

- [5] Nguyen Huu Tinh, C. Destrade, H. Gasparoux, *Phys. Lett. A* 72 (1979) 251.
- [6] H. Sackmann, *Prog. Colloid Polym. Sci.* 69 (1984) 73.
- [7] W. Kreuder, *Dissertation*, Universität Mainz 1986.
- [8] C. P. Lillya, Y. L. N. Murthy, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett.* 2 (1985) 121.
- [9] a) H. Zimmermann, R. Poupko, Z. Luz, J. Billard, *Z. Naturforsch. A* 40 (1985) 149; b) A. M. Levelut, J. Malthête, A. Collet, *J. Phys. (Les Ulis Fr.)* 47 (1986) 351.
- [10] J.-M. Lehn, J. Malthête, A.-M. Levelut, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 1794.
- [11] J. Malthête, Nguyen Huu Tinh, A.-M. Levelut, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 1548.
- [12] a) B. Reck, H. Ringsdorf, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 7 (1986) 389; S. Berg, V. Krone, H. Ringsdorf, *ibid.* 7 (1986) 381; O. Herrmann-Schönherr, J. H. Wendorff, H. Ringsdorf, P. Tschirner, *ibid.* 7 (1986) 791; Übersicht: H. Finkelmann, *Angew. Chem.* 99 (1987) 840; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 816; b) W. Kreuder, H. Ringsdorf, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 4 (1983) 807; c) M. Engel, B. Hisgen, R. Keller, W. Kreuder, B. Reck, H. Ringsdorf, H.-W. Schmidt, P. Tschirner, *Pure Appl. Chem.* 57 (1985) 1009; d) W. Kreuder, H. Ringsdorf, P. Tschirner, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 6 (1985) 367; O. Herrmann-Schönherr, J. H. Wendorff, W. Kreuder, H. Ringsdorf, *ibid.* 7 (1986) 97; e) G. Wenz, *ibid.* 6 (1985) 577.
- [13] a) M. J. Freiser, *Phys. Rev. Lett.* 24 (1970) 1041; b) Y. Rabin, W. E. McMullen, W. M. Gelbart, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 89 (1982) 67.
- [14] F. Hebel, H. Finkelmann, *Polym. Bull. (Berlin)* 15 (1986) 349.
- [15] R. Pratibha, M. V. Madhusudana, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett.* 1 (1985) 111.
- [16] Das Edukt Dinatriumazobiphenyldicarboxylat wurde von der Firma Cassella, Frankfurt, erhalten. Säurechlorid: *Beilstein E III, Bd. 16*, S. 235.
- [17] Freundlicherweise überlassen von B. Reck: *p*-Nitrobenzoesäure → Azo-4,4'-dibenzoesäure → Azo-4,4'-dibenzoylchlorid → Azo-4,4'-dibenzoesäurediethylester, *Fp* = 141–142°C (dreimal umkristallisiert aus Toluol); vgl. M. L. Tomlinson, *J. Chem. Soc.* 1946, 756; H. E. Bigelow, D. B. Robinson, *Org. Syn. Coll. Vol.* 3 (1955) 103.
- [18] D. Seebach, E. Hungerbühler, R. Naef, P. Schnurrenberger, B. Weidmann, M. Züger, *Synthesis* 1982, 138.
- [19] 4,4'-Diamino-2,2'-biphenyldicarbonsäure aus 3-Nitrobenzaldehyd [20], tetrazotieren, Phenol, Kristallisation aus Aceton; vierfache Ethylierung mit (EtO)<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (1.5 Äquiv.) in Aceton, 24 h Rückfluß. Kristallisation aus Aceton und Toluol, *R<sub>f</sub>* (Toluol/Ethylacetat, 24+1) = 0.46.
- [20] DRP 69541, Farbwerke Hoechst; siehe auch P. Friedländer, *Fortschr. Theerfarbenfabr. verw. Industriezweige* 3 (1896) 26.
- [21] Nguyen Huu Tinh, M. C. Bernaud, G. Sigaud, C. Destrade, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 65 (1981) 307.
- [22] J. Billard, J. C. Dubois, Nguyen Huu Tinh, A. Zann, *Nouv. J. Chim.* 2 (1978) 535.
- [23] (2,3,6,7,10,11-Triphenylhexayl-hexaoxy)hexaessigsäurehexaethylester zeigt *k* 122 D<sub>90</sub> 172 i: R. Wüstefeld, *Diplomarbeit*, Universität Mainz 1987; H. Ringsdorf, R. Wüstefeld, *Int. Conf. Liq. Cryst. Polym.*, Bordeaux, 20.–24. Juli 1987.
- [24] L. Kofler, A. Kofler: *Thermomikromethoden*, Verlag Chemie, Weinheim 1954.
- [25] D. Demus, L. Richter: *Textures of Liquid Crystals*, Verlag Chemie, Weinheim 1978; G. W. Gray, J. W. G. Goodby: *Smectic Liquid Crystals: Textures and Structures*, Leonhard Hill, Glasgow 1984.
- [26] O. Herrmann-Schönherr, J. H. Wendorff, W. Kreuder, H. Ringsdorf, unveröffentlicht.
- [27] A. M. Levelut, *J. Phys. Lett.* 40 (1979) 81
- [28] Wir danken P. Fonrobert und Prof. Dr. M. Przybylski, Mainz, für diese MS-Untersuchungen.

