

Radikalanion-substituierte Kronenether als Käfige für Metallkationen**

Von Hans Bock*, Bernhard Hierholzer, Fritz Vögtle und Günter Hollmann

Professor Karl Winnacker zum 80. Geburtstag gewidmet

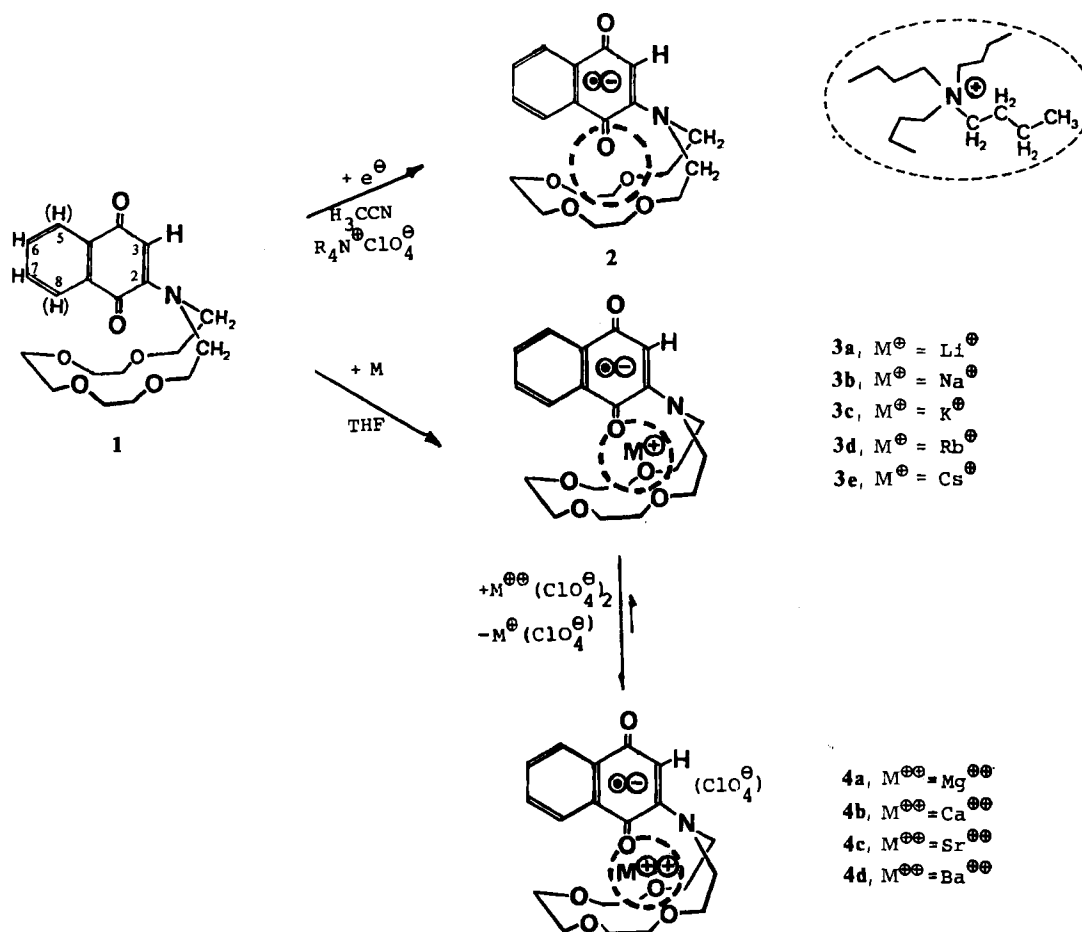
Ausgehend von Membrantransportphänomenen haben Frensdorff und Pedersen sowie Lehn gezeigt, daß makrocyclische Polyether Metallkationen selektiv komplexieren^[1]. An ionenselektiven Kronenetherfarbstoffen^[2] können die Wechselwirkungen zwischen Metallkationen und einer strukturell fixierten Solvathülle untersucht werden. Als empfindliche Meßtechnik für Ionenpaar-Radikale bietet sich die ESR/ENDOR-Spektroskopie an^[3]; im folgenden wird erstmals über die von Ladung und Radius des komplexierten Metallkations abhängige Spinverteilung in Radikalanion-substituierten Kronenethern berichtet.

