

Stapelförmige Redoxsysteme – Synthese durch wiederholte Carbanionalkylierung sowie Elektronentransfer-Studien **

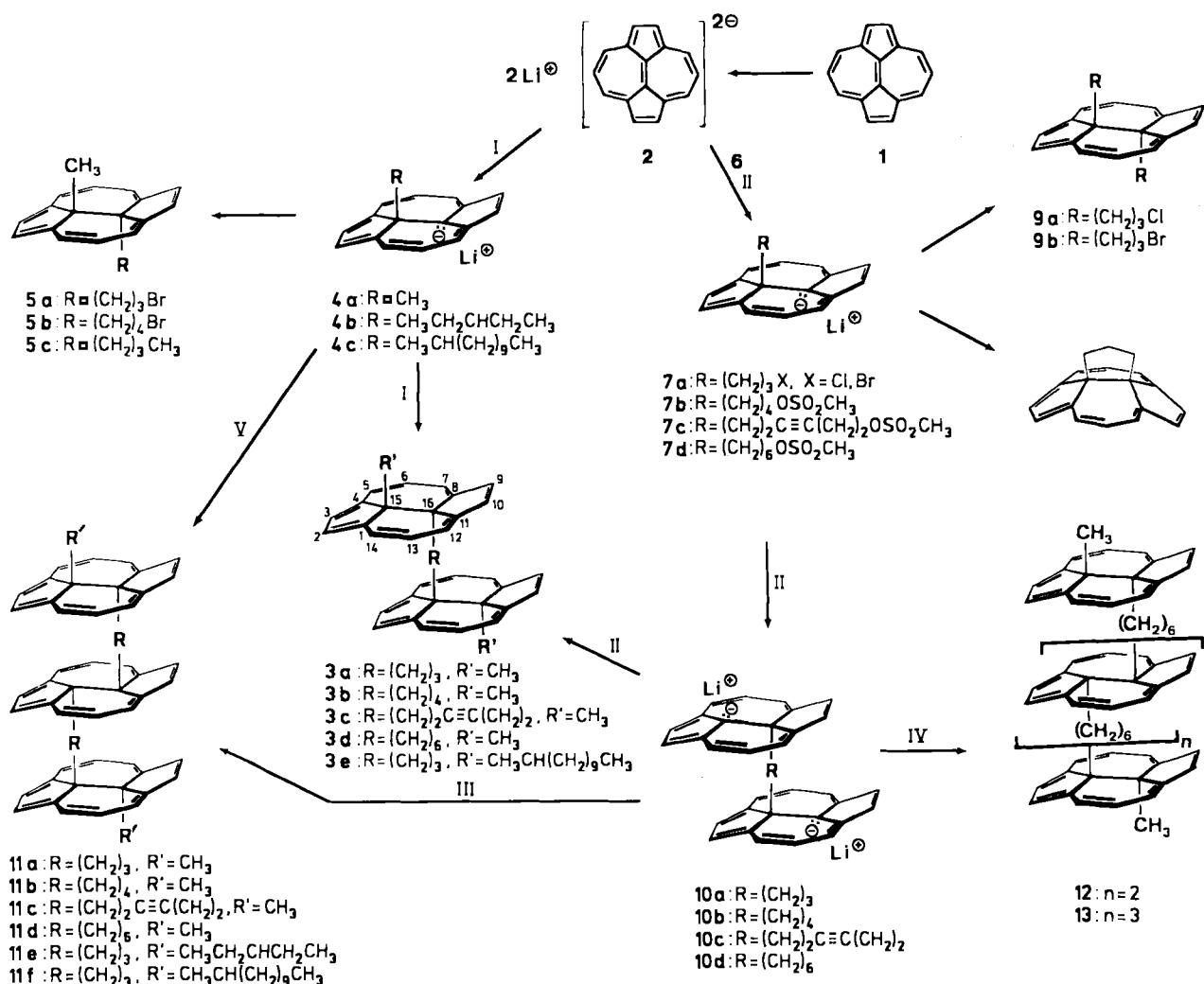
Von Jürgen Alexander, Marianne Ehrenfreund,
Jürgen Fiedler, Walter Huber*, Hans-Joachim Räder
und Klaus Müllen*