## Hochaufgelöste CP-MAS-<sup>13</sup>C-NMR-Spektren von Allylzinkverbindungen – Strukturähnlichkeiten und Unterschiede im Festkörper und in Lösung

Von Reinhard Benn\*, Hiltrud Grondy, Herbert Lehmkuhl, Hans Nehl, Klaus Angermund und Carl Krüger

Die Struktur von einfachen Li-, Mg- und Zn-Allylverbindungen ist Gegenstand zahlreicher NMR-<sup>[1]</sup> und IR/

Raman-spektroskopischer<sup>[2]</sup> Untersuchungen, von Röntgenbeugungsanalysen<sup>[3]</sup> sowie von theoretischen Berechnungen<sup>[1f,4]</sup>. Uns ist es erstmals gelungen, von 3,3-Dimethylallylzinkchlorid 1, Bis(2-methylallyl)zink 2, Bis(allyl)zink 3 und 2-Methylallylzinkchlorid 4 hochaufgelöste Festkörper-CP-MAS-<sup>13</sup>C-NMR-Spektren und von 2 eine Kristallstruktur zu erhalten, die zeigen, daß der organische Ligand in 1 in  $\eta^1$ -, in 2 in  $\eta^1, \eta^2$ - und in 3, 4 in  $\eta^3$ -Form gebunden ist. Im Gegensatz hierzu sind in Donor-Lösungsmitteln die Allylgruppen in 1–4 stets  $\eta^1$ -artig an Zink gebunden.

Tabelle 1. <sup>13</sup>C-chemische Verschiebungen von 1–4 im Festkörper und gelöst in THF (in Klammern); vgl. hierzu auch [2].

Verbindung	C1	C2	C3	Me
[(3,3-dimethylallyl)ZnCl] 1 [a]	21.4 (14.6)	135.7 (129.1)	127.4 (117.1)	18.8, 28.5 (17.3, 26.0)
[(2-methylallyl) <sub>2</sub> Zn] 2 [b]	31.0 (24.3)	174.4 (153.0)	91.8 (98.1)	30.0 (26.7)
[(allyl) <sub>2</sub> Zn] 3 [c]	52 (20.0)	170 (145.4)	52 (99.8)	—
[(2-methylallyl)ZnCl] 4 [d]	55 (21.2)	207 (152.5)	55 (100.1)	29 (26.6)

[a] Bei 300 K. [b] In THF bei 173 K; im Festkörper bei 300 K. [c] Bei 183 K. [d] In THF bei 173 K, im Festkörper bei 300 K. – Schwerpunkt- $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte in den CP-MAS-<sup>13</sup>C-NMR-Spektren.

Die mit der CP-MAS-Technik<sup>[5]</sup> und Hochleistungsprotonenentkopplung bei 50.2 MHz ermittelten <sup>13</sup>C-NMR-Daten von 1–4 sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Für 1 unterscheiden sich die <sup>13</sup>C-chemischen Verschiebungen im Festkörper und in Lösung nur unwesentlich, d. h. es liegt jeweils eine  $\eta^1$ -Allylstruktur vor. Zweidimensionalen NMR-Spektren<sup>[6]</sup> zufolge findet bei 1 bei 300 K in Lösung ein langsamer chemischer Austausch der Methylgruppen statt, während sich bis *T* = 360 K dieser Prozeß im Festkörper nicht nachweisen läßt. Offensichtlich ist im festen Zustand die Barriere für die  $\sigma$ - $\pi$ -Umlagerung [Gl. (a)] höher



