

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

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

[a] Gauss = 10^{-4} Tesla. [b] Zuordnung möglicherweise umgekehrt. [c] Nicht aufgelöst. [d] Aryl = 3,5-Di-*tert*-butylphenyl. [e] $a_1^H = 4.2$, $a_2^H = 2.8$.

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 Methylen- 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_2^N zwischen den für orthogonale σ - und planare π -Strukturen charakteristischen Werten. Die Werte von a_2^N 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.

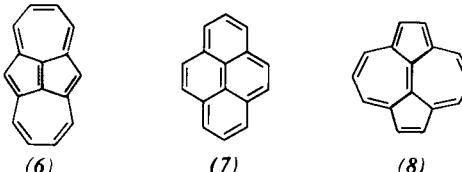
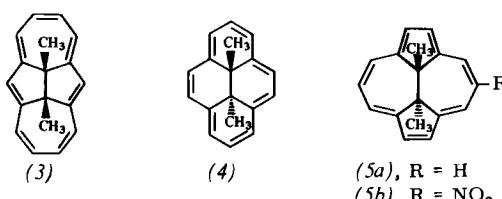
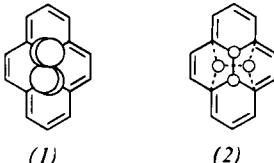
Der ungewöhnlich starke Einfluß von Substituenten auf die Konformation und damit Elektronenstruktur der Radikale (*1*) dürfte darauf beruhen, daß der Verlust an π - π -Delokalisierung (maximal wirksam in planarer Konformation) bei Verdrillung durch Gewinn an π - σ -Delokalisierung (maximal wirksam in 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.

***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 ($4n+2$ -Memberige) Heterocyclen

Die Hückel-Regel für Benzolhomologe ($4n+2$)... Perimettersysteme konnte insbesondere bei [14]Annulen 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 eingebnete, starre Perimeter



vorliegen. Die starke Abhängigkeit der π -Bindungsverhältnisse von der Art der **Überbrückung**^[2] läßt die systematische Untersuchung der Konsequenzen, die eine **Änderung** der jeweiligen Molekulgometrien hat, als wünschenswert erscheinen. Wir beschreiben im folgenden Synthese und Eigenschaften von *trans*-15,16-Dimethyl-1,4:8,11-ethandiyilden[14]annulen (*trans*-10b,10c-Dihydro-10b,10c-dimethyldicyclopenta[ef,kl]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 vinyl-überbrückte [14]Annulene und damit als Vorläufer der Annulene (3), (4) und (5a) beschreiben. Wie einfache MO-Modelle krama-

[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, R. C. Gilbert, J. Phys. Chem. 71, 14 (1967).

[2] K. O. C. Norman, B. L. 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 Schefler, H. B. Stegmann: Elektronenspinspektroskopie, Springer, Berlin 1970, S. 306 bzw. 332.

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

[*] 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- π^* -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 π -Ladungsdichte in der Brücke von $(8)^{2-}$ ^[3]. Danach könnte $(8)^{2-}$ ^[5], nicht aber $(6)^{2-}$ und $(7)^{2-}$ ^[6], in den Brückenpositionen von Elektrophilen angegriffen und damit direkt in ein überbrücktes Perimeter- π -System umgewandelt werden.

Tatsächlich läßt sich (8), das nach Jutz^[7a], Anderson^[7b] und Hafner^[7c] 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°C mit überschüssigem, entgasten Dimethylsulfat, so erhält man nach Filtration an neutralem Aluminiumoxid und Umkristallisation aus Methanol in 35% Ausbeute (5a) (dunkelrote Nadeln, $\text{Fp} = 186^{\circ}\text{C}$).

Das Molekulargewicht beweist den Einbau zweier Methylgruppen, die ^1H - ($\delta = 8.74$ (H-2); 8.77 (H-5); 8.04 (H-6); -4.53 (H-15a)) und ^{13}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 π -Systems erhalten geblieben ist. Die extreme Hochfeldresonanz der (Methyl-)Brückenprotonen und die Tieffeldresonanz der Ringprotonen sichern die Diatropie des 14 π -Perimeters.

Das Absorptionsspektrum von (5a) gleicht, von geringen hypsochromen Verschiebungen abgesehen [$\lambda_{\max}(\text{C}_6\text{H}_{12}) = 335 \text{ nm}$ ($\epsilon = 136\,280$), 346 (101 900), 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 Annulen - notwendiger Störung der idealen Bindungsverhältnisse in einem hypothetischen D_{14h} -Perimeter - sollten sich deshalb an dem Verbindungs paar (4) und (5a) eingehend untersuchen lassen.

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

