

Eingegangen am 18. April 1988 [Z 2706]

- [1] H. Bock, H.-F. Herrmann, D. Fenske, H. Goessmann, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1125; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) Nr. 8, zit. Lit.
- [2] Vgl. z. B.: B. Alberts, D. Bray, J. Lewis, M. Raff, K. Roberts, J. D. Watson: *Molekularbiologie der Zelle*, VCH, Weinheim 1986.
- [3] Vgl. die Übersicht von H. Kurreck, B. Kirste, W. Lubitz, *Angew. Chem.* 96 (1984) 171; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 173, zit. Lit. Schwierigkeiten von ENDOR-Messungen in H_2O werden S. 189 bzw. S. 190 diskutiert.
- [4] So begrenzt der hohe Schmelzpunkt von Wasser das ENDOR-„Meßfenster“ auf 0 bis 50°C, sein großes Dipolmoment bedingt erhebliche dielektrische Verluste, d. h. erfordert drastisch reduzierte Proben-Querschnitte, und seine geringe, nur schwach temperaturabhängige Viskosität behindert die Einstellung optimaler Rotationskorrelationszeiten τ_R [3].
- [5] Vgl. B. Hierholzer, *Dissertation*, Universität Frankfurt am Main 1988. Das in einer BIDEST-Quarzapparatur destillierte, bei 10^{-5} mbar mehrfach entgaste und unter Ar aufbewahrte Wasser wies eine Leitfähigkeit $< 10^{-7}$ Siemens cm^{-1} auf.
- [6] H. Bock, B. Hierholzer, F. Vögtle, G. Hollmann, *Angew. Chem.* 96 (1984) 74; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 57. Die 1H -Kopplungskonstanten von 1 betragen:

M^\oplus LM	a_M [mT]	$a_{H,3}$ [mT]	$a_{H,6}$ [mT]	$a_{H,5}$ [mT]	$a_{H,8}$ [mT]	$a_{H,7}$ [mT]
$Na^\oplus H_2O$	—	0.248	0.129	0.092	0.058	0.034
$Na^\oplus THF$ [5]	0.024	0.404	0.087	0.055	—	0.037
$Cs^\oplus THF$ [5]	0.174	0.260	0.108	0.072	0.045	0.032

Die angegebenen Kationenradien entstammen: *Holleman-Wiberg: Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 91.–100. Aufl., de Gruyter, Berlin 1985.

- [7] Die ENDOR-Kopplungskonstanten von **2a** und **2b** stimmen mit den ESR-Werten überein (H. Fischer (Hrsg.): *Landolt-Börnstein. Gruppe 2. Magnetische Eigenschaften freier Radikale. Bd. I*, Springer, Berlin 1965):

Methode	a_N [mT]	$a_{H,2}$ [mT]	$a_{H,3}$ [mT]	$a_{H,4}^{CH_3}$ [mT]
ENDOR	0.482	0.159	0.134	0.402
ESR	0.432	0.157	0.133	0.399

Bezüglich ESR-Messungen an Micellen in gefrorenen Lösungen vgl. z. B.: E. Szajdzinska-Pietek, R. Maldonado, L. Kevan, R. M. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 6467, zit. Lit.

- [8] Vgl. z. B. cyclovoltammetrische Messungen in DMF (H. Bock, D. Jaculi, *Angew. Chem.* 96 (1984) 298; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 305). Die Kopplungskonstanten von 3 betragen (ESR-Werte: K. Kuwata, D. H. Geske, *J. Am. Chem. Soc.* 86 (1964) 2197):

Methode	a_N [mT]	a_H [mT]	a_H [mT]
ENDOR	0.484	0.2725	0.3275
ESR	0.484	0.284	0.328

- [9] Vgl. z. B.: S. Patai (Hrsg.): *The Chemistry of the Amino Group*, Wiley, London 1968; N. Wiberg, J. W. Buchler, *Chem. Ber.* 96 (1963) 3000, 3223.

- [10] ENDOR-Kopplungskonstanten von 4 (ESR-Werte: S. F. Nelson, G. R. Weismann, P. J. Hintz, D. Olp, M. R. Fahay, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 2916):

Methode	a_N [mT]	a_H [mT]
ENDOR	1.340	1.290
ESR	1.340	1.270

Zur Struktur vgl. H. Bock, W. Kaim, *Acc. Chem. Res.* 15 (1982) 9, zit. Lit.

