

### **Neue reduktive Umwandlungen cyclischer ungesättigter Kohlenwasserstoffe**

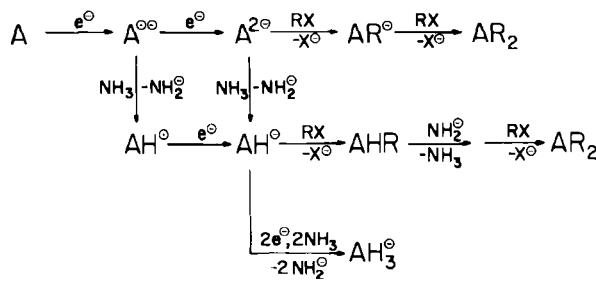
## **Neue synthetische Methoden (66)**

Von Klaus Müllen\*

Die sukzessive Reduktion cyclisch-konjugierter Kohlenwasserstoffe führt zu einfach und mehrfach geladenen Ionen mit ungewöhnlichen Bindungsformen. Die Ladungsverteilung in den Ionen lässt sich spektroskopisch bestimmen. Diese Information wird bei kinetisch kontrollierten Abspaltungreaktionen zur regioselektiven Einführung elektrophiler Gruppen genutzt. Beim Einsatz nicht-benzoider Substrate lassen sich Synthesen realisieren, die auf anderen Wegen nicht oder nur unter großem Aufwand gelingen. Beispiele neuer präparativer Anwendungen sind Cycloanellierungs- und Überbrückungsreaktionen sowie Polymerisationen. Von zentraler Bedeutung für den Mechanismus reduktiver Umwandlungen sind die Ionenpaarstruktur der Intermediate und die Art des Elektrophils.

## **1. Bildung und Umwandlung geladener Kohlenwasserstoffe**

Carbanionen, die aus cyclisch-konjugierten Kohlenwasserstoffen durch Elektronentransfer entstehen, können leicht durch Elektrophile abgefangen werden. Je nach Art des Agens ist die Gesamtreaktion eine Reduktion oder eine reduktive Alkylierung<sup>[1,2]</sup>, aber auch Arylierungen<sup>[3]</sup>, Acylierungen<sup>[4]</sup>, Silylierungen<sup>[5]</sup> oder Cyanierungen<sup>[6]</sup> sind auf diesem Wege möglich<sup>[7]</sup>. Die präparative Bedeutung solcher Reaktionen liegt darin, daß ungesättigte cyclische Kohlenwasserstoffe schonend und mit hoher Selektivität umgewandelt werden können. Die Selektivität bezieht sich sowohl auf den Angriffsort als auch auf die Zahl der eingetretenen elektrophilen Substituenten. Für die Reduktion des ungesättigten Edukts und das Abfangen des ionischen Zwischenprodukts gibt es eine Vielzahl experimenteller Möglichkeiten<sup>[8-14]</sup>, deren Variation erfahrungsgemäß das Produktspektrum tiefgreifend verändern kann. Weil aber Faktoren wie Gegenion, Solvens oder Temperatur vor allem Struktur und Stabilität der primär entstehenden Ionenpaare beeinflussen, sollte es für die Lenkung der Abfangreaktion nützlich sein, die labilen Carbanionen *in situ* durch spektroskopische Methoden zu charakterisieren<sup>[15]</sup>.



### Schema 1. Mechanismen der reduktiven Alkylierung eines cyclisch-konjugierten Kohlenwasserstoffs in flüssigem Ammoniak.

Zunächst muß ermittelt werden, welches Carbanion bei der Gesamtreaktion tatsächlich abgesangen wird. Durch Elektronentransfer geht das Substrat A in ein Radikal-anion  $A^{\ominus\ominus}$  oder ein Dianion  $A^{\ominus\ominus}$  über; beide Ionen können mit einem Elektrophil RX reagieren (siehe Schema 1). In

flüssigem Ammoniak werden beide Spezies möglicherweise aber schon vorher durch das Solvens protoniert, so daß sich die Art der Produkte und ihr Bildungsweg ändern<sup>[16]</sup>.

Die zweite wichtige Information ist die Ladungsverteilung in den  $\pi$ -delokalisierten Carbanionen, denn der kinetisch kontrollierte Angriff eines Elektrophils wird bevorzugt an der Stelle höchster Ladungsdichte stattfinden<sup>[16-18]</sup>.

Reduktionen in flüssigem Ammoniak als Synthesemethode sind in mehreren Übersichten behandelt worden<sup>[2, 9, 19-21]</sup>. Die hier beabsichtigte Korrelation präparativer und mechanistischer Befunde bietet gegenüber den empirischen Vorgehensweisen drei Vorteile:

- 1) Nur die Kenntnis der  $\pi$ -Ladungsverteilung im ionischen Zwischenprodukt ermöglicht es, die Regioselektivität der Afsangreaktion vorauszusagen.
  - 2) Auf der Basis derartiger Strukturinformationen läßt sich außerdem erkennen, welche Kohlenwasserstoffe als Substrate unkonventioneller reduktiver Umwandlungen geeignet sind.
  - 3) Bei der Dialkylierung des Dianions  $A^{2\ominus}$  zu  $AR_2$  kann neben  $A^{2\ominus}$  auch das Intermediat  $AR^\ominus$  spektroskopisch untersucht werden. Daraus folgt, daß sich Erst- und Zweitalkylierung getrennt studieren lassen. Die präparative Bedeutung dieser Möglichkeit wird sich vor allem bei der Umsetzung von Dianionen mit difunktionellen Elektrophilen erweisen.

Im vorliegenden Beitrag wird zunächst die Strukturaufklärung  $\pi$ -delokalizierter paramagnetischer und diamagnetischer Carbanionen besprochen (Abschnitt 2). Es folgen vier Abschnitte über präparative Anwendungen, die durch die Kenntnis der Struktur dieser Ionen möglich wurden (Abschnitte 3–6).

## 2. Strukturen geladener $\pi$ -Systeme

## 2.1. Hochgeladene Ionen

Der „kombinierte“ Ansatz erfordert die schonende Erzeugung und die eingehende spektroskopische Charakterisierung geladener Kohlenwasserstoffe<sup>[22-25]</sup>. Eine ausgedehnte Redoxfolge ist in Abbildung 1 für das Beispiel des [18]Annulen-Derivats 1 wiedergegeben. Durch sorgfältige Lenkung der Redoxprozesse gelingt es, sowohl die diamagnetischen

[\*] Prof. Dr. K. Müllen  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Johann-Joachim-Becher-Weg 18-20, D-6500 Mainz 1

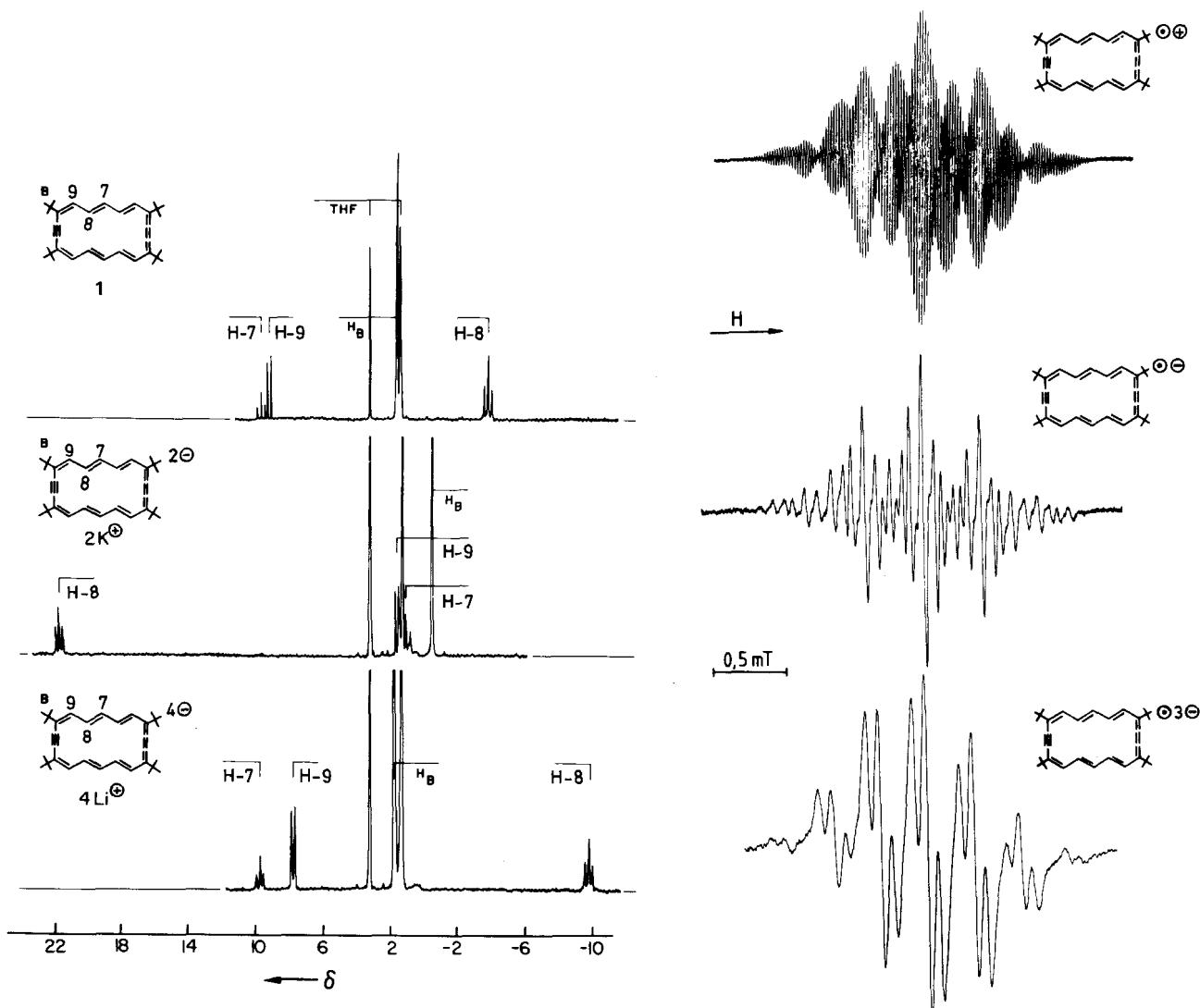
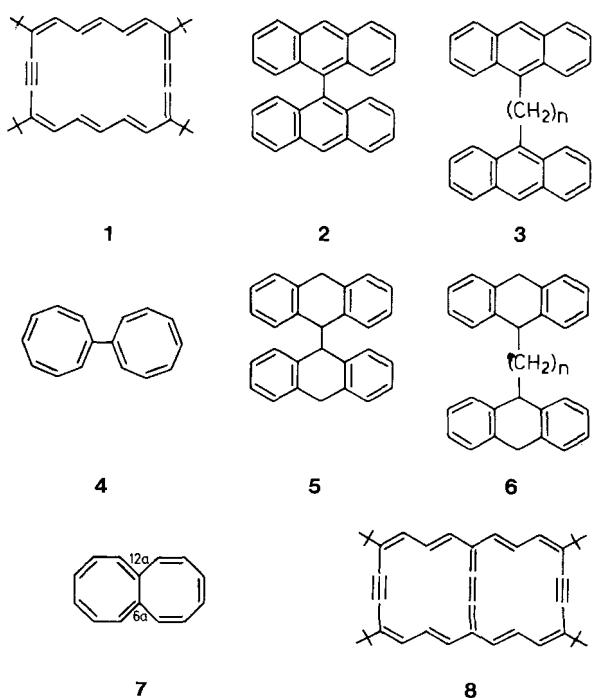


Abb. 1. Ionische Spezies des [18]Annulen-Derivats 1. Die diamagnetischen Systeme (Neutralverbindung, Dianion, Tetraanion) werden durch  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie (links), die paramagnetischen Systeme (Radikalkation, Radikal-anion, Radikal-trianion) durch ESR-Spektroskopie charakterisiert. Zur Reduktion von 1 diente Lithium oder Kalium in Tetrahydrofuran (THF), zur Oxidation Aluminium(III)-chlorid in Dichlormethan.

genetischen Systeme (Neutralverbindung, Dianion, Tetraanion) als auch die paramagnetischen Systeme (Radikalkation, Radikal-anion, Radikal-trianion) durch gut aufgelöste  $^1\text{H}$ -NMR- bzw. ESR-Spektren zu charakterisieren.

Die Bildung von Tetraanionen der aus separaten  $\pi$ -Einheiten aufgebauten Kohlenwasserstoffe 2<sup>[26]</sup>, 3<sup>[27]</sup> oder 4<sup>[28]</sup> erscheint plausibel, da jede der  $\pi$ -Einheiten ein Dianion bilden kann. Die Selektivität der Protonierung z. B. von 2<sup>4-</sup> und 3<sup>4-</sup> zu 5 bzw. 6 entspricht derjenigen der Anthracen-Dianionen. Bei den aus zwei anellierten Ringen aufgebauten Annulenoannulenen 7<sup>[29]</sup> und 8<sup>[30]</sup> mag die Bildung stabiler Tetraanionen durch die besonderen Redox-eigenschaften der Teilringe erklärt werden. Die Erzeugung eines Tetraanions im Falle des [18]Annulen-Derivats 1<sup>[31,32]</sup> läßt sich dagegen nur so deuten, daß die Zunahme der Elektron-Elektron-Abstoßung nicht nur durch Ionen-paareffekte<sup>[32,34]</sup>, sondern auch durch konjugative Stabilisierung des  $\pi$ -Systems kompensiert wird<sup>[33,35,36]</sup>. Cyclovoltammetrische Untersuchungen zeigen, daß die Weiterreduktion des Radikal-anions 1<sup>•-</sup> zum Di-, Tri- und Tetra-anion innerhalb eines sehr kleinen Gesamtpotentialbe-reichs von weniger als 0.1 V stattfindet<sup>[31]</sup>. Aus elektrosta-ti-



schen Gründen hätte man bei der Erhöhung der Ladung deutlich größere Potentialdifferenzen erwartet; in der Tat sind die Mono- und Dianionstufe bei der Reduktion von benzoiden Verbindungen um ca. 0.5 V separiert<sup>[24]</sup>. Wenn sich also die Ionenpaarenergien – wie hier – im Verlauf der Annulenreduktion nicht drastisch ändern, dann folgt, daß die Zunahme der Elektron-Elektron-Abstoßung partiell durch einen Konjugationsgewinn kompensiert wird<sup>[29,35]</sup>.

