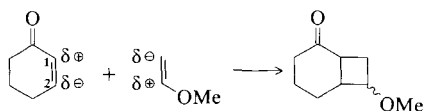


Kopf-Cycloaddition begünstigt, hat eine höhere Quantenausbeute (0.71) als **14**, $n = 3$ (0.46).

2) Diene mit viergliedriger Kette zeigen die gleiche Regioselektivität wie Diene mit $n = 3$. Die Quantenausbeuten sind generell niedriger als für $n = 3$ und spiegeln auch hier die Polarisierung der Doppelbindungen wider [Φ (**14**, $n = 4$) < Φ (**19**, $n = 4$)].

3) Die Regioselektivität ist für $n = 2$ sehr stark von der Polarisierung der Enoetherdoppelbindung abhängig. Bei **14**, $n = 2$, begünstigt diese die Kopf-Schwanz-[2+2]-Cycloaddition, und es entstehen nur Tricyclo[5.2.1.0^{1,6}]decane. Allerdings ist die Quantenausbeute (0.30) niedriger als bei **14**, $n = 3$ (0.46), obwohl dort Kettenlänge und Enoether-Polarisierung entgegengesetzt wirken. Dreht man die Polarisierung um (**17**, $n = 2$, **19**, $n = 2$), dann geht die Quantenausbeute für die Kopf-Schwanz-[2+2]-Cycloaddition gegen Null.

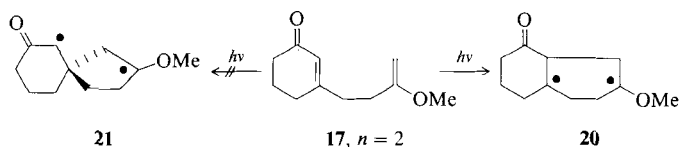


Schema 4.

Diese Ergebnisse bestätigen die Hypothese, daß in der through-bond-Wechselwirkung eine der Hauptursachen für die „rule of five“ zu suchen ist. Das Fehlen eines elektronischen Beitrags zur Aktivierungsenergie für den C_s -Übergangszustand bei Ketten mit $n = 3,4$ erklärt die Regioselektivität der Cycloaddition der entsprechenden Verbindungen^[6]; sämtliche Polarisierungseffekte der Substituenten werden überspielt. Bei Verbindungen mit $n = 2$, deren C_s - und C_2 -Übergangszustand eine elektronische Aktivierungsenergie erfahren^[6], ist dagegen die Polarisierung der Vinyl-etherdoppelbindung für die Regiochemie ausschlaggebend.

Die für $n = 2$ im Vergleich zu $n = 3,4$ erhöhte Aktivierungsenergie läßt sich auch aus den τ_{RT} -Werten ablesen: Während τ_{RT} für **19**, $n = 4$, und **14**, $n = 4,3$ mit abnehmender Kettenlänge kleiner wird, wie man dies für einen diffusionskontrollierten Prozeß erwartet, scheint bei **14**, $n = 2$, eine höhere Aktivierungsenergie den Vorteil der kurzen Kette zu überspielen und die Triplettlebensdauer zu verlängern.

Abweichungen von der „rule of five“ lassen sich zwanglos mit der Polarisierung der beiden Doppelbindungssysteme erklären; dagegen bleiben Fragen offen, wenn man nicht einen Exciplex annimmt^[13], sondern die Stabilität möglicher Diradikale heranzieht^[1-5, 14]. Die Stereochemie der Produkte läßt darauf schließen, daß solche Diradikale bevorzugt gebildet werden, bei denen sich eines der Radikalzentren an dem mit der Alkoxygruppe substituierten Kohlenstoffatom befindet. Eine Bevorzugung für C-1 oder C-2 [vgl. Schema 4] als zweites radikalisiertes Kohlenstoffatom scheint es nicht zu geben. Aufgrund dieser Überlegungen stellt sich dann z. B. die Frage, warum aus **17**, $n = 2$, ausschließlich das Folgeprodukt des Sechsringradikals **20** entsteht, obwohl doch das Fünfringdiradikal **21** stabiler sein sollte. Die Polarisierung begünstigt aber eindeutig **20** gegenüber **21**.



