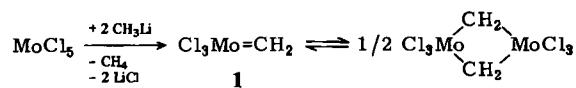
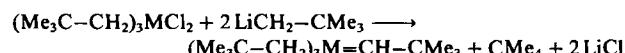


fachsten zugängliche Reagens **1** bildet sich, wenn man 2 mol  $\text{CH}_3\text{Li}$  bei  $-70^\circ\text{C}$  in THF/Ether ( $\approx 8:2$ ) auf  $\text{MoCl}_5$  einwirken läßt. Es wird dabei annähernd 1 mol  $\text{CH}_4$  (gefunden 0.85 mol)  $\text{CH}_3\text{Li}$  freigesetzt.



Diese Reaktion erinnert an eine hinsichtlich des Mechanismus noch ungeklärte Synthese von Alkylen-Metallverbindungen ( $M = \text{Nb}, \text{Ta}$ )<sup>[4]</sup>:



Die Reagentien **2b**, **4b** und **3b** wurden analog **1** durch Einwirkung von  $\text{CH}_3\text{Li}$  auf die literaturbekannten Verbindungen **2a**<sup>[5]</sup> und **4a**<sup>[6]</sup> bzw. auf die noch nicht beschriebene Verbindung **3a** (1 mol **4a** + 1 mol  $\text{NaOEt}$ ) in Lösung hergestellt (Molverhältnis 2:1, 3:1 bzw. 2:1).

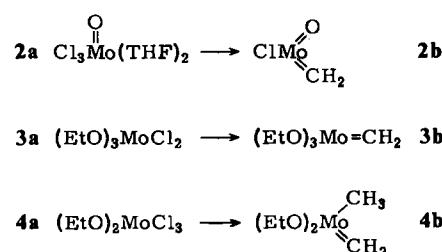


Tabelle 1. Umsetzung der Molybdän-Reagentien mit Carbonylverbindungen in THF/Ether ( $\approx 8:2$ ) bei  $-70^\circ\text{C}$ ; dann Erwärmen auf  $+20^\circ\text{C}$  in 15 h und Hydrolyse mit Wasser. Ausbeuten gaschromatographisch bestimmt.

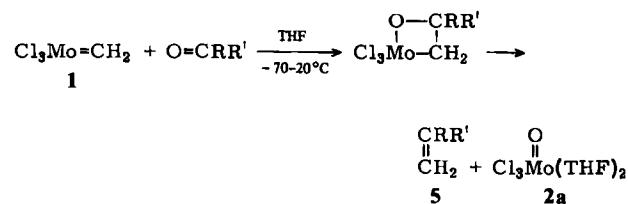
Reagens	Substrat	Molverhältnis Reagens/Substrat	Ausbeute [%] an Olefin vom Typ <b>5</b>	zurückgewonnene Carbonylverbindung [%]
<b>1</b> [a]	Heptanal	2:1	65	25
	Benzaldehyd	2:1	65	30
	p-Methoxybenzaldehyd	2:1	84	3
	Acetophenon	2:1	53	41
<b>2b</b>	p-Methoxybenzaldehyd	2:1	93	0
	Acetophenon	2:1	49	39
	Benzophenon	2:1	2	80
<b>3b</b>	Heptanal	2:1	67	0
	Benzaldehyd	1:1	25	72
	Benzaldehyd	2:1	45	41
	Benzaldehyd	3:1	70	19
	p-Methoxybenzaldehyd	2:1	31	48
	Acetophenon	3:1	2	94
<b>4b</b> [a]	Heptanal	1:1	32	50
	Hexanal	1:1	44	45
	Benzaldehyd	1:1	24	51
	p-Methoxybenzaldehyd	2:1	4	72
	Acetophenon	3:1	2	91

[a] Mit Benzophenon fand keine Umsetzung statt.