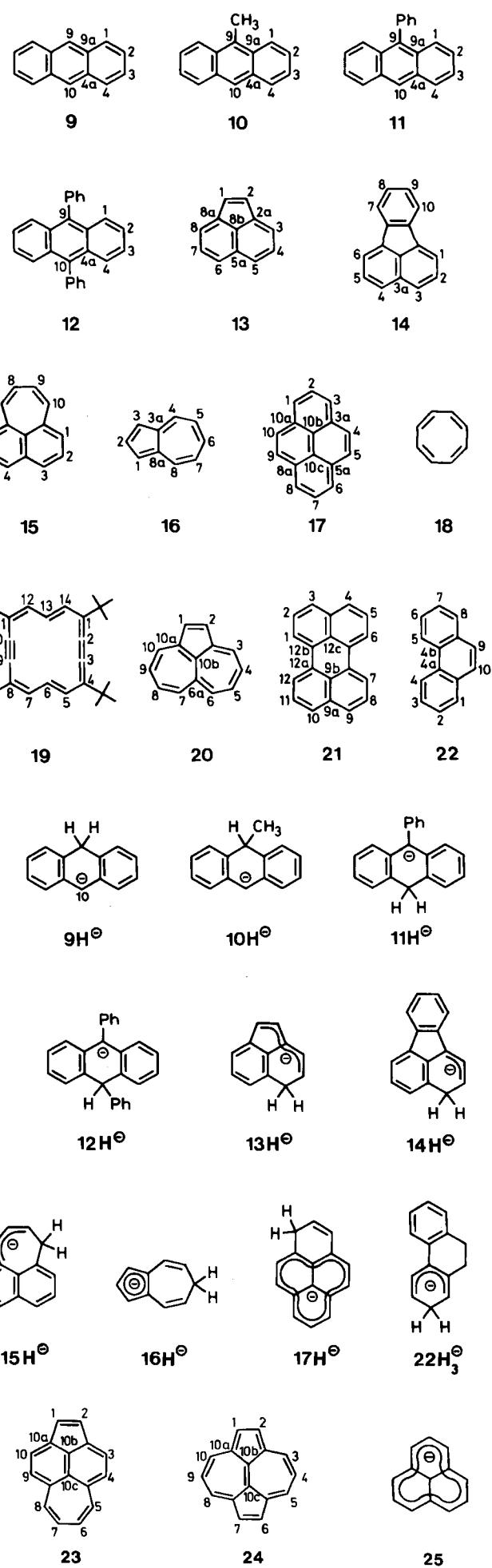
## 2.2. Ladungsverteilung und Ionenpaarstruktur

Die ESR-Spektroskopie paramagnetischer  $\pi$ -Systeme (z.B. der bei einer Reduktion entstehenden Monoanionen und Trianionen) liefert Protonen-Hyperfeinkopplungskonstanten, mit denen die lokale Spindichte am benachbarten  $\pi$ -Zentrum abgeschätzt werden kann<sup>[37]</sup>. Ebenso ist bei diamagnetischen Ionen vielfach eine lineare Korrelation zwischen  $^1\text{H}$ - oder  $^{13}\text{C}$ -NMR-chemischen Verschiebungen und lokalen  $\pi$ -Ladungsdichten möglich<sup>[39,40,44]</sup>. Eine zwingende theoretische Begründung für diese Korrelation gibt es nicht. Ihre sinnvolle Anwendung erfordert es zudem, sich überlagernde Effekte wie Ringstrom- und Ionenpaarphänomene oder die Strukturabhängigkeit der Proportionalitätskonstante  $K_c$ <sup>[45]</sup> zu berücksichtigen. Trotzdem kann die NMR-spektroskopische Bestimmung lokaler  $\pi$ -Ladungsdichten, insbesondere in Reihen strukturverwandter Systeme, im Sinne eines heuristischen Prinzips als zuverlässige Methode gelten.

Innerhalb eines einfachen MO-Modells wird die Spindichte am  $\pi$ -Zentrum eines paramagnetischen  $\pi$ -Systems aus dem Quadrat des AO-Koeffizienten im einsach besetzten Molekülorbital und damit aus der  $\pi$ -Ladungsdichte berechnet<sup>[37]</sup>. Daraus folgt, daß die Symmetrie des im Monoanion neu besetzten Grenzorbitals aus spektroskopischen Parametern ermittelt oder daß umgekehrt die zu erwartende Spin- oder Ladungsdichte bei Kenntnis des beteiligten MOs vorausgesagt werden kann<sup>[38]</sup>. Unter der plausiblen Annahme, daß das doppelt besetzte HOMO in  $A^{2\ominus}$  mit dem einsach besetzten HOMO in  $A^{\ominus\ominus}$  identisch ist, läßt sich aus der Spindichteverteilung in  $A^{\ominus\ominus}$  auch die in  $A^{2\ominus}$  zu erwartende Ladungsdichteverteilung abschätzen<sup>[24,41–43]</sup>.

Der Gesamtbereich der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale des Anthracen-Dianions  $9^{2\ominus}$ <sup>[46,47]</sup> [Lithiumsalz, Tetrahydrofuran (THF)] ist wesentlich größer als der in der Neutralverbindung und deutet auf eine inhomogene Ladungsverteilung im ionischen  $\pi$ -System. Aus den relativen  $^{13}\text{C}$ -NMR-chemischen Verschiebungen ergibt sich eine Sequenz der  $\pi$ -Ladungsdichten  $q_{\pi}(\text{C}-9) > q_{\pi}(\text{C}-1) > q_{\pi}(\text{C}-2)$ , die mit der Sequenz der ESR-spektroskopisch für das entsprechende Radikalanion ermittelten Spindichten übereinstimmt und den AO-Koeffizienten im neu besetzten Grenzorbital entspricht. Bezeichnend für den Charakter der Ladungsverteilung ist eine positive Partialladung an den quartären Zentren des Dianions<sup>[48,49]</sup>.

Die Lokalisation der Überschußladung an einzelnen Zentren ist für benzoide Substrate durch MO-Modelle voraussagbar und  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopisch anhand der ladungsinduzierten Hochfeldverschiebung bestimmter Signale beweisbar. Diese Lokalisation ist auch beim nichtbenzoiden Octalen-Dianion  $7^{2\ominus}$  zu finden<sup>[29]</sup>; hier baut sich die höchste lokale  $\pi$ -Ladungsdichte an den benachbarten quartären Zentren C-6a und C-12a auf.



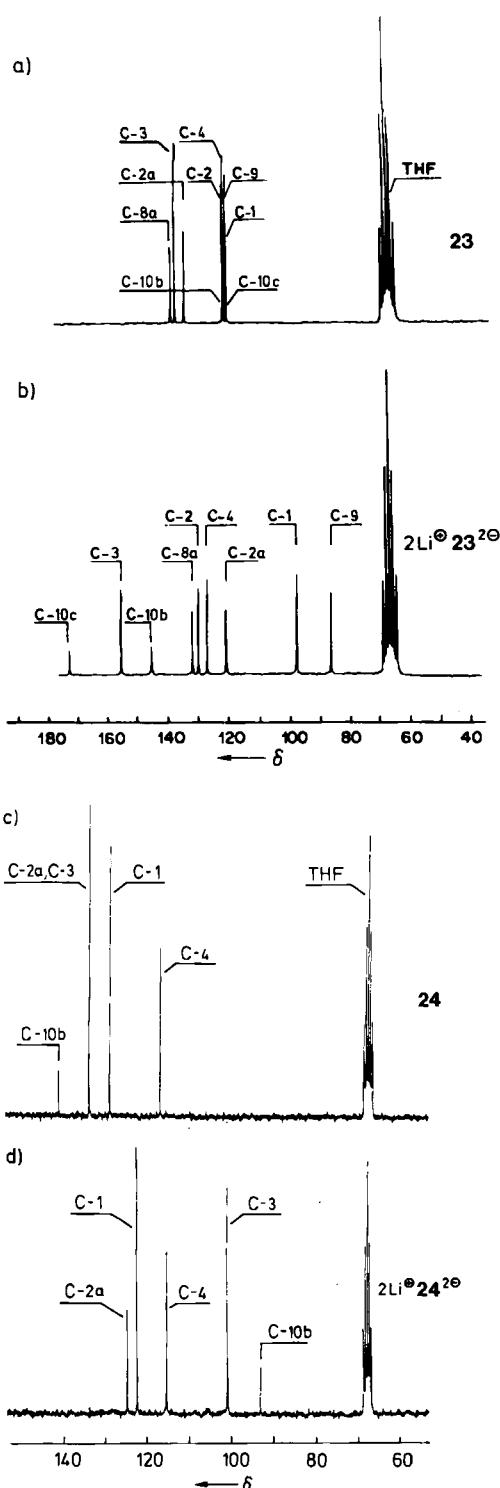


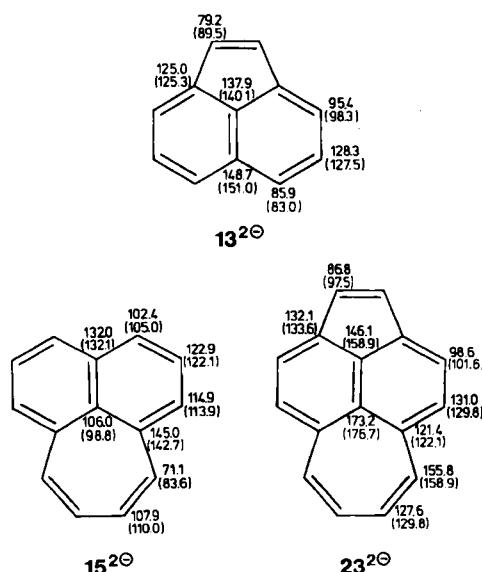
Abb. 2.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von a) Cyclohepta[de]cyclopenta[ij]naphthalin 23 und b) seinem Dianion ( $[\text{D}_8]\text{THF}$ , Lithiumsalz); c)  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von Dicyclopenta[e,f,k,l]heptalen 24 und d) seinem Dianion ( $[\text{D}_8]\text{THF}$ , Lithiumsalz).

Die Radikalationen und Dianionen von Pyren 17 sowie seinen Isomeren 23<sup>[50]</sup> und 24<sup>[51]</sup> unterscheiden sich deutlich in ihrer Spin- oder Ladungsdichteverteilung<sup>[17,52-54]</sup>. Anhand eines einfachen MO-Modells läßt sich nur im Falle von  $24^{2-}$  eine hohe Ladungsdichte in der „inneren“ Ethylengruppierung voraussagen, während die Brücke in  $17^{2-}$  und  $23^{2-}$  keine Überschüßladung aufnehmen sollte. Dieser Unterschied resultiert aus den Knoteneigenschaften der Grenzorbitale. Er wird durch die bei der Dianionbildung für das Signal von C-10b beobachtete Hochfeldver-

schiebung von  $\Delta\delta = -47 \text{ ppm}$  in  $24^{2-}$  und die Tieffeldverschiebung von  $\Delta\delta = +50 \text{ ppm}$  in  $23^{2-}$  belegt (siehe Abb. 2)<sup>[15,33]</sup>.

Bei dem mit 24 verwandten Tricyclus Aceheptylen 20<sup>[55]</sup> erwartet man aufgrund der Kenntnis des LUMOs, daß die reduktive Bildung des Dianions zu einer ausgeprägten Ladungsanhäufung an C-10b führt. Experimentell verifizierbar ist diese Voraussage durch die drastische Hochfeldverschiebung des entsprechenden  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signals um mehr als 60 ppm<sup>[56,57]</sup>. Die Ladungsverteilung in  $20^{2-}$  unterscheidet sich von der in einem verwandten Tricyclus, dem Phenalenanion 25. In 25 liegt *keine* Überschüßladung in der zentralen Position vor, was aufgrund des Grenzorbitals leicht voraussagbar ist<sup>[58]</sup>.

Die Beschreibung  $\pi$ -delokalizierter Anionen<sup>[59]</sup> muß auch auf die Ionenpaarstruktur und damit auf die Rolle von Gegenion und Solvens eingehen<sup>[60]</sup>. Kristallstrukturen der Alkalimetallsalze zeigen, daß die Gegenionen oberhalb (oder unterhalb) des  $\pi$ -Systems, in Polycyclen bevorzugt über bestimmten Teilringen, angeordnet sind<sup>[61-64]</sup>. Die Lage des Gegenions in Lösung hängt empfindlich von den experimentellen Bedingungen ab und kann von der im Kristall abweichen<sup>[61-64]</sup>. Als weitere Komplikation ist zu berücksichtigen, daß die Ionenpaare in Lösung Aggregate bilden und daß die im Rahmen eines einfachen Modells durch das Grenzorbital vorgegebene  $\pi$ -Ladungsverteilung durch die Wirkung der Gegenionen modifiziert werden kann. Durch die polarisierende Wirkung der Gegenionen wird die *a priori* hohe lokale Ladungsdichte noch weiter erhöht (siehe Schema 2<sup>[15]</sup>). Dabei ist der Einfluß des kleinen Lithium-Ions in einem Kontaktionenpaar am größten. Noch drastischer ist der  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopisch nachweisbare Effekt des Gegenions beim Übergang vom Dilithium- zum Magnesiumanthracendiid<sup>[65]</sup>: Während  $2\text{Li}^+$   $9^{2-}$  als ionisches System beschrieben werden kann, enthält das Magnesium-Derivat eine kovalente Bindung zwischen dem Metall und den Zentren C-9 oder C-10. Die Folge ist eine deutlich geringere Überschüßladung in den terminalen Benzolringen als im Dilithiumsalz.