- [11] M. C. R. Symons, *Chem. Phys. Lett.* 117 (1985) 381; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 866.

Tris(thioxanthen-9-yliden)cyclopropan sowie dessen Radikalkation und Dikation**

Von Toyonari Sugimoto, Yohji Misaki, Tohru Kajita, Toshio Nagatomi, Zen-ichi Yoshida* und Jun Yamauchi*

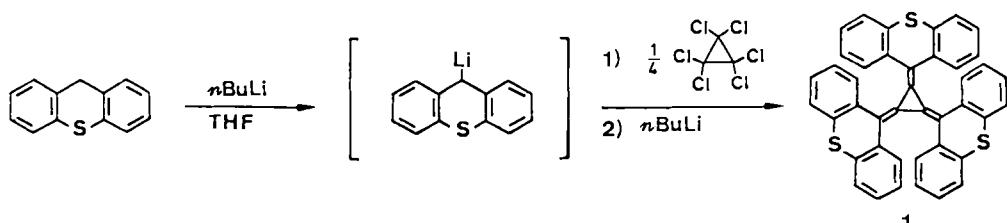
Nimmt man für [3]Radialen die Symmetrie C_3 oder eine noch höhere an, dann hat dieser Kohlenwasserstoff aus einem dreigliedrigen Ring mit drei exocyclischen Doppelbindungen (Trimethylenyclopropan) ein Paar entarteter, voll besetzter HOMOs. Elektronenliefernde Substituenten an den exocyclischen Doppelbindungen erhöhen die Energie der HOMOs und damit die Oxidierbarkeit des [3]Radialens. Hat das resultierende Dikation einen Triplettgrundzustand, könnte das Molekül als Donorkomponente bei der Erzeugung organischer Ferromagnete des Donor-Acceptor-Typs^[1], die zur Zeit auf großes Interesse stoßen, dienen. Tris(diaminomethylen)cyclopropan wurde bereits von Miller, Epstein et al. als vielversprechender Donor vorgeschlagen^[2]. Trotz des großen Interesses an elektronenliefernden [3]Radialen ist unseres Wissens bisher keine Synthese beschrieben^[3]. Wir berichten hier über die Synthese von **1**, einem oxidierbaren [3]Radialen mit drei elektronenliefernden Thioxanthenylidengruppen, sowie über die ESR-spektroskopische Charakterisierung des Radikalations $1^{\bullet\bullet}$ und des Dikations $1^{2\bullet\bullet}$.

Eine Lösung von Thioxanthen^[4] in THF wurde bei $-70^\circ C$ mit einer äquimolaren Menge von $nBuLi$ (1.6 M in Hexan) behandelt. Die so erhaltene dunkelrote Lösung von Lithiumthioxanthenid wurde mit 1/4 Moläquivalent Hexachlorcyclopropan^[5] und anschließend mit einem Moläquivalent $nBuLi$ umgesetzt (Schema 1). Nach 30 min bei $-70^\circ C$ ließen wir die Mischung auf Raumtemperatur kommen. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Silicagel; Dichlormethan/Hexan (1/4)) und Umkristallisation aus Dichlormethan/Aceton/Methanol erhielten wir **1** in 21% Ausbeute in Form blauer Kristalle (Fp = 269–

[*] Prof. Dr. Z. Yoshida, Dr. T. Sugimoto, Y. Misaki, T. Kajita, T. Nagatomi
Department of Synthetic Chemistry, Kyoto University
Yoshida, Kyoto 606 (Japan)

Dr. J. Yamauchi
College of Liberal Arts and Science, Kyoto University
Yoshida, Kyoto 606 (Japan)

[**] Diese Arbeit wurde vom Ministerium für Erziehung, Wissenschaft und Kultur Japans gefördert (Grant Nr. 62604004).



Schema 1.

