

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

(1)	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	$a_N^1$	$a_N^2$	$a_H^3$	$a_N^H$ CH <sub>3</sub>	Elektronen- struktur	Konfor- mation
(a)	<i>t</i> Bu	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	18.8 [b]	15.0 [b]	0.9 (3 H)	17.4	$\sigma$	orthogonal
(b)	—(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> —	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	19.5 [b]	14.8 [b]	< 1 [c]	—	$\sigma$	orthogonal
(c)	—(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> —	H	<i>t</i> Bu	<i>t</i> Bu	17.4 [b]	15.7 [b]	+ 12.8 (1 H)	—	$\sigma$	orthogonal
(d)	CH <sub>3</sub>	—(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CCH <sub>2</sub> —	<i>t</i> Bu	<i>t</i> Bu	15.6	< 0.8 [c]	16.2 (2 H)	20.0	$\pi$	planar
(e)	<i>t</i> Bu	CH <sub>3</sub>	H	Aryl [d]	11.6	< 0.4 [c]	— 6.2 (1 H) [e]	11.0	$\pi$	planar
(f)	<i>t</i> Bu	CH <sub>3</sub>	H	<i>t</i> Bu	16.2	10.2	2.5 (1 H)	18.2	$\sigma + \pi$	verdrillt
(g)	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	13.7	11.8	3.9 (3 H)	15.0	$\sigma + \pi$	verdrillt
(h)	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	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 C<sub>3</sub> in (1a) und (1b) schließen die Beteiligung von D aus. Die große Kopplung des an C<sub>3</sub> gebundenen Protons in (1c) ist charakteristisch für Protonen in E-Stellung zum Orbital des ungepaarten Elektrons in  $\sigma$ -Radikalen<sup>[3]</sup>. 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 C<sub>3</sub> 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 C<sub>3</sub> gebundenen Protons in (1e) muß also das für  $\pi$ -Radikale charakteristische negative Vorzeichen haben.

In (1f)–(1h) liegt  $a_N^2$  zwischen den für orthogonale  $\sigma$ - und planare  $\pi$ -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 C<sub>3</sub> ist in (1g) deutlich größer als in (1a) und (1b), was auf eine Delokalisierung entsprechend G hinweist. Für (1f) muß die Kopplungskonstante des an C<sub>3</sub> gebundenen Protons, die zwischen den für  $\sigma$ - und den für  $\pi$ -Radikale typischen Werten liegt, aus Anteilen entgegengesetzten Vorzeichens zusammengesetzt sein, was sich aus dem Vorliegen von  $\sigma$ - und  $\pi$ -Elektronenstruktur ergibt.

Der ungewöhnlich starke Einfluß von Substituenten auf die Konformation und damit Elektronenstruktur der Radikale (1) dürfte darauf beruhen, daß der Verlust an  $\pi$ - $\pi$ -Delokalisierung (maximal wirksam in planarer Konformation) bei Verdrillung durch Gewinn an  $\pi$ - $\sigma$ -Delokalisierung (maximal wirksam in orthogonaler Konformation) ausgeglichen wird. Die Konkurrenz von  $\pi$ - $\pi$ - und  $\pi$ - $\sigma$ -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  $\pi$ - $\pi$ -Delokalisierung – (1e) gegenüber (1f) – zu Planarität. Bei entsprechend substituierten Allylradikalen bewirken diese Änderungen insgesamt nur Verdrillungen von ca.  $10^\circ$ <sup>[4]</sup>. Der Verlust an  $\pi$ - $\pi$ -Delokalisierung wird bei solchen Radikalen nicht durch Gewinn an  $\pi$ - $\sigma$ -Delokalisierung ausgeglichen.

Eingegangen am 2. Juli 1980 [Z 732]

[1]  $\sigma$ -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).

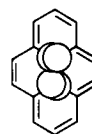
[3] Bei Iminyloxidradikalen liegt die entsprechende Kopplung bei 27 G, beim Vinylradikal beträgt sie 68.5 G, siehe K. Scheffler, H. B. Stegmann: Elektronenspinresonanz. Springer, Berlin 1970, S. 306 bzw. 332.