Zur Carbonylolefinierung wurden die Reagentien durch Zugabe von  $\text{CH}_3\text{Li}$  zum jeweiligen Molybdän(v)-chlorid bei  $-70^\circ\text{C}$  erzeugt. Nach Zusatz der Carbonylverbindungen wurde 1–2 h gerührt und dann langsam auf  $20^\circ\text{C}$  erwärmt. Aus Tabelle 1 geht unter anderem hervor (Umset-

zungen mit *p*-Methoxy-benzaldehyd und Acetophenon), daß die Reaktivität in der Reihe **4b** < **3b** < **1** ≈ **2b** ansteigt.

Konkurrenzversuche mit Heptanal/Diethylketon (1:1) ergaben, daß **1**, **3b** und **4b** Aldehydgruppen olefinieren, ohne Ketogruppen anzugreifen.



Vermutlich erfolgen die Carbonylolefinierungen wie für **1** formuliert<sup>[7]</sup>. Der Nachweis des postulierten Produkts **2a** gelang noch nicht.

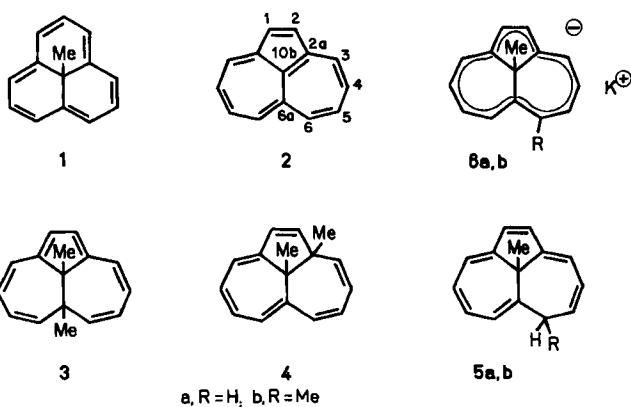
Eingegangen am 26. Juli,  
in veränderter Fassung am 27. Dezember 1982 [Z 105]  
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl.* 1983, 222–227

- [1] c) T. Kauffmann, E. Antfang, B. Ennen, N. Klas, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 2301.
- [4] R. R. Schrock, J. D. Fellmann, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 3359.
- [5] C. A. McAuliffe, A. Werfali, W. E. Hill, D. M. A. Minahan, *Inorg. Chim. Acta* 60 (1982) 87.
- [6] D. C. Bradley, R. K. Multani, W. Wardlaw, *J. Chem. Soc.* 1958, 4647.
- [7] Analoge Formulierungen von Carbonylolefinierungen mit einem Alkylen-Ta-Komplex: R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 5399.

## Direkte Synthese eines [13]Annulenid-Ions\*\*

Von Bernd C. Becker, Gerd Neumann, Hans Schmickler und Klaus Müllen\*

Die vergeblichen Versuche, 9b-Methylphenalen **1** aus ionischen Phenalenvorläufern zu gewinnen<sup>[2]</sup>, verdeutlichen die Schwierigkeit, *peri*-anellierte polycyclische  $\pi$ -Systeme an angularen Zentren zur Reaktion zu bringen. Wir konnten nun durch reduktive Alkylierung von Aceheptylen **2** ein Analogon von **1** mit 14 $\pi$ -Perimeter (**6a**) synthetisieren.



[\*] Prof. Dr. K. Müllen, Dr. B. C. Becker, G. Neumann,

Dr. H. Schmickler

Institut für Organische Chemie der Universität  
Greinstrasse 4, D-5000 Köln 41

[\*\*] Reduktive Umwandlungen, 3. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 2. Mitteilung: [!].

Die gezielte Umwandlung von Anionen einer ungesättigten Verbindung durch kinetisch kontrollierte Addition von Elektrophilen<sup>[1]</sup> erfordert die Kenntnis der Ladungsverteilung. So braucht man zur Herstellung eines Analogons von **1** einen *peri*-anellierten Tricyclus, dessen Anionen eine hohe  $\pi$ -Ladungsdichte am mittleren quartären C-Atom haben. Nach MO-Modellen<sup>[3]</sup> wird das erstmals von Hafner synthetisierte Aceheptylen **2**<sup>[4]</sup> dieser Forderung gerecht; experimentell bestätigt wird die „Vorauswahl“ durch die NMR-Spektren des diamagnetischen Dianions **2**<sup>2-</sup> (Dilithiumsalz)<sup>[6]</sup>: Bei der Reduktion von **2** erfährt C-10b die bei weitem größte ladungsinduzierte Abschirmung, erkennbar an der extremen Hochfeldverschiebung des <sup>13</sup>C-NMR-Signals [ $\Delta\delta_{\text{C}} = -61.2$ ].