Schema 2.  $^{13}\text{C}$ -NMR-chemische Verschiebungen ( $\delta_c$ ) der polycyclischen Dianionen  $13^{2-}$ ,  $15^{2-}$  und  $23^{2-}$  als Lithiumsalze und (in Klammern) als Kaliumsalze ( $[\text{D}_8]\text{THF}$ ,  $-30^\circ\text{C}$ ).

Die Ionenpaarstruktur beeinflußt auch die Reaktivität des Substrats, wie leicht durch die Protonierung einiger dianionischer  $\pi$ -Systeme in flüssigem Ammoniak gezeigt werden kann (siehe Abschnitt 2.3). Das Acenaphthylen-Dianion  $13^{2-}$  ist als Dikaliumsalz in  $\text{NH}_3$  stabil<sup>[16]</sup>. Das Dilithiumsalz hingegen wandelt sich quantitativ in das spektroskopisch nachweisbare Monolithiumsalz  $\text{Li}^+ 13\text{H}^-$  um. Aufgrund der stärkeren Eigensolvatation von  $\text{Li}^+$  steigt der Anteil solvensseparierter Ionenpaare, und als Folge erhöht sich die Basizität des Dianions. Die vielfach beobachtete Temperaturabhängigkeit reduktiver Umwandlungen läßt sich ähnlich als Änderung der Ionenpaarstruktur interpretieren<sup>[66-68]</sup>. Grundsätzlich gilt, daß die Existenz freier Ionen oder solvensseparierter Ionenpaare durch abnehmende Temperatur begünstigt wird.

### 2.3. Elektronentransfer und Protonierung in flüssigem Ammoniak

Die NMR- und ESR-spektroskopische Verfolgung der Reduktion in flüssigem Ammoniak zeigt<sup>[16]</sup>, daß eine Gruppe ungesättigter Kohlenwasserstoffe, **9-17** (Gruppe 1), im Anschluß an den Elektronentransfer rasch protoniert wird und in Monoanionen übergeht, während von einer zweiten Gruppe, **18-21** (Gruppe 2), die Dianionen  $18^{2-}-21^{2-}$  existieren. Folgende Beobachtungen sind festzuhalten:

- 1) Es entsteht regioselektiv jeweils nur ein einziges hydriertes Produkt,  $9\text{H}^- - 17\text{H}^-$ . Die Konstitution der Produkte kann spektroskopisch ermittelt werden.

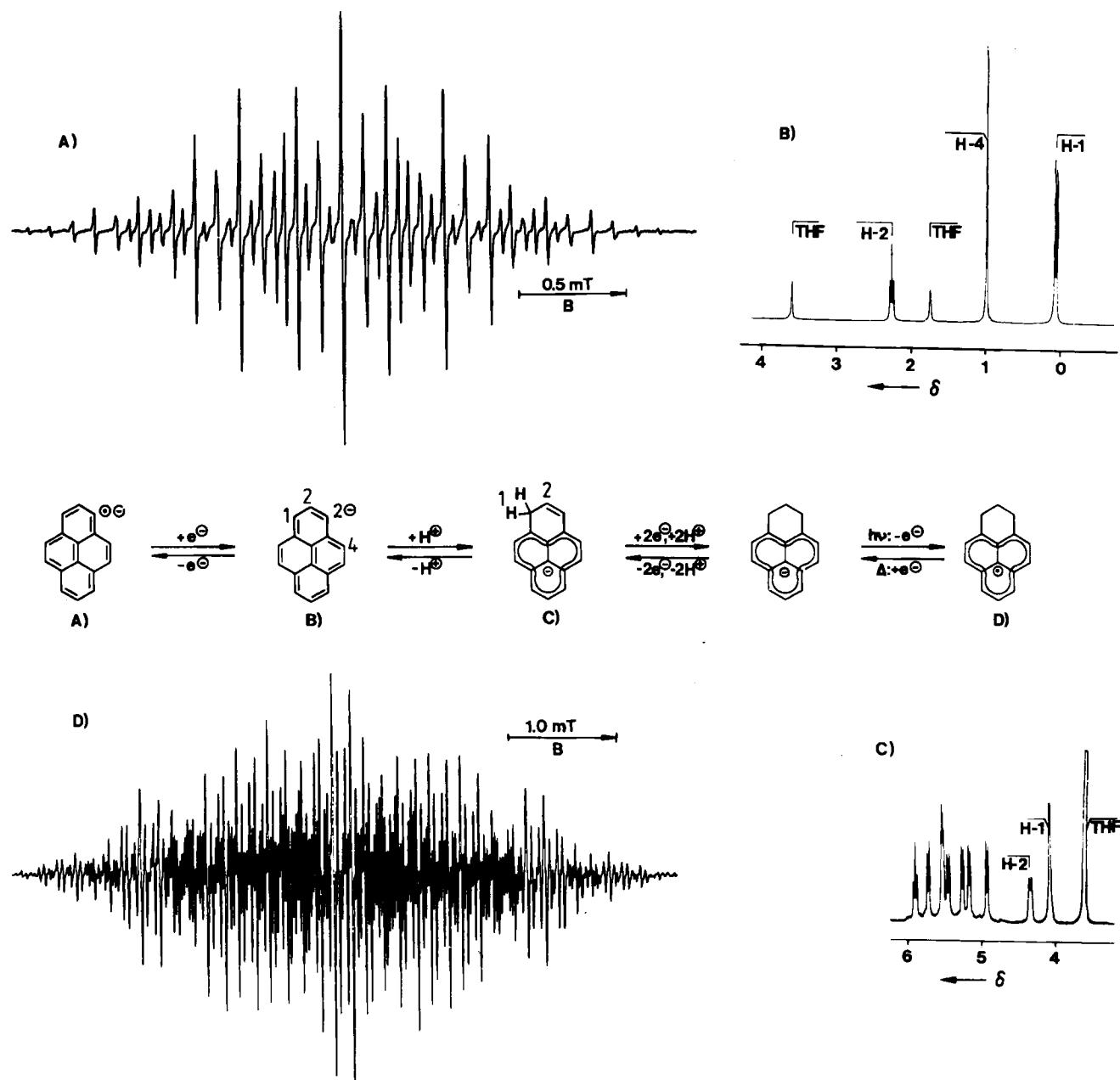


Abb. 3. ESR- und  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopische Verfolgung der Reduktion von Pyren **17** in flüssigem Ammoniak.

- 2) Ein möglicher Gleichgewichtsanteil der Dianionen liegt unterhalb der Nachweisgrenze der Kernresonanzspektroskopie.
- 3) Die Protonierung findet auf der Stufe des Dianions statt; die Radikalationen sind unter diesen Bedingungen stabil.

Abbildung 3 verdeutlicht die spektroskopische Verfolgung der Reduktion am Beispiel von Pyren 17.

Ein dritter Substrattyp wird durch Phenanthren 22 repräsentiert: Es geht in flüssigem Ammoniak, selbst bei Verwendung von nur zwei Äquivalenten Alkalimetall, in das Trihydromonoanion  $22\text{H}^{\ominus}$  über<sup>[18]</sup>.

Die Basizität der Dianionen kann anhand der Atomlokalisierungsenergien beurteilt werden<sup>[69]</sup>, die sich aus der Differenz der  $\pi$ -Energie des Dianions und des um ein Zentrum ärmeren, durch Protonierung entstehenden Monoanions ergeben. Anhand des Unterschiedes zwischen den Typen 9–17 und 18–21 können die experimentellen Befunde gedeutet werden, und es lässt sich das Verhalten weiterer Substrate voraussagen.

### 3. Reduktive Alkylierungen mit monofunktionellen Agentien

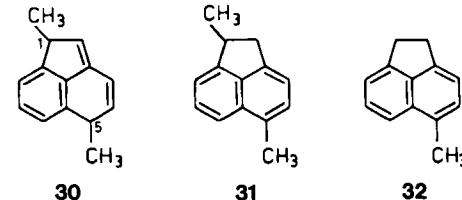
#### 3.1. Benzoide Kohlenwasserstoffe

In flüssigem Ammoniak werden Kohlenwasserstoffe der Gruppe 1, die Substrate 9–17, nach dem Elektronentransfer zu  $9\text{H}^{\ominus}$ – $17\text{H}^{\ominus}$  protoniert, und zwar stets an der Stelle höchster Ladungsdichte. Das ist im Falle von Pyren 17 die Position 1. Dort wird auch das Dianion  $17^{2\ominus}$  in aprotischen Lösungsmitteln angegriffen<sup>[16, 17, 90, 91]</sup>. Bei der reduktiven Alkylierung von 17 in  $\text{NH}_3$  ist aber nicht  $17^{2\ominus}$ , sondern  $17\text{H}^{\ominus}$  das Substrat. Das Elektrophil greift, wie die Konstitution der Produkte belegt, am benachbarten Benzolring in Position 5 an. Derartige Möglichkeiten, die Regioselektivität der reduktiven Alkylierung einfach durch Wahl des Lösungsmittels zu steuern, ergeben sich auch in anderen Fällen; Azulen 16 ist ein typisches Beispiel<sup>[70–72]</sup>.

Eine Sonderrolle spielt Anthracen 9. Auf den ersten Blick sollte man annehmen, daß sowohl das Dianion  $9^{2\ominus}$  als auch das protonierte Monoanion  $9\text{H}^{\ominus}$  an C-10 des mittleren Ringes angegriffen werden; somit sollte die Wahl des Lösungsmittels für die Konstitution eines entstehenden Monoalkyldihydroanthracens nicht relevant sein. Es zeigt sich aber, daß nur  $9\text{H}^{\ominus}$  mit hoher Selektivität an C-10 angegriffen wird<sup>[3, 23, 73–75]</sup>; das Dianion  $9^{2\ominus}$  (THF) bildet dagegen 1- und 9-Alkyl-Derivate<sup>[76–81]</sup>.

ESR-<sup>[83]</sup> und NMR-spektroskopische<sup>[84, 85]</sup> Befunde zeigen, daß die Radikalationen und Dianionen des Anthracens 9 und des überbrückten [14]Annulens 26<sup>[82]</sup> Grenzorbitale desselben Symmetrietyps haben. Reduktive Methylierung von 26 ( $\text{NH}_3$ , Li,  $\text{CH}_3\text{Br}$ ) ergibt in nahezu quantitativer Ausbeute ein 3 : 1-Gemisch der Dimethyladdukte 27a und 28a<sup>[84]</sup>. Die Angriffsorte der Agentien entsprechen der Erwartung; offensichtlich reagiert 26 aber weniger regioselektiv als Anthracen 9. Dies ist so zu erklären, daß  $26^{2\ominus}$ , im Gegensatz zu  $9^{2\ominus}$ , nicht durch Ammoniak zum Monoanion protoniert wird (siehe Abschnitt 2.3). Wenn eine Lösung von  $2\text{Li}^{\oplus} 26^{2\ominus}$  in THF mit Chlorameisensäureester umgesetzt wird, entstehen die Produkte 28b und 29b. Dabei bildet sich 29b offensichtlich durch basisinduzierte H-Wanderung aus 27b. Die Dihydro-Derivate 27–29 können leicht zu den entsprechenden Annulenen dehydriert werden. Diese Reaktionsmöglichkeit verdient Beachtung, da sich 26 nicht direkt alkylieren und acylieren lässt.

Die Grenzen einer Nutzung spektroskopischer Informationen zeigen sich am Beispiel von Acenaphthylen 13. Zweifach negativ geladene Ionen  $A^{2\ominus}$  reagieren wesentlich schneller mit einem Elektrophil als einfach geladene Ionen wie  $\text{AH}^{\ominus}$  oder  $A^{\ominus\ominus}$ . Deshalb ist es prinzipiell möglich, daß  $A^{2\ominus}$ , obwohl es nur in minimaler, spektroskopisch nicht nachweisbarer Gleichgewichtskonzentration vorliegt, zum Substrat der Erstalkylierung wird. Bei der reduktiven Di-alkylierung von 13 in THF entsteht erwartungsgemäß Verbindung 30, die leicht unter Protonenwanderung zu 31

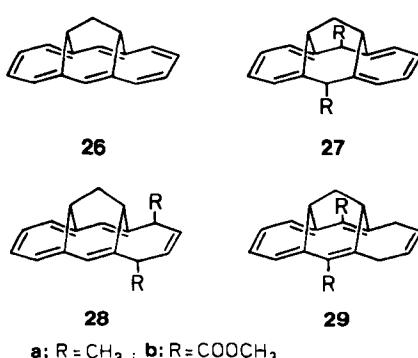


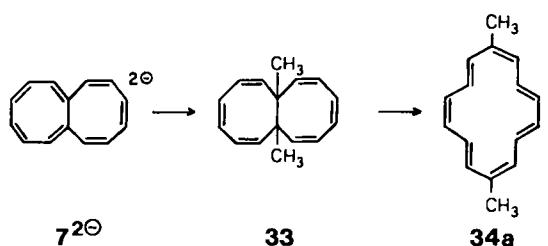
rearomatisiert<sup>[86–88]</sup>. In  $\text{NH}_3$  als Lösungsmittel fallen Produkte an, die sich sowohl von einer Erstalkylierung an C-1 als auch an C-5 ableiten<sup>[89]</sup>. Bei Zusatz von Methyljodid im Molverhältnis 1 : 1 bildet sich 32. Diese Reaktion ist nicht durch die Alkylierung des spektroskopisch als einziges Produkt nachweisbaren Monoanions  $13\text{H}^{\ominus}$  zu erklären, sondern deutet auf die Beteiligung von  $13^{2\ominus}$  hin<sup>[89]</sup>.