Professor Wolfgang Lüttke zum 70. Geburtstag gewidmet

Stapelförmige π -Systeme wie mehrlagige Phane^[1, 2] oder Radikalkationsalze^[3] dienen als Modelle zum Studium des eindimensionalen Ladungstransports^[4]. Kürzlich stellten wir mit **3a** und **3b** einen neuen Typ doppelstapeliger π -Systeme vor^[5a]. Dabei sind die scheibenförmigen Untereinheiten überbrückt [14]Annulene, und die Verknüpfung wird, an-

ders als bei Phanen, durch Klammergruppen „innerhalb“ des π -Systems bewirkt, wodurch der Schichtabstand leicht variiert werden kann. Es gelang nun, zu **3** homologe, *mehrlagige* Systeme mit bis zu fünf Einzelschichten herzustellen, indem in einer Eintopsreaktion das Pyrenisomer **1**^[5b, 6, 7] reduktiv alkyliert wurde. Die mehrlagigen Redoxsysteme sind aus separaten elektroaktiven Gruppen aufgebaut und können sukzessiven Elektronenübertragungsreaktionen^[5c–e] unterworfen werden. Bedeutsam für die sich bildenden Redoxstufen sind die Wechselwirkungenergien zwischen den geladenen Untereinheiten und die Art der Ladungsverteilung, die wir durch Cyclovoltammetrie bzw. ESR-Spektroskopie ermittelten.

Die Synthese der doppelstapeligen Verbindung **3** beruht darauf, daß **1** über das Dilithiumsalz **2** regioselektiv an den beiden zentralen C-Atomen alkyliert werden kann^[5d, 6].



Schema 1.

[*] Prof. Dr. K. Müllen, Dipl.-Chem. J. Alexander, Dr. J. Fiedler, Dipl.-Chem. H.-J. Räder

Institut für Organische Chemie der Universität
J.-J.-Becher-Weg 18–22, D-6500 Mainz 1

Priv.-Doz. Dr. Walter Huber [*], Dipl.-Chem. M. Ehrenfreund
Institut für Physikalische Chemie der Universität
Klingelbergstraße 80, CH-4056 Basel (Schweiz)

[+] Derzeitige Adresse:
Hoffmann – La Roche & Co AG
CH-4002 Basel (Schweiz)

[**] Reduktive Umwandlungen. 13. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 12. Mitteilung: D. Bender, M. Przybylski, K. Müllen, *Makromol. Chem.*, im Druck.

Dadurch sind z. B. das Nucleophil **4a** und das Elektrophil **5a** zugänglich, die dann in einer Ausbeute von 95 % zu **3a** kuppeln^[5a] (siehe Schema 1, Weg I)^[7].

Die Analoga mit mehr als zwei Schichten sollten zugänglich werden, wenn man das bifunktionelle Nucleophil **2** ($= 1^{2\ominus}/2\text{Li}^+$) mit bifunktionellen Elektrophilen wie **6** umsetzt. Die resultierenden Monoalkylierungsprodukte **7** sind elektro- und nucleophil und können im Prinzip in einer Polyreaktion Stapelverbindungen ergeben.

Wenn jedoch **2** mit 1,3-Dichlorpropan **6a** umgesetzt wird, reagiert das Intermediat **7a** ($X = \text{Cl}$) durch intramolekulare Cyclisierung hauptsächlich zu **8**. Zu einer Stapelung kommt

es nicht, aber auch das ebenfalls erwartete Diaddukt **9a** entsteht selbst bei Überschuß des Alkylierungsmittels nur als Nebenprodukt (Molverhältnis von **8** und **9a** = 5:3)^[6]. Das bifunktionelle Elektrophil **9a** bildet sich jedoch in 70% Ausbeute, wenn 1-Chlor/Brom-3-(trifluormethylsulfonyloxy)propan **6b** eingesetzt wird, weil **2** dann nur mit der reaktiveren elektrophilen Gruppe reagiert.