Wird das 1,4-Naphthochinon 1, das in 2-Stellung mit einer Tetraoxomonoaza[15]krone-5 substituiert ist, in Acetonitril in Gegenwart von $n\text{Bu}_4\text{N}^+\text{ClO}_4^-$ elektrochemisch reduziert, so entsteht das Azacoronand-Naphthochinon-Radikalanion 2 mit einem leeren Solvatkäfig, für den das Gegenion $n\text{Bu}_4\text{N}^+$ zu voluminös ist.

Reduziert man dagegen mit Alkalimetallen in Tetrahydrofuran (THF) bei Raumtemperatur, so bilden sich die Ionenpaar-Radikale 3, deren ENDOR-Spektren (z. B. Abb. 1) die für sechs Protonensorten erwarteten sechs Linieneppaare zeigen.

Für eine Fixierung des Metallkations im Solvatkäfig des Azacoronand-Naphthochinon-Radikalanions sprechen folgende Befunde:

- Bei Zugabe von überschüssigem [2.2.2]Kryptand, der K^+ stärker komplexiert^[1b], resultiert ein ESR-Spektrum, das dem des elektrochemisch erzeugten Radikalanions 2 mit leerem Solvatkäfig gleicht.
- In den ENDOR-Spektren der Komplexe sind Kopplungen der Metallionen nachweisbar; die Kopplungskonstanten betragen z. B. für Lithium $a_{\text{Li}} = 0.028 \text{ mT}$ oder für Caesium $a_{\text{Cs}} = 0.174 \text{ mT}$.
- Die ESR-Spektren der Ionenpaare 3 zeigen nicht die für Chinon-Radikalanionen bekannte Temperaturabhängigkeit^[4]. Eine ^{14}N -Kopplung wird nicht beobachtet, ein Befund, der für eine Fixierung des N -Elektronenpaares in der Naphthochinon- π -Knotenebene außerhalb des Solvatkäfigs und damit für eine Versteifung des Molekülgerüsts bei der Metallkationkomplexierung spricht.



[*] Prof. Dr. H. Bock, Dipl.-Chem. B. Hierholzer
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50

Prof. Dr. F. Vögtle, Dr. G. Hollmann
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn

[**] 59. Mitteilung über Radikalanionen. - 58. Mitteilung: H. Bock, B. Hierholzer, H. Kurreck, W. Lubitz, *Angew. Chem.* 95 (1983) 817; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 787; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 1088. Vgl. auch G. Hollmann, F. Vögtle, *Chem. Ber.*, im Druck.

- Zusatz von wasserfreien Erdalkalimetall-perchloraten in THF führt zu ESR-Spektren, wie sie für die Komplexe 4 infolge höherer Ladung der komplexierten Kationen erwartet werden.

In den ESR-/ENDOR-Spektren der hier vorgestellten Radikalanionen von Naphthochinon-Kronenether-Metallkomplexen (vgl. Abb. 1) ist die größte Kopplung jeweils dem Proton in 3-Stellung zuzuordnen; diese zeigt daher