als in Lösung. Dies wird auch durch die <sup>13</sup>C-NMR-Spektren von 2 gestützt (Abb. 1). Während für THF-Lösungen infolge der  $\sigma$ - $\pi$ -Umlagerung die typischen Signale einer  $\eta^1$ -Allylstruktur erst bei 173 K beobachtet werden, findet man im Festkörper bereits bei 300 K unterschiedliche Signale für die terminalen Allyl-C-Atome. Die Halbwertsbreiten dieser Signale sind für Festkörper-NMR-Spektren außergewöhnlich gering. Die Unterschiede in den Signallagen zwischen Festkörper- und Lösungsspektrum liegen außerhalb der üblichen Toleranzen und lassen sich durch Konformationsänderungen nicht erklären. Signifikant im CP-MAS-NMR-Spektrum von 2 sind insbesondere die starke Abschirmung des zentralen Allyl-C-Atoms ( $\Delta\delta(\text{C}2) = +21.4$ ) sowie die erhöhte Ent- bzw. Abschirmung der terminalen Allyl-C-Atome ( $\Delta\delta(\text{C}1) = +6.7$ ,  $\Delta\delta(\text{C}3) = -6.3$ )<sup>[7]</sup>. Diese Befunde interpretieren wir mit einer Komplexierung der Doppelbindung an Zink, so daß in 2 die Allyl-C-Atome unsymmetrisch  $\eta^1, \eta^2$ -gebunden sind<sup>[8,9]</sup>. Dies wird durch die Kristallstrukturanalyse von 2 (Abb. 2)<sup>[10]</sup> bestätigt. Im Einkristall ist jeder symmetrieäquivalente Methylallyl-Ligand über das Atom C1 an ein

[\*] Priv.-Doz. Dr. R. Benn, Dipl.-Phys. H. Grondy, Prof. Dr. H. Lehmkuhl, Dr. H. Nehl, Dr. K. Angermund, Prof. Dr. C. Krüger  
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung  
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr

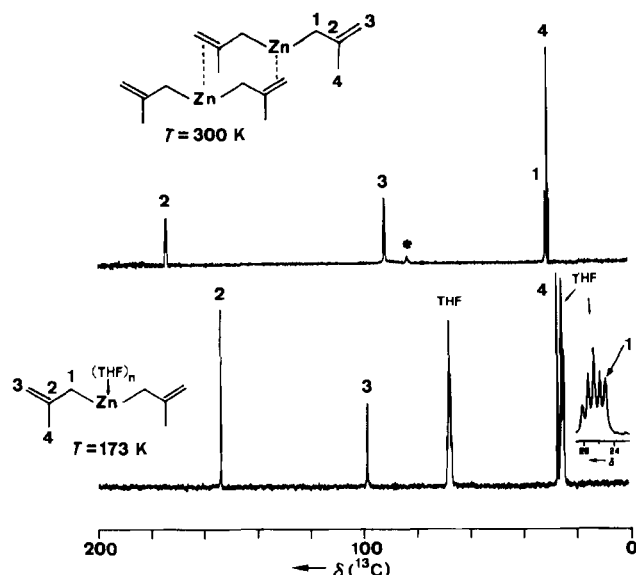


Abb. 1. 50.2 MHz- $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von Bis(2-methylallyl)zink **2** in THF (ca. 10proz.) bei 173 K (unten) und CP-MAS-Spektrum bei 300 K (oben). Spinfrequenz ca. 4600 Hz,  $90^\circ$ - $^1\text{H}$ -Puls 5  $\mu\text{s}$ , Kontaktzeit 4000  $\mu\text{s}$ . \* markiert das  $^{13}\text{C}$ -Signal des Rotors.