XRX'

- 6a:** X=X'=Cl, R=(CH₂)₃
- 6b:** X=Cl(Br), X'=OSO₂CF₃, R=(CH₂)₃
- 6c:** X=X'=OSO₂CH₃, R=(CH₂)₄
- 6d:** X=X'=OSO₂CH₃, R=(CH₂)₂C≡C(CH₂)₂
- 6e:** X=X'=OSO₂CH₃, R=(CH₂)₆

Die intramolekulare Cyclisierung von **7** zu **8** läßt sich durch Variation des Alkylierungsmittels verhindern; trivial ist die Verwendung von **6d** mit einer Hex-3-indyleinheit, aber auch die analogen Hexandiyli- (**6e**) und erstaunlicherweise Butandiyli-Agentien (**6c**) zeigen keine Neigung zur Cyclisierung. Setzt man **6c–e** mit 2.5 Äquivalenten **2** um und fängt dann jeweils mit Dimethylsulfat als monofunktionallem Elektrophil ab, so entstehen die Doppelschichten **3b–d** (siehe Schema 1, Weg II) in 32, 50 bzw. 50% Ausbeute (nach Chromatographie und Umkristallisation). Offensichtlich reagieren die Intermediate **7b–d** bevorzugt mit **2** unter Bildung der Dianionen **10b–d**, die dann doppelt methyliert werden. Die Verbindungen **3** können somit leicht auf zweierlei Wegen (I, II) erhalten werden.

Bezeichnenderweise fallen bei der Bildung der neuen Systeme **3c** und **3d** als Nebenprodukte die „Tripeldecker“ **11c** und **11d**^[8] (jeweils 10%) an. Damit ist bewiesen, daß die Dianionen **10c** und **10d** vor der Abbruchreaktion mit Dimethylsulfat mit **6d** bzw. **6e** weiteralkyliert werden können (Weg III). Das kurzkettige System **10b** fällt dagegen aus der Lösung aus und wird so der Weiterreaktion entzogen.

Man erwartet, daß sich die drei- oder mehrlagigen Produkte gegenüber den Doppelschichten **3** bevorzugt bilden, wenn das molare Verhältnis von **2** und **6c–e** 1:1 statt wie bisher 2.5:1 beträgt, denn dann werden die nucleophilen Stellen von **10** wieder durch **6** alkyliert, und die Alkylierungssequenz setzt sich fort. In der Tat wird bei der Reaktion von **2** mit **6e** (1:1, THF, 20 °C, 24 h) neben 10% **3d** in 70% Ausbeute ein Gemisch löslicher Oligomere erhalten, das dem Massenspektrum zufolge aus den drei-, vier- und fünflagigen Systemen **11d**, **12** bzw. **13** besteht, die ¹H-NMR-spektroskopisch unterscheidbar sind (Wege III, IV).

Für die Untersuchung rascher Elektronenhüpfprozesse zwischen den Annuleneinheiten in **3** und **11** ist die Einstellung kurzer Schichtabstände besonders attraktiv, jedoch scheitert, wie gezeigt, die Bildung von mehrlagigen Systemen bei Propandiyibrücken an der raschen Cyclisierung von **7a** und **8** und bei Butandiyibrücken an der geringen Löslichkeit des Intermediats **10b**.

