

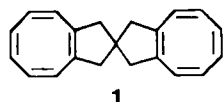
Bindungsverhältnisse im Festkörper, so wie sie beispielsweise für **2** gefunden wurden, zurück.

- [8] Aus den IR- und Raman-Spektren von festem **2** und **3**^[2] (2: IR 1540; Raman 1550; 3: IR 1520; Raman 1535 cm⁻¹) wurde auf symmetrisch delokalisierte η³-gebundene Allylgruppen geschlossen. Die CP-MAS-¹³C-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

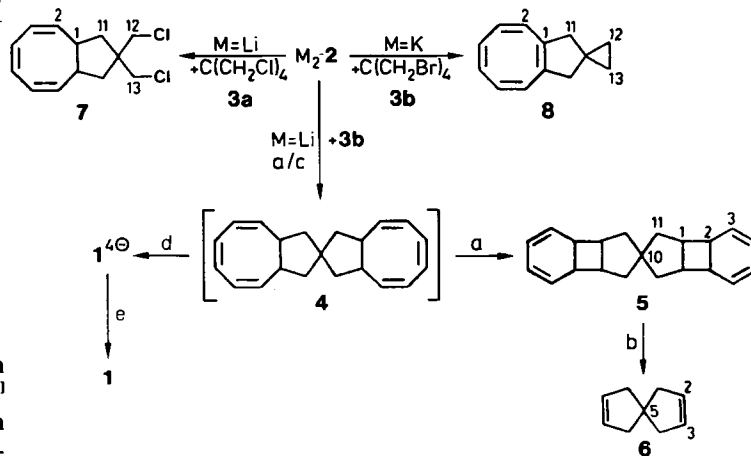
Die Geschwindigkeitskonstante des intramolekularen Elektronentransfers zwischen separaten Redoxseinheiten^[1] ist von der Substrat- und Ionenpaarstruktur^[2], aber auch von Länge und Konformation der Brückengruppe^[3,4] abhängig. Wir haben für mehrere „biselektrophore“ Systeme ausgedehnte Redoxsequenzen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



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^[3,6]. 2. Sowohl direkte π,π-Konjugation^[7-9] als auch through-space-Konjugation^[6] zwischen den Untereinheiten sind ausgeschlossen. 3. Durch die zur Ionenbildung durch Elektronenaufnahme erforderliche Einebnung der Cyclooctatetraen(COT)-Ringe^[10] 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**⁰⁻, **1**²⁻ und **1**⁴⁻ 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^[11]. Nach Alkylierung des Cyclooctatetraendianions Li₂-**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 ¹³C-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) NH₃, -33°C; H₂O, 20°C. b) Pentan, 3 × 10⁻³ M, Pyrex-Lampe. c) NH₃, -60°C. d) NH₃, -60°C, KNH₂. e) CdCl₂.

Der Verlauf der Cycloanellierungsreaktion hängt von der Ionenpaarstruktur des Nucleophils und von der Austrittsgruppe des Elektrophils **3** ab (Schema 1). Alkyliert man Li₂-**2** statt mit dem Bromid **3b** mit dem Chlorid **3a**, so entsteht nur das Monoaddukt **7** (Tabelle 1). Setzt man andererseits das Kaliumsalz K₂-**2** mit **3b** um, so erhält man nach Dehydrierung (vgl. **4** → **1**⁴⁻ → **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**⁴⁻ die Zielverbindung **1**^[12].

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

5 : 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')
6 : δ = 130.1 (C2, C3, C7, C8), 48.7 (C5), 47.5 (C1, C4, C6, C9)
7 : 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)
8 : 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] CDCl₃; **5**, **6** 100 MHz; **7**, **8** 50 MHz.