Die Schlußfolgerungen aus der mechanistischen Be- trachtung reduktiver Umwandlungen zwingen dazu, eine Reihe von präparativen Resultaten neu zu interpretieren<sup>[20, 90, 91]</sup>. Im folgenden sollen neue reduktive Alkylierungen von nicht-benzoiden Edukten betrachtet werden.

#### 3.2. Octalen

Das Octalen-Dianion  $7^{2\ominus}$  hat die höchste Ladungs- dichte an den beiden Brückenköpfen<sup>[29]</sup>. An diesen Stellen greift auch das Elektrophil bei der Methylierung an (Dimethylsulfat,  $-78^{\circ}\text{C}$ ). Isoliert wird jedoch nicht das pri- märe bicyclische Diaddukt 33, sondern ein [14]Annulen 34, das durch eine elektrocyclische Ringöffnung gebildet wird (siehe Schema 3)<sup>[92]</sup>. Trotz der schwierigen Synthese

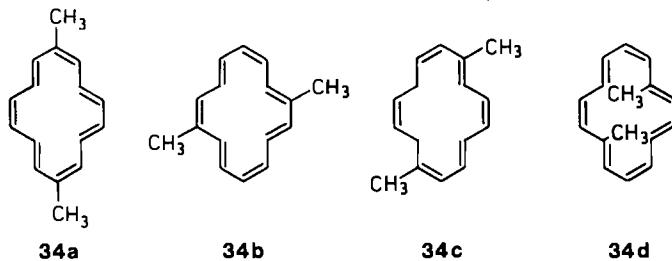




Schema 3. Reduktive Alkylierung von Octalen 7 über das Dianion  $7^{2-}$ .

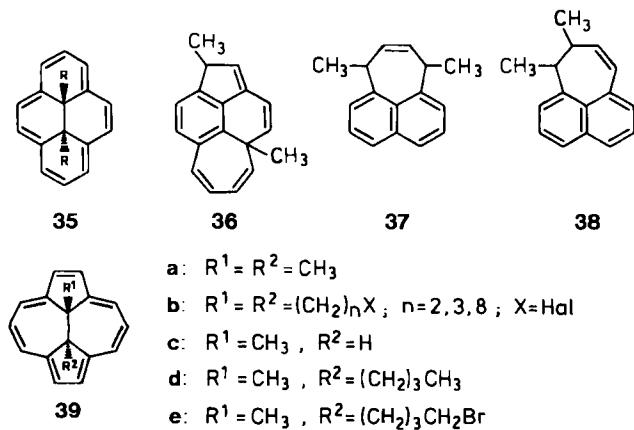
von 7 ist dieser Zugang zu 34 bei einer Ausbeute der Abfangreaktion von 25% durchaus lohnend. Außerdem erhält man durch das anders nicht darstellbare Dialkyl-Derivat (siehe die Isomere 34a–34d) Aufschluß über die viel diskutierten<sup>[93,94]</sup> Konformationsumwandlungen in Annulen-

nen<sup>[92]</sup>.



### 3.3. Pyren-Isomere

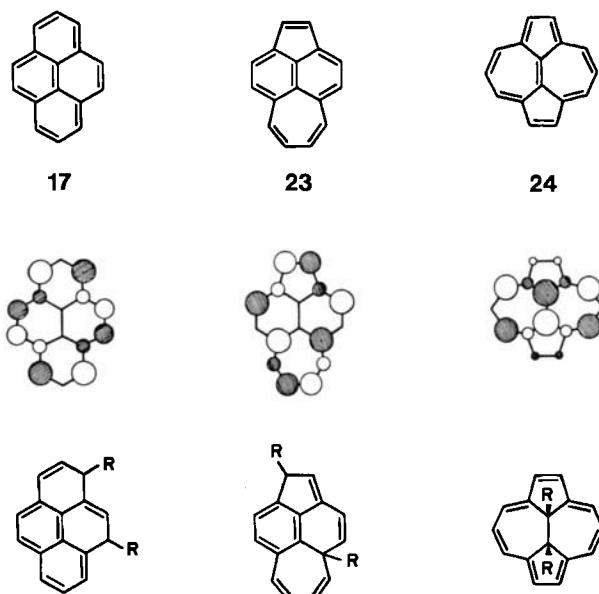
Pyren 17 und seine Isomere 23 und 24 können formal als Ethylen-überbrückte 14-Zentren-Perimeter beschrieben werden. Die Produkte der reduktiven Alkylierung von Pyren lassen keinerlei Angriff an die innere Doppelbindung erkennen, ein Befund, der angesichts der Ladungsverteilung in  $17^{2-}$  nicht überrascht. Das „Addukt“ 35<sup>[95–97]</sup> muß in vielstufiger Synthese auf anderem Wege gewonnen werden. Die Dimethylierung des isomeren Dianions 23<sup>2-</sup> führt zum Addukt 36<sup>[15,33]</sup>. Der kinetisch kontrollierte Erstangriff findet in der quartären Position C-4a statt, wobei die  $\pi$ -Konjugation der Naphthalineinheit aufgehoben wird. Die reduktive Bildung von 36 entspricht völlig der Umwandlung von Acenaphthylen 13 in das Diaddukt 30<sup>[86,87]</sup>. Im Gegensatz dazu wird das mit 23 ebenfalls verwandte Derivat 15<sup>[15,98]</sup> bei der reduktiven Transformation im Siebenring zu 37 und 38 alkyliert. Diese Befunde sind



anhand der beteiligten Grenzorbitale leicht erklärbar: Die LUMOs von 13 und 23 weisen dieselbe Symmetrie mit einer Knotenebene durch die zentralen quartären C-Atome auf; das LUMO von 15 ist anders (siehe Schema 4)<sup>[15,53]</sup>.

Wenn aber die Ladungsverteilung im Dianion den Angriff der Elektrophile lenkt, dann ist das zu  $17^{2-}$  und  $23^{2-}$  isomere System 24<sup>2-</sup> zur direkten Synthese eines überbrückten 14 $\pi$ -Perimeters geeignet, weil die höchste Ladungsdichte an C-10b und C-10c lokalisiert ist. Bei der Reaktion mit Alkylierungsmitteln entstehen Addukte des Typs 39 in 60–80% Ausbeute<sup>[99–101]</sup>. Diese einfache, von einem gut darstellbaren Edukt<sup>[51]</sup> ausgehende Annulenssynthese läßt sich durch die Auswahl des Elektrophils leicht modifizieren, denn es können langketige Alkylreste, Acylfragmente, Wasserstoff oder funktionalisierte Alkylgruppen eingeführt werden<sup>[99–101]</sup>.

Auf diese Weise gelingt es, für die Klärung bindungstheoretischer Fragen „maßgeschneiderte“ Substrate auszuwählen und zu synthetisieren<sup>[100]</sup>. Aus präparativer Sicht ist wichtig, daß die reduktive Alkylierung die Manipulation und Funktionalisierung der Brückengruppen eines Annulens auf einfache Weise ermöglicht (siehe Abschnitte 5 und 6).

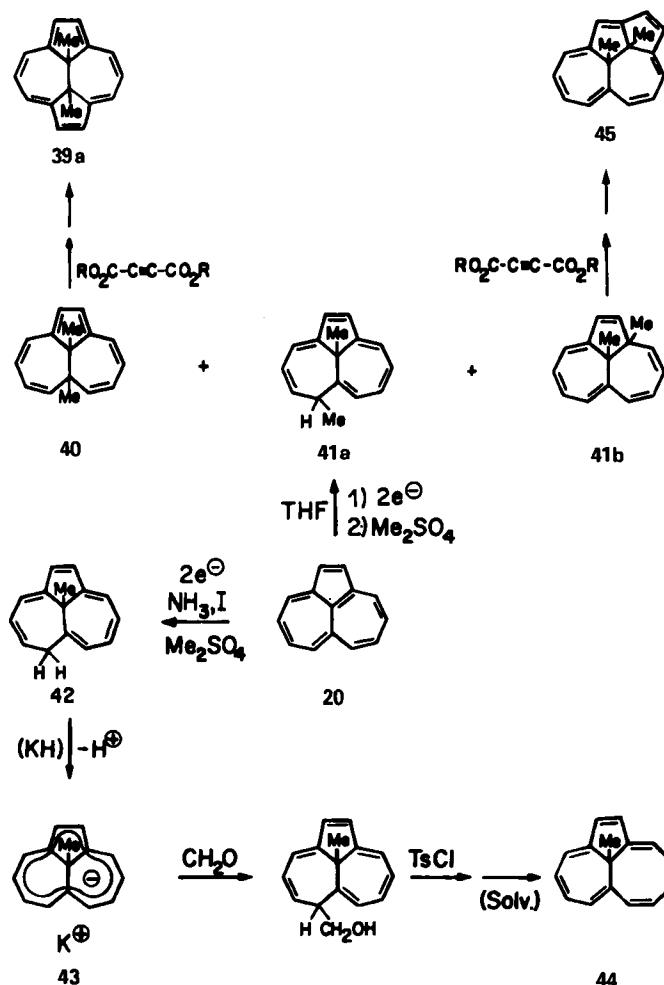


Schema 4. Reduktive Alkylierung von Pyren 17 und seinen Isomeren 23 und 24. Oben: Edukte; Mitte: schematische Darstellung der LUMOs; unten: Produkte.

### 3.4. Aceheptylen

Die geschilderte Methode zur Auswahl neuer Substrate für unkonventionelle Alkylierungen führt von der Anwendung eines einfachen MO-Modells über die spektroskopische Charakterisierung der ionischen Intermediate zur präparativen Anwendung. Der Gang dieses Verfahrens sei noch einmal für den Tricyclus Aceheptylen 20 nachgezeichnet.

Nach den spektroskopisch gestützten Voraussagen sollte  $20^{2-}$ , anders als etwa das Phenalenanion 25<sup>[102]</sup>, elektrophil an der zentralen Position 10b angegriffen werden. Tat-



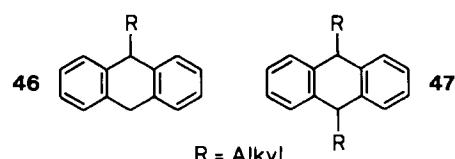
Schema 5. Reduktive Alkylierung von Acchepten 20 und weitere chemische Umwandlungen der Abfangprodukte.

sächlich entsteht bei der Umwandlung von  $20^{2-}$  (THF, Dimethylsulfat,  $-20^\circ\text{C}$ ) das chromatographisch trennbare Gemisch der drei Dimethyladdukte **40**, **41a** und **41b**, bei denen jeweils eine Methylgruppe die zentrale Position einnimmt (siehe Schema 5)<sup>[56]</sup>. Fängt man  $20^{2-}$  mit Dimethylsulfat statt in THF in flüssigem Ammoniak ab, so schließt sich an die Monomethylierung aufgrund der Ammonolyse des Dimethylsulfats eine rasche Protonierung an<sup>[103]</sup>. Diese Reaktion liefert als einziges Produkt (in 89% Ausbeute) das Derivat **42**, das nun für weitere Synthesen zur Verfügung steht.

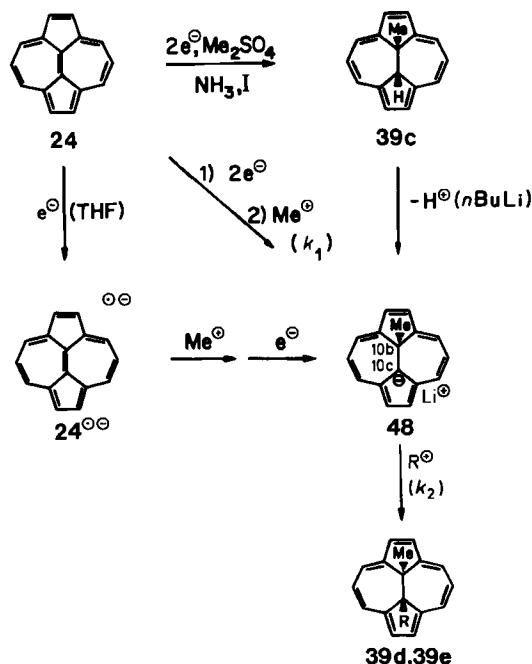
Die Deprotonierung von **42** ergibt das Kaliumsalz des stark diatropen Monoanions **43**; es ist das erste  $14\pi$ -Homologe des Cyclopentadienid-Ions<sup>[104]</sup>. Hydroxymethylierung von **43** mit Formaldehyd und solvolytische Ringerweiterung des Tosylats führen zum neuen methinverbrückten [ $14$ ]Annulen **44**<sup>[98, 105, 106]</sup>, das in die Reihe verwandter, jedoch auf anderen Wegen dargestellter  $10\pi$ -<sup>[107]</sup> und  $12\pi$ -Systeme<sup>[108]</sup> einzuordnen ist. Schließlich ergeben **40** und **41b** durch [2+2]-Cycloaddition mit Acetylendicarbonäureester<sup>[109]</sup> und anschließende Decarboxylierung die  $\pi$ -Systeme **39a** bzw. **45**<sup>[106]</sup>. Allen neuen Systemen ist gemeinsam, daß sie sich von einem leicht zugänglichen Abfangprodukt herleiten und daß, der ursprünglichen Zielsetzung entsprechend, zentrale Positionen durch reduktive Alkylierung besetzt worden sind<sup>[110, 111]</sup>.