270°C^[6]. Das UV/VIS-Absorptionsspektrum von **1** in Dichlormethan zeigt vier Maxima bei $\lambda=252$ ($\log \epsilon=4.72$), 328 (4.10), 392 (3.48) und 600 nm (4.48)^[7]. Das ^{13}C -NMR-Spektrum in CDCl_3 enthält acht Signale bei $\delta=116.6$, 119.9, 124.8, 125.1, 127.1, 130.4, 132.7 und 134.9^[8]. Daraus folgt, daß **1** in Lösung nahezu C_3 -Symmetrie aufweist. Das Cyclovoltammogramm von **1** in Dichlormethan^[9] setzt sich aus zwei Paaren reversibler Wellen bei +0.67 und +0.80 V vs. Ag/AgCl zusammen, die beide von Ein-Elektronenübergängen herrühren^[10]. In Benzonitril beobachteten wir dagegen nur eine irreversible Welle bei +0.70 V, die mit der simultanen Übertragung von zwei Elektronen verknüpft ist.

Die durch elektrochemische Oxidation bei konstantem Potential oder, einfacher, durch chemische Oxidation mit $\text{Ti}(\text{CF}_3\text{CO}_2)_3$ erzeugten Ionen $1^{\circ\oplus}$ und $1^{2\oplus}$ wurden ESR-spektroskopisch charakterisiert. Darüber hinaus konnte ein Salz von $1^{2\oplus}$ isoliert werden. Das UV/VIS-Spektrum einer entgasten CH_2Cl_2 -Lösung von **1** in Kontakt mit $\text{Ti}(\text{CF}_3\text{CO}_2)_3$ im Überschuß zeigte bei -78°C nur eine Absorptionsbande bei $\lambda=600$ nm, die von **1** selbst herrührte. Bei etwa -40°C verschwand diese Bande langsam, und eine neue Bande bei $\lambda=536$ nm entstand. Diese ist auf $1^{\circ\oplus}$ zurückzuführen. Bei weiterem Temperaturanstieg auf -10 bis 0°C verschwand auch diese Bande, und eine neue bei $\lambda=630$ nm trat auf. Diese von $1^{2\oplus}$ herrührende Absorption veränderte sich nicht mehr mit der Temperatur. Die temperaturabhängige Bildung von $1^{\circ\oplus}$ und $1^{2\oplus}$ verfolgten wir auch ESR-spektroskopisch. Das zunächst beobachtete Spektrum von $1^{\circ\oplus}$ bestand aus einem Quintett mit einer Aufspaltung von etwa 0.23 mT bei einem relativ großen g -Wert ($g_{\text{iso}}=2.00638$)^[11]. Für $1^{2\oplus}$ erhielten wir dagegen ein scharfes Signal mit einer Linienbreite von 0.40 mT bei $g=2.00414$, dessen Intensität sich mit abnehmender Temperatur (-30 bis -100°C in 1,2,3-Trichlorpropan-Glas^[12]) verringerte. Dies könnte bedeuten, daß es sich bei $1^{2\oplus}$ um ein Molekül mit einem thermisch zugänglichen Triplettzustand handelt. Um diese Vermutung zu erhärten, versuchten wir, $1^{2\oplus}$ zu isolieren. Wir erhielten das Trifluoracetat $1^{2\oplus} \cdot 2\text{CF}_3\text{CO}_2^-$ als dunkelblaues Feststoff ($\text{Fp}=65-66^\circ\text{C}$)^[13]. Bei 25°C lieferte dieser Feststoff ein etwas verbreiteres ESR-Signal (Linienbreite 0.55 mT) bei $g=2.00353$. Bei -196°C wurden eine Feinstruktur und ein Halbfeld-Resonanzsignal bei 164.8 mT sichtbar (Abb. 1). Aus dem Spektrum bestimmten wir D , einen der Nullfeld-Aufspaltungsparameter, zu etwa 0.7 mT. Aus diesem sehr kleinen Wert geht hervor, daß die beiden ungepaarten Elektronen weit voneinander entfernt und wahrscheinlich auf den drei Thioxanthenylidengruppen lokalisiert sind. Weil die Temperaturabhängigkeit des zentralen breiten Signals derjenigen des Signals, das im Trichlorpropan-Glas erhalten wurde, ähnelt, liegt $1^{2\oplus}$ im Grundzustand sicherlich als Singulett vor. Der Triplettzustand ist jedoch nur 0.07 eV energiereicher.

