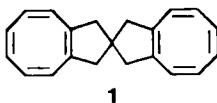


- Bindungsverhältnisse im Festkörper, so wie sie beispielsweise für **2** gefunden wurden, zurück.
- [8] Aus den IR- und Raman-Spektren von festem **2** und **3**^[2] (**2**: IR 1540; Raman 1550; **3**: IR 1520; Raman 1535 cm⁻¹) wurde auf symmetrisch delokalisierte η^3 -gebundene Allylgruppen geschlossen. Die CP-MAS-¹³C-NMR-Spektren sprechen bei **2** eindeutig gegen diesen Strukturvorschlag, während sie ihn für **3** bestätigen.
- [9] Zur intramolekularen Zink/CC-Doppelbindungswchselwirkung vgl. auch: A. Haaland, H. Lehmkühl, 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 Kummel, Walter Huber und Klaus Müllen*
Professor Emanuel Vogel zum 60. Geburtstag gewidmet

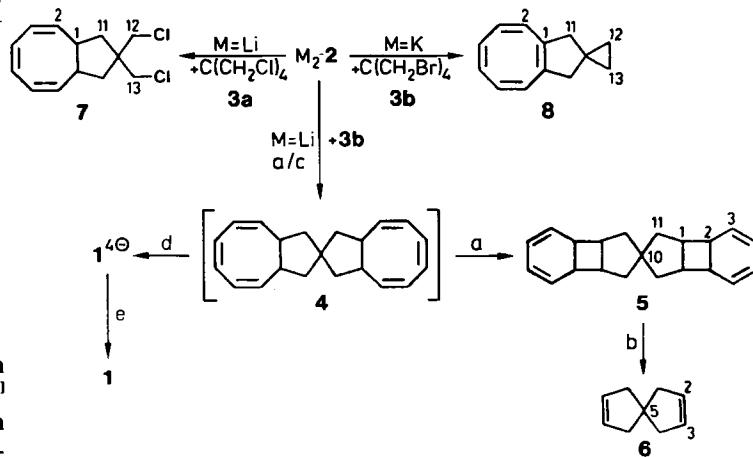
Die Geschwindigkeitskonstante des intramolekularen Elektronentransfers zwischen separaten Redoxeinheiten^[1] ist von der Substrat- und Ionenpaarstruktur^[2], aber auch von Länge und Konformation der Brückengruppe^[3,4] abhängig. Wir haben für mehrere „biselektrophore“ Systeme ausgedehnte Redoxsequenzen erzeugen 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^{+} , 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 Cycloannelierung durch Umsetzung von Dianionen mit bifunktionellen Elektrophilen^[11]. Nach Alkylierung des Cyclooctatetraenidionen $\text{Li}_2\cdot\text{2}$ (2 Äquiv.) mit Tetrabromneopen-

tan **3b** und wäßriger Aufarbeitung wird der Polycyclus **5** in 56% Ausbeute isoliert. Offensichtlich läuft eine zweifache Cycloannelierung 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) NH_3 , -33°C ; H_2O , 20°C . b) Pentan, 3×10^{-3} M, Pyrex-Lampe. c) NH_3 , -60°C . d) NH_3 , -60°C , KNH_2 . e) CdCl_2 .

Der Verlauf der Cycloannelierungsreaktion hängt von der Ionenpaarstruktur des Nucleophils und von der Austrittsgruppe des Elektrophils **3** ab (Schema 1). Alkyliert man $\text{Li}_2\cdot\text{2}$ statt mit dem Bromid **3b** mit dem Chlorid **3a**, so entsteht nur das Monoaddukt **7** (Tabelle 1). Setzt man andererseits das Kaliumsalz $\text{K}_2\cdot\text{2}$ mit **3b** um, so erhält man nach Dehydrierung (vgl. $4 \rightarrow 1^{4-} \rightarrow 1$) nur den Polycyclus **8** (Tabelle 1), d.h. hier folgt dem Cycloannelierungsschritt 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 ; $\delta = 127.6, 127.5, 120.6 (\text{C}3-\text{C}6, \text{C}3'-\text{C}6')$, $57.6 (\text{C}10)$, $52.0, 51.1 (\text{C}2, \text{C}7, \text{C}2', \text{C}7')$, $47.4, 46.3 (\text{C}1, \text{C}8, \text{C}1', \text{C}8')$, $37.0, 36.8 (\text{C}9, \text{C}11, \text{C}9', \text{C}11')$
6: $\delta = 130.1 (\text{C}2, \text{C}3, \text{C}7, \text{C}8)$, $48.7 (\text{C}5)$, $47.5 (\text{C}1, \text{C}4, \text{C}6, \text{C}9)$
7: $84-85^\circ\text{C}$; $\delta = 134.8, 128.2, 127.7 (\text{C}2-\text{C}7)$, $51.5, 50.6 (\text{C}12, \text{C}13)$, $46.3 (\text{C}10)$, $43.0, 41.8 (\text{C}1, \text{C}8, \text{C}9, \text{C}11)$
8: $\delta = 140.2 (\text{C}1, \text{C}8)$, $132.5, 131.7, 131.2 (\text{C}2-\text{C}7)$, $47.3 (\text{C}9, \text{C}11)$, $19.0 (\text{C}10)$, $14.7 (\text{C}12, \text{C}13)$