#### 4. Der Mehrstufenmechanismus reduktiver Alkylierungen

Bei der Umwandlung eines Dianions  $\text{A}^{2-}$  in ein Diaddukt  $\text{AR}_2$  wird nur der Eintritt des ersten Elektrophils durch die Ladungsverteilung in  $\text{A}^{2-}$  bestimmt. Für den zweiten Angriff des Agens ist die Ladungsverteilung im Intermediat  $\text{AR}^-$  maßgebend. Deshalb sollte auch das Monoanion  $\text{AR}^-$  spektroskopisch charakterisiert werden. Dabei kann  $\text{AR}^-$  unmittelbar durch Alkylierung von  $\text{A}^{2-}$  oder durch Deprotonierung eines Monoalkyldihydro-Derivats **AHR** gewonnen werden. Solche Reaktionen wurden vor allem an den Dihydroanthracenen **46** und **47** sowie den analogen Phenanthrenen studiert<sup>[18, 22, 73, 75, 112-114]</sup>.



Die Bildung von **40**, **41a** und **41b** bei der Methylierung von  $20^{2-}$  zeigt, daß das monoanionische Intermediat **43**, welches ja auch durch Deprotonierung von **42** erhältlich ist, nicht mehr regioselektiv angegriffen wird<sup>[56]</sup>. Aus  $24^{2-}$  entsteht dagegen über das Lithiumsalz des Monoanions **48** in guter Ausbeute nur ein einziges Diaddukt. Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopische Analyse der Ladungsverteilung in den Monoanionen **43** und **48** löst diesen Widerspruch auf<sup>[115, 116]</sup>: Im Anion **48**, welches leicht durch Deprotonierung von **39c** erhältlich ist, kommt es zu einer ausgeprägten Lokalisation der Überschlußladung in der zentralen Position C-10c, so daß die selektive Umwandlung in die Diaddukte **39d** oder **39e** plausibel wird (siehe Schema 6). Da das Dianion  $\text{A}^{2-}$  wesentlich schneller mit einem Elektrophil reagiert als das Monoanion  $\text{AR}^-$  oder das paramagnetische Radikal anion  $\text{A}^{\bullet-}$ , kann  $\text{AR}^- = \text{48}$  mit nur einem



Schema 6. Zweistufenmechanismus der reduktiven Alkylierung, dargestellt am Beispiel von Dicyclopenta[e,k]heptalen **24**.

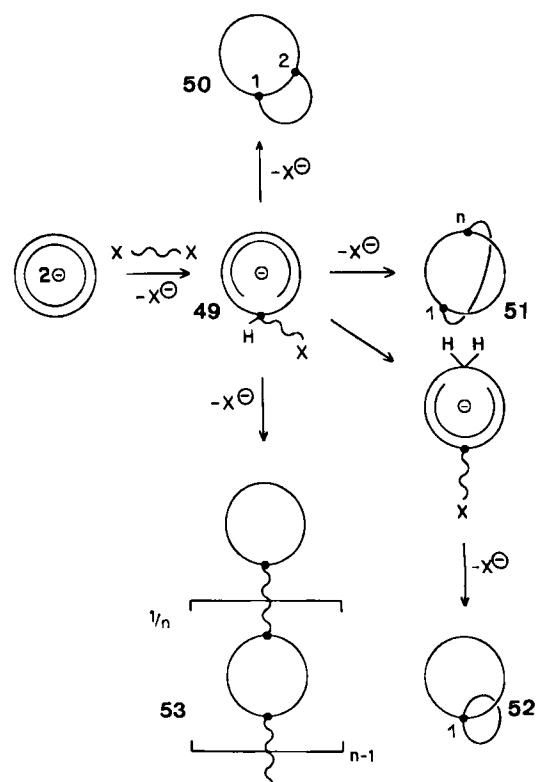
Äquivalent des Alkylierungsmittels auch direkt aus dem Dianion erzeugt und spektroskopisch nachgewiesen werden. Daraus folgt für die präparative Anwendung (siehe Abschnitt 6), daß sich leicht auch Diaddukte mit unterschiedlichen Elektrophilen darstellen lassen.

Die in-situ-Charakterisierung der monoalkylierten ioni- schen Spezies leitet über zur Frage nach der Konfiguration des Diaddukts und damit nach dem stereochemischen Verlauf des zweiten Alkylierungsschrittes. Es ist bekannt, daß die reduktive Alkylierung ( $R = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ ) von Anthracen *cis*-Dialkyldihydroanthracene **47** liefert<sup>[73]</sup>. Dagegen sind die Diaddukte **39**, **40** und **41b** *trans*-konfiguriert (die Bil- dung eines *cis*-1,2-Diaddukts läßt sich nur durch Verwen- dung eines difunktionellen Elektrophils erzwingen; siehe Abschnitt 5)<sup>[100, 101, 115]</sup>. Die Frage, wie der Verlauf der Ab- fangreaktion von der Struktur des Ionenpaares **48** und von der sterischen Hinderung zwischen dem Elektrophil und der bereits vorhandenen Alkylgruppe beeinflußt wird, ist gegenwärtig nicht schlüssig zu beantworten.

In die Diskussion des Zweistufenmechanismus der reduktiven Alkylierung müssen auch die Radikal-anionen  $\text{A}^{\circ\ominus}$  einbezogen werden, die bei der Bildung von  $\text{A}^{2\ominus}$  auftreten<sup>[8, 80, 117, 118]</sup>. Die Umsetzung von Radikal-anionen mit Elektrophilen ist insbesondere im Zusammenhang mit der elektrochemischen Reduktion benzoider Kohlenwasser- stoffe untersucht worden. Dabei wird das durch Afangen von  $\text{A}^{\circ\ominus}$  primär entstehende neutrale Radikal  $\text{AR}^\circ$  beim Reduktionspotential von  $\text{A}$  sofort weiterreduziert und geht in das Anion  $\text{AR}^\ominus$  über<sup>[8]</sup>. Reduziert man das Pyren-Iso- mer **24** elektrochemisch (Acetonitril; Tetra-*n*-butylammoniumchlorid als Leitsalz) in Gegenwart von Dimethylsulfat zum Radikal-anion, so erhält man in 65% Ausbeute das auch bei der Alkylierung des Dianions in THF auftretende Produkt **39a**<sup>[119]</sup>. Man könnte argumentieren, daß die Ent- stehung der hohen Ladungsdichte an den zentralen Kohlenstoffatomen C-10b/C-10c des Dianions **24**<sup>2\ominus</sup> sowie an C-10c des Monoanions **48** auf die stark polarisierende Wirkung des Lithium-Gegenions in einem engen Ionen- paar zurückzuführen ist. Die Alkylierung verläuft aber mit derselben Regioselektivität, wenn statt des Dianions **24**<sup>2\ominus</sup> das Radikal-anion **24**<sup>°\ominus</sup> und statt des kleinen Lithium-Ions das voluminöse, nur schwach polarisierende Tetraalkylammonium-Ion eingesetzt werden<sup>[119]</sup>.

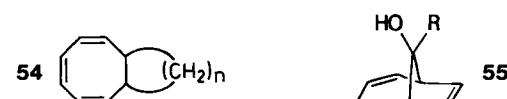
## 5. Cyclisierungen mit difunktionellen Alkylierungsmitteln

Das maßgebliche ionische Intermediat der Afangreaktion mit difunktionellen Alkylierungsmitteln wird durch Struktur **49** repräsentiert (siehe Schema 7). Das Monoanion **49** kann unter intramolekularer „Zweitalkylierung“ in der Nachbarposition oder in einer weiter entfernten Position reagieren. Im Falle des 1,2-Angriffs kommt es zur Cycloanellierung (Produkt **50**), im Falle des 1,*n*-Angriffs zur Überbrückung (Produkt **51**)<sup>[105]</sup>. Die bekanntesten Bei- spiele für diesen Alkylierungstyp stammen aus der Chemie des Cyclooctatetraens<sup>[120-122]</sup>, dessen Dianion **18**<sup>2\ominus</sup> bei der Umsetzung mit 1,*n*-Dihalogenalkanen Bicyclo[6.*n*.0]alkatriene der Konstitution **54** liefert<sup>[123-126]</sup>. Ein 1,4-Angriff wird dabei nicht beobachtet, ist jedoch für die Reaktion zwischen **18**<sup>2\ominus</sup> und Säurechloriden oder -anhydriden

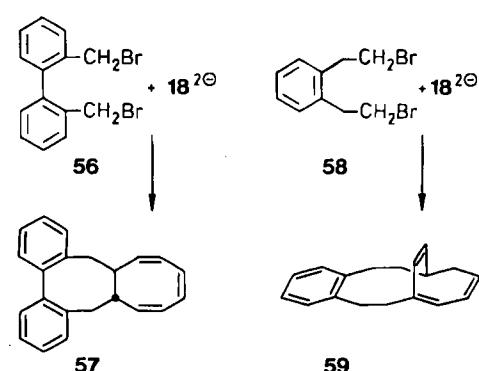


Schema 7. Reaktion zwischen einem Dianion und einem difunktionellen Elektrophil, schematisch.

realisiert worden, bei der unter anderem Bicyclen der Kon- stitution **55** entstehen<sup>[127, 128]</sup>.

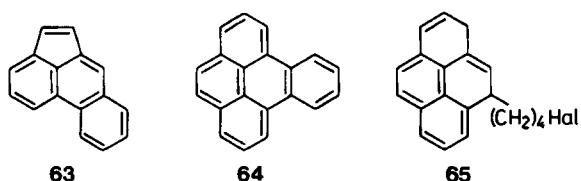
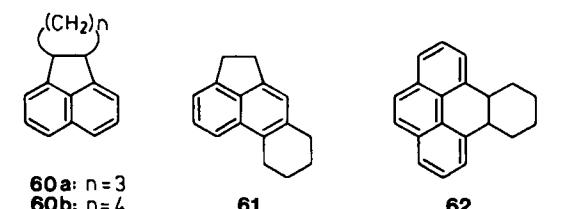


Zur Synthese neuer cyclisch konjugierter  $\pi$ -Systeme mit Cyclooctatetraen-Teilstruktur wäre es wünschenswert, das Dianion **18**<sup>2\ominus</sup> cyclooctanellieren zu können. Zu diesem Zweck müßte ein 1,2-Angriff mit einem 1,6-difunktionalisierten Elektrophil durchgeführt werden. In der Tat ent- steht bei der Reaktion zwischen **18**<sup>2\ominus</sup> und 2,2'-Bis(brom- methyl)biphenyl **56** das gewünschte Addukt **57**<sup>[129]</sup>. Wäh- rend kurzkettige Alkylierungsmittel wie 1,2-Dibromethan erwartungsgemäß nur den *cis*-konfigurierten Bicyclus liefern, weist Verbindung **57** laut Röntgen-Strukturanalyse *trans*-Konfiguration auf. Wenn aber statt **56** 1,2-Bis(2-

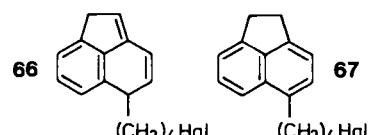


bromethyl)benzol **58** als Alkylierungsmittel eingesetzt wird, so läuft ein 1,4-Angriff (gefolgt von einer H-Wanderung) unter Bildung von **59** ab<sup>[129]</sup>.

Reduktive Alkylierungen unter 1,2-Angriff haben sich auch zur Cycloanellierung benzoider Polycyclen bewährt: Beispiele sind die Bildung von **60a**, **60b** und **61** aus Acenaphthylen<sup>[89]</sup> sowie von **62** aus Pyren<sup>[90]</sup>. Die reduktive Alkylierung ist anderen Synthesen deutlich überlegen. Hydrierte Arene wie **61** und **62** können durch Dehydrierung mit Chinonen leicht in Acephenanthrylen **63** bzw. Benzo[*e*]pyren **64** umgewandelt werden<sup>[89, 90]</sup>, die auf diesem Wege wesentlich leichter zugänglich sind als etwa durch Friedel-Crafts-Acylierungen.

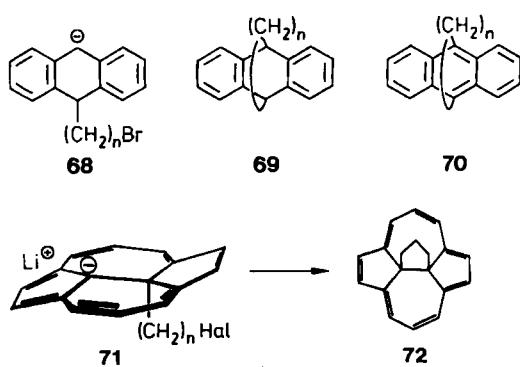


Anders als das Addukt **65**, das bei Basenzusatz leicht zu **62** cyclisiert, lassen sich 1-alkylierte Acenaphthylen nicht fassen, sondern gehen unmittelbar in die cyclisierten Verbindungen **60a** und **60b** über. Die Primärprodukte **66** und **67** können dagegen auch unter Basenzugabe nicht cyclisiert werden; der Ringschluß von **67** gelingt nur durch nachträgliche Friedel-Crafts-Alkylierung<sup>[89]</sup>.



Das Monoanion **68**, das beim Angriff eines 1,n-Dihalogenalkans auf das Dianion von Anthracen  $9^{2\ominus}$  entsteht, weist als Abkömmling des Diphenylmethyl-Anions die höchste  $\pi$ -Ladungsdichte an C-10 auf. Der zu überbrückten 9,10-Dihydroanthracenen des Typs **69** führende 1,4-Angriff ist in der Folge begünstigt. Im Falle längerer Brücken (z. B.  $n=10$ ) werden die Dihydroanthracene **69** zu den überbrückten Anthracenen **70** dehydriert<sup>[130]</sup>, die somit durch reduktive Alkylierung leicht zugänglich sind.