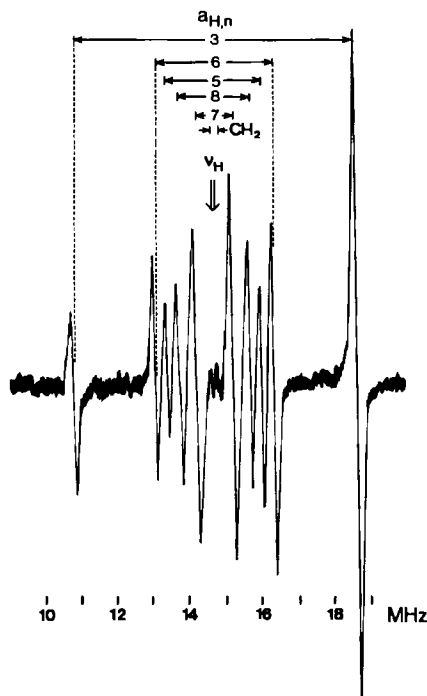


Abb. 1. ^1H -ENDOR-Spektrum von **3c** bei 202 K. Meßbedingungen: 9–20 MHz, Mikrowellenleistung 9 dB, Radiowellenleistung 150 W, Registrierdauer 2000 s, Zeitkonstante 1 s. Zuordnung erfolgt nach INDO-open-shell-Rechnung für 2-Dimethylamino-naphthochinon-Radikalanion ($a_{\text{H},3} > a_{\text{H},6} > a_{\text{H},5} \approx a_{\text{H},8} > a_{\text{H},7} > a_{\text{H}}^{\text{N(CH}_3)_2}$).

die für Kontaktionenpaar-Wechselwirkungen^[3] typische Abhängigkeit von Ladung und Radius des Metallkations besonders ausgeprägt (Abb. 2).

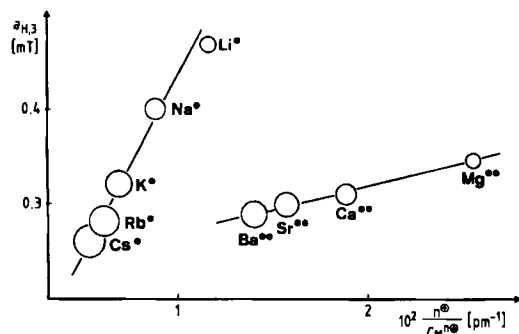


Abb. 2. Korrelation der Kopplungskonstanten $a_{\text{H},3}$ der Radikalanionen **3** und **4** mit Ladung $n\Theta$ und Radius $1/r(\text{M}^{n\Theta})$ der komplexierten Metallionen.

Die in Abbildung 2 wiedergegebenen Meßergebnisse lassen sich mit einer Erhöhung der π -Spinpopulation am Zentrum 3 des Naphthochinon-Radikalanions erklären, die durch den $\text{M}^{n\Theta}$ -induzierten Elektronendichtefluß zum Chinonsauerstoff des Kontaktionenpaares $[\pi\text{O} \rightarrow \text{C} \rightarrow \text{O}^\ominus \cdots \text{M}^{n\Theta}]$ hervorgerufen wird.

Eingegangen am 8. August 1983 [Z 508]

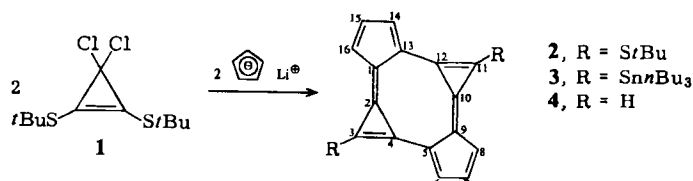
- [1] a) C. J. Pedersen, H. K. Frensdorff, *Angew. Chem.* **84** (1972) 16; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **11** (1972) 16; b) J. M. Lehn, *Acc. Chem. Res.* **11** (1978) 49; c) vgl. die Zusammenfassung: F. Vögtle, E. Weber, U. Eiben, *Kontakte* 1981, Nr. 1, S. 24, zit. Lit.
- [2] J. P. Dix, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **90** (1978) 893; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **17** (1978) 857; *Chem. Ber.* **114** (1981) 638.
- [3] Vgl. M. Lubitz, M. Plato, K. Möbius, R. Biehl, *J. Phys. Chem.* **83** (1979) 3402, zit. Lit.
- [4] Vgl. z. B.: M. Brustolon, L. Pasimeni, C. Corvaja, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **71** (1975) 193; R. Allendoerfer, D. Eustall, *J. Phys. Chem.* **75** (1971) 2765.