[a] CDCl_3 ; **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 $[\text{D}_6]\text{Tetrahydrofuran}$ 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. Kummel
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)

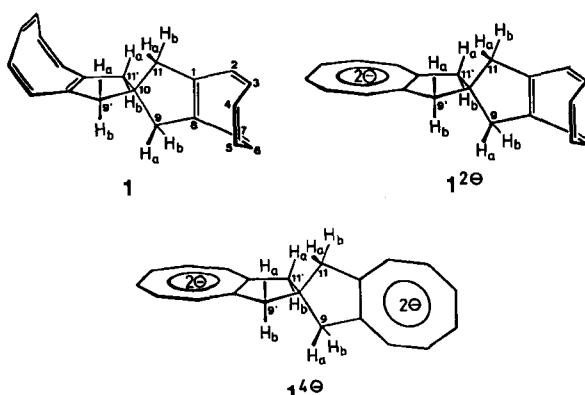
[**] Reduktive Umwandlungen, 9. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 8. Mitteilung: G. Neumann, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 4105.

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	2.42 (AB), 2.25 (AB)	2.36 (s)
	-60	5.75-5.53		3.48 (s)
δ_{H} ($1^{2\ominus}$)	10	5.72-5.40	2.42 (s)	3.53 (s), 3.33 (s)
	-60	5.66-5.20	2.38 (AB)	
δ_{H} ($1^{4\ominus}$)	-50	5.67-5.45	60.7	3.52 (s)
		C1, C8 C1', C8'	C2-C7 C2'-C7'	C9, C11 C9', C11'
δ_{C} (1)	10	140.5	133.2, 132.7, 132.1	52.2
	10	141.3	133.6, 133.2, 131.1 87.0, 86.7, 85.0	52.0
δ_{C} ($1^{2\ominus}$)	10	98.7	86.7, 85.7, 85.0	48.3
	-50	99.3		47.4
δ_{C} ($1^{4\ominus}$)	-50			45.9

[a] $[\text{D}_8]\text{THF}$; 200 MHz (^1H), 50 MHz (^{13}C).

für eine Struktur mit D_{2d} -Symmetrie, die zwei planare COT $^{2\ominus}$ -Einheiten enthält. Verfolgt man die Reduktion von 1 NMR-spektroskopisch, so gelingt es, als Zwischenprodukt das Dianion $1^{2\ominus}$ zu fassen. Die Zahl der ^1H - und ^{13}C -NMR-Signale (Tabelle 2) läßt keinen Zweifel daran, daß die Überschlußladung 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. Erwärmten 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 $^{2\ominus}$ und 1 $^{4\ominus}$.

Während der Reduktion von 1 beobachtet man neben-einander die NMR-Signale von 1 und 1 $^{2\ominus}$ ohne signifikante Linienverbreiterung. Dies zeigt, daß kein rascher intermolekularer Elektronentransfer erfolgt und daß das intermediär auftretende Radikal-anion 1 $^{1\ominus}$ disproportionaliert. Das offenbar nur in geringer Konzentration vorliegende Ion 1 $^{1\ominus}$ 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 $^{1\ominus}$ oder 1 $^{2\ominus}$ zu einer intramolekularen Ladungsfluktuation zwischen den Untereinheiten käme.

Als Folge der damit verbundenen erhöhten Reorganisationsenergie^[8-10] bleibt deshalb die Überschußladung von 1 $^{1\ominus}$ und 1 $^{2\ominus}$ in einer Untereinheit lokalisiert. Die Aktivierungsenergie für die Ringinversion des ungeladenen Rings von 1 $^{2\ominus}$, 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 Ladungskontrolle 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. Mariin, 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.