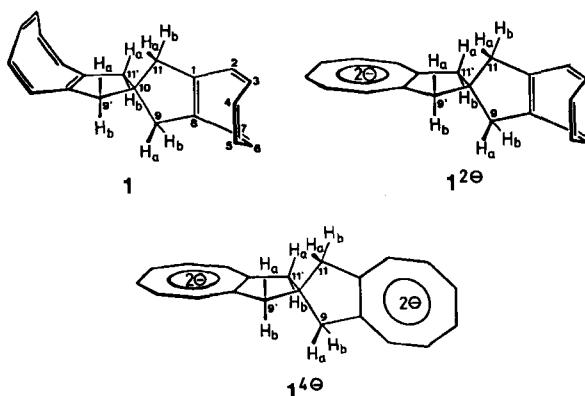


Tabelle 2. ^1H [δ_{H}] - und ^{13}C [δ_{C}] -NMR-chemische Verschiebungen von 1, $\text{Li}_2\text{-1}$ und $\text{Li}_4\text{-1}$ [a].

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} ($1^{2\Theta}$)	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} ($1^{4\Theta}$)	-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
	10	141.3	133.6, 133.2, 131.1	60.7	52.0
δ_{C} ($1^{2\Theta}$)	10	98.7	87.0, 86.7, 85.0		47.4
	-50	99.3	86.7, 85.7, 85.0	59.9	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 $^{2\Theta}$ -Einheiten enthält. Verfolgt man die Reduktion von 1 NMR-spektroskopisch, so gelingt es, als Zwischenprodukt das Dianion $1^{2\Theta}$ 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, $1^{2\Theta}$ und $1^{4\Theta}$.

Während der Reduktion von 1 beobachtet man nebeneinander die NMR-Signale von 1 und $1^{2\Theta}$ ohne signifikante Linienverbreiterung. Dies zeigt, daß kein rascher intermolekularer Elektronentransfer erfolgt und daß das intermediär auftretende Radikal anion $1^{2\Theta}$ disproportionalisiert. Das offenbar nur in geringer Konzentration vorliegende Ion $1^{2\Theta}$ 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, CH_2), 0.88 mT (2 H, CH_2)) 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 $1^{2\Theta}$ oder $1^{4\Theta}$ zu einer intramolekularen Ladungsfluktuation zwischen den Untereinheiten käme.

Als Folge der damit verbundenen erhöhten Reorganisationsenergie^[8-10] bleibt deshalb die Überschlußladung von $1^{2\Theta}$ und $1^{4\Theta}$ in einer Untereinheit lokalisiert. Die Aktivierungsenergie für die Ringinversion des ungeladenen Rings von $1^{2\Theta}$, 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*

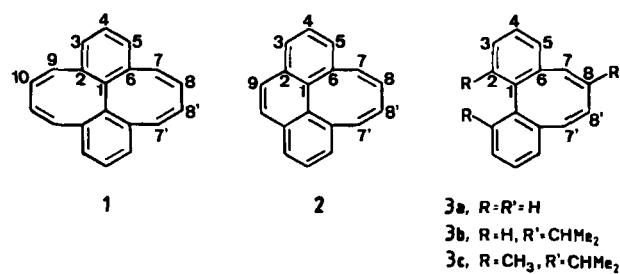
Professor Klaus Hafner zum 60. Geburtstag gewidmet

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.

attraktiv, weil ein Wechsel in der Orientierung der Biphenylverdrillung mit einer Inversion der Octalen- bzw. Cyclooctatetraen-Einheiten einhergeht. Zusätzliche Bedeutung kommt **1–3** angesichts des kürzlich beschriebenen