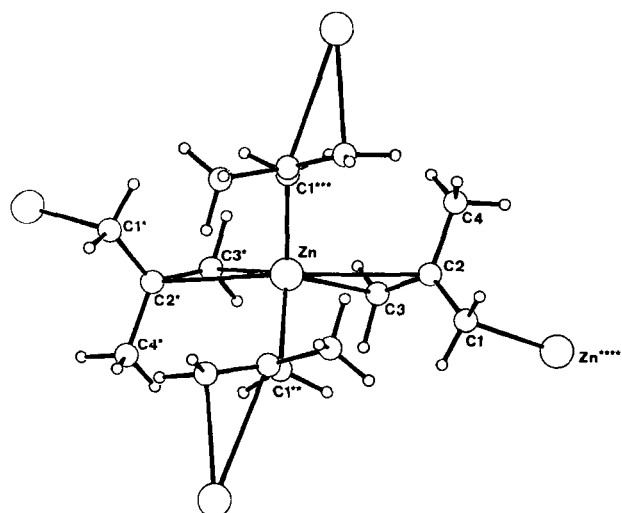


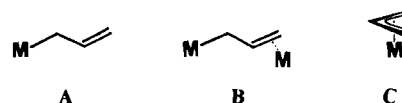
Abb. 2. Molekülstruktur von **2** im Kristall; Raumgruppe  $P3_121$ ,  $a=b=8.3452(4)$ ,  $c=10.565(1)$  Å,  $V=637.2$  Å $^3$ ,  $Z=3$ ,  $T=109$  K,  $\mu(\text{MoK}\alpha)=28.78$  cm $^{-1}$ ,  $\rho_{\text{ver}}=1.37$  g cm $^{-3}$ , gemessene Reflexe 19280 ( $\pm h, \pm k, \pm l$ ), gemittelt zu 2602 unabhängigen Reflexen, davon 2374 beobachtet ( $I > 2\sigma(I)$ ), 70 verfeinerte Parameter,  $R=0.025$ ,  $R_w=0.022$  ( $w=1/\sigma^2(F_o)$ ), Restelektrodenichte 0.62 eÅ $^{-3}$ , H-Positionen isotrop verfeinert. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [ $^\circ$ ]: Zn-C1\*\* 2.043(1), Zn-C2 2.919(1), Zn-C3 2.441(1), Zn\*\*\*\*-C2 2.906(1), C1-C2 1.460(1), C2-C3 1.367(1), C2-C4 1.511(1); C1\*\*-Zn-C1\*\*\* 139.4(1),  $\text{Mp}(\text{C2}^*, \text{C3}^*)\text{-Zn-Mp}(\text{C2}, \text{C3})$  113.9 (Mp = Mittelpunkt) [10].

Zn-Atom  $\sigma$ -gebunden und darüber hinaus über die C2-C3-Bindung an ein weiteres Zn-Atom  $\pi$ -komplexiert. Während bei den Atomen C1 und C3 sowohl die stark unterschiedlichen Zn-C-Abstände als auch die verschiedenen starken Abwinkelungen der Wasserstoffatome aus der Allyl-Ebene eine klare Unterscheidung der beiden Bindungstypen ermöglichen, ist das *meso*-C-Atom nahezu äquidistant von zwei Zn-Atomen umgeben. (Differenz 0.013 Å). Die Zn-C2-Abstände sind für eine Zn-C- $\pi$ -Bindung sehr lang und können allenfalls als Folge einer sehr unsymmetrischen (verzerrten)  $\pi$ -Komplexierung der C2-C3-Bindung, verursacht durch die gleichzeitige  $\sigma$ -Bindung von C1 an ein weiteres Zn-Atom, oder eines eingefrorenen dynamischen

Prozesses, in dessen Verlauf C1 und C3 jeweils abwechselnd  $\pi$ - und  $\sigma$ -koordiniert sind, verstanden werden. Die Zn-Atome selbst liegen auf zweizähligen Drehachsen und sind pseudotetraedrisch von je vier Methylallyl-Liganden umgeben. Insgesamt ergibt sich so eine dreidimensional-polymere Struktur.

Für **3** und **4** absorbieren die terminalen C-Atome des Allylrestes im Festkörper- $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum bei  $\delta=52$  bzw. 55. Während man in THF-Lösungen von **3** und **4** bereits bei 200 K die für eine  $\eta^1$ -Allylstruktur charakteristischen Signale findet, werden für **3** im Festkörper bis 180 K ( $B_0=7.0$  T) keine Änderungen der  $^{13}\text{C}$ -chemischen Verschiebungen und Signalhalbvaltsbreiten beobachtet. Da nicht anzunehmen ist, daß die Barriere für eine  $\pi$ - $\sigma$ -Allylumlagerung (in **3** und **4** verglichen mit **2**) durch die Methylgruppe an C2 oder den Cl-Substituenten an Zink erheblich erniedrigt wird, schließen wir in Übereinstimmung mit IR/Raman-spektroskopischen Ergebnissen<sup>[2]</sup>, daß in festem und donorfrem **3** und **4** die Allylgruppen symmetrisch in  $\eta^3$ -Form an Zink komplexiert sind.