Methylierung von **2**<sup>2-</sup>/2 Li<sup>+</sup> [Tetrahydrofuran (THF), Dimethylsulfat, -20 °C] ergibt ein Gemisch der drei Dimethyladdukte **3**, **4** und **5b**, die durch Säulenchromatographie und anschließende präparative Gaschromatographie trennbar sind und deren Strukturen NMR-spektroskopisch aufgeklärt wurden. Es fällt auf, daß in allen Derivaten eine Methylgruppe an der inneren Position 10b eingebaut ist. Ein unabhängiger chemischer Beweis für die Struktur des orange-gelben **5b** gelingt durch Deprotonierung (THF, Kaliumhydrid, Raumtemperatur) zum überbrückten 13-Zentren-14 $\pi$ -System **6b** [<sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, [D<sub>8</sub>]THF):  $\delta = 8.1$ –6.8 (Ringprotonen); 3.15 (CH<sub>3</sub> an C-6); -3.90 (CH<sub>3</sub> an C-10b)].

Bei dieser Synthese treten drei Addukte auf, von denen nur eines für die Gewinnung monocyclisch-konjugierter  $\pi$ -Strukturen geeignet ist. Führt man die reduktive Methylierung von **2** jedoch mit Dimethylsulfat in flüssigem Ammoniak bei -78 °C durch, so entsteht nur das Monomethyl-derivat **5a** (58% nach chromatographischer Reinigung an Kieselgel). **5a** bildet sich in geringen Ausbeuten auch bei der Addition von Methylolithium an **2** und hydrolytischer Aufarbeitung.

Die Struktur von **5a** (insbesondere die Position der neu gebildeten Methylengruppe), bedeutsam für die Kenntnis der Hydromethylierung sowie der Folgereaktionen von **5a**, haben wir durch Zuordnung sämtlicher Resonanzen im komplexen <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum aufgeklärt [<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 6.22$ , 6.08 (H-1, H-2); 5.66 (H-3); 6.11 (H-4); 6.07 (H-5); 3.79, 2.81 (H-6, H-6'); 5.65 (H-7); 5.75 (H-8); 6.01 (H-9); 5.88 (H-10); 1.41 (CH<sub>3</sub>)].

Deprotonierung von **5a** ergibt das Salz **6a** [grüne Lösung; <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, [D<sub>8</sub>]THF):  $\delta = 7.69$  (H-1); 8.11, 8.16 (H-3 bzw. H-6); 6.96, 7.09 (H-4 bzw. H-5); -3.75 (CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, [D<sub>8</sub>]THF):  $\delta = 144.1$  (C-2a); 119.2 (C-6a); 120.1, 118.9, 111.7, 110.9, 108.6 (C-1, C-3 bis C-6); 43.4 (C-10b); 20.5 (CH<sub>3</sub>)]. Charakteristisch für das 14 $\pi$ -Perimetersystem **6a** sind die extreme Hochfeldresonanz der „inneren“ Methylprotonen sowie die – trotz Überschußladung – ausgeprägte Entschirmung der Ringprotonen. Beide Beobachtungen belegen die erwartete Diatropie des Cyclopentadienyl-Homologen **6a**, das Salz eines ersten [13]Annulenid-Ions.