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

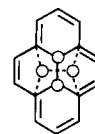
## **trans-15,16-Dimethyl-1,4:8,11-ethandiyliden[14]annulen<sup>[\*\*]</sup>**

Von Walter Huber, Johann Lex, Thomas Meul und Klaus Müllen<sup>[\*]</sup>

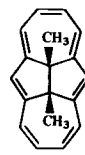
Die Hückel-Regel für benzolhomologe  $(4n+2)\pi$ -Perimetersysteme konnte insbesondere bei [14]Annulenen verifiziert werden<sup>[1]</sup>. Der von Sondheimer hergestellten [14]Annulen-Stammverbindung (1)<sup>[1a]</sup> wurden von Vogel<sup>[1b]</sup> und Boekelheide<sup>[1c]</sup> die überbrückten Derivate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



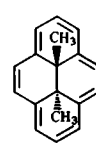
(1)



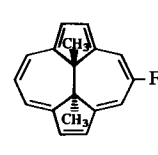
(2)



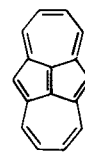
(3)



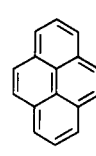
(4)



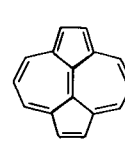
(5a), R = H  
(5b), R = NO<sub>2</sub>



(6)



(7)



(8)

vorliegen. Die starke Abhängigkeit der  $\pi$ -Bindungsverhältnisse von der Art der Überbrückung<sup>[2]</sup> 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  $90^\circ$  ableiten läßt [siehe Formel (2)].

Die Pyrensysteme (6)–(8) lassen sich nach spektroskopischen und theoretischen Befunden<sup>[3,4]</sup> als vinyl-überbrückte [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.

chen, ist das tiefste antibindende MO in (6) und (7) ein reines Perimeterorbital (mit einer Knotenebene durch die Brücke), in (8) hingegen enthält es einen ausgeprägten Ethylen- $\pi^*$ -Anteil. Dies spiegelt sich in den spektroskopischen Eigenschaften der Dianionen  $(6)^{2-}$ ,  $(7)^{2-}$  und  $(8)^{2-}$  wider; man findet eine verschwindende Aufenthaltswahrscheinlichkeit für die Überschußladungen in den Brückenzentren von  $(6)^{2-}$  und  $(7)^{2-}$  sowie eine hohe  $\pi$ -Ladungsdichte in der Brücke von  $(8)^{2-}$ <sup>[3]</sup>. Danach könnte  $(8)^{2-}$ <sup>[5]</sup>, nicht aber  $(6)^{2-}$  und  $(7)^{2-}$ <sup>[6]</sup>, in den Brückenpositionen von Elektrophilen angegriffen und damit direkt in ein überbrücktes Perimeter- $\pi$ -System umgewandelt werden.

Tatsächlich läßt sich (8), das nach Jutz<sup>[7a]</sup>, Anderson<sup>[7b]</sup> und Hafner<sup>[7c]</sup> herstellbar ist, mit Lithium in wasser- und sauerstofffreiem Tetrahydrofuran (THF) (0.025 M) quantitativ zum Dianion  $(8)^{2-}$  reduzieren. Versetzt man die entstehende grünbraune Lösung bei  $-78^\circ\text{C}$  mit überschüssigem, entgastem Dimethylsulfat, so erhält man nach Filtration an neutralem Aluminiumoxid und Umkristallisation aus Methanol in 35% Ausbeute (5a) (dunkelrote Nadeln, Fp =  $186^\circ\text{C}$ ).

Das Molekulargewicht beweist den Einbau zweier Methylgruppen, die  $^1\text{H}$ - ( $\delta$  = 8.74 (H-2); 8.77 (H-5); 8.04 (H-6); -4.53 (H-15a)) und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren ( $\delta$  = 143.7 (C-1); 119.2 (135.3) (C-2); 135.3 (119.2) (C-5); 152.6 (C-6); 43.1 (C-15); 15.0 (C-15a)) lassen zudem keinen Zweifel daran, daß der Angriff in den Brückenpositionen C-15, C-16 stattgefunden hat und die  $D_{2h}$ -Symmetrie des peripheren  $\pi$ -Systems erhalten geblieben ist. Die extreme Hochfeldresonanz der (Methyl-)Brückenprotonen und die Tieffeldresonanz der Ringprotonen sichern die Diatropie des  $14\pi$ -Perimeters.