Die Ergebnisse zeigen, daß im Festkörper bei einfachen Allylverbindungen des Zinks je nach Alkylsubstituent am Allylgerüst und Ligand am Metall ganz unterschiedliche Strukturtypen, **A**, **B** oder **C**, vorliegen können. Offensichtlich sind die Unterschiede in den Grundzustandsenergien für **A**, **B** und **C** nur gering, so daß bereits durch Lösen in



Donor-Lösungsmitteln ausschließlich der Strukturtyp **A** vorgefunden wird. Darüber hinaus wird am Beispiel von **2** deutlich, daß eine Klassifizierung des Allylstrukturtyps allein aus der Lage der C=C-Valenzschwingungen problematisch ist.

Eingegangen am 5. August 1987 [Z 2388]

- [1] a) G. Wilke, B. Bogdanović, P. Hardt, P. Heimbach, W. Keim, M. Kröner, W. Oberkirch, K. Tanaka, E. Steinrück, D. Walter, H. Zimmermann, *Angew. Chem.* 78 (1966) 157; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 5 (1966) 151; b) K. Vrieze in L. M. Jackman, F. A. Cotton (Hrsg.): *Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Academic Press, New York 1975, S. 441; c) R. Benn, A. Ruffinska, *Organometallics* 4 (1985) 221; d) M. Schlosser, M. Stähle, *Angew. Chem.* 94 (1982) 142; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 145; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 198; e) G. Fraenkel, H. F. Halasa, V. Mockel, R. Stumpe, D. Tate, *J. Org. Chem.* 50 (1985) 4563; R. T. McDonald, S. Bywater, *Organometallics* 5 (1986) 1529; f) W. R. Winchester, W. Bauer, P. von R. Schleyer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 1117, zit. Lit.
- [2] E. G. Hoffmann, H. Nehl, H. Lehmkuhl, K. Seevogel, W. Stempfle, *Chem. Ber.* 177 (1985) 1364, zit. Lit.
- [3] a) H. Köster, E. Weiss, *Chem. Ber.* 115 (1982) 3422; b) M. Marsch, K. Harms, W. Massa, G. Boche, *Angew. Chem.* 99 (1987) 706; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 696; c) U. Schürmann, E. Weiss, H. Dietrich, W. Mahdi, *J. Organomet. Chem.* 322 (1987) 299, zit. Lit.
- [4] T. Clark, G. Rhode, P. von R. Schleyer, *Organometallics* 2 (1983) 1344.
- [5] a) C. S. Yannoni, *Acc. Chem. Res.* 15 (1982) 201; b) J. R. Lyleria, C. S. Yannoni, C. A. Fyfe, *ibid.* 15 (1982) 208; c) E. Oldfield, J. R. Kirkpatrick, *Science (Washington)* 227 (1985) 1537.
- [6] a) R. R. Ernst, G. Bodenhausen, A. Wokaun: *Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions*, Clarendon Press, Oxford 1987; b) zur zweidimensionalen  $^{13}\text{C}$ -CP-MAS-NMR-Austauschspektroskopie von metallorganischen Verbindungen vgl. R. Benn, H. Grondey, R. Nolte, G. Erker, *Organometallics*, im Druck.
- [7] In den Festkörper- $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von Allylmagnesiumhalogeniden haben wir eine ähnlich starke Entschirmung von C2 beobachtet. Hingegen treten keine signifikanten Verschiebungsänderungen zwischen Lösungs- und Festkörperspektrum für das zentrale Allylkohlenstoffatom in  $[(\eta^1\text{-allyl})_2\text{Mo}]$ ,  $[(\eta^1\text{-2-methylallyl})_2\text{Pd}]$  oder in etherfreiem  $(\eta^3\text{-allyl})\text{Li}$  auf. Vorläufig führen wir die starke Entschirmung von C2 in den CP-MAS-NMR-Spektren auf (gegenüber in Lösung) geänderte Allyl-Metall-

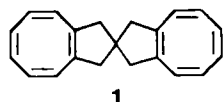
Bindungsverhältnisse im Festkörper, so wie sie beispielsweise für **2** gefunden wurden, zurück.