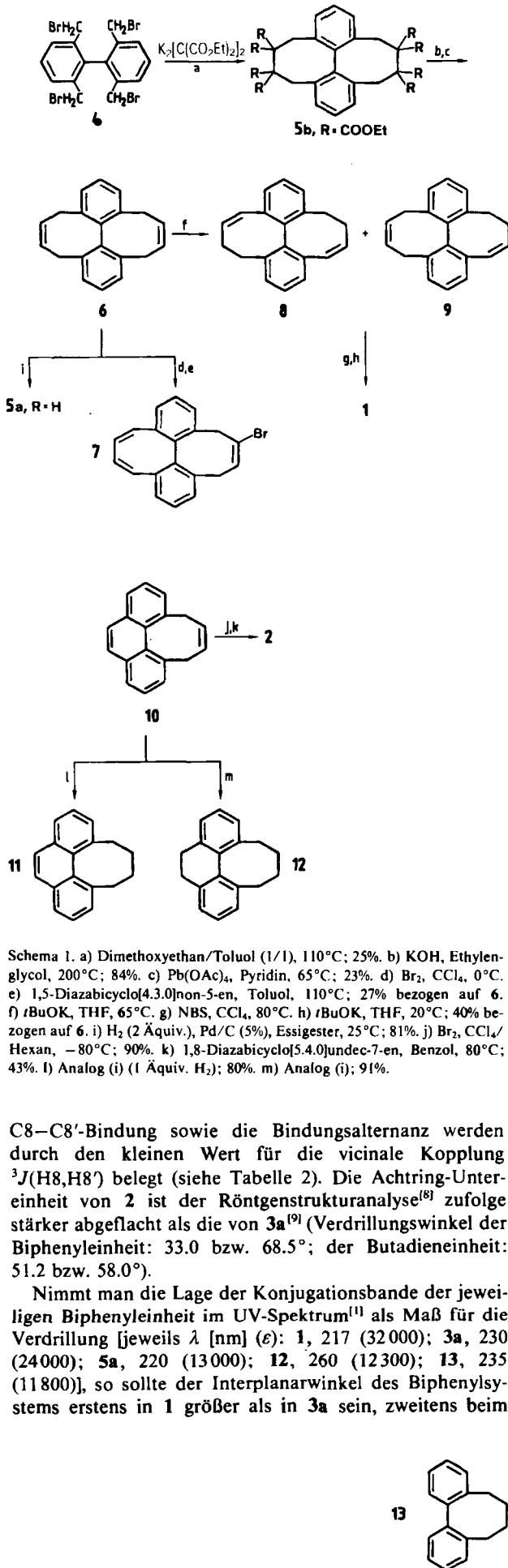
Befundes zu, daß die Energieprofile von Konformationsumwandlungen durch Elektronenübertragungsprozesse gezielt verändert werden können^[5–7]. Wir beschreiben Synthese, Struktur und Redoxchemie der neuen Verbindungen Dibenzol[*g,mn*]octalen **1** und Cycloocta[*def*]phenanthren **2** sowie der sich davon ableitenden (teil)gesättigten Analoga **5a**, **6** und **8** bzw. **10–12**. Es gelingt, für das Dianion von **1** eine Symmetriedeformation durch Ladungslokalisierung nachzuweisen.

Tabelle 1. Schmelzpunkte (außer für **15**) und ¹H-NMR-spektroskopische Daten der Verbindungen **5a**, **6**, **10–13** und **15**.

5a : 123°C; ¹ H-NMR (C ₂ D ₂ Cl ₄ , 300 MHz, 110°C): δ = 7.31 (t, 2H; <i>p</i> -H _{arom.}), 7.15 (d, 4H; <i>m</i> -H _{arom.}), 2.69 (m, 4H), 2.15–2.05 (m, 8H), 1.56 (m, 4H)
6 : 204–205°C; ¹ H-NMR (CDCl ₃ , 400 MHz): δ = 7.29 (t, 2H; <i>p</i> -H _{arom.}), 7.05 (d, 4H; <i>m</i> -H _{arom.}), 5.81 (m, 4H; H _{olef.}), 3.09, 2.90 (AB-System, 8H)
10 : 86.5°C; ¹ H-NMR (CD ₂ Cl ₂ , 300 MHz, 20°C): δ (H _{arom.}) = 7.68 (d, 2H), 7.55 (t, 2H), 7.51 (s, 2H), 7.38 (d, 2H), δ = 6.32 (t, 2H; H _{olef.}), 3.22 (d, 4H)
11 : 88.5°C; ¹ H-NMR (CD ₂ Cl ₂ , 300 MHz, –30°C): δ (H _{arom.}) = 7.66 (d, 2H), 7.52 (s, 2H), 7.56–7.47 (m, 4H), δ (H _{olef.}) = 2.91 (m, 2H), 2.33 (m, 2H), 2.21 (m, 2H), 1.99 (m, 2H)
12 : 87°C; ¹ H-NMR (CDCl ₃ , 300 MHz, 20°C): δ = 7.30–7.16 (m, 6H; H _{arom.}), 2.89–2.66 (m, 6H), 2.23–2.15 (m, 4H), 1.80–1.73 (m, 2H)
13 : 149–150°C; ¹ H-NMR (C ₂ D ₂ Cl ₄ , 300 MHz, 120°C): δ = 7.39–7.26 (m, 8H; H _{arom.}), 2.74 (m, 2H), 2.25–2.10 (m, 4H), 1.60 (m, 2H)
15 : ¹ H-NMR (CDCl ₃ , 200 MHz, 20°C): δ = 7.27–6.90 (m, 6H; H _{arom.}), 6.73, 6.03 (AA'BB'-System, 4H; „Butadien“-H), 5.84 (m, 2H; H _{olef.}), 3.57 (m, 2H; 2CH–CH ₃), 0.47 (d, 6H; 2CH ₃)

