

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

Methylierung von **2**²⁻/2 Li⁺ [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 π -System **6b** [¹H-NMR (90 MHz, [D₈]THF): $\delta = 8.1\text{--}6.8$ (Ringprotonen); 3.15 (CH₃ an C-6); -3.90 (CH₃ an C-10b)].

Bei dieser Synthese treten drei Addukte auf, von denen nur eines für die Gewinnung monocyclisch-konjugierter π -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 ¹H-NMR-Spektrum aufgeklärt [¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 6.22, 6.08$ (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 (CH₃)].

Deprotonierung von **5a** ergibt das Salz **6a** [grüne Lösung; ¹H-NMR (300 MHz, [D₈]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 (CH₃); ¹³C-NMR (75 MHz, [D₈]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 (CH₃)]. Charakteristisch für das 14 π -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**²⁻: 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 (NH₃, liq.; Li, 2 eq.; -78 °C; Methanol als Protonenquelle) entstehen drei Dihydroderivate^[4], 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.

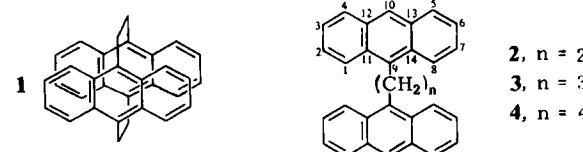
Eingegangen am 21. September 1982 [Z 152]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1983, 282-287

- [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^[1]. 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**^[2] sowie die vollständige Serie der Radikalmonoanionen, Dianionen, Radikaltrianionen und Tetraanionen von **2**–**4**^[3] 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**⁺–**4**⁺ (K⁺, 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 ¹H-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.

mit den entsprechenden Werten in $\mathbf{1}^-$ korrelieren. Unabhängig von der Länge der Polymethylenkette zeigen $\mathbf{2}^-$ - $\mathbf{4}^-$ somit ein dem Anthracenophan $\mathbf{1}^-$ (mit erzwungener räumlicher Nachbarschaft der Anthracenfragmente) analoges Verhalten^[6].

Die Dianionen $\mathbf{1}^{2-}$ und $\mathbf{2}^{2-}$ (2K^+ oder 2Li^+) geben hochauflöste ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren, ein Hinweis auf Singulett-Zustände [$\mathbf{1}^{2-}/2\text{K}^+$: ^1H -NMR (300 MHz, $[\text{D}_8]\text{Tetrahydrofuran (THF)}$, -30°C): $\delta = 5.11$ (H-1, H-4, H-5, H-8), 5.55 (H-2, H-3, H-6, H-7), 1.84 (CH_2); ^{13}C -NMR (75 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, -30°C): $\delta = 116.2$, 117.2 (C-1 - C-4, C-5 - C-8), 112.6 (C-9, C-10), 141.9 (C-11 - C-14), 23.2 (CH_2); $\mathbf{2}^{2-}/2\text{K}^+$: ^1H -NMR: $\delta = 7.33$ (H-1, H-8), 6.55 (H-2, H-7), 6.04 (H-3, H-6), 6.55 (H-4, H-5), 5.07 (H-10), 4.17 (CH_2); ^{13}C -NMR: $\delta = 122.5$, 125.7, 124.4, 111.2 (C-1 - C-4, C-5 - C-8), 120.7 (C-9), 85.2 (C-10), 144.7, 139.4 (C-11 - C-14), 76.4 (CH_2)]. Aus der den Spektren inhärenten Symmetrie folgt, daß, wie bei den Radikalationen, die Ladung gleichmäßig über beide Anthracenringe verteilt ist.

Die Ladungsverteilung sowie die Spinnmultiplizität von $\mathbf{2}^-$ und $\mathbf{2}^{2-}$ hängen jedoch empfindlich von den experimentellen Bedingungen ab: In einem Solvens-Gegenionensystem [K^+ , 2-Methyltetrahydrofuran (MTHF)], das eine enge Wechselwirkung zwischen Anion und Kation ermöglicht, muß aus der Beobachtung von sieben unterschiedlichen ESR-Kopplungskonstanten für $\mathbf{2}^-$ ($6 \times 2\text{H}$, $1 \times 1\text{H}$) auf die Lokalisation der Spindichte in einer Anthracen-Einheit geschlossen werden. Für $\mathbf{2}^{2-}/2\text{K}^+$ läßt sich im Glas (MTHF oder HMPT, -170°C) ESR-spektroskopisch ein Triplet-Diradikal (Nullfeldparameter $D = 8.4$ mT) nachweisen.

Es gelingt nicht, $\mathbf{3}^{2-}$ und $\mathbf{4}^{2-}$ (2K^+ , $[\text{D}_8]\text{THF}$) durch gut aufgelöste ^1H -NMR-Spektren zu charakterisieren. ESR-spektroskopisch lassen sich jedoch auch hier [2K^+ , MTHF oder HMPT (Glas), -140°C bis -170°C ; $D = 5.5$ bzw. 3.5 mT] Triplet-Zustände nachweisen.

Der Übergang zu den Radikalianionen und Tetraanionen erzeugt neue Bindungsverhältnisse. Den ESR-Kopplungskonstanten zufolge bleibt bei $\mathbf{2}^{3-}$ - $\mathbf{4}^{3-}$ auch in Lösungsmitteln mit guter Kationensolvatation die Spindichte jeweils in einer elektroaktiven Einheit lokalisiert. Bezeichnend ist zudem, daß die Kopplungskonstanten in $\mathbf{2}^{3-}$ - $\mathbf{4}^{3-}$ nur geringfügig ($\Delta\alpha_H \leq 0.04$ mT) von denen in $\mathbf{2}^-$ - $\mathbf{4}^-$ (MTHF, Lokalisation der Spindichte) abweichen und in guter Näherung ($\Delta\alpha_H \leq 0.06$ mT) doppelt so groß sind wie die für $\mathbf{2}^-$ - $\mathbf{4}^-$ in DME/HMPT (Delokalisation der Spindichte) gemessenen Werte.