Bei Pentaaryl-cyclopentadienyl-Kationen, deren Grundzustand ein Singulett und deren Triplettzustand nur 0.002-0.04 eV energiereicher ist^[14], wird als Ursache für die Bevorzugung des Singulettzustands vermutet, daß das große

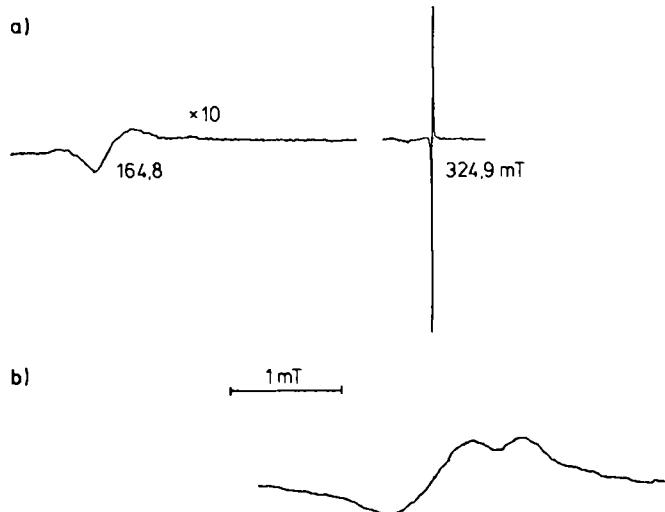


Abb. 1. ESR-Spektrum von $1^{2\oplus} \cdot 2\text{CF}_3\text{CO}_2^-$ bei -196°C . a) Das komplette Spektrum (das Halbfeld-Resonanzsignal ($\Delta m=\pm 2$) wurde bei zehnfacher Verstärkung gemessen). b) Das zentrale Signal ist bei 324.9 mT gedehnt.

π -Elektronensystem die Elektronenkorrelation erniedrigt und die komplexe Struktur leicht eine symmetrierniedrigende Verzerrung des Moleküls ermöglicht. Die gleichen Argumente treffen auch auf $1^{2\oplus}$ zu. Mit anderen elektronenliefernden Substituenten an Stelle der Thioxanthenylidengruppen sollte jedoch ein [3]Radialen zugänglich werden, dessen Dikation einen Triplettzustand als Grundzustand aufweist.

Eingegangen am 7. April 1988 [Z 2697]

- [1] a) H. M. McConnel, *Proc. Robert A. Welch Found. Conf. Chem. Res.* 11 (1967) 144; b) R. Breslow, *Pure Appl. Chem.* 54 (1982) 927.
- [2] a) J. S. Miller, A. J. Epstein, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 3850; b) J. S. Miller, A. J. Epstein, W. M. Reiff, *Chem. Rev.* 88 (1988) 201; c) *Science (Washington)* 240 (1988) 40; d) *Acc. Chem. Res.* 21 (1988) 114.
- [3] Das unsubstituierte und das hexamethylsubstituierte [3]Radialen sowie Derivate mit stark elektronenabsorbierenden Gruppen wie Hexacyan-, Tris(2,6-di-*tert*-butyl-4-oxocyclohexadienyliden)- und Tris(fluorenylidene)cyclopropan wurden bereits synthetisiert: a) A. T. Blomquist, D. T. Longone, *J. Am. Chem. Soc.* 81 (1959) 2012; b) E. A. Dorko, *ibid.* 87 (1965) 5518; c) G. Köbrich, H. Heinemann, *Angew. Chem.* 77 (1965) 590; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 4 (1965) 594; d) P. A. Waitkus, E. B. Sanders, L. I. Peterson, G. W. Griffin, *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 6318; e) R. West, D. C. Zecher, *ibid.* 89 (1967) 152; f) T. Fukunaga, *ibid.* 98 (1976) 610; g) M. Iyoda, H. Ohtani, M. Oda, *Symp. Org. Chem. Struct.* 1985, Abstract S. 115-117.
- [4] A. Mustafa, M. K. Hilmy, *J. Chem. Soc.* 1952, 1343.
- [5] S. W. Tobey, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* 86 (1964) 56.
- [6] Die Massenspektrometrie und die Elementaranalyse von **1** lieferten befriedigende Ergebnisse.
- [7] Auch die UV/VIS-Absorptionsspektren von Tris(2,6-di-*tert*-butyl-4-oxocyclohexadienyliden)- und Tris(fluorenylidene)cyclopropan weisen Bändern im langwelligeren Bereich von 600-800 nm auf.
- [8] Die beiden Signale bei $\delta=116.6$ und 119.9 ordnen wir den C-Atomen der exocyclischen Doppelbindungen zu.
- [9] Cyclovoltammetrie in Dichlormethan oder Benzonitril mit 0.1 M $(n\text{Bu})_4\text{NClO}_4$ als Hilfselektrolyt, Platin-Arbeits- und Gegenelektrode und Standard-Ag/AgCl-Referenzelektrode, Scan-Geschwindigkeit 50 mV s⁻¹.
- [10] Die Zahl der in jeder Stufe übertragenen Elektronen wurde aus der Abhängigkeit der Spaltenströme von der Konzentration der Probe be-