Kernschritt der Synthese von **1** ist die Umsetzung von 2,2',6,6'-Tetra(brommethyl)biphenyl **4** mit dem Dikaliumsalz des Ethantetracarbonsäureethylesters zum Octaester **5b**, durch die in einem Schritt zwei kondensierte Achtringe entstehen (Schema 1). Das aus **5b** durch Hydrolyse mit Decarboxylierung und nachfolgende oxidative Decarboxylierung^[4] erhältliche Dien **6** wurde zur Umwandlung in **1** durch Bromaddition in ein Tetrabromid überführt. Dessen Dehydrobromierung ergab aus konformativen Gründen jedoch nicht **1**, sondern nur **7**. Deshalb wurde **6** zunächst baseninduziert isomerisiert. Aus dem dabei entstehenden 7:3-Gemisch aus **8** (*syn/anti*) und **9** wird nach Bromierung mit *N*-Bromsuccinimid (NBS) und Dehydrobromierung Verbindung **1** [Fp = 188°C (Hexan), farblose Nadeln] erhalten. Das Cycloocta[*def*]phenanthren **2** wird analog aus 4,5-Di(brommethyl)phenanthren über **10** synthetisiert (Schema 1). Die (teil)hydrierten Analoga **5a** sowie **11** und **12** entstehen bei der Reduktion der Vorläufer **6** bzw. **10** mit H₂. Charakteristische Daten der neuen Verbindungen sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengefaßt.

Die durch die Wannenkonformation der ungesättigten Achtringe von **1** und **2** bedingte Verdrillung bezüglich der



Schema 1. a) Dimethoxyethan/Toluol (1/1), 110°C; 25%. b) KOH, Ethyleneglycol, 200°C; 84%. c) Pb(OAc)₄, Pyridin, 65°C; 23%. d) Br₂, CCl₄, 0°C. e) 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en, Toluol, 110°C; 27% bezogen auf **6**. f) tBuOK, THF, 65°C. g) NBS, CCl₄, 80°C. h) tBuOK, THF, 20°C; 40% bezogen auf **6**. i) H₂ (2 Äquiv.), Pd/C (5%), Essigester, 25°C; 81%. j) Br₂, CCl₄/Hexan, –80°C; 90%. k) 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en, Benzol, 80°C; 43%. l) Analog (i) (1 Äquiv. H₂); 80%. m) Analog (i); 91%.

C8–C8'-Bindung sowie die Bindungsalternanz werden durch den kleinen Wert für die vicinale Kopplung $^3J(H_8, H_8')$ belegt (siehe Tabelle 2). Die Achtring-Untereinheit von **2** ist der Röntgenstrukturanalyse^[8] zufolge stärker abgeflacht als die von **3a**^[9] (Verdrillungswinkel der Biphenyleinheit: 33.0 bzw. 68.5°; der Butadieneinheit: 51.2 bzw. 58.0°).

Nimmt man die Lage der Konjugationsbande der jeweiligen Biphenyleinheit im UV-Spektrum^[11] als Maß für die Verdrillung [jeweils λ [nm] (ϵ): **1**, 217 (32000); **3a**, 230 (24000); **5a**, 220 (13000); **12**, 260 (12300); **13**, 235 (11800)], so sollte der Interplanarwinkel des Biphenylsystems erstens in **1** größer als in **3a** sein, zweitens beim

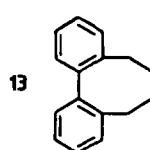


Tabelle 2. $^1\text{H}[\delta_{\text{H}}]$ - und $^{13}\text{C}[\delta_{\text{C}}]$ -NMR-chemische Verschiebungen sowie Größe der vicinalen Kopplungen 3J [Hz] von 1, 2, 3a und $\text{K}_2\text{-}1$, $\text{Li}_2\text{-}2$, $\text{K}_2\text{-}3\text{a}$ [a].