Die NMR-spektroskopischen Eigenschaften der Tetraanionen $\mathbf{2}^{4-}$ - $\mathbf{4}^{4-}$ entsprechen denjenigen des Anthracen-Dianions und 9-Methylantracen-Dianions. $\mathbf{2}^{4-}$ - $\mathbf{4}^{4-}$ bauen sich somit aus zwei weitgehend unabhängigen Dianionfragmenten auf.

Für die sich aus $\mathbf{2}$ ableitenden Anionen sind „anti“- und „syn“-Konformationen mit unterschiedlicher Wechselwirkung der Redoxzentren denkbar. Die Analogie der (symmetrischen) Spindichteverteilung in $\mathbf{1}^-$ und $\mathbf{2}^-$ sowie der π -Ladungsverteilung in den Singulett-Dianionen $\mathbf{1}^{2-}$ und $\mathbf{2}^{2-}$ läßt sich am ehesten durch eine Dianthrylethan-Vorzugskonformation mit verdeckten oder partiell verdeckten π -Einheiten erklären. Dieser Schluß gilt nicht für den Triplet-Zustand von $\mathbf{2}^{2-}$ (und von $\mathbf{3}^{2-}$ und $\mathbf{4}^{2-}$): Der aus dem Nullfeldparameter D abgeschätzte mittlere Abstand der ungepaarten Elektronen in Triplet- $\mathbf{2}^{2-}$ beträgt 6.9 \AA ($\mathbf{3}^{2-}$: 8.0 \AA , $\mathbf{4}^{2-}$: 9.3 \AA), ein Wert, der eher mit einer *anti(s-trans)*-Anordnung der Elektrophore vereinbar ist.

Ein eingegangen am 8. Oktober 1982 [Z 172]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1983, 288-298

[1] J. S. Lindsey, D. C. Mauzerall, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 4498.

[2] J. H. Golden, *J. Chem. Soc.* 1961, 3741.

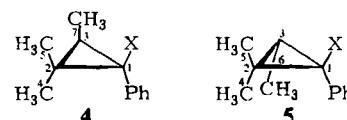
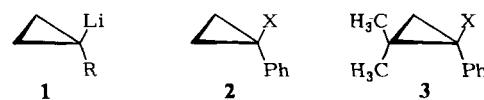
[3] E. de Barry Barnett, M. A. Matthews, *Chem. Ber.* 59 (1926) 768; M. Dailey, G. F. R. Lapouyade, H. Bouas-Laurent, *Fr. Pat.-Anm.* 2314165 (1977).

[4] F. Gerson, W. B. Martin, Jr., C. Wydler, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 1318.

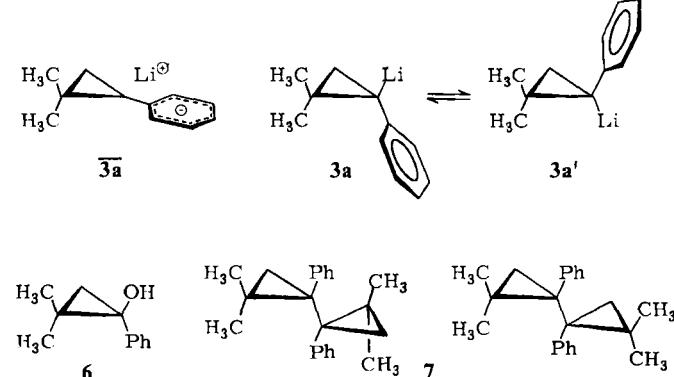
1-Lithio-1-phenyl-cyclopropane – Struktur und Dynamik**

Von Detlef Hoell, Christoph Schnieders und Klaus Müllen*

Lithiocyclopropane **1** gelten als Modellsysteme für konfigurativ stabile Carbanionen^[1-3]. Ihre Eigenschaften lassen sich durch Variation des Substituenten R drastisch verändern. Wir beschreiben die Struktur und Dynamik der 1-Lithio-1-phenyl-cyclopropane **2a**-**5a** sowie die Stereochemie der Metallierungsreaktion. Für **2a**-**5a** sind kovalente oder, wie im Benzyllithium, partiell ionische Strukturen denkbar; je nach der relativen Energie von **3a** und **3a'** sollte sich auch eine Konfigurationsumwandlung nachweisen lassen.



a, X = Li; b, X = H; c, X = Br



Für die Herstellung von **3a**-**5a** erwies sich die Umsetzung der Bromide **3c**-**5c** mit Lithium bei tiefen Temperaturen der Metallierung von **3b**-**5b** mit *n*-Butyllithium/Kalium-*tert*-butylalkoholat^[5] überlegen.

Chemisch ließ sich die Struktur der lithiierten Verbindungen durch Protonierung, Oxidation mit Sauerstoff sowie oxidative Kupplung mit Cu^{II}-Salzen beweisen; dabei entstanden aus **3a** der Kohlenwasserstoff **3b**, der Alkohol **6** bzw. das Bicyclopropyl-System **7** (als Gemisch der *meso*-

[*] Prof. Dr. K. Müllen, D. Hoell, C. Schnieders
Institut für Organische Chemie der Universität
Greinstraße 4, D-5000 Köln 41

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.
Wir danken Prof. Dr. G. Boche, Universität Marburg, für Diskussionsbeiträge und für unveröffentlichte Ergebnisse.