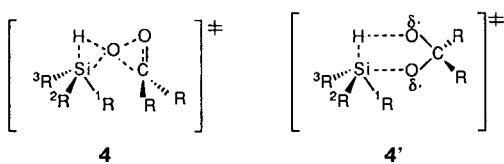


giert<sup>[16]</sup>. Allerdings muß dann vorausgesetzt werden, daß die Peroxidbindungshomolyse nicht geschwindigkeitsbestimmend ist. Andernfalls würde die beobachtete Kinetik 2. Ordnung (1. Ordnung bezüglich Dioxiran sowie Silan) nicht zum Vorschlag **4'** passen.



Wir fassen zusammen, daß der Oxenmechanismus am besten mit den gegenwärtigen experimentellen Fakten zur Sauerstofffunktionalisierung von Silanen in Einklang ist. Vom präparativen Standpunkt aus ist wichtiger, daß eine bequeme, ergiebige und stereospezifische Direktumwandlung der Silane **2** in die Silanole **3** zugänglich gemacht wurde.

Eingegangen am 23. März 1990 [Z 3871]

- [1] Übersichtsartikel: a) W. Adam, R. Curci, J. O. Edwards, *Acc. Chem. Res.* 22 (1989) 205; b) R. W. Murray, *Chem. Rev.* 89 (1989) 1187; c) R. Curci in A. L. Baumstark (Hrsg.): *Advances in Oxygenated Processes*, Vol. 2, JAI, Greenwich (CT) 1990, Kapitel 1.
- [2] R. Mello, M. Fiorentino, C. Fusco, R. Curci, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 6749.
- [3] R. Corriu, C. Guerin, J. Moreau, *Top. Stereochem.* 15 (1984) 43.
- [4] R. Tacke, H. Linoh, L. Ernst, U. Moser, E. Mutschler, S. Sarge, H. K. Cammenga, G. Lambrecht, *Chem. Ber.* 120 (1987) 1229.
- [5] G. L. Larson, L. del Valle, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.* 11 (1981) 173.
- [6] L. H. Sommer, L. A. Ulland, G. A. Parker, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 3469.
- [7] P. S. Bailey in H. H. Wasserman (Hrsg.): *Ozonization in Organic Chemistry*, Vol. 2, Academic Press, New York 1982, S. 329.
- [8] E. J. Corey, M. M. Mehrotra, A. U. Khar, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 2472.
- [9] (+)-**2c** (Tabelle 1) wurde durch Reduktion von (-)- $\alpha$ -Naphthylphenylmethylenethoxysilan mit LiAlH<sub>4</sub>[10] erhalten; die Silane **2a**, **b** sind kommerziell erhältlich.
- [10] L. H. Sommer, C. L. Frye, G. A. Parker, K. W. Michael, *J. Am. Chem. Soc.* 86 (1964) 3271.
- [11] Die isolierten Silanole sind alle bekannt und wurden spektroskopisch identifiziert.
- [12] a) A. G. Brook, J. M. Duff, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 2118; b) H. Sakurai, M. Murakami, M. Kumada, *ibid.* 91 (1969) 519.
- [13] A. G. Brook, J. M. Duff, D. G. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 7567.
- [14] L. Spialter, W. A. Swansiger, L. Pazdernik, M. E. Freeburger, *J. Organomet. Chem.* 27 (1971) C25.
- [15] L. Spialter, L. Pazdernik, S. Bernstein, W. A. Swansiger, G. R. Buell, M. E. Freeburger, *Adv. Chem. Ser.* 112 (1972) 65.
- [16] S. A. Kafafi, R. I. Martinez, J. T. Herron in J. F. Liebman, A. Greenberg (Hrsg.): *Modern Models of Bonding and Delocalization*, VCH, FL-Deerfield Beach 1988.