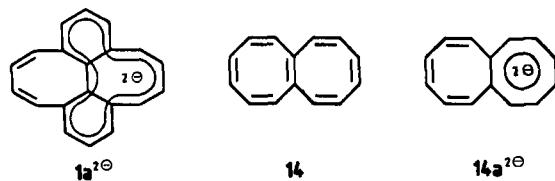
H/C	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	$^3J(\text{H}7, \text{H}8)$	$^3J(\text{H}8, \text{H}8')$
δ_{H} (1)	—	—	6.96	7.25	6.96	—	6.65	6.00	6.65	6.00	11.6	2.5
δ_{H} ($1^{2\ominus}$)	—	—	5.03	6.36	7.66	—	6.04	5.90	5.60	6.17	10.8	12.9
δ_{C} (1)	140.9	139.7	127.2	126.1	127.2	139.7	133.8	130.7	133.8	130.7	—	—
δ_{C} ($1^{2\ominus}$)	111.3	144.3	100.0	115.3	133.5	114.8	90.2	96.2	135.2	130.4	—	—
δ_{H} (2)	—	—	7.72	7.57	7.25	—	6.25	6.47	7.53	—	10.9	3.3
δ_{H} ($2^{2\ominus}$)	—	—	6.34	6.43	7.58	—	5.40	6.19	7.14	—	9.6	10.1
δ_{C} (2)	137.9	131.0 [b]	126.8-128.2	—	134.2 [b]	133.1	131.8	[c]	—	—	—	—
δ_{C} ($2^{2\ominus}$)	109.5	139.5	106.2	111.1	129.4 [b]	118.0	88.4 [b]	88.7 [b]	129.6 [b]	—	—	—
δ_{H} ($3\text{a}^{2\ominus}$)	—	8.02	5.93	6.37	7.78	—	6.12	6.43	—	—	10.2	10.6
δ_{C} ($3\text{a}^{2\ominus}$)	108.1	134.9	104.9	113.2	135.9	115.3	91.1	95.3	—	—	—	—

[a] Meßbedingungen: 1: $[\text{D}_8]\text{THF}$, 200 MHz (^1H), 50 MHz (^{13}C), 25°C; $1^{2\ominus}$: $[\text{D}_8]\text{THF}$, 200 MHz, -80°C (^1H), 50 MHz, 50°C (^{13}C); 2: CD_2Cl_2 , 300 MHz (^1H), 75 MHz (^{13}C), 25°C; $2^{2\ominus}$: $[\text{D}_8]\text{THF}$, 300 MHz, -60°C (^1H), 75 MHz, -20°C (^{13}C); $3^{2\ominus}$: $[\text{D}_8]\text{THF}$, 200 MHz, -80°C (^1H), 50 MHz, -40°C (^{13}C). [b] Zuordnung experimentell nicht gesichert. [c] Eines der Signale zwischen $\delta = 126.8$ und 128.2.

Übergang von 1 und 3a zu 5a bzw. 13 weitgehend unverändert bleiben und drittens im Dihydrophenanthrensystem 12 am kleinsten sein.

Die Synthese der Salze $\text{M}_2\text{-}1$ und $\text{M}_2\text{-}2$ gelingt durch Behandeln von 1 bzw. 2 mit Alkalimetall ($\text{M} = \text{Li}, \text{K}$) in $[\text{D}_8]\text{THF}$. Bei der NMR-spektroskopischen Charakterisierung der Ionen (siehe Tabelle 2) fällt die Verwandtschaft von $2^{2\ominus}$ und $3\text{a}^{2\ominus}$ ^[10,11] auf. Bezeichnend für beide Spezies sind die sich aus den chemischen Verschiebungen ergebende Verteilung der Ladung über das gesamte π -Elektronensystem, die Diatropie der Ionen sowie die Ausbildung eingeebnetter Achtringe mit π -Bindungsdelokalisation (siehe die Angleichung der vicinalen H,H-Kopplungen $^3J(\text{H}7, \text{H}8)$ und $^3J(\text{H}8, \text{H}8')$).

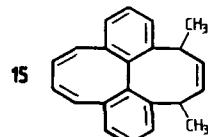
Während die Zahl der NMR-Signale für eine D_2 -Symmetrie der Neutralverbindung 1 spricht, kommt es in $1^{2\ominus}$ zu einer Symmetrieverniedrigung. Zahl und Lage der Signale von $1^{2\ominus}$ sind nur so zu verstehen, daß die Überschlußladung des Dianions in einer Dibenzocycloocten-Einheit (siehe 1a $^{2\ominus}$) lokalisiert bleibt. Während sich die geladene Substruktur einebnnet, bleibt die ungeladene Butadienbrücke abgebeugt. Die mit einer Einebnung des gesamten Moleküls verbundene Spannung ist offenbar so groß, daß sie eine symmetrische Struktur mit elektrostatisch bevorzugter Ladungsdelokalisation nicht zuläßt. Selbst bei Raumtemperatur kommt es in $1^{2\ominus}$ nicht zu einer Ladungsfluktuation zwischen geladener und ungeladener Untereinheit.