Das Dianion  $24^{2\ominus}$  geht mit monofunktionellen Alkylierungsmitteln nur in 1,2-Addukte mit *trans*-Konfiguration über. Alkyliert man  $24^{2\ominus}$  aber mit 1,3-Dihalogenpropan, so entsteht über das Lithiumsalz des Monoanions **71**,  $n=3$ , Hal = Br, das Cyclisierungsprodukt **72**<sup>[100]</sup>. Bei kür-



zerkettigen Alkylierungsmitteln ist der Ringschluß gegenüber der Bildung des Diaddukts **39** stark begünstigt; so beträgt das Produktverhältnis **72 : 39b** ( $n=3$ , Hal = Cl) selbst bei inverser Reaktionsführung noch 2 : 1<sup>[101]</sup>. Längerketige Alkylierungsmittel (z. B.  $n=8$ ) ergeben nur das Diaddukt **39**. Will man die Diaddukte auch für kurzkettige Dihalogenalkane zu Hauptprodukten machen, was zur Gewinnung funktionalisierter Brückengruppen wichtig ist, so muß die inter- gegenüber der intramolekularen Absangreaktion drastisch beschleunigt werden. In der Tat erhält man bei Verwendung von 3-Chlorpropyl-trifluormethansulfonat nur das Diaddukt **39b** ( $n=3$ , Hal = Cl)<sup>[131]</sup>.

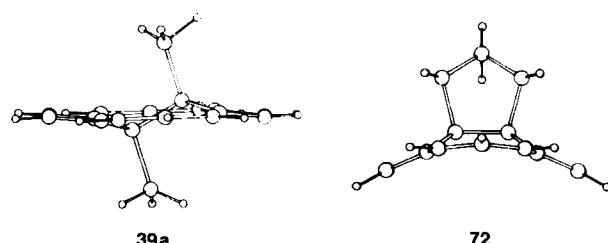


Abb. 4. Strukturen der Alkylierungsprodukte **39a** und **72** im Kristall.

Die Kristallstrukturen (siehe Abb. 4) lassen nur für das *trans*-verbrückte Annulen **39a** eine weitgehende Einebnung erkennen<sup>[100, 102]</sup>. Nicht überraschend weist deshalb Verbindung **72**, wie NMR-, ESR- und UV-Daten<sup>[100, 132, 133]</sup> zeigen, eine stärkere Tendenz zur Doppelbindungsfixierung auf. Für die präparative Anwendung ist von Bedeutung, daß die Gewinnung *trans*- und *cis*-verbrückter Perimeter hier keinen völlig neuen Syntheseansatz erfordert, sondern durch die geringfügige Modifikation einer Absangreaktion erzielt werden kann.

## 6. Bildung von Polymeren bei der reduktiven Alkylierung

Ein Dianion und ein difunktionelles Elektrophil können unter 1,2- und 1,n-Angriff (zu **50** bzw. **51**) sowie unter Spiroanellierung (zu **52**) reagieren (siehe Schema 7)<sup>[134, 135]</sup>. Für das intermediäre Monoanion **49** besteht noch eine weitere Reaktionsmöglichkeit: Wenn die nucleophile Substitution des Alkyhalogenidrests durch die carbanionische Einheit nicht intra-, sondern intermolekular stattfindet, dann entstehen Polymere **53**. In diesen Produkten sind Dihydroderivate des ursprünglichen Dianions durch Polyme-

thylenketten verknüpft<sup>[79, 105, 136, 137]</sup>. Der Prozeß ist als Nebenreaktion der Cycloanellierungen unerwünscht, kann aber präparativ ausgenutzt werden. Die Synthesemöglichkeiten sollen im folgenden am Beispiel von Anthracen 9 und Dicyclopenta[ef,kl]heptalen 24 erörtert werden.

Die Komplexität der Prozesse, die bei der reduktiven Alkylierung von 9 mit difunktionellen Alkylierungsmitteln ablaufen, geht aus Schema 8 hervor. Zentrale Zwischenprodukte sind 9-(n-Bromalkyl)-9,10-dihydroanthracen 75 sowie das daraus durch Deprotonierung hervorgehende Monoanion 68. Beide Spezies können auf drei Wegen aus Anthracen oder 9,10-Dihydroanthracen erzeugt werden. Gibt man 1,n-Dibromkan zum Monoanion  $9\text{H}^\ominus$ , so entstehen die Tetrahydronaphthalene 74. Wie erwartet lassen sich die substituierten Dihydroanthracene 75 durch inverse Reaktionsführung darstellen, d.h. durch Zugabe von

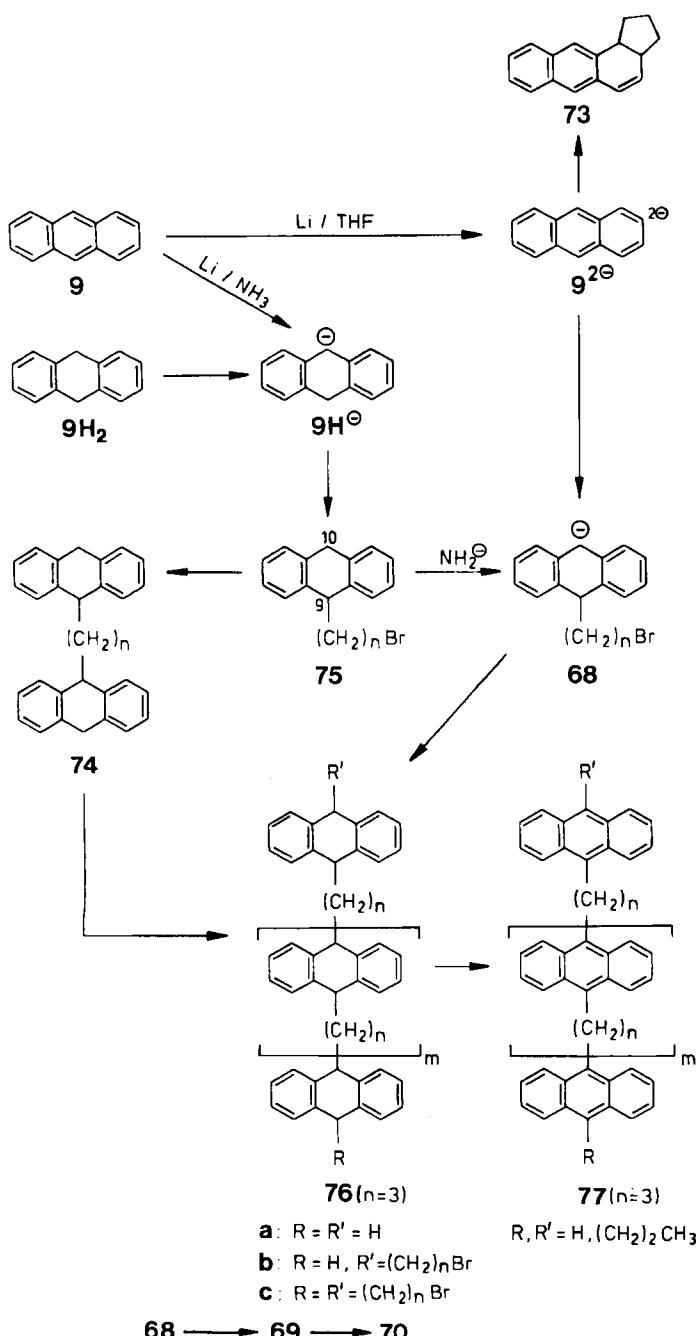
$9\text{H}^\ominus$  zu einem großen Überschuß des Alkylierungsmittels<sup>[81]</sup>. Die isolierten Produkte 75 können nunmehr zu den Monoanionen 68 deprotoniert werden; ihre anschließende Reaktion hängt empfindlich von der Kettenlänge und der Konzentration im Reaktionsmedium ab<sup>[81]</sup>. Wie bereits erwähnt, sind bei hoher Verdünnung bequem die Cyclisierungsprodukte 69<sup>[78, 79, 81]</sup> zu erhalten.

Die dritte Umwandlungsmöglichkeit von 68 und 75 besteht in der „Polyreaktion“ zu 76. Die Kettenbildung kann durch Verknüpfung zweier Moleküle 68 oder durch Angriff der Nucleophile  $9\text{H}^\ominus$  oder  $9^{2\ominus}$  auf die Bromalkyreste von 68 oder 75 eingeleitet werden. Wir haben zeigen können<sup>[81]</sup>, daß 76 hauptsächlich über den letztgenannten Mechanismus gebildet wird. Eine ausreichende Konzentration der Nucleophile  $9\text{H}^\ominus$  bzw.  $9^{2\ominus}$  ist sichergestellt, wenn man 75 bzw. 68 reduktiv aus Anthracen erzeugt.

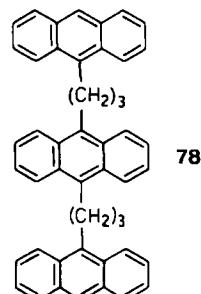
Wird das Dianion  $9^{2\ominus}$  ( $2\text{Li}^\ominus$ , THF) mit 1,3-Dibrompropan abgefangen, so entstehen die Verbindungen 9, 69 ( $n=3$ ), 73 sowie polymeres Material in 33, 42, 20 bzw.  $\leq 5\%$  Ausbeute. Reduktion von 9 in  $\text{NH}_3$  und Alkylierung von  $9\text{H}^\ominus$  ergeben demgegenüber in bis zu 90% Ausbeute Poly(9,10-dihydroanthryltrimethylen) des Typs 76<sup>[81]</sup>.

Die Strukturen der Polymere des Typs 76 lassen sich NMR-spektroskopisch sichern. Die strukturelle Einheitlichkeit von 76 impliziert vor allem, daß die Anthracensysteme nur in den Positionen 9 und 10 verknüpft sind. Dieser Befund ist auf die hohe Selektivität der reduktiven Alkylierung in  $\text{NH}_3$  (Alkylierung von  $9\text{H}^\ominus$ ) zurückzuführen, die in THF (siehe oben) nicht gewährleistet ist. In Einklang mit dem beschriebenen Reaktionsablauf kann das Polymer 76 ( $n=3$ ) auch durch Umsetzung von Tetrahydrodianthrylpropan 74 ( $n=3$ ) mit Lithiumamid und Dibrompropan gewonnen werden<sup>[81]</sup>.

Faszinierend an der auch in großen Ansätzen durchführbaren Polymerherstellung durch reduktive Alkylierung ist die Tatsache, daß das ungesättigte Substrat und die verknüpfende Gruppe variiert werden können, so daß eine strukturelle Vielfalt der Polymere resultiert. Die Dehydrierung von 76 liefert die Verbindungen 77, in denen die Eigenschaften des Ausgangs- $\pi$ -Systems, z.B. seine Redoxaktivität, wiederhergestellt sind<sup>[81]</sup>. Spektroskopische und cyclovoltammetrische Untersuchungen zeigen, daß 77 und niedere Oligomere wie 78 als Elektronenspeicher dienen können und daß die Dotierung der Kohlenwasserstoffe mit Elektronen eine konjugative Wechselwirkung der elektroaktiven Einheiten durch den Raum herbeiführt<sup>[138, 139]</sup>.

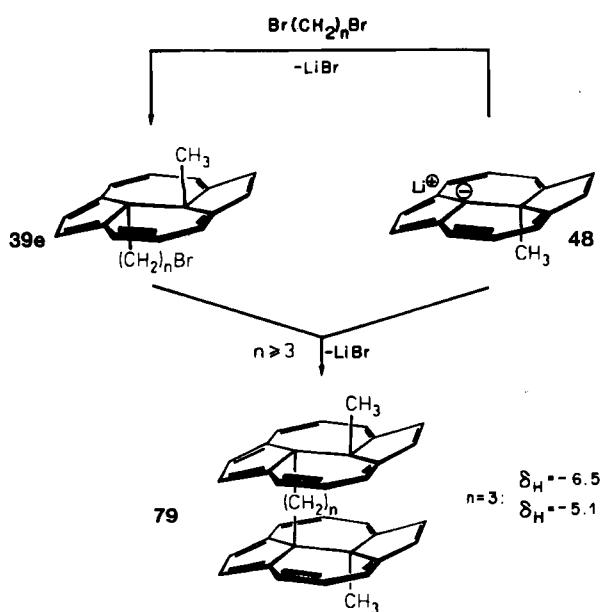


Schema 8. Reduktive Umwandlungen von Anthracen 9.



Das zum Anthracen-Derivat 68 analoge difunktionelle Agens ist im Falle des Pyren-Isomers 24 das Monoanion 71. Sollte 71 außer zur beschriebenen intramolekularen Cyclisierung zu 72 auch – wie 68 – zur Polymerbildung

fähig sein, so entstünde ein neuer Typ mehrlagiger  $\pi$ -Systeme mit variablem Schichtabstand. Im Unterschied zu Phanen wären die Untereinheiten nicht durch äußere „Klammern“, sondern durch Brückengruppen „innerhalb“ der  $\pi$ -Systeme verbunden. Die der Verknüpfung von  $9\text{H}^\ominus$  und  $68$  analoge Reaktion von  $48$  und  $39\text{e}$  unter Bildung der Doppelschicht  $79$  läuft unter Luftausschluß nahezu quantitativ ab (siehe Schema 9)<sup>[115]</sup>. Uns gelang auch die Darstellung von Annulenstapeln mit drei und mehr Einzellegaten<sup>[113]</sup>. Mehrlagige Kohlenwasserstoffe wie  $79$  sind für Untersuchungen von sukzessiven Elektronentransferprozessen ähnlich lohnende Modellverbindungen wie etwa  $76$ <sup>[115, 116]</sup>. Auch bei  $79$  kann die komplette Redoxsequenz vom Radikal anion bis zum Tetraanion aufgebaut werden.