Sowohl die Temperatur als auch das Elektrophil beeinflussen den Verlauf der Abspaltung von **2**<sup>2-</sup>: Arbeiten in siedendem Ammoniak verschlechtert die Ausbeute, und bei Methylierung mit Methylchlorid oder Methylbromid erhält man in zunehmendem Anteil reoxidiertes Edukt **2**, weil die C-Halogen-Bindung reduktiv gespalten wird. Unter den Bedingungen der Birch-Reduktion (NH<sub>3</sub>, liq.; Li, 2 eq.; -78 °C; Methanol als Protonenquelle) entstehen drei Dihydroderivate<sup>[4]</sup>, in denen nach den spektroskopischen Daten jeweils ein Azulenfragment erhalten geblieben ist. Eine rasche H-Verschiebung in den Primäraddukten ist unter den Reaktionsbedingungen plausibel.

Die durch die reduktive Methylierung gut zugänglichen Systeme **5a** und **6a** erscheinen für nachträgliche Modifikationen des Ringgerüstes geeignet.

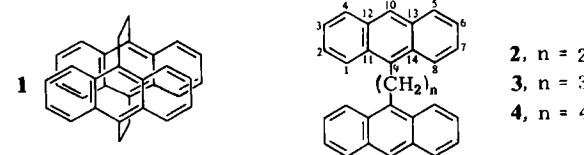
Eingegangen am 21. September 1982 [Z 152]  
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl. 1983*, 282–287

- [1] W. Huber, W. Irmens, J. Lex, K. Müllen, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 3889.
- [2] K. Grohmann, Vortrag beim „4th Int. Symp. on the Chemistry of Novel Aromatic Compounds“, Jerusalem 1981.
- [3] P. Bischof, R. Gleiter, K. Hafner, M. Kobayashi, J. Spanget-Larsen, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 80 (1976) 532; S. L. Wallace, J. Michl, *Isr. J. Chem.* 20 (1980) 253.
- [4] K. Hafner, *Pure Appl. Chem.* 28 (1971) 153.
- [6] K. Hafner, K. Müllen, M. Rabinovitz, noch unveröffentlicht.

## Sukzessive Elektronenübertragungen in Molekülen mit zwei elektrophoren Gruppen: Neue Singulett-, Dublett- und Triplet-Zustände\*\*

Von Walter Huber, Heinz Unterberg und Klaus Müllen\*

Sukzessive Elektronenübertragungen auf Moleküle mit zwei oder mehr elektroaktiven Gruppen können zu ionischen Produkten verschiedener Struktur führen, deren charakteristische Merkmale die Ladungsverteilung und die Spinmultiplizität sind. Solche Reaktionen spielen auch bei biologischen Prozessen eine Rolle<sup>[1]</sup>. Mit dem Anthracenophan **1** und den 1,n-Di-9-anthrylalkanen **2**–**4** untersuchten wir Modellverbindungen, in denen sich die elektronische Interaktion zweier Anthracen-Einheiten drastisch unterscheiden sollte.



Es ist uns gelungen, erstmals das Dianion von **1**<sup>[2]</sup> sowie die vollständige Serie der Radikalmonoanionen, Dianionen, Radikaltrianionen und Tetraanionen von **2**–**4**<sup>[3]</sup> zu erzeugen sowie NMR- und/oder ESR-spektroskopisch zu charakterisieren. (Chemischer Strukturbeweis und Tabelle mit spektroskopischen Daten siehe Supplement.)

Die ESR-Spektren der Radikalionen **2**<sup>+</sup>–**4**<sup>+</sup> (K<sup>+</sup>, Dimethoxyethan (DME)/Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) 2:1) zeigen übereinstimmend fünf Sätze von Kopplungskonstanten für je vier äquivalente Wasserstoffatome und einen Satz für zwei äquivalente Wasserstoffatome. Nach diesem Befund ist in der Zeitskala des Experiments die Spindichte gleichmäßig über beide Elektrophore verteilt. Darüber hinaus lassen sich die <sup>1</sup>H-Kopplungskonstanten so zuordnen, daß sie überraschend gut

[\*] Prof. Dr. K. Müllen, H. Unterberg  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Greinstrasse 4, D-5000 Köln 41  
Dr. W. Huber  
Physikalisch-chemisches Institut der Universität  
Klingelbergstrasse 80, CH-4056 Basel (Schweiz)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Schweizerischen Nationalfonds sowie dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.