Eingegangen am 13. Februar 1989 [Z 3170]

- [1] R. Srinivasan, K. H. Carlough, *J. Am. Chem. Soc.* **89** (1967) 4932.
- [2] R. S. H. Liu, G. S. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.* **89** (1967) 4936.
- [3] a) W. L. Dilling, *Chem. Rev.* **66** (1966) 373; b) N. J. Turro: *Modern Molecular Photochemistry*, Benjamin/Cummings, Menlo Park, CA 1978.
- [4] J. D. White, D. N. Gupta, *Tetrahedron* **25** (1969) 3331; F. T. Bond, H. C. Jones, L. Scerbo, *Tetrahedron Lett.* **1965**, 4685; T. W. Gibson, W. F. Erman, *J. Org. Chem.* **37** (1972) 1148; J. R. Scheffer, R. A. Wostradowski, *ibid.* **37** (1972) 4317.
- [5] a) S. Wolff, W. C. Agosta, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 1292; b) A. R. Matlin, C. F. George, S. Wolff, W. C. Agosta, *ibid.* **108** (1986) 3385; c) C. Schröder, S. Wolff, W. C. Agosta, *ibid.* **109** (1987) 5491; d) M. T. Crimmins, *Chem. Rev.* **88** (1988) 1453, zit. Lit.
- [6] R. Gleiter, W. Sander, *Angew. Chem.* **97** (1985) 575; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 566.
- [7] D. O. Cowan, J. D. Drisko: *Elements of Organic Chemistry*, Plenum Press, New York 1976; W. Oppolzer, *Acc. Chem. Res.* **15** (1982) 135; A. C. Weedon in W. M. Horspool (Hrsg.): *Synthetic Organic Photochemistry*, Plenum Press, New York 1984; P. A. Wender in J. D. Coyle (Hrsg.): *Photochemistry in Organic Synthesis*, The Royal Society of Chemistry, London 1986; siehe auch [5d].
- [8] G. Marsh, D. R. Kearns, K. Schaffner, *Helv. Chim. Acta* **51** (1968) 1890; *J. Am. Chem. Soc.* **93** (1971) 3129; R. Bonneau, *ibid.* **102** (1980) 3816.
- [9] Die Produkte wurden anhand der ¹H-NMR-Daten der Ketone identifiziert; zur Elementaranalyse wurden die Dinitrophenylhydrazone herangezogen.
- [10] Die Quench-Experimente wurden mit Piperin ausgeführt. Die Lebensdauer τ_{RT} errechnet sich aus der Diffusionskonstante in Cyclohexan [3b]: $k_{diff} = 7 \times 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.
- [11] E. J. Corey, J. D. Bass, R. Le Mahieu, R. B. Mitra, *J. Am. Chem. Soc.* **86** (1964) 5570; P. de Mayo, *Acc. Chem. Res.* **4** (1971) 41.
- [12] Die eingezeichnete Polarisierung spiegelt sich auch im HOMO des Enol-ethers und im LUMO des Cyclohexenons wider.
- [13] D. I. Schuster, G. E. Heibel, P. B. Brown, N. J. Turro, C. V. Kumar, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 8261.
- [14] M. Ohsaku, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1987**, 1027.

Radikaltri- und -pentaanionen von Benzoldi- und -tri(glyoxylsäurethioestern)**

Von Andrzej Sawluk und Jürgen Voß*

Während Radikalmonoanionen von zahlreichen Verbindungen mit π -Elektronensystem seit Jahrzehnten bekannt sind^[1], wurden molekulare Radikale mit mehr als zwei negativen Ladungen erst in neuerer Zeit beschrieben: beispielsweise Radikaltrianionen von aromatischen Kohlenwasserstoffen mit einem Netz von konjugierten Doppelbindungen, höher geladene Kohlenwasserstoff-Ionen wie das Decacyclen-Hexaanion^[2] oder Oligoanionen der Tetramere und Pentamere vom Phenyl-Vinyl-Typ^[3], in denen die Coulomb-Abstoßung der Elektronen durch Delokalisierung vermindert werden kann^[4]. Eine Stabilisierung ist aber auch durch funktionelle Gruppen mit Atomen hoher Polarisierbarkeit wie Schwefel möglich.