Das Absorptionsspektrum von (5a) gleicht, von geringen hypsochromen Verschiebungen abgesehen [ $\lambda_{\text{max}}$  ( $\text{C}_6\text{H}_{12}$ ) = 335 nm ( $\epsilon$  = 136280), 346 (101900), 377 (3500), 397 (4020), 420 (5430), 440 (6200), 445 (6870), 507 (69), 550 (127), 575 (163), 603 (277)], weitgehend dem von (4). Die Folgen der „Überbrückung“ von Annulenen – notwendiger Störung der idealen Bindungsverhältnisse in einem hypothetischen  $D_{14h}$ -Perimeter – sollten sich deshalb an dem Verbindungspaar (4) und (5a) eingehend untersuchen lassen.

Nach Modellbetrachtungen führt nur die *trans*-Konfiguration der Brücke zu einer weitgehenden, die cyclische  $\pi$ -Konjugation begünstigenden Einebnung des Perimeters<sup>[1c]</sup>. Die Röntgen-Strukturanalyse von (5a) beweist nicht nur die *trans*-Anordnung der Methylgruppen, sondern zeigt auch, daß die Bindungslängen innerhalb des eingezeichneten  $\pi$ -Perimeters angeglichen sind (Abb. 1)<sup>[8]</sup>.

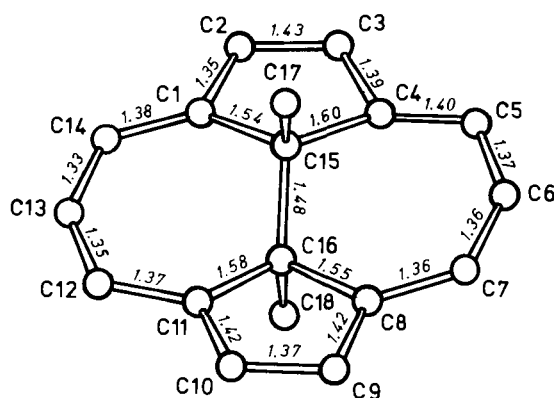


Abb. 1. Molekülstruktur von (5a); Bindungslängen in Å [8].

Da (5a) also eine  $\pi$ -bindungsdelokalisierte („aromatische“)  $(4n+2)\pi$ -Spezies ist, stellt sich die Frage nach der Reaktivität. Umsetzung des Annulens (5a) mit Kupfernitrat in Acetanhydrid führt in sehr guten Ausbeuten zum 6-Nitro-

Derivat (5b); dies ist ein weiterer Hinweis auf das „benzolähnliche“ Verhalten von (5a).

Die Protonierung von  $(8)^{2-}$  in THF liefert nicht das erwartete Dihydroaddukt, das 1,4:8,11-Ethandiyliden[14]annulen. Letzteres entsteht jedoch bei der Methylierung von  $(8)^{2-}$  in flüssigem Ammoniak neben (5a) und dem Monomethyl-Derivat<sup>[9]</sup>.

Eingegangen am 1. September 1980,  
ergänzt am 24. Februar 1981 [Z 733]

CAS-Registry-Nummern:

(5a): 77080-43-4 / (5b): 77080-44-5 /  $(8)^{2-}$ : 69743-18-6.