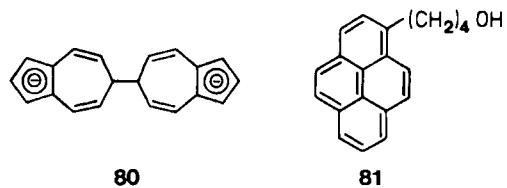
Schema 9. Aufbau doppelagiger Annulen-Derivate  $79$  aus den Produkten reduktiver Alkylierungen.

Die in diesem Abschnitt als Beispiele erwähnten Verknüpfungsreaktionen dokumentieren, daß die reduktive Alkylierung leicht zugänglicher ungesättigter Derivate eine einfache Methode zur Synthese von höhermolekularen redoxaktiven Substanzen mit separaten elektrophoren Gruppen ist<sup>[81, 136, 139]</sup>.

## 7. Komplikationen

Es überrascht nicht, daß die reduktive Umwandlung ungesättigter Kohlenwasserstoffe vielfach von Nebenreaktionen begleitet ist<sup>[140, 141]</sup>. Ein typisches Beispiel ist Azulen  $16$ , dessen Radikal anion zu  $80$  dimerisiert. Erst die Weiterreduktion von  $80$  führt unter Bindungsspaltung zum Azulen-Dianion. Je nachdem, welche Reduktionsstufe mit Elektrophilen abgefangen wird, erhält man monomere oder dimere Produkte<sup>[70, 71]</sup>.

Bei Raumtemperatur können die reduktiv gebildeten Anionen etherische Lösungsmittel wie THF nucleophil angreifen. So wandelt sich das Lithiumsalz des Pyren-Dianions  $17^{2\ominus}$  in ein Addukt um, das nach Dehydrierung als  $81$  identifiziert wurde<sup>[17]</sup>. Die Dianionen sind aber nicht

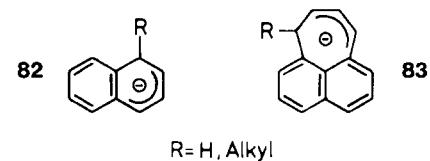


80

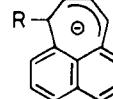
81

nur Nucleophile, sondern auch starke Reduktionsmittel, so daß ein Elektronentransfer die geplante, nach dem  $S_N$ -Reaktionstyp ablaufende Alkylierung zu unterdrücken vermag. Die folgenden Beispiele versuchter Alkylierungen mit 1,2-Dibromethan sind bezeichnend: Cyclooctatetraendiid  $18^{2\ominus}$  wird in den Bicyclus  $54$  ( $n=2$ ) umgewandelt<sup>[124]</sup>, das Dianion  $24^{2\ominus}$  wird nahezu quantitativ zur Neutralverbindung reoxidiert, und Anthracen reagiert im System  $\text{Li}/\text{NH}_3/\text{THF}$  über die oxidative Kupplung des Monoanions  $9\text{H}^\ominus$  zu Tetrahydrobianthryl  $5$ <sup>[81]</sup>. Es ist bekannt, daß ein Einelektronentransfer (SET) auch bei der eigentlichen  $S_N$ -Reaktion eine Rolle spielen kann<sup>[142]</sup>. Für die Umsetzung von  $\pi$ -delokalisierten Carbanionen mit Alkylhalogeniden sind die tatsächlichen Geschwindigkeitskonstanten  $k_{\text{SET}}$  und  $k_{S_N}$  nur in wenigen Fällen bekannt<sup>[143]</sup>. Zudem ist nicht klar, ob es sich bei den SET- und  $S_N$ -Mechanismen um konkurrierende Prozesse oder um einen einzigen Prozeß mit unterschiedlicher Lage des Übergangszustandes entlang der Reaktionskoordinate handelt<sup>[143]</sup>. Schließlich sei in der Diskussion von Nebenreaktionen auf Kohlenwasserstoffe wie Octalen  $7$ <sup>[29]</sup> oder Biphenylen<sup>[111]</sup> hingewiesen, deren reduktive Umwandlung – ebenso wie etwa die Umsetzung von Cyclooctatetraendiid  $18^{2\ominus}$  mit Kohlendioxid<sup>[144]</sup> – von einer Gerüstumwandlung begleitet ist<sup>[145, 146]</sup>.

Regioselektive reduktive Alkylierungen finden dort ihre Grenzen, wo das Dianion  $A^{2\ominus}$  oder das monoalkylierte Monoanion  $AR^\ominus$  mehrere Positionen von vergleichbarer Ladungsdichte enthalten. Typische Beispiele sind für den ersten Fall das Anthracen-  $9^{2\ominus}$  und das Acenaphthylen-Dianion  $13^{2\ominus}$  sowie für den zweiten Fall die Monoanio-



82



83

R=H, Alkyl

nen  $43$ ,  $82$  und  $83$ . Die beiden letztgenannten Spezies enthalten eine Allylanion-Struktur, deren Weiterreaktion sowohl zum 1,2- als auch zum 1,4-Diaddukt führen kann<sup>[147]</sup>. Eine Voraussage über den Ort der Zweitalkylierung ist ohne Rückgriff auf zusätzliche, für das Energieprofil der Abfangreaktion relevante Einflüsse wie Ionenpaareffekte oder den Weich-Hart-Charakter<sup>[148]</sup> von Elektrophil und Nucleophil nicht möglich.

## 8. Zusammenfassung und Ausblick

Reduktive Umwandlungen ungesättigter Kohlenwasserstoffe erweisen sich als Musterbeispiel für das erfolgreiche Zusammenwirken von präparativen, spektroskopischen und bindungstheoretischen Methoden. Synthesefunde

können mechanistisch schlüssig interpretiert werden, und die spektroskopisch gesicherte Struktur  $\pi$ -delokalizierter Carbanionen kann auf unkonventionelle, einfach realisierbare Synthesen hindeuten. Die gewonnenen Erkenntnisse werden auch zur Synthese neuer, für reduktive Umwandlungen maßgeschneideter Kohlenwasserstoffe anregen.

Schließlich sei betont, daß die mechanistischen Gesichtspunkte für reduktive Umwandlungen prinzipiell auch für den Angriff nucleophiler Agentien auf die aus ungesättigten Substraten oxidativ erzeugten Kationen gelten. Präparative Anwendungen dieser Reaktion sind weit seltener<sup>[42]</sup>, empfehlen sich jedoch vor allem für solche Fälle, in denen eine andere Regioselektivität als bei der Reduktion zu erwarten ist.

*Ich widme diesen Aufsatz meinen Mitarbeitern, denn sie haben ihn möglich gemacht. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Stiftung Volkswagenwerk und dem Fonds der Chemischen Industrie danke ich für finanzielle Unterstützung.*

Eingegangen am 13. Januar 1986 [A 611]

- [1] M. Smith in R. L. Augustine (Hrsg.): *Reduction*. Marcel Dekker, New York 1968.
- [2] H. O. House: *Modern Synthetic Reactions*, Benjamin, Menlo Park, CA 1972.
- [3] R. A. Rossi, C. C. Camusso, O. D. Madoery, *J. Org. Chem.* 39 (1974) 3254.
- [4] W. Reppe, O. Schlichting, K. Klager, T. Toepel, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 560 (1948) 1.
- [5] H. Cho, R. G. Harvey, *J. Org. Chem.* 40 (1975) 3097.
- [6] J. M. Bellama, J. B. Davison, *J. Organomet. Chem.* 86 (1975) 69; G. Märkl, B. Alig, E. Eckl, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 1955.
- [7] E. J. Eisenbach, R. C. Bansal, D. V. Hertzler, W. P. Duncan, P. W. K. Flanagan, M. C. Hamming, *J. Org. Chem.* 35 (1970) 1265.
- [8] R. Dietz in M. M. Baizer, H. Lund (Hrsg.): *Organic Electrochemistry*, Marcel Dekker, New York 1983.
- [9] H. Muth, M. Sauerbier in *Houben-Weyl-Müller: Methoden der Organischen Chemie*, Bd. IV/1c, Thieme, Stuttgart 1980, S. 613.
- [10] R. A. Benkeser, F. G. Belmonte, J. Kang, *J. Org. Chem.* 48 (1983) 2796.
- [11] E. M. Kaiser, *Synthesis* 1972, 391.
- [12] P. J. Grisdale, T. H. Regan, J. C. Doty, J. Figueras, J. L. R. Williams, *J. Org. Chem.* 33 (1968) 1116.
- [13] J. L. Dye, *Acc. Chem. Res.* 1 (1968) 306.
- [14] R. A. Benkeser, R. K. Agnihotri, M. L. Burrous, E. M. Kaiser, J. M. Mallan, P. W. Ryan, *J. Org. Chem.* 29 (1964) 1313.
- [15] B. C. Becker, W. Huber, C. Schnieders, K. Müllen, *Chem. Ber.* 116 (1983) 1573.
- [16] K. Müllen, W. Huber, G. Neumann, C. Schnieders, H. Unterberg, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 801.
- [17] C. Schnieders, K. Müllen, W. Huber, *Tetrahedron* 40 (1984) 1701.
- [18] P. W. Rabideau, R. G. Harvey, *J. Org. Chem.* 35 (1970) 25.
- [19] A. J. Birch, G. Subba Rao, *Adv. Org. Chem.* 8 (1972) 1.
- [20] R. G. Harvey, *Synthesis* 1970, 161.
- [21] H. Smith: *Chemistry in Non-aqueous Ionizing Solvents*, Vol. 1, Part 2, Wiley, New York 1963.
- [22] P. W. Rabideau, D. M. Wetzel, C. A. Histud, J. R. Lawrence, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 31.
- [23] M. Daney, H. Bouas-Laurent, B. Calas, L. Girol, N. Platzer, *J. Organomet. Chem.* 188 (1980) 277.
- [24] K. Müllen, *Chem. Rev.* 48 (1984) 603.
- [25] M. Rabinovitz, I. Willner, A. Minsky, *Acc. Chem. Res.* 16 (1983) 298.
- [26] W. Huber, K. Müllen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1980, 698.
- [27] W. Huber, H. Unterberg, K. Müllen, *Angew. Chem.* 95 (1983) 239; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 242; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 288.
- [28] L. A. Paquette, G. D. Ewing, S. D. Traynor, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 279.
- [29] K. Müllen, J. F. M. Oth, H.-W. Engels, E. Vogel, *Angew. Chem.* 91 (1979) 251; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 229.
- [30] W. Huber, C. Schnieders, K. Müllen, M. Iyoda, M. Nakagawa, *Helv. Chim. Acta* 69 (1986) 949.
- [31] K. Müllen, W. Huber, M. Nakagawa, M. Iyoda, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 5403.
- [32] K. Müllen, W. Huber, T. Meul, M. Nakagawa, M. Iyoda, *Tetrahedron* 39 (1983) 1575.
- [33] B. C. Becker, W. Huber, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 7803.
- [34] U. Edlund, *Org. Magn. Reson.* 12 (1979) 661; U. Edlund, B. Eliasson, J. Kowalewski, L. Trogen, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1981, 1260.
- [35] W. Huber, K. Müllen, R. Busch, W. Grimme, J. Heinze, *Angew. Chem.* 94 (1982) 294; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 301; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 566.
- [36] W. Huber, K. Müllen, O. Wennerström, *Angew. Chem.* 92 (1980) 636; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 624; K. Müllen, H. Unterberg, W. Huber, O. Wennerström, U. Norinder, D. Tanner, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 7514.
- [37] F. Gerson: *Hochauflösende ESR-Spektroskopie*, Verlag Chemie, Weinheim 1967.
- [38] K. Müllen, *Helv. Chim. Acta* 57 (1974) 2388.
- [39] H. Spiesecke, W. G. Schneider, *Tetrahedron Lett.* 1961, 468.
- [40] R. N. Young, *Prog. NMR Spectrosc.* 12 (1979) 261, zit. Lit.
- [41] W. Huber, *Helv. Chim. Acta* 66 (1983) 2582.
- [42] H. M. Deger, K. Müllen, E. Vogel, *Angew. Chem.* 90 (1978) 990; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 957.
- [43] K. Müllen, *Helv. Chim. Acta* 61 (1978) 1296.
- [44] D. H. O'Brien, A. J. Hart, C. R. Russel, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 4410.
- [45] B. Eliasson, U. Edlund, K. Müllen, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1986, 937.
- [46] K. Müllen, *Helv. Chim. Acta* 59 (1976) 1357.
- [47] V. J. Mamatyuk, V. A. Koptyug, *Zh. Org. Khim.* 13 (1977) 818.
- [48] Ähnliche Beispiele dianionischer Kohlenwasserstoffe, in denen eine elektrostatisch scheinbar ungünstige Ladungsverteilung anhand der Grenz-MOs gedeutet werden kann, siehe in A. Minsky, M. Rabinovitz, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 6755.
- [49] A. Minsky, Y. Cohen, M. Rabinovitz, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 1501; A. Minsky, A. J. Meyer, M. Rabinovitz, *ibid.* 104 (1982) 2475.
- [50] V. Boekelheide, G. K. Vick, *J. Am. Chem. Soc.* 78 (1956) 653.
- [51] A. G. Anderson, Jr., G. M. Masada, A. F. Montana, *J. Org. Chem.* 38 (1973) 1439; C. Jutz, E. Schweiger, *Synthesis* 1974, 193; K. Hafner, H. Diehl, W. Richarz, *Angew. Chem.* 88 (1976) 125; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 108; K. Hafner, G. Knaup, unveröffentlicht.
- [52] T. D. Alger, D. M. Grant, E. G. Paul, *J. Am. Chem. Soc.* 88 (1966) 5397; R. B. Turner, W. S. Lindsay, V. Boekelheide, *Tetrahedron* 27 (1971) 3341; A. J. Jones, P. D. Gardner, D. M. Grant, W. M. Litchman, V. Boekelheide, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 2395; A. DasGupta, N. K. DasGupta, *Theor. Chim. Acta* 33 (1974) 177.
- [53] K. Müllen, *Helv. Chim. Acta* 61 (1978) 2307.
- [54] B. Eliasson, T. Lejon, U. Edlund, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 591.
- [55] K. Hafner, *Pure Appl. Chem.* 28 (1971) 153; K. Hafner, H. Pelster, J. Schneider, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 650 (1961) 62; K. Hafner, A. Stephan, C. Bernhard, *ibid.* 650 (1961) 42.
- [56] B. C. Becker, G. Neumann, H. Schmidkler, K. Müllen, *Angew. Chem.* 95 (1983) 238; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 241; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 282.
- [57] A. Minsky, A. Y. Meyer, K. Hafner, M. Rabinovitz, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 3975.
- [58] H. Prinzbach, V. Freudenberger, U. Scheidegger, *Helv. Chim. Acta* 50 (1967) 1087.
- [59] W. Huber, A. May, K. Müllen, *Chem. Ber.* 114 (1981) 1318.
- [60] M. Szwarc: *Ions and Ion Pairs in Organic Reactions*, Wiley-Interscience, New York 1974; T. E. Hogen-Esch, *Adv. Phys. Org. Chem.* 15 (1977) 153; J. Smid, *Angew. Chem.* 84 (1972) 127; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 11 (1972) 112.
- [61] J. J. Brooks, W. Rhine, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 7346; W. E. Rhine, J. Davis, G. Stucky, *ibid.* 97 (1975) 2079; W. E. Rhine, J. H. Davis, G. Stucky, *J. Organomet. Chem.* 134 (1977) 139.
- [62] J. J. Stezowski, H. Hoier, D. Wilhelm, T. Clark, P. von R. Schleyer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 1263; P. von R. Schleyer, *Pure Appl. Chem.* 55 (1983) 355; 56 (1984) 151; W. Setzer, P. von R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* 24 (1985) 353.
- [63] G. Boche, H. Etzrodt, W. Massa, G. Baum, *Angew. Chem.* 97 (1985) 858; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 863.
- [64] R. J. Bushby, M. P. Tytko, *J. Organomet. Chem.* 270 (1984) 265.
- [65] B. Bogdanovic, S. Liao, R. Myntott, K. Schlüter, U. Westeppe, *Chem. Ber.* 117 (1984) 1378.
- [66] D. F. Lindow, C. N. Cortez, R. G. Harvey, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 5406.
- [67] P. W. Rabideau, E. G. Burkholder, *J. Org. Chem.* 43 (1978) 4283.
- [68] R. G. Harvey, P. P. Fu, P. W. Rabideau, *J. Org. Chem.* 41 (1976) 2706.
- [69] E. Heilbronner, H. Bock: *Das HMO-Modell und seine Anwendung*, Verlag Chemie, Weinheim 1968.
- [70] G. Neumann, *Diplomarbeit*, Universität Köln 1982.
- [71] U. Edlund, B. Eliasson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 950.