In den Thion- und Dithioestern der Benzoldi- und -tri(glyoxylsäure **1–4**)^[5–7] haben wir Verbindungen gefunden, die nur einen Benzolring enthalten, aber trotzdem sehr leicht mehrere Elektronen aufnehmen. Dies ergibt sich sowohl aus den elektroanalytischen Messungen als auch den ESR-Spektren^[5]. Im differentiellen Puls polarogramm des Tris(dithioesters) **4**, gemessen in Dimethylformamid (DMF)^[10], sieht man fünf Maxima bei $E_{1/2} = -0.13, -0.35, -0.59, -1.31$ und -1.62 V (vgl. Abb. 1).

[*] Prof. Dr. J. Voß, Dr. A. Sawluk
Institut für Organische Chemie der Universität
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

[**] ESR-Untersuchungen an Carbonsäureestern, 11. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. A. S. dankt der Konrad-Adenauer-Stiftung für ein Promotionsstipendium. – 10. Mitteilung: R. Edler, J. Voß, *Chem. Ber.* **122** (1989) 187.

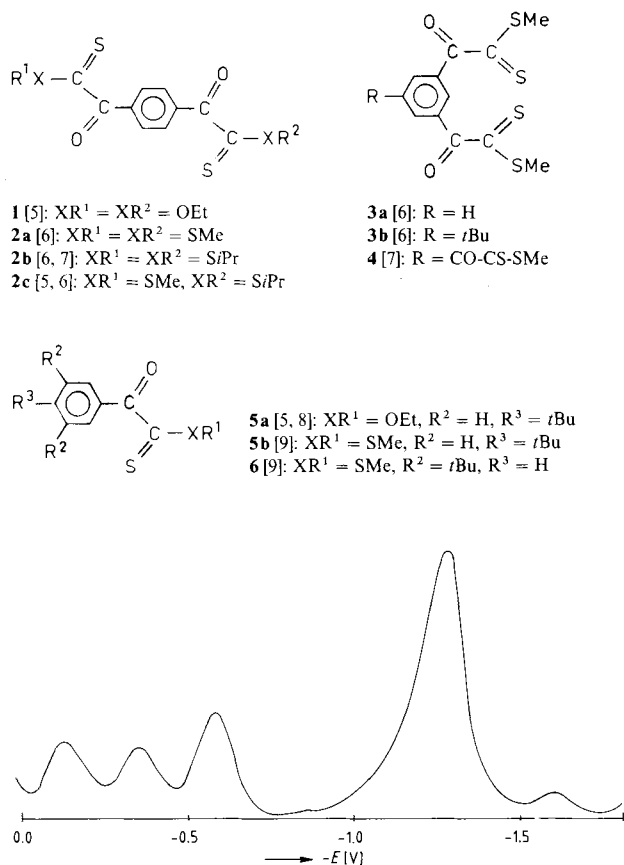


Abb. 1. Differenzielles Puls polarogramm von **4**, gemessen in DMF/ NPr_4Br gegen Ag/Ag^+ .

Abbildung 2 zeigt an zwei augenfälligen Beispielen die jeweils ganz unterschiedlichen ESR-Spektren der Radikalmmonoanionen und entsprechenden Radikaloligoanionen, die man durch in-situ-Elektroreduktion bei verschiedenen Potentialen erhält^[11]. Das in Abbildung 2 unten wiedergegebene Spektrum ordnen wir dem Pentaanion von **4** zu, weil es bei einem in der ESR-Meßzelle angelegten Kathodenpotential von etwa -1.0 V erscheint, das am Fuß der betreffenden polarographischen Stufe liegt – aber vor allem, weil sich nur so die Protonenhyperfeinstruktur des ESR-Spektrums zwanglos erklären läßt.