## Imidazo[1,2-e][1,3,5]triazepin-Derivate: erste Verbindungen mit einem neuen Heterocyclensystem \*\*

Von Gerd Kaupp\* und Klaus Sailer

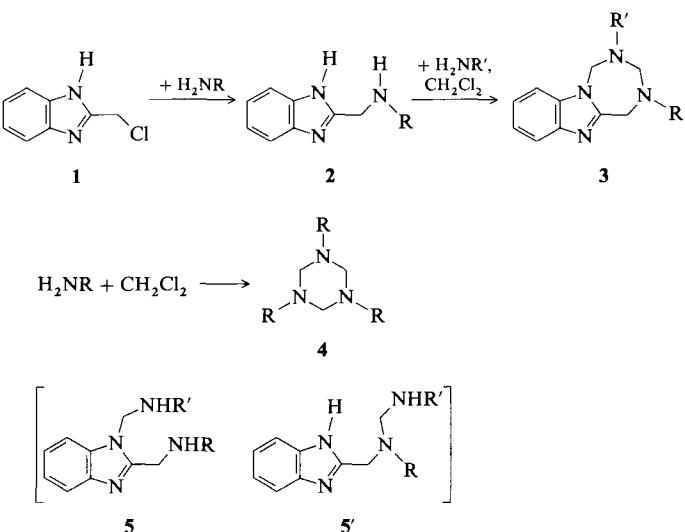
Zweikernige Heterocyclen mit vier Stickstoffatomen spielen in der belebten Natur eine bedeutende Rolle. So sind die

[\*] Prof. Dr. G. Kaupp, Dipl.-Chem. K. Sailer  
Fachbereich Chemie – Organische Chemie I – der Universität  
Postfach 2503, D-2900 Oldenburg

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie sowie dem Bundesminister für Forschung und Technologie (Projekt 10 IVS 325) gefördert. Wir danken Herrn Sven Krüger für die Synthese der Verbindung **3e** und der Firma BASF, Ludwigshafen, für die gasförmigen Amine.

biologischen Wirkungen von Purinen, Pteridinen und verwandten Stoffklassen von kaum zu überblickender Vielfalt<sup>[1]</sup>. Wir berichten über eine einfache Synthese eines neuen Tetraazaheterocyclensystems, in dem ein fünf- und ein siebgliedriger Ring miteinander verknüpft sind<sup>[2]</sup>.

Läßt man auf 2-Chlormethylbenzimidazol **1** Methylamin oder Ethylamin in Dichlormethan einwirken, so entstehen direkt **3a** (60%) bzw. **3b** (53%, dieses neben 34% **2b**).



a: R = R' = CH<sub>3</sub>; b: R = R' = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; c: R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R' = CH<sub>3</sub>;  
d: R = H, R' = CH<sub>3</sub>; e: R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R' = CH<sub>3</sub>

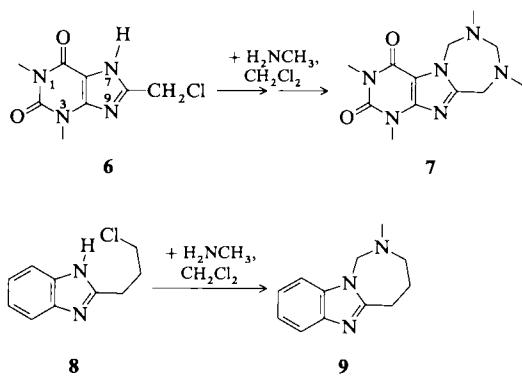
Bei diesen komplexen Reaktionen werden ohne Umlagerung zwei Äquivalente primäres Amin und zwei Äquivalente Dichlormethan unter mehrfacher HCl-Abspaltung so eingebaut, daß sich ein siebgliedriger Ring als Teil des bisher unbekannten Heterocyclensystems **3** bildet. Die hohe Bildungstendenz von **3** ist überraschend und weist auf eine hohe Stabilität hin.

Erwartungsgemäß kann die Synthese zweistufig durchgeführt werden; dabei wird zunächst **2** in Diethylether oder Chloroform synthetisiert. Dieses Verfahren ist aber nur dann vorzuziehen, wenn unterschiedliche Reste R und R' wie in **3c** (54%), **3d** (57%) und **3e** (88%) eingeführt werden sollen. Als Zwischenprodukte sind entweder **5** oder **5'** zu diskutieren, die nach Reaktion mit Dichlormethan zu **3** cyclisieren.