Diese Probleme legen eine Alternativmethode zur Stapelung nahe: Bei der Umsetzung des bifunktionellen Elektrophils **9b** mit **2** könnten sich repetitive Schichten anlagern, ohne daß eine Cyclisierung der Brückenglieder möglich wäre. Es zeigt sich jedoch, daß die Reaktion zwischen **2** und **9b** überwiegend unter Elektronentransfer zur Reoxidation von **2** führt. Vergleichbare Reaktionen sind für sterisch gehinderte Carbanionalkylierungen mit *t*BuBr beschrieben worden^[9]. Einen Ausweg bietet die Verwendung des Mononanions **4** als Nucleophil, das weniger redoxaktiv ist als das Dianion **2**, obwohl dann die Zahl der verknüpfbaren π-Systeme auf drei begrenzt ist. Bei der Synthese von Verbindungen mit kurzen Schichtabständen muß aber zur Erhöhung

der Löslichkeit der Produkte in das nucleophile Agens **4** statt der Methylgruppe ein längerketiger Rest R (3-Pentyl oder 2-Dodecyl) eingeführt werden. Tatsächlich gelingt die Synthese der löslichen „Tripeldecker“ **11e** und **11f** mit kürzestem Schichtabstand aus **9b** und **4b** bzw. **4c**^[10] (siehe Weg V).

Wie man aufgrund der Diatropie der Annuleneinheiten erwartet, sind in den mehrlagigen Verbindungen die Ringprotonen entschirmt, die Brückenprotonen im Einflußbereich mehrerer Annulenschichten dagegen stark abgeschirmt. In **11e** absorbieren die Methylenprotonen in Nachbarposition zur zentralen Annuleneinheit bei δ = -7.17.

Erstaunlicherweise sind trotz großen Schichtabstands die Protonen der Methylgruppen im doppelagigen **3b** stärker abgeschirmt als im Modellsystem **5c** [δ(CH₃) = -4.84 bzw. -4.50]. Ferner nimmt die Abschirmung in der homologen Reihe **3d**, **11d**, **12** und **13** zu [δ(CH₃) = -4.72 (**3d**), -4.74 (**11d**), -4.75 (**12**), -4.755 (**13**)]. Die Glieder der Reihe können deshalb deutlich unterschieden werden.

Ob sich die aus separaten Elektrophoren aufgebauten Stapel als Elektronenspeicher eignen, wurde zunächst cyclovoltammetrisch (THF, *n*Bu₄NPF₆ als Leitsalz, 0 °C, ν = 100 mV s⁻¹) am Beispiel von **9c** („Monomer“, R = CH₃CHCH₂CH₃), **3e** („Dimer“), und **11f** („Trimer“) untersucht. Verbindung **9c** wird bei -2.16 V reversibel zum Radikalanion reduziert; **3e** läßt zwei dicht benachbarte Redoxstufen um -2.18 V erkennen, die der Aufnahme je eines Elektrons in beide Schichten zuzuschreiben sind^[11]. Deren Halbwellenpotentiale wurden durch Simulation zu -2.13 und -2.24 V bestimmt. Aus der Potentialdifferenz von $E_{1/2}^1 - E_{1/2}^2 = 110$ mV ergibt sich nach Korrektur um den Entropieterm^[12] (zwei unabhängige Redoxzentren) eine Wechselwirkungsenergie von 1.78 kcal mol⁻¹. Das Cyclovoltammogramm von **11f** zeigt ebenfalls nur zwei kathodische Peakpotentiale mit einer Schulter im anodischen Reoxidationspeak. Durch rechnerische Simulation der Kurvenform ermittelt man einen Zweielektronentransfer bei -2.18 ($E_{1/2}^1 - E_{1/2}^2 < 20$ mV) und einen Einelektronentransfer bei $E_{1/2}^3 = -2.30$ V. Die korrigierten Potentialdifferenzen bei 0 °C ergeben dann Wechselwirkungsenergien von <0.24 (1 → 2) und 1.80 kcal mol⁻¹ (2 → 3). Offensichtlich sind im Dianion von **11f** die Überschußladungen in den beiden äußeren Redoxzentren lokalisiert. Diese „Entkoppelung“ entspricht derjenigen im „Dimer“ mit großem Schichtabstand^[11]. Die Trianionbildung erfordert nun die Beladung der inneren Schicht und führt damit zu einer elektrostatischen Wechselwirkung der drei benachbarten Untereinheiten. Allerdings ist die Energie von 1.80 kcal mol⁻¹, welche in **11f** zwei Interschicht-Wechselwirkungen widerspiegelt, deutlich kleiner, als man es aufgrund des Abstoßungsterms in **3e** erwartet hätte. Die Aufladung höherer Oligomere sollten sich völlig analog zu der in **11f** beschreiben lassen.