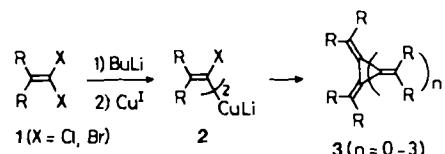
- stimmt (A. J. Bard, L. R. Faulkner: *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, Wiley, New York 1980, S. 218).
- [11] Eine detaillierte Analyse des Spektrums wird separat veröffentlicht werden.
- [12] 1^{2+} konnte in 1,2,3-Trichlorpropan ($F_p = -14^\circ\text{C}$) bei -10 bis 0°C hergestellt werden. Unmittelbar danach wurde die Lösung eingefroren.
- [13] Das vermutlich rein isolierte Salz zersetzt sich langsam. Daher wurde die Reinheit der für die ESR-Untersuchung verwendeten Probe nicht durch Messung der magnetischen Suszeptibilität überprüft, sondern ESR-spektroskopisch durch Vergleich mit dem Spektrum des stabilen Radikals 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-4-ol-1-oxyl. Die Reinheit war $>90\%$. Der dieser Methode inhärente Fehler liegt in der Größenordnung von 10% . Das CF_3CO_2^- -Salz von 1^{2+} konnten wir nicht rein isolieren; es war immer mit dem Salz von 1^{2+} verunreinigt.
- [14] a) R. Breslow, H. W. Chang, W. A. Yager, *J. Am. Chem. Soc.* 85 (1963) 2033; b) R. Breslow, H. W. Chang, R. Hill, E. Wasserman, *ibid.* 89 (1967) 1112; c) W. Broser, H. Kurreck, P. Siegle, *Chem. Ber.* 100 (1967) 788.

Tris(fluoren-9-yliden)cyclopropan, ein neuartiges [3]Radialen

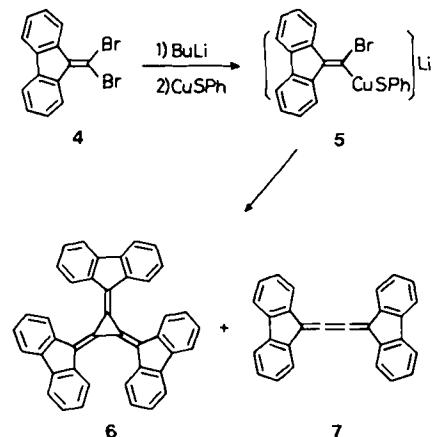
Von *Masahiko Iyoda*, Hiroyuki Otani und Masaji Oda*
Professor Emanuel Vogel zum 60. Geburtstag gewidmet

Radialene (Polymethylencycloalkane) sind für Theoretiker wie Synthetiker von Interesse^[1], weil sie eine besondere Anordnung der π -Elektronen aufweisen und als Elektronendonoren und -acceptoren dienen können^[2]. Bisher existieren jedoch nur wenige Methoden zu ihrer Herstellung, so daß noch nicht viele Radialene synthetisiert worden sind.

Wir haben bereits über eine neue Methode zur Herstellung von Radialenen **3** berichtet, und zwar durch Cyclooligomerisierung der at-Komplexe des Typs **2**, die aus **1** er-



halten wurden^[3]. Nun beschreiben wir die Synthese von Tris(fluoren-9-yliden)cyclopropan **6** durch Cyclooligomerisierung des at-Komplexes **5**, der aus 9-(Dibrommethyl)fluoren **4** erhalten wurde, sowie seine Eigenschaften.