Wegen der unterschiedlichen Spindichteverteilung, die sich im Molekül nach Aufnahme von einem oder mehreren Elektronen einstellt, ergeben sich jeweils verschiedene Kopplungskonstanten (Tabelle 1), mit denen sich die ESR-Spektren überzeugend simulieren lassen. In den dreifach geladenen Radikalanionen von **1–3** trägt eine und bei **4**^{3−} tragen zwei der funktionellen Gruppen jeweils zwei negative Ladungen (sie werden damit zu „diamagnetischen“ Substituenten), während der Benzolring mit einer funktionellen Gruppe das ungepaarte Elektron enthält. Dementsprechend ergeben sich ESR-Spektren, die denen der Radikalanionen von *tert*-butylsubstituierten Phenylglyoxylsäurethionestern (z. B. **5a**)^[5, 8] und -dithioestern (z. B. **5b**, **6**)^[9] stark ähneln (vgl. das ESR-Spektrum von **5a**^{•−}, Abb. 3, mit dem von **1**^{•−}, Abb. 2); die Radikalmmonoanionen **1**^{•−}–**4**^{•−} weisen dagegen eine der Molekülsymmetrie entsprechende Spindichteverteilung auf. Die höhere Spindichte in einer Thioestergruppe spiegelt sich in den durch den Schweratomeffekt der Schwefelatome erhöhten *g*-Faktoren der Radikaloligoanionen wider (Tabelle 1).

Vom unsymmetrischen Radikaltrianion **2c**^{3−} gibt es wegen der unterschiedlichen Alkylreste zwei charakteristische Spezies, deren ESR-Spektren unterschiedliche Kopplungs-

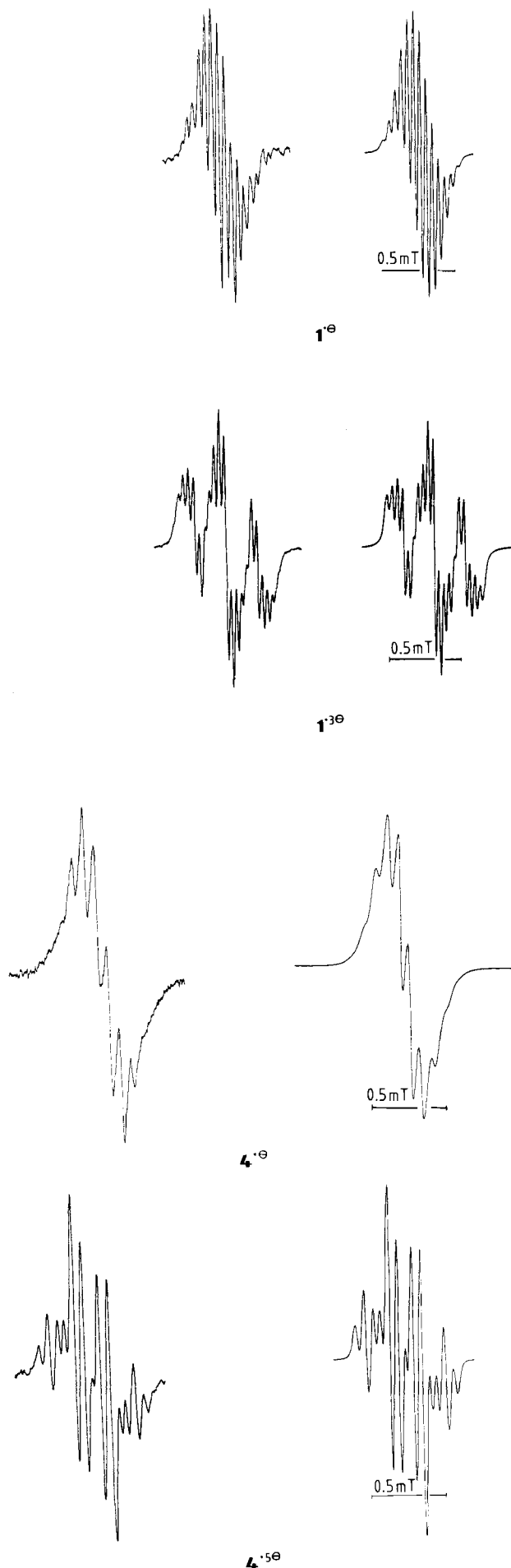


Abb. 2. Gemessene und simulierte ESR-Spektren von **1**^{•−}, **1**^{•3−}, **4**^{•−} und **4**^{•5−}.

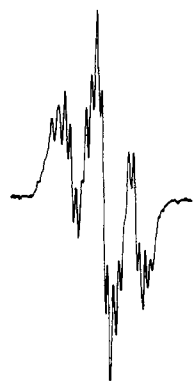
konstanten und g -Faktoren aufweisen (Tabelle 1) und sich überlagern.