Für die bei der Reduktion primär entstehenden Radikal-anionen stellt sich die Frage, ob das ungepaarte Elektron in einer Untereinheit lokalisiert bleibt oder ob es durch einen in der Zeitskala des ESR/ENDOR-Experiments schnellen intramolekularen Elektronentransfer zu einer effektiven Delokalisierung über alle Untereinheiten kommt. Ausschlaggebend für die Geschwindigkeit der Elektronenübertragung ist außer dem Abstand der elektrophoren Gruppen die Stabilität der jeweiligen Ionenpaare. Um sowohl Kontaktionenpaare als auch solvensseparierte Ionenpaare einzustellen zu können, wurden die Radikal-anionen **11d–f** (K⁺ als Gegenion) in mehreren Lösungsmitteln erzeugt (siehe Tabelle 1). Als experimentelle Kriterien zur Unterscheidung von Spinlokalisierung und -delokalisierung dienten Größe und Multiplizität der ESR-Hyperfeinkopplungskonstanten^[5a, c].

Tabelle 1. ESR-Kopplungskonstanten [mT] der Radikalmonoanionen **11d^{•-}**, **11e^{•-}** und **11f^{•-}** (jeweils K⁺ als Gegenion) [a, b].

11d^{•-} alle Lösungs- mittel	11e^{•-} [c] alle Lösungs- mittel	11f^{•-} [c] DME/ HMPT	11f^{•-} DME
0.480(2H)*	0.471*	0.200● [d]	0.208● [d]
0.156(4H)*	0.156*	0.072●	0.069●
0.091(4H)*	0.146*	0.042●	0.042●
0.010*	0.105*	0.010●	0.010●
		0.084	

[a] Lösungsmittel: 2-Methyltetrahydrofuran, THF, DME, HMPT sowie Gemische von DME und THF bzw. HMPT; Temperatur: -80°C. [b] Für eine lokalisierte oder delokalisierte Form des Radikalmonoanions typische Kopplungskonstanten sind mit (*) bzw. (●) gekennzeichnet. [c] Die ESR-Spektren sind nicht aufgelöst; deshalb konnte die Multiplizität der Kopplungskonstanten nicht bestimmt werden. [d] Breites ENDOR-Signal (ca. 0.03 mT), entspricht vermutlich mehreren nicht-äquivalenten Kopplungskonstanten.

Für das Radikal anion **11d^{•-}** mit dem größten Schichtabstand ist das ungepaarte Elektron unter allen experimentellen Bedingungen in einer Redoxeinheit lokalisiert. Die Anzahl der Kopplungskonstanten lässt vermuten, dass es sich dabei um die innere Annulenschicht handelt.

Das Radikal anion **11f^{•-}** mit kürzerem Schichtabstand zeigt in Dimethoxyethan (DME) den gleichen Befund. Geht man zu Gemischen von DME und Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) über, welche solvensseparierte Ionenpaare begünstigen, so sind die vier ENDOR-spektroskopisch beobachtbaren Kopplungskonstanten deutlich kleiner als diejenigen in DME. Die größte Kopplungskonstante ist zudem deutlich kleiner als bei einer Spindelokalisation über zwei Annulenschichten wie in **3a^{•-}**^[5a]. Bei ausreichender Annäherung der Redoxzentren sowie schwacher Wechselwirkung zwischen Anion und Gegenion kommt es folglich durch raschen Elektronentransfer zu einer effektiven Spindelokalisation über alle Annulenschichten.

Die Situation in **11e^{•-}** ist noch komplexer, denn unter allen experimentellen Bedingungen werden Spektren erhalten, welche auf die Anwesenheit von spinlokalisierten und spindelokalisierten Formen hinweisen.