Die spektroskopische Charakterisierung von **1** bei Raumtemperatur (Tabelle 2) weist auf eine Struktur mit effektiver D_{2d}-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 [D₆]Tetrahydrofuran in Kontakt mit Lithium, so entsteht wiederum das Tetraanion **1**⁴⁻. 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)

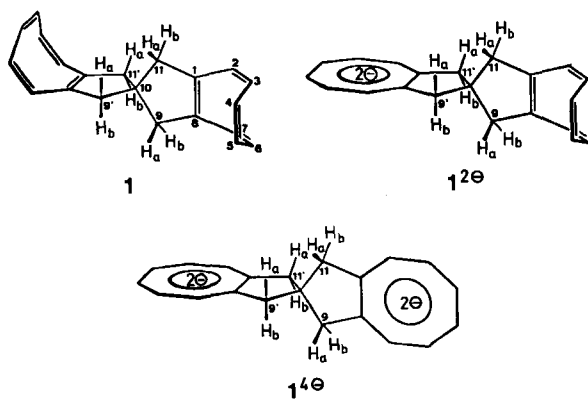
[**] Reduktive Umwandlungen, 9. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 8. Mitteilung: G. Neumann, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 4105.

Tabelle 2. ^1H [δ_{H}] und ^{13}C [δ_{C}]-NMR-chemische Verschiebungen von 1, Li₂-1 und Li₄-1 [a].

	T [°C]	H2–H7, H2'–H7'			H9a, H9b, H11a, H11b	H9a', H9b', H11a', H11b'		
δ_{H} (1)	10	5.68–5.55				2.36 (s)		
	–60	5.75–5.53				2.42 (AB), 2.25 (AB)		
δ_{H} (1 ^{2o})	10	5.72–5.40			2.42 (s)	3.48 (s)		
	–60	5.66–5.20			2.38 (AB)	3.53 (s), 3.33 (s)		
δ_{H} (1 ^{4o})	–50	5.67–5.45				3.52 (s)		
		C1, C8	C1', C8'	C2–C7	C2'–C7'	C9, C11	C9', C11'	C10
δ_{C} (1)	10		140.5		133.2, 132.7, 132.1		52.2	48.3
δ_{C} (1 ^{2o})	10	141.3	98.7	133.6, 133.2, 131.1	87.0, 86.7, 85.0	60.7	52.0	47.4
δ_{C} (1 ^{4o})	–50	99.3			86.7, 85.7, 85.0		59.9	45.9

[a] [D₈]THF; 200 MHz (^1H), 50 MHz (^{13}C).

für eine Struktur mit D_{2d} -Symmetrie, die zwei planare COT^{2⊖}-Einheiten enthält. Verfolgt man die Reduktion von 1 NMR-spektroskopisch, so gelingt es, als Zwischenprodukt das Dianion 1^{2⊖} zu fassen. Die Zahl der ^1H - und ^{13}C -NMR-Signale (Tabelle 2) läßt keinen Zweifel daran, daß die Überschußladung in einem Achtring lokalisiert bleibt und demzufolge eine geladene und eine neutrale π -Einheit nebeneinander vorliegen. Die bei -60°C zu beobachtende Äquivalenz von H9a und H11a und Nichtäquivalenz von H9a' und H11a' weisen auf die Planarität des geladenen und die Wannenkonformation des ungeladenen Achtrings hin (Schema 2). Oberhalb von 10°C läuft, erkennbar an der Koaleszenz der Signale von H9a' und H11a', eine rasche Inversion des ungeladenen Rings ab. Erwärmen auf 40°C bewirkt keine Veränderung der ^{13}C -NMR-Spektren, so daß ein intramolekularer Elektronentransfer auf der durch das Experiment zugänglichen Zeitskala ausgeschlossen werden kann.

Schema 2. NMR-spektroskopisch abgeleitete Strukturen von 1, 1^{2⊖} und 1^{4⊖}.

Während der Reduktion von 1 beobachtet man nebeneinander die NMR-Signale von 1 und 1^{2⊖} ohne signifikante Linienverbreiterung. Dies zeigt, daß kein rascher intermolekularer Elektronentransfer erfolgt und daß das intermediär auftretende Radikalanion 1[⊖] disproportioniert. Das offenbar nur in geringer Konzentration vorliegende Ion 1[⊖] kann ESR-spektroskopisch nicht nachgewiesen werden. Seine Charakterisierung gelingt erst, wenn man es durch Photooxidation aus dem Dianion erzeugt. Die ESR-Kopplungskonstanten a_{H} (0.40 (6 H, COT-Ring), 0.40 (2 H, CH₂), 0.88 mT (2 H, CH₂)) zeigen, daß das ungepaarte Elektron in einer COT-Einheit lokalisiert ist.