- [72] K. Hafner, persönliche Mitteilung; W. Klinner, *Dissertation*, Technische Hochschule Darmstadt 1966.
- [73] R. G. Harvey, L. Arzadon, *Tetrahedron* 23 (1969) 4887.
- [74] R. G. Harvey, C. C. Davis, *J. Org. Chem.* 34 (1969) 3607.
- [75] P. W. Rabideau, E. G. Burkholder, *J. Org. Chem.* 44 (1979) 2354.
- [76] H. Unterberg, *Dissertation*, Universität Köln 1985.
- [77] R. Gerdil, E. A. C. Lucken, *Helv. Chim. Acta* 44 (1961) 1966.
- [78] D. Lipkin, G. J. Divis, R. W. Jordan, *Am. Chem. Soc. Div. Pet. Chem., Prepr.* 13 (1968) D 60.
- [79] F. J. Burgess, A. V. Cunliffe, D. H. Richards, P. Shadbolt, *Eur. Polym. J.* 10 (1974) 193; F. J. Burgess, A. V. Cunliffe, D. H. Richards, *ibid.* 10 (1974) 665.
- [80] E. Hobolth, H. Lund, *Acta Chem. Scand.* B31 (1977) 395.
- [81] D. Bender, H. Unterberg, K. Müllen, *Angew. Chem.* 98 (1986) 446; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 444.
- [82] E. Vogel, A. Vogel, H. K. Kübbeler, W. Sturm, *Angew. Chem.* 82 (1970) 512; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 9 (1970) 514.
- [83] F. Gerson, K. Müllen, E. Vogel, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 2924.
- [84] T. Meul, *Dissertation*, Universität Köln 1982.
- [85] K. Müllen, T. Meul, E. Vogel, U. Kürschner, H. Schmidkler, O. Wennerström, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 3091; K. Müllen, T. Meul, P. Schade, H. Schmidkler, E. Vogel, unveröffentlicht.
- [86] L. D. Kershner, J. M. Gaidis, H. H. Freedman, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 985.
- [87] C. V. Ristagno, R. G. Lawler, *Tetrahedron Lett.* 1973, 159.
- [88] R. G. Harvey, D. F. Lindow, P. W. Rabideau, *Tetrahedron* 28 (1972) 2909.
- [89] G. Neumann, K. Müllen, *Chimia* 39 (1985) 275.
- [90] C. Tintel, J. Lugtenburg, G. A. J. van Amsterdam, C. Erkelens, J. Cornelisse, *Recl. J. R. Neth. Chem. Soc.* 102 (1983) 228.
- [91] R. Brandsma, C. Tintel, J. Lugtenburg, J. Cornelisse, *Synth. Commun.* 15 (1985) 91.
- [92] E. Vogel, H.-W. Engels, W. Huber, J. Lex, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 3729.
- [93] F. Sondheimer, *Pure Appl. Chem.* 7 (1963) 363.
- [94] J. F. M. Oth, *Pure Appl. Chem.* 25 (1971) 573.
- [95] V. Bockelheide, J. B. Phillips, *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 1695.
- [96] R. H. Mitchell, V. Bockelheide, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 1547; V. Bockelheide, *Pure Appl. Chem.* 44 (1975) 751.
- [97] R. H. Mitchell, W. Anker, *Tetrahedron Lett.* 22 (1981) 5139.
- [98] G. Neumann, *Dissertation*, Universität Köln 1985.
- [99] W. Huber, J. Lex, T. Meul, K. Müllen, *Angew. Chem.* 93 (1981) 401; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 391.
- [100] W. Huber, W. Irmens, J. Lex, K. Müllen, *Tetrahedron Lett.* 1982, 3889.
- [101] W. Irmens, *Dissertation*, Universität Köln 1984.
- [102] V. Bockelheide, C. E. Larrabee, *J. Am. Chem. Soc.* 72 (1950) 1240; D. H. Reid, *Q. Rev. Chem. Soc.* 19–20 (1965–66) 274; I. Murata, *Top. Non-benzenoid Aromat. Chem.* 1 (1976) 159.
- [103] H. Glaser in *Houben-Weyl-Müller: Methoden der Organischen Chemie*, Bd. XI/1, Thieme, Stuttgart 1957.
- [104] P. J. Garrett in D. Barton, W. D. Ollis (Hrsg.): *Comprehensive Organic Chemistry*, Vol. 1, Pergamon Press, Oxford 1971, S. 361; Z. Yoshida, M. Shibata, A. Sakai, T. Sugimoto, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 6383.
- [105] K. Müllen, *Pure Appl. Chem.* 58 (1986) 177.
- [106] G. Neumann, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 4105.
- [107] T. L. Gilchrist, D. Tuddenham, R. McCague, C. J. Moody, C. W. Rees, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 657; Z. Lidert, C. W. Rees, *ibid.* 1982, 499.
- [108] K. Hafner, V. Kühn, *Angew. Chem.* 98 (1986) 648; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 632.
- [109] K. Hafner, M. Goltz, *Angew. Chem.* 94 (1982) 711; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 695; K. Hafner, H. Diehl, H. U. Süss, *ibid.* 88 (1976) 121 bzw. 15 (1976) 104; K. Hafner, H. J. Lindner, W. Ude, *ibid.* 91 (1979) 175; 18 (1979) 162; H. Diehl, K. Hafner, *ibid.* 88 (1976) 124 bzw. 15 (1976) 107.
- [110] B. Eliasson, *Dissertation*, Universität Umeå 1983.
- [111] Vergleichbar damit ist der Angriff von Elektrophilen an den quartären Positionen bei der reduktiven Umwandlung von Biphenylen; siehe M. E. Günther, R. Aydin, W. Buchmeier, B. Engelen, H. Günther, *Chem. Ber.* 117 (1984) 1069.
- [112] S. Bank, J. Bank, M. Daney, B. Latrande, H. Bouas-Laurent, *J. Org. Chem.* 42 (1977) 4058.
- [113] M. Daney, R. Lapouyade, *J. Organomet. Chem.* 172 (1979) 385.
- [114] M. Daney, R. Lapouyade, M. Mary, H. Bouas-Laurent, *J. Organomet. Chem.* 92 (1975) 267.
- [115] W. Irmens, W. Huber, J. Lex, K. Müllen, *Angew. Chem.* 96 (1984) 800; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 818.
- [116] A. J. Fry, T. A. Powers, K. Müllen, W. Irmens, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 4879.
- [117] G. J. Hoytink, *Adv. Electrochem. Electrochem. Eng.* 7 (1970).
- [118] T. Troll, M. M. Baizer, *Electrochim. Acta* 19 (1974) 951; B. S. Jensen, V. D. Parker, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 5211.
- [119] K. U. Klabunde, T. Troll, K. Müllen, unveröffentlicht.
- [120] G. I. Fray, R. G. Saxton: *The Chemistry of Cyclooctatetraene and its Derivatives*, Cambridge University Press, Cambridge (England) 1978.
- [121] L. A. Paquette, *Tetrahedron* 31 (1975) 2855.
- [122] G. Schröder: *Cyclooctatetraen*, Verlag Chemie, Weinheim 1965.
- [123] T. J. Katz, P. J. Garrett, *J. Am. Chem. Soc.* 86 (1964) 5194.
- [124] S. W. Staley, T. J. Henry, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 1239.
- [125] F. A. Cotton, G. Deganello, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 396.
- [126] J. F. Monthony, W. H. Okamura, *Tetrahedron* 28 (1972) 4273.
- [127] T. A. Antkowiak, H. Shechter, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 5361.
- [128] V. D. Azatyan, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 98 (1954) 403; *Chem. Abstr.* 49 (1955) 12318i.
- [129] G. Krummel, J. Lex, K. Müllen, unveröffentlicht.
- [130] F. Vögtle, P. Koo Tze Mew, *Angew. Chem.* 90 (1978) 58; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 60.
- [131] J. Fiedler, K. Müllen, unveröffentlicht.
- [132] E. Vogel, *Isr. J. Chem.* 20 (1980) 215.
- [133] W. Huber, *Helv. Chim. Acta* 67 (1984) 625.
- [134] K. Alder, H.-J. Ache, F. H. Block, *Chem. Ber.* 93 (1960) 1888; C. F. Wilcox, Jr., R. R. Craig, *J. Am. Chem. Soc.* 83 (1961) 3866; A. de Meijere, L.-U. Meyer, *Angew. Chem.* 85 (1973) 908; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 858.
- [135] P. Baierweck, D. Hoell, K. Müllen, *Angew. Chem.* 97 (1985) 959; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 972.
- [136] F. J. Burgess, A. V. Cunliffe, D. H. Richards, P. Shadbolt, *Eur. Polym. J.* 10 (1974) 939.
- [137] F. J. Burgess, A. V. Cunliffe, D. H. Richards, N. F. Scilly, *Brit. Pat.* 1403791 (1975).
- [138] J. Fiedler, W. Huber, K. Müllen, *Angew. Chem.* 98 (1986) 444; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 443.
- [139] J. Fiedler, J. Heinze, K. Müllen, unveröffentlicht.
- [140] R. G. Harvey, P. W. Rabideau, *Tetrahedron Lett.* 1970, 3695.
- [141] A. Streitwieser, S. Suzuki, *Tetrahedron* 16 (1961) 153.
- [142] N. Kornblum, *Angew. Chem.* 87 (1975) 797; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 734.
- [143] T. Lund, H. Lund, *Tetrahedron Lett.* 27 (1986) 95; H. Lund, J. Simonet, *J. Electroanal. Chem.* 65 (1975) 205.
- [144] G. Kaupp, K. Rösch, *Angew. Chem.* 88 (1976) 185; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 163.
- [145] K. Müllen, W. Huber, *Helv. Chim. Acta* 61 (1978) 1310.
- [146] F. Gerson, W. Huber, K. Müllen, *Angew. Chem.* 90 (1978) 216; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 208.
- [147] Siehe [2], S. 192–194.
- [148] G. Klopman in G. Klopman (Hrsg.): *Chemical Reactivity and Reaction Paths*, Wiley-Interscience, New York 1974, Kap. 5; R. F. Hudson, G. Klopman, *Tetrahedron Lett.* 1967, 1103; I. Fleming: *Grenzorbitale und Reaktionen organischer Verbindungen*, Verlag Chemie, Weinheim 1979, Kap. 3.1.