Weiterreduktion der Radikalmonoanionen führt bei allen Verbindungen zu Triplettzuständen. Die aus Nullfeldparametern [$D = 8.85$ (**11e^{2•}/2K⁺**), 5.05 mT (**11d^{2•}/2K⁺**)] abgeschätzten mittleren Abstände der ungepaarten Elektronen betragen ca. 650 bzw. 820 pm und deuten, in Übereinstimmung mit den cyclovoltammetrischen Befunden, auf die Lokalisation der Überschussladungen in den äußeren π -Einheiten hin. Zusätzliche Elektronenübertragungen erzeugen dann höher geladene Radikalionen, deren Kopplungskonstanten jeweils für eine Lokalisation des ungepaarten Elektrons auf einzelne Redoxzentren sprechen.

Eingegangen am 22. März,
ergänzte Fassung am 11. August 1989 [Z 3247]

- [1] S. Misumi in P. M. Keehn, S. M. Rosenfeld (Hrsg.): *Cyclophanes*, Vol. II, Academic Press, New York 1983, S. 573ff.
- [2] S. El-Tamany, F.-W. Raufus, H. Hopf, *Angew. Chem.* 95 (1983) 631; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 633.
- [3] V. Enkelmann, B. S. Morra, C. Kröhnke, G. Wegner, J. Heinze, *Chem. Phys.* 66 (1982) 303.
- [4] J. B. Torrance in D. Jerome, L. G. Caron (Hrsg.): *Low-Dimensional Conductors and Superconductors*, Plenum Press, New York 1987, S. 113ff.
- [5] a) W. Irmens, W. Huber, J. Lex, K. Müllen, *Angew. Chem.* 96 (1984) 800; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 818; b) K. Müllen, *ibid.* 99 (1987) 192 bzw. 26 (1987) 204; c) W. Huber, H. Unterberg, K. Müllen, *ibid.* 95 (1983) 239 bzw. 22 (1983) 242; d) J. Fiedler, W. Huber, K. Müllen, *ibid.* 98 (1986) 444 bzw. 25 (1986) 443; e) W. Huber, J. Lex, T. Meul, K. Müllen, *ibid.* 93 (1981) 401 bzw. 20 (1981) 391.
- [6] W. Huber, W. Irmens, J. Lex, K. Müllen, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 3889.

[7] Außer durch Kupplung von zwei Molekülen **7** können mehrlagige Verbindungen auch durch Angriff des Dianions **2** oder der bifunktionellen Elektrophile **6** auf **7** entstehen.

[8] NMR-spektroskopische Daten einiger neuer Verbindungen: **3c**: tiefrote Nadeln (CH_2Cl_2), $\text{Fp} > 350^\circ\text{C}$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.64$ (4H; H-2,3), 8.59 (4H; H-5,14), 8.53 (4H; H-7,12), 8.52 (4H; H-9,10), 7.87 (4H; H-6,13), -1.63 (4H; H-2'), -4.72 (6H; CH_3), -4.93 (4H; H-1'); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 152.4$, 149.2 (C-1,4,8,11), 136.6, 135.7 (C-2,3,9,10), 119.8, 119.4, 119.1 (C-5,6,7,12,13,14), 77.7 (C-3'), 46.3 (C-15,16), 24.9 (C-2'). **11c** (Bezifferung der zentralen Annuleneinheit 1'-16, der terminalen Annuleneinheiten 1'-16' und der Brückengruppen 1''-6'' vom Zentrum aus): hellgrüne Mikrokristalle, $\text{Fp} > 350^\circ\text{C}$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.61$ (4H; H-2',3'), 8.56 (4H; H-5',14), 8.54 (4H; H-7',12'), 8.49 (4H; H-9',10'), 8.40 (4H; H-2,3,9,10), 8.32 (4H; H-5,7,12,14), 7.84 (4H; H-6',13'), 7.66 (2H; H-6,13), -1.68 (4H; H-5''). -1.76 (4H; H-2''), -4.75 (6H; CH_3), -4.98 (4H; H-6''), -5.13 (4H; H-1''); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 151.9$, 148.9, 148.6 (C-1,4,8,11,1',4',8',11'), 136.4, 136.0, 135.2 (C-2,3,9,10,2',3',9''), 119.4, 119.2, 119.0, 118.7 (C-5,6,7,12,13,14,5',6',7',12',13',14'), 77.5 (C-3',4'), 46.1, 46.0, 42.6 (C-15,16,15',16'), 24.4 (C-5''), 23.9 (C-2''), 14.4 (CH_3), 10.1 (C-6''), 9.7 (C-1''). **11e**: hellgrüne Mikrokristalle, $\text{Fp} > 350^\circ\text{C}$; $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, 20°C, CDCl_3): $\delta = 8.34 - 8.21$ (16H; H-2',3',9',10' und H-5',7',12',14'), 8.06 (4H; H-2,3,9,10), 7.94 (4H; H-5,7,12,14), 7.58 (4H; H-6',13'), 7.36 (2H; H-6,13), -0.91 (12H; $(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{CH}$), -2.33, -2.60 (8H; $(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{CH}$), -4.94 (2H; $(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{CH}$), -5.59 (4H; H-2''), -7.11 (4H; H-3''), -7.17 (4H; H-1'').