Die Aufnahme eines Elektrons durch 1 erzwingt, wie auch in COT 2, eine Einebnung des Achtrings, der das zusätzliche Elektron enthält. Eine solche Konformationsänderung müßte abwechselnd in beiden Achtringen eintreten, wenn es in 1[⊖] oder 1^{2⊖} zu einer intramolekularen Ladungsfluktuation zwischen den Untereinheiten käme.

Als Folge der damit verbundenen erhöhten Reorganisationsenergie^[8-10] bleibt deshalb die Überschußladung von 1[⊖] und 1^{2⊖} in einer Untereinheit lokalisiert. Die Aktivierungsenergie für die Ringinversion des ungeladenen Rings von 1^{2⊖}, die wir zu 12 kcal mol⁻¹ bestimmten, sollte in die Aktivierungsbarriere der Ladungsfluktuation eingehen. Dies ist auch in Einklang damit, daß die räumliche Trennung der COT-Untereinheiten *nicht* die alleinige Ursache für die Ladungslokalisation sein kann, da es in Ionenpaaren mit separaten *starren* Untereinheiten durchaus zu raschem intramolekularem Elektronentransfer kommen kann^[13].

Eingegangen am 30. Juni,
veränderte Fassung am 9. September 1987 [Z 2320]

- [1] J. R. Miller, L. T. Calcaterra, G. L. Closs, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 3047.
- [2] S. Mazur, V. M. Dixit, F. Gerson, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 5343.
- [3] W. Huber, H. Unterberg, K. Müllen, *Angew. Chem.* 95 (1983) 239; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 242.
- [4] W. Huber, K. Müllen, *Acc. Chem. Res.* 19 (1986) 300.
- [5] J. Fiedler, W. Huber, K. Müllen, *Angew. Chem.* 98 (1986) 444; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 443.
- [6] W. Irmen, W. Huber, J. Lex, K. Müllen, *Angew. Chem.* 96 (1984) 800; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 818.
- [7] L. Echegoyen, R. Maldonado, J. Nieves, A. Alegria, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 7692.
- [8] S. W. Staley, C. K. Dustman, K. L. Facchine, G. E. Linkowsky, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 4003.
- [9] B. Eliasson, U. Edlund, S. W. Staley, *EUCHEM Conf. Electron Transfer React. Org. Chem.*, Visby (Schweden), Juni 1987.
- [10] L. A. Paquette, S. V. Ley, R. H. Meisinger, R. K. Russell, M. Oku, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 5806.
- [11] K. Müllen, *Angew. Chem.* 99 (1987) 192; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 204.
- [12] Die Ausbeute an 1 von nur 6% bezogen auf 2 erklärt sich durch die auch unter diesen Reaktionsbedingungen auftretende Bildung von 5 und durch die verlustreiche HPLC-Trennung von 1 und 5.
- [13] F. Gerson, W. Huber, W. B. Martin, Jr., P. Caluwe, T. Pepper, M. Szwarc, *Helv. Chim. Acta* 67 (1984) 416.

Dibenzol[fg,mn]octalen und Cycloocta[def]phenanthren, neue Modelle für die Konformationsanalyse von Biphenylsystemen**

Von Willi Heinz, Peter Langensee und Klaus Müllen*

Professor Klaus Hafner zum 60. Geburtstag gewidmet

Ein wichtiger Schritt in der Konformationsanalyse von Biphenylsystemen ist die Verbrückung von *ortho*-Positionen^[1,2]. Die Verbindungen 1, 2 und 3^[3,4] sind besonders

* Prof. Dr. K. Müllen, Dipl.-Chem. W. Heinz, Dr. P. Langensee
Institut für Organische Chemie der Universität
J.-J.-Becher-Weg 18-20, D-6500 Mainz 1

** Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.