Durch Kupplung der entsprechenden Carbenoide und/oder Carbene entstehen aus den bekannten Metallmethy-

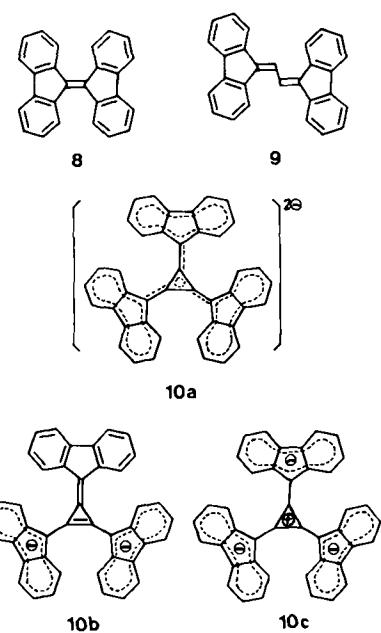
lencarbenoiden nur Butatriene wie **7** oder deren Metallkomplexe^[4]. Dagegen verläuft die Reaktion des at-Komplexes, den man aus einem Lithiumcarbenoid mit einem geeigneten Kupfer(I)-Komplex erhält, formal als Cyclooligomerisierung der Carbenzentren.

Bei der Behandlung von **4** mit einem Äquivalent Butylolithium (THF, $T < -90^\circ\text{C}$) und anschließend mit einem Äquivalent Kupfer(I)-phenylthiolat^[5] erhielten wir das gemischte Cuprat **5**. Nach 24 h Rühren bei Raumtemperatur isolierten wir das gewünschte [3]Radialen **6**^[6] in 22% Ausbeute und das Butatrien **7** in 58% Ausbeute^[7]. Mit 0.5 Äquivalenten $\text{CuI} \cdot \text{PBu}_3$ oder $\text{CuBr} \cdot \text{SMe}_2$ als Kupfer(I)-Komplex bildete sich das [3]Radialen **6** in 2–3% Ausbeute zusammen mit **7** (76–85%). Mit CuCN dagegen fanden wir neben **7** nur noch Spuren von **6**.

Die Zersetzung des at-Komplexes aus **4** und $\text{CuI} \cdot \text{PBu}_3$ in Gegenwart von **7** ergab **6** ebenfalls nur in 3% Ausbeute. Dies belegt, daß **6** nicht durch Addition des aus **5** ableitbaren Methylencarbens an **7** gebildet wird. Obschon die Struktur und der Aggregationszustand des at-Komplexes noch nicht bekannt sind, ist somit offensichtlich, daß die Trimerisierung von **5** bei der Bildung von **6** eine große Rolle spielt. Da bei der Zersetzung von **5** keine [4]- oder [5]Radialene erhalten wurden, ist ein sterischer Faktor bei der Oligomerisierung von Carbenoiden wahrscheinlich. In Einklang damit bildet das Kupfercarbenoid aus 1,1-Dibrom-2-methylpropen die entsprechenden [4]- und [5]Radialene^[3b], und aus 1,1-Dibrom-2,2-diphenylethen erhält man Octaphenyl[4]radialen^[3a].

Das [3]Radialen **6** ist sehr stabil und kristallisiert aus Hexan/Dichlormethan in Form metallisch glänzender, rötlich-schwarzer Kristalle, die bis 300°C nicht schmelzen. Das UV/VIS-Absorptionsspektrum weist eine starke, breite Bande mit einem Schwanz bis 800 nm auf, was der tiefblauen Farbe in Lösung entspricht. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren spiegeln die hohe Symmetrie des Moleküls wider, obschon Molekülmodelle zeigen, daß **6** nicht planar mit D_{3h} -Symmetrie sein kann. Wir schlagen für **6** eine propellerartige Struktur mit D_3 -Symmetrie vor, analog der Twistkonformation von 9,9'-Bifluorenylidien^[8].

Die Ethen-, Butadien- und Butatrienderivate **8**, **9** bzw. **7** lassen sich mit Alkalimetallen leicht zu stabilen Dianionen reduzieren^[9]. Durch elektrochemische Reduktion sollte daher aus **6** das Dianion **10** entstehen. Das Cyclovoltam-



[*] Prof. Dr. M. Iyoda, Dr. H. Otani, Prof. Dr. M. Oda
Department of Chemistry, Faculty of Science, Osaka University
Toyonaka, Osaka 560 (Japan)