[9] T. Lund, H. Lund, *Acta Chem. Scand. Ser. B* 42 (1988) 269.

[10] Das monoanionische Zwischenprodukt **4** kann aus **2** und einem Äquivalent des Alkylierungsmittels hergestellt werden, weil das Dianion **2** wesentlich reaktiver ist als **4**. Allerdings hängt die Ausbeute an **4** empfindlich von der Art des Elektrophils ab. Mit vergleichsweise reaktiven Agentien wie primären Alkyhalogeniden und sekundären Alkylosylaten werden überwiegend die Dialkyladdukte erhalten. **4b** wurde deshalb unter Verwendung des weniger reaktiven 3-Brompentans gewonnen.

[11] A. J. Fry, T. A. Powers, K. Müllen, W. Irmens, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 4879.

[12] J. B. Flanagan, S. Margel, A. J. Bard, F. C. Anson, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 4248; F. Ammarand, J.-M. Saveant, *J. Electroanal. Chem.* 47 (1973) 215.

Indigo-Metallkomplexe: Synthese und Struktur von Palladium(II)- und Platin(II)-Verbindungen mit den Anionen von Indigo und Octahydroindigo als Mono- und Bis-chelat-Liganden **

Von Wolfgang Beck*, Christoph Schmidt, Rolf Wienold,
Manfred Steimann und Barbara Wagner

Professor Wolfgang Lüttke zum 70. Geburtstag gewidmet

Im Jahre 1883 stellte Adolf von Baeyer^[1a] in München die Struktur des Indigos als Ergebnis „der bis dahin wohl schwierigsten Konstitutionsermittlung“ sicher^[1b]. Die Existenz von Chelat-Komplexen ML_2 **1** ($\text{M} = \text{Ni}^{2+}$, Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} ; L = Mono-Anion von Indigo und einigen Derivaten) wurde von Kunz^[2] sowie von Kuhn und Machemer^[3] nachgewiesen. Seit 1930 fanden diese Komplexe unseres Wissens kaum Beachtung^[4].

Die Komplexe **1** sind in organischen Lösungsmitteln schwerlöslich. Trotz zahlreicher Versuche konnten wir keine für die Röntgenstrukturanalyse geeigneten Kristalle erhalten.

[*] Prof. Dr. W. Beck, Dipl.-Chem. C. Schmidt, R. Wienold, M. Steimann [+], Dipl.-Chem. B. Wagner [+]
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Meiserstraße 1, D-8000 München 2

[+] Röntgenstrukturanalyse

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Herrn Professor W. Lüttke, Göttingen, danken wir für wertvolle Hinweise und für Ermutigung. Frau Dr. H. Schömann, Consortium für elektrochemische Industrie GmbH, München, für „Computer Molecular Modeling“ und der BASF AG für Chemikalien.