Tabelle 1. Protonenkopplungskonstanten a (H) [a] [mT] und g -Faktoren der Radikalanionen von 1–6.

Verb.	E_{red} [b]	$a(\text{H}_{2,6})$	$a(\text{H}_{3,5})$ ($a(\text{H}_4)$)	$a(\text{H}_{\text{XCH}})$ [c]	n [d]	g -Faktor
1 [•]	−0.3	0.042	0.042	0.083	4	2.00736
1 ^{3•}	−0.9	0.070	0.035	0.21	2	2.00792
2a [•]	−0.2	0.025	0.025	0.075	6	2.01094
2a ^{3•}	−1.3	0.052	0.030	0.158	3	2.01143
2b ^{3•}	−1.0	0.052	0.030	0.050	1	2.01112
2c ^{3•}	−1.3	0.055	0.027	0.131	3	2.01140
		0.063	0.032	0.072	1	2.01130
3a [•]	−0.2	0.036 [e]	[f] ([f])	0.063	6	2.01101
3a ^{3•}	−0.7	0.050 [e]	0.026	0.150	3	2.01118
			(0.057) [e]			
3b ^{3•}	−1.2	0.050 [e]	(0.062) [e]	0.149	3	2.01111
4 [•]	−0.2	0.022	(0.022)	0.067	9	2.01103
4 ^{5•}	−1.0	0.053	(0.066)	0.158	3	2.01123
5a [•]	−0.6	0.060	0.030	0.18	2	2.00809
5b [•]	−0.4	0.047	0.028	0.152	3	2.01105
6 [•]	−1.1	0.045	(0.049)	0.149	3	2.01108

[a] Position 1 ist im Zweifelsfall die Ringposition mit der spintragenden funktionellen Gruppe. [b] Potential [V] der in-situ-Elektroreduktion, bezogen auf die interne Ag/Ag⁺/AgBr-Referenzelektrode, deren Potential um −0.61 V gegenüber dem der SCE verschoben ist. [c] Alkylprotonenkopplung, X = O (1, 5a) oder X = S (2–4, 5b, 6). [d] Anzahl der koppelnden Alkylprotonen. [e] Diese Werte lassen sich nicht eindeutig zuordnen. [f] Nicht aufgelöste Kopplungen.

Wir nehmen an, daß sich in den mehrfach geladenen Spezies jeweils die Spinlabel-Gruppe – im Sinne der ESR-Zeitskala – coplanar zum Ring einstellt, so daß Spindelokalisierung möglich ist, während die andere, zweifach negativ



5a[•]

Abb. 3. Gemessenes ESR-Spektrum von 5a[•].

geladene funktionelle Gruppe aus der Ringebene herausgedreht ist (Abb. 4). Bei den Radikalmonooxidationen wird eine solche Konformation bei tiefer Temperatur offenbar ebenfalls bis zu einem gewissen Grad fixiert. So zeigen 2a[•] und 3a[•] beim Abkühlen auf −49 °C neue ESR-Spektren, die

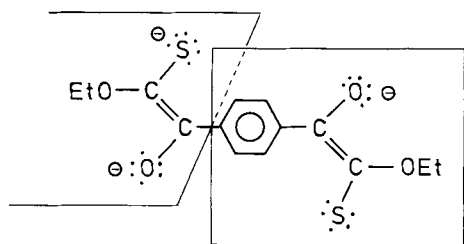


Abb. 4. Verdrillte Konformation des Radikaltrianions 1^{3•}.

nicht durch Linienverbreiterung der bei Raumtemperatur aufgenommenen Spektren zustande kommen, wie man durch Simulierung zeigen kann. Sie ähneln vielmehr auffallend den Spektren der Trianionen 2a^{3•} und 3a^{3•} und sind auf eine andere, weniger symmetrische Spindichteverteilung zurückzuführen^[5].

Unterschiedliche ESR-Spektren erhält man auch, wenn man 4-Nitrophenylglyoxylsäure-dithioester bei verschiedenen Potentialen reduziert, so daß ein oder mehrere Elektronen aufgenommen werden^[5], während bei den schwefelfreien Benzol-diglyoxylsäureestern keine mehrfach geladenen Radikalanionen nachweisbar sind^[5].