Die konformativ bedingte Ladungslokalisierung in $1^{2\ominus}$ fordert den Vergleich mit 3b, 3c und 14 heraus:

- Ionenbildung in 3b bewirkt eine Einebnung oder setzt die Aktivierungsbarriere der Achtring-Inversion drastisch herab^[6,7]; erst starke sterische Wechselwirkungen wie in 3c führen zu nicht-planaren Dianionen^[7];
- das Dianion von Octalen 14 weist auch bei -145°C D_{2h} -Symmetrie auf; d.h. sollten Strukturen mit Ladungslokalisierung ($14\text{a}^{2\ominus}$) auftreten, so wandeln sie sich rasch ineinander um^[12].

Die Ladungslokalisierung in $1^{2\ominus}$ hat charakteristische chemische Konsequenzen. Kinetisch kontrolliert greifen Elektrophile Dianion-Zwischenprodukte^[13] bevorzugt an den Orten höchster Ladungsdichte an; für den Fall einer Ladungsdelokalisation in $1^{2\ominus}$ (D_{2h}) wären dies, einer einfachen MO-Betrachtung zufolge, C1 und C1'. Diese Brückenkopfzentren sind auch in $14^{2\ominus}$ die Zentren höchster Ladungsdichte, wie präparativ nutzbare reduktive Umwandlungen über $\text{Li}_2\text{-}14$ zeigten^[14]. Daß die Ladungsverteilung in $1^{2\ominus}$ derjenigen in $3\text{a}^{2\ominus}$, nicht aber derjenigen in $14^{2\ominus}$ entspricht, folgt aus der Umsetzung von $\text{K}_2\text{-}1$ mit Dimethylsulfat: Es entsteht ausschließlich das Dimethyladdukt 15.



Eingegangen am 30. Juni,
veränderte Fassung am 9. September 1987 [Z 2321]

CAS-Registry-Nummern

1: 111409-90-6 / $\text{K}_2\text{-}1$: 111410-04-9 / 2: 111409-91-7 / $\text{Li}_2\text{-}2$: 111410-08-3 / $\text{K}_2\text{-}3\text{a}$: 111410-06-1 / 4: 257-55-6 / 5a: 111409-92-8 / 5b: 111410-02-7 / 6: 111409-93-9 / 7: 111409-94-0 / 8: 111409-95-0 / 9: 111409-96-2 / 10: 111409-97-3 / 11: 111409-98-4 / 12: 111409-99-5 / 13: 1082-12-8 / 15: 111410-01-6.

- [1] K. Mislow, M. A. W. Glass, H. B. Hopps, E. Simon, G. H. Wahl, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 86 (1964) 1710.
- [2] P. Rashidi-Ranjbar, J. Sandström, *Tetrahedron Lett.* 28 (1987) 1537.
- [3] E. Vogel, W. Frass, J. Wolpers, *Angew. Chem.* 75 (1963) 979; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2 (1963) 625.
- [4] F. Sondheimer, H. N. C. Wong, *J. Org. Chem.* 45 (1980) 2438.
- [5] R. H. Baughman, I. L. Bredas, R. R. Chance, R. L. Elsenbaumer, L. W. Shackleford, *Chem. Rev.* 82 (1982) 209.
- [6] W. Huber, K. Müllen, *Acc. Chem. Res.* 19 (1986) 300.
- [7] W. Heinz, P. Langensee, K. Müllen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 947.
- [8] W. Heinz, P. Langensee, J. Lex, K. Müllen, unveröffentlicht.
- [9] N. Z. Huang, T. C. W. Mak, *J. Mol. Struct.* 101 (1983) 135.
- [10] K. Müllen, *Helv. Chim. Acta* 61 (1978) 1296.
- [11] H. Günther, A. Shyouk, D. Cremer, K.-H. Frisch, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 1978, 165.
- [12] K. Müllen, J. F. M. Oth, H.-W. Engels, E. Vogel, *Angew. Chem.* 91 (1979) 251; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 229.
- [13] K. Müllen, *Angew. Chem.* 99 (1987) 192; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 204.
- [14] E. Vogel, H.-W. Engels, W. Huber, J. Lex, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 3729.