- [1] a) F. Sondheimer, Y. Gaoni, J. Am. Chem. Soc. 82, 5765 (1960); Y. Gaoni, A. Melera, F. Sondheimer, R. Wolovsky, Proc. Chem. Soc. 397 (1964); F. Sondheimer, I. C. Calder, J. A. Elix, Y. Gaoni, P. J. Garratt, K. Grohmann, J. Mayer, M. V. Sargent, R. Wolovsky, Chem. Soc. Spec. Publ. 21, 75 (1967); b) E. Vogel, Chimia 22, 21 (1968); Pure Appl. Chem. 28, 355 (1971); Isr. J. Chem. 20, 215 (1980); c) V. Boekelheide, J. B. Phillips, J. Am. Chem. Soc. 89, 1695 (1967); V. Boekelheide, Pure Appl. Chem. 44, 751 (1975); d) U. E. Meissner, A. Gensler, H. A. Staab, Angew. Chem. 88, 374 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 365 (1976); e) H. Röttle, G. Schröder, Angew. Chem. 92, 204 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, 207 (1980); f) M. Nakagawa, Pure Appl. Chem. 44, 885 (1975).
- [2] R. H. Mitchell, V. Boekelheide, J. Am. Chem. Soc. 96, 1547 (1974); E. Vogel, H. Reel, ibid. 94, 4388 (1972).
- [3] K. Müllen, Helv. Chim. Acta 61, 2307 (1978); B.-Ch. Becker, W. Huber, K. Müllen, J. Am. Chem. Soc. 102, 7803 (1980).
- [4] T. D. Alger, D. M. Grant, E. G. Paul, J. Am. Chem. Soc. 88, 5397 (1966); H. Reel, E. Vogel, Angew. Chem. 84, 1064 (1972); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 11, 1013 (1972); M. Randić, J. Am. Chem. Soc. 99, 444 (1977).
- [5] Zwar zeigen die spektroskopischen Daten eine hohe  $\pi$ -Ladungsdichte in C-15 und C-16 von  $(8)^{2-}$  an, ob aber der ladungskontrollierte Angriff von Elektrophilen primär in diesen oder in anderen Positionen mit ausgeprägter  $\pi$ -Ladungsdichte (z. B. C-5, C-7) erfolgen würde, war weder anhand der Spektren noch der MO-Rechnungen (HMO, PPP, CNDO) mit Sicherheit vorauszusagen. In diesem Zusammenhang schließen wir keineswegs aus, daß eine Grenzstruktur mit kovalenter C-15(C-16)–Li-Bindung zum Grundzustand von  $(8)^{2-}$  beiträgt.
- [6] In Einklang mit diesen Argumenten bilden sich bei der Reaktion von  $(7)^{2-}$  mit Dimethylsulfat das 1,6-Dimethyl-1,6-dihydropyren sowie das analoge 1,8-Diaddukt.
- [7] a) Ch. Jutz, E. Schweiger, Synthesis 1974, 193; b) A. G. Anderson, Jr., G. M. Masada, A. F. Montana, J. Org. Chem. 38, 1439 (1973); K. Hafner, G. Knaup, noch unveröffentlicht; wir danken Prof. K. Hafner für die Überlassung unveröffentlichter Resultate.
- [8] Monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $a = 13.819(3)$ ,  $b = 11.646(2)$ ,  $c = 12.853(3)$  Å,  $\beta = 109.22(2)^\circ$ ;  $Z = 6$ ;  $\rho_{\text{calc}} = 1.185$ ,  $\rho_{\text{exp}} = 1.178$  g/cm<sup>3</sup>. Nonius-CAD-4-Diffraktometer, 2044 symmetrieunabhängige Reflexe,  $I \geq 2\sigma(I)$ ; (5a) kristallisiert in einem fehlgeordneten Gitter! Die in Abb. 1 wiedergegebene Molekülstruktur wurde nach mehreren sukzessiven FO-Fourier-Synthesen aus der resultierenden Elektronendichteverteilung bestimmt.
- [9] W. Huber, W. Irmen, K. Müllen, noch unveröffentlicht.

## Trennung und Bestimmung von Schwefelhomocyclen durch Hochdruckflüssigkeitschromatographie – Nachweis neuer Schwefelringe<sup>[\*\*]</sup>

Von Ralf Steudel, Hans-Joachim Mäusle, Doris Rosenbauer, Hermann Möckel und Torsten Freyholdt<sup>[\*]</sup>

Die bisher bekannten, rein hergestellten Schwefelhomocyclen  $S_n$  ( $n = 6, 7, 8, 9, 10, 12, 18, 20$ ) wurden durch ihre Schwingungsspektren identifiziert und in den Gemischen nachgewiesen, die beim präparativen Arbeiten gewöhnlich anfallen. Versuche, derartige Gemische durch Dünnschicht-

[\*] Prof. Dr. R. Steudel, Dr. H.-J. Mäusle, D. Rosenbauer  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie  
der Technischen Universität  
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12  
Dr. H. Möckel, Dipl.-Chem. T. Freyholdt  
Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung Berlin GmbH,  
Bereich Strahlenchemie  
Postfach 390128, D-1000 Berlin 39

[\*\*] 74. Mitteilung über Schwefelverbindungen. – 73. Mitteilung: H.-J. Mäusle, R. Steudel, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.