Eingegangen am 17. November 1988,
veränderte Fassung am 5. April 1989 [Z 3056]

CAS-Registry-Nummern:

1[•], 120637-51-6; 1^{3•}, 120637-52-7; 2a[•], 120637-54-9; 2a^{3•}, 120637-55-0; 2b^{3•}, 120637-57-2; 2c^{3•}, 120637-58-3; 3a[•], 120665-61-4; 3a^{3•}, 120637-59-4; 3b^{3•}, 120637-60-7; 4[•], 120665-62-5; 4^{5•}, 120637-61-8; 5a[•], 120637-53-8; 5b[•], 120637-56-1; 6[•], 120637-62-9.

- [1] F. Gerson: *Hochauflösende ESR-Spektroskopie*, Verlag Chemie, Weinheim 1967.
- [2] J. Mortensen, J. Heinze, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 175 (1984) 333; J. Heinze, *Angew. Chem.* 96 (1984) 823; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 831.
- [3] J. Heinze, J. Mortensen, K. Müllen, R. Schenk, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 701.
- [4] F. Gerson, W. Huber, *Acc. Chem. Res.* 20 (1987) 85; K.-U. Klabunde, W. Huber, J. Lex, K. Müllen, *Chem. Ber.* 120 (1987) 1491; H. Kurreck, B. Kirste, W. Lubitz, *Angew. Chem.* 96 (1984) 171; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 173.
- [5] A. Sawluk, *Dissertation*, Universität Hamburg 1987.
- [6] A. Sawluk, J. Voß, *Synthesis* 1987, 968.
- [7] A. Sawluk, *Diplomarbeit*, Universität Hamburg 1982.
- [8] G. Adiwidjaja, H. Günther, J. Voß, *Angew. Chem.* 92 (1980) 559; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 563.
- [9] H. Günther, *Dissertation*, Universität Hamburg 1980.
- [10] DMF wurde durch azeotrope Destillation mit Benzol gereinigt und getrocknet und bei 4 °C über Molekularsieb aufbewahrt. Die Potentialangaben sind auf eine interne Silberelektrode (Ag-Draht in der 0.1 M Lösung von Tetrapropylammoniumbromid in DMF) bezogen, vgl. Fußnote [b] in Tabelle 1.
- [11] Die Radikalanionen wurden wie in [12] beschrieben durch interne Elektrolyse 3×10^{-3} M Lösungen der Thioester in wasserfreiem DMF (0.1 M an Tetrapropylammoniumbromid als Leitsalz) an einer Pt-Kathode erzeugt. Die ESR-Spektren wurden mit einem Bruker-Spektrometer 420 s gemessen [12].
- [12] J. Voß, F.-R. Bruhn, *Liebigs. Ann. Chem.* 1979, 1931; C.-P. Klages, S. Köhler, E. Schaumann, W. Schmüser, J. Voß, *J. Phys. Chem.* 83 (1979) 738; D. Helling, C.-P. Klages, J. Voß, *ibid.* 84 (1980) 3638.

Polycyclische Polyphosphakohlenwasserstoffe**

Von Dongqi Hu, Hartmut Schäufele, Hans Pritzkow und Ulrich Zenneck*

Durch die von G. Becker et al. 1981^[1] publizierte leistungsfähige Synthese von *tert*-Butyl-phosphaacetylen 1 wurde die Voraussetzung geschaffen, Phosphaalkine in einer Vielzahl von organischen und metallorganischen^[2,3] Cycloadditionsreaktionen einzusetzen. Mit einer Ausnahme

[*] Dr. U. Zenneck, Dipl.-Chem. D. Hu, Dipl.-Chem. H. Schäufele, Dr. H. Pritzkow, Anorganisch-chemisches Institut der Universität, Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

[**] Reaktive π -Komplexe der elektronenreichen Übergangsmetalle, 9. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Land Baden-Württemberg und der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. – 8. Mitteilung: D. Hu, H. Pritzkow, H. Schäufele, C. Tolxdorff, U. Zenneck in H. Werner, G. Erker (Hrsg.), *Organometallics in Organic Synthesis*, Springer, Heidelberg 1989, im Druck.