückten Derivate (3) bzw. (4) an die Seite gestellt, in denen weitgehend eingeebnete, starre Perimeter



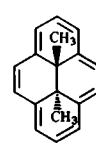
(1)



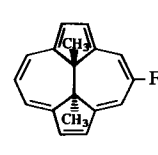
(2)



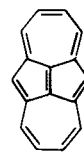
(3)



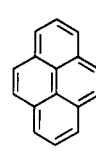
(4)



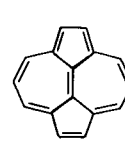
(5a), R = H
(5b), R = NO₂



(6)



(7)



(8)

vorliegen. Die starke Abhängigkeit der π -Bindungsverhältnisse von der Art der Überbrückung^[2] läßt die systematische Untersuchung der Konsequenzen, die eine Änderung der jeweiligen Molekülgeometrien hat, als wünschenswert erscheinen. Wir beschreiben im folgenden Synthese und Eigenschaften von trans-15,16-Dimethyl-1,4:8,11-ethandiyliden[14]annulen (trans-10b,10c-Dihydro-10b,10c-dimethyldicyclopenta[ef,k]heptalen) (5a), das sich formal aus (4) durch Drehung der Brücke um 90° ableiten läßt [siehe Formel (2)].

Die Pyrensysteme (6)–(8) lassen sich nach spektroskopischen und theoretischen Befunden^[3,4] als vinylüberbrückte [14]Annulene und damit als Vorläufer der Annulene (3), (4) und (5a) beschreiben. Wie einfache MO-Modelle klarmachen

[*] Prof. Dr. K. Müllen, Dr. W. Huber, Dr. J. Lex, Dipl.-Chem. T. Meul
Institut für Organische Chemie der Universität
Greinstraße 4, D-5000 Köln 41

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.