Ein neuer aromatischer Kohlenwasserstoff mit 16 π -Elektronen-Peripherie: „Cyclisches Bicalicen“

Von Shigeo Yoneda, Mitsuhiro Shibata, Shuji Kida, Zen-ichi Yoshida*, Yasusi Kai, Kunio Miki und Nobutami Kasai

Polycyclische Systeme mit einer nicht-alternierenden 4n π -Elektronen-Peripherie, die als gestörte Annulene betrachtet werden können, sollten antiaromatisch sein, wenn sie wie Pentalen und *s*-Indacen planar sind^[1]. Als ein äußerst interessantes Gegenbeispiel – ein 4n π -System, das aromatisch ist – wurde Pentacyclo[11.3.0.0^{2,4}.0^{5,9}.0^{10,12}]hexadeca-1,3,5,7,9,11,13,15-octaen **4** („cyclisches Bicalicen“) bereits kurz vorgestellt^[2]. **4** ist planar und hat eine 16 π -Elektronen-Peripherie. Wir berichten nun über seine chemischen Eigenschaften sowie über Einzelheiten von Synthese und Struktur.

1,2-Bis(*tert*-butylthio)-3,3-dichlorcyclopropan **1** wurde mit Lithiumcyclopentadienid in Tetrahydrofuran bei –78°C umgesetzt. Chromatographie an Silicagel mit Dichlormethan/Petrolether und anschließende Umkristallisation aus 1,2-Dimethoxyethan ergaben das 3,11-Bis(*tert*-butylthio)-Derivat **2** (purpurrote Kristalle, Fp=190–200°C (Zers.), 5% Ausbeute). Durch entschwefelnde Stannylierung von **2** mit Tri-*n*-butylzinnhydrid in siedendem Benzol in Gegenwart von Azoisobutyronitril entstand das 3,11-Bis(tri-*n*-butylstannyl)-Derivat **3** (orange Kristalle, Fp=60–61°C, 42%). Der Kohlenwasserstoff **4** wurde durch Behandlung von **3** mit Silicagel (Kieselgel 60 PF₂₅₄ Merck) erhalten (orange Kristalle, Fp=125–130°C (Zers.), 40%), **4** ist mehrere Wochen an der Luft bei Raumtemperatur stabil.



Nach der Röntgen-Strukturanalyse (Abb. 1) ist das Gerüst von **4** planar und weist keine Alternanz der Bindungslängen auf (D_{2h} -Symmetrie). Die ^1H -NMR-Signale sind nicht nach hohem Feld verschoben, wie es für ein antiaromatisches 16 π -System zu erwarten wäre (Tabelle 1); dies zeigt, daß die [16]Annulenstruktur nicht zum Grundzustand von **4** beiträgt. Außerdem ist der Anteil der Resonanzenergie von **4** (0.87) größer als es das von Aihara^[3] definierte Aromatizitätskriterium fordert (0.50). Im Hinblick auf diese Befunde muß **4** als aromatisches System mit 16 π -Elektronen-Peripherie betrachtet werden.

Die Ladungsverteilung an den C-Atomen von **4**, die aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum abgeschätzt wurde, stimmt mit der berechneten Ladungsverteilung (MINDO/3) überein (Nettoladungsdichte: C-1,13 –0.12; C-14,16 +0.02; C-15 –0.08; C-2,4 +0.16; C-3 –0.09). Diese Werte zeigen, daß die negative Ladung vor allem über C-1,13,15 und die positive Ladung über C-2,4 verteilt ist. Wir schließen daraus, daß **4** durch Resonanz zweier kovalenter Strukturen **4a**

[*] Prof. Dr. Z. Yoshida, Prof. Dr. S. Yoneda, M. Shibata, S. Kida
Department of Synthetic Chemistry, Faculty of Engineering
Kyoto University, Yoshida, Kyoto 606 (Japan)
Dr. Y. Kai, Dr. K. Miki, Prof. Dr. N. Kasai
Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering
Osaka University, Yamadaoka, Suita, Osaka 565 (Japan)