- [8] Aus den IR- und Raman-Spektren von festem **2** und **3**<sup>[2]</sup> (2: IR 1540; Raman 1550; 3: IR 1520; Raman 1535 cm<sup>-1</sup>) wurde auf symmetrisch delokalisierte η<sup>3</sup>-gebundene Allylgruppen geschlossen. Die CP-MAS-<sup>13</sup>C-NMR-Spektren sprechen bei **2** eindeutig gegen diesen Strukturvorschlag, während sie ihn für **3** bestätigen.
- [9] Zur intramolekularen Zink/CC-Doppelbindungswechselwirkung vgl. auch: A. Haaland, H. Lehmkuhl, H. Nehl, *Acta Chem. Scand. A* **38** (1984) 547.
- [10] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52617, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

## Strukturabhängigkeit des intramolekularen Elektronentransfers am Beispiel einer Spiroverbindung mit zwei Cyclooctatetraen-Einheiten\*\*

Von Günter Krummel, Walter Huber und Klaus Müllen\*  
Professor Emanuel Vogel zum 60. Geburtstag gewidmet

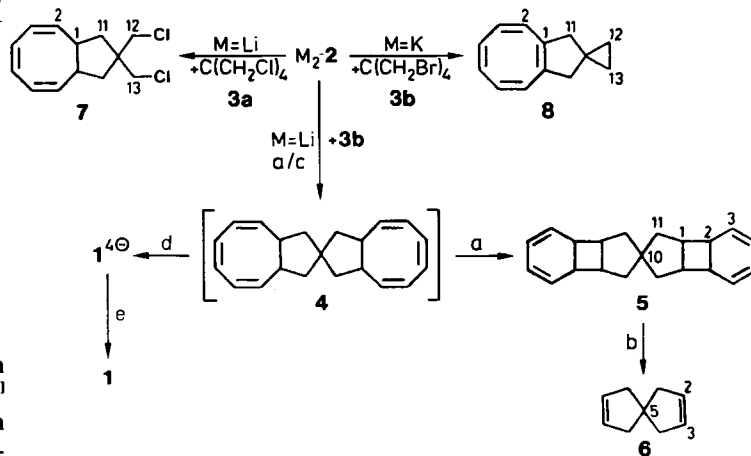
Die Geschwindigkeitskonstante des intramolekularen Elektronentransfers zwischen separaten Redoxseinheiten<sup>[1]</sup> ist von der Substrat- und Ionenpaarstruktur<sup>[2]</sup>, aber auch von Länge und Konformation der Brückengruppe<sup>[3,4]</sup> abhängig. Wir haben für mehrere „biselektrophore“ Systeme ausgedehnte Redoxsequenzen erzeugt und die Energieprofile intramolekularer Elektronenübertragungen gezielt verändern können<sup>[5,6]</sup>.



Das bisher unbekannte 10,10'-Spirobi(bicyclo[6.3.0]undeca-2,4,6,8(1)-tetraen) **1** bietet gegenüber den schon untersuchten Modellsystemen folgende Vorteile: 1. Durch die Spiroverknüpfung werden die Untereinheiten orthogonal zueinander fixiert<sup>[3,6]</sup>. 2. Sowohl direkte π,π-Konjugation<sup>[7-9]</sup> als auch through-space-Konjugation<sup>[6]</sup> zwischen den Untereinheiten sind ausgeschlossen. 3. Durch die zur Ionenbildung durch Elektronenaufnahme erforderliche Einebnung der Cyclooctatetraen(COT)-Ringe<sup>[10]</sup> sollte die für einen intramolekularen Elektronentransfer zwischen den Untereinheiten notwendige Reorganisationsenergie erhöht werden. Wir beschreiben die Synthese von **1** und strukturverwandten Verbindungen, die Erzeugung von **1**<sup>0-</sup>, **1**<sup>2-</sup> und **1**<sup>4-</sup> sowie die Möglichkeit von Elektronenübertragungen zwischen den COT-Einheiten dieser Anionen.

Die Methode der Wahl für die Gewinnung von **1** (Schema 1) ist die von uns mehrfach eingesetzte Cycloanellierung durch Umsetzung von Dianionen mit bifunktionellen Elektrophilen<sup>[11]</sup>. Nach Alkylierung des Cyclooctatetraendianions Li<sub>2</sub>-**2** (2 Äquiv.) mit Tetrabromneopen-

tan **3b** und wäßriger Aufarbeitung wird der Polycyclus **5** in 56% Ausbeute isoliert. Offensichtlich läuft eine zweifache Cycloanellierung ab, das Primärprodukt **4** geht jedoch unter den Versuchsbedingungen eine Valenzisomerisierung ein. Das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von **5** (Tabelle 1) zeigt, daß von mehreren denkbaren Konfigurationsisomeren nur eine Spezies existiert. Photolyse von **5** liefert unter Abspaltung von Benzol als einziges Produkt das bisher nicht bekannte Spiro[4.4]nona-2,7-dien **6** (Tabelle 1).



Schema 1. a) NH<sub>3</sub>, -33°C; H<sub>2</sub>O, 20°C. b) Pentan, 3 × 10<sup>-3</sup> M, Pyrex-Lampe. c) NH<sub>3</sub>, -60°C. d) NH<sub>3</sub>, -60°C, KNH<sub>2</sub>. e) CdCl<sub>2</sub>.

Der Verlauf der Cycloanellierungsreaktion hängt von der Ionenpaarstruktur des Nucleophils und von der Austrittsgruppe des Elektrophils **3** ab (Schema 1). Alkyliert man Li<sub>2</sub>-**2** statt mit dem Bromid **3b** mit dem Chlorid **3a**, so entsteht nur das Monoaddukt **7** (Tabelle 1). Setzt man andererseits das Kaliumsalz K<sub>2</sub>-**2** mit **3b** um, so erhält man nach Dehydrierung (vgl. **4** → **1**<sup>4-</sup> → **1**) nur den Polycyclus **8** (Tabelle 1), d.h. hier folgt dem Cycloanellierungsschritt eine reduktiv induzierte Dreiringbildung.

Die Umwandlung von **4** in **5** läßt sich zum Teil durch Erniedrigung der Reaktionstemperaturen unterdrücken (Schema 1), und man erhält über das Tetraanion **1**<sup>4-</sup> die Zielverbindung **1**<sup>[12]</sup>.

Tabelle 1. Schmelzpunkte (**5**, **7**) und <sup>13</sup>C-NMR-Daten [a] von **5**–**8**.

<b>5</b> : 83°C; δ = 127.6, 127.5, 120.6 (C3–C6, C3'–C6'), 57.6 (C10), 52.0, 51.1 (C2, C7, C2', C7'), 47.4, 46.3 (C1, C8, C1', C8'), 37.0, 36.8 (C9, C11, C9', C11')
<b>6</b> : δ = 130.1 (C2, C3, C7, C8), 48.7 (C5), 47.5 (C1, C4, C6, C9)
<b>7</b> : 84–85°C; δ = 134.8, 128.2, 127.7 (C2–C7), 51.5, 50.6 (C12, C13), 46.3 (C10), 43.0, 41.8 (C1, C8, C9, C11)
<b>8</b> : δ = 140.2 (C1, C8), 132.5, 131.7, 131.2 (C2–C7), 47.3 (C9, C11), 19.0 (C10), 14.7 (C12, C13)

[a] CDCl<sub>3</sub>; **5**, **6** 100 MHz; **7**, **8** 50 MHz.

Die spektroskopische Charakterisierung von **1** bei Raumtemperatur (Tabelle 2) weist auf eine Struktur mit effektiver D<sub>2d</sub>-Symmetrie hin. Abkühlen führt zu einer Linienverbreiterung des Singulettsignals der Methylenprotonen und schließlich bei -60°C zum Auftreten der Signale zweier AB-Systeme. Dieses dynamische Verhalten belegt, daß beide Ringe in einer Wannenkonformation vorliegen.

Bringt man eine Lösung von **1** in [D<sub>6</sub>]Tetrahydrofuran in Kontakt mit Lithium, so entsteht wiederum das Tetraanion **1**<sup>4-</sup>. Zahl und Lage der NMR-Signale (Tabelle 2) sprechen

[\*] Prof. Dr. K. Müllen, Dipl.-Chem. G. Krummel  
Institut für Organische Chemie der Universität  
J.-J.-Becher-Weg 18–20, 6500 Mainz 1

Priv.-Doz. Dr. W. Huber  
Institut für Physikalische Chemie der Universität  
Klingelbergstrasse 80, CH-4056 Basel (Schweiz)

[\*\*] Reduktive Umwandlungen, 9. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 8. Mitteilung: G. Neumann, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 4105.