Die hohe Substitutionsbereitschaft von wasserfreiem Dichlormethan gegenüber primären Aminen ist erstaunlich. Dimethylamin als sekundäres Amin reagiert erst bei 70 °C im Druckgefäß mit Dichlormethan (zu Tetramethylmethylenediamin), cyclische Basen wie Pyrrolidin bei Raumtemperatur in Gegenwart von NaOH<sup>[3]</sup>. Wir fanden unter unseren sehr milden Reaktionsbedingungen als Nebenprodukte geringe Mengen an **4a**, **b**, die offensichtlich ohne Mitwirkung weiterer Reagenzien aus Dichlormethan und primären Alkylaminen entstehen<sup>[4]</sup>. Dies ist in Einklang mit den mechanistischen Vorstellungen.

Für Edukte wie das Theophyllinderivat **6**<sup>[5]</sup> stellt sich die Frage der Regioselektivität, da die Reaktion zu Intermediaten analog **5** oder **5'** über die deprotonierten Imidazolsysteme führen sollte. Im Falle von **6** wird eine Cyclisierung nur zu N-7 unter Bildung von **7**, nicht aber zu N-9 (von **6**) gefunden. Dies ist im Einklang mit semiempirischen AM1- und PM3-Rechnungen<sup>[6]</sup>, nach denen **7** um 8.3 bzw. 6.2 kcal mol<sup>-1</sup> stabiler ist als das analoge Cyclisierungsprodukt zu N-9 (von **6**) und welche erkennen lassen, daß letzteres sterisch stark gehindert wäre.

<sup>13</sup>C-NMR-spektroskopisch kann die Struktur von **7** aufgrund des Signals bei  $\delta = 65.4$  eindeutig nachgewiesen werden, das dem mit dem Imidazol-N verbundenen Aminalkohlenstoffatom zukommt und für das die C13-NMR/IR-Datenbank<sup>[7]</sup> einen Wert von  $\delta = 67.7 \pm 3.7$  (für die alternative Struktur  $58.9 \pm 2.1$ ) prognostiziert.



Die Verbindung **7** ist das erste Derivat eines 1,3-Dimethyl[1,3,5]triazepino[7,1-f]xanthins. Sie enthält wie **3** die teilhydrierte Imidazo[1,2-e][1,3,5]triazepin-Untereinheit. Es ist nicht daran zu zweifeln, daß sich weitere Verbindungen

Tabelle 1. Wichtige physikalische und spektroskopische Daten der Verbindungen **2**, **3**, **6**, **7** und **9**. UV-Spektren in  $\text{CH}_3\text{OH}$ ; 300 MHz-<sup>1</sup>H- und 75 MHz-<sup>13</sup>C-NMR-Spektren in  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C, TMS intern; 70 eV-Massenspektren.

<b>2a:</b> Fp = 128 °C ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ ); UV: $\lambda_{\max} = 243$ , 269(sh), 274, 280 nm; <sup>1</sup> H-NMR: $\delta = 7.55$ –7.49 (2H, AA'BB'), 7.3 (2NH, s, breit), 7.22–7.16 (2H, BB'AA'); 4.00 (2H, s), 2.40 (3H, s); <sup>13</sup> C-NMR: $\delta = 151.59$ , 138.09 (2C), 122.43 (2C), 114.82 (2C), 47.99, 34.93; MS: $m/z$ 161 ( $M^+$ , 2%), 160 (14), 148 (6), 132 (100), 131 (34), 119 (16), 118 (10), 104 (6); Dihydrochlorid vgl. [10]
<b>2b:</b> Fp = 98 °C ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ ); Dihydrochlorid vgl. [10]
<b>2d:</b> Fp = 91 °C ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ ); Dihydrobromid vgl. [11]
<b>2e:</b> Fp = 163 °C ( $\text{EtOAc/Et}_2\text{O}$ ) ([12]: 162 °C)
<b>3a:</b> Fp = 162 °C ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ ); UV: $\lambda_{\max} = 248.5$ , 269(sh), 275, 282 nm; <sup>1</sup> H-NMR: $\delta = 7.77$ –7.70 (1H), 7.38–7.21 (3H), 5.18 (2H, s), 4.10 (2H, s), 3.98 (2H, s), 2.46 (3H, s), 2.40 (3H, s); <sup>13</sup> C-NMR (exp./simuliert [7]): $\delta = 154.08$ /156.7, 142.04/141.4, 136.05/134.4, 122.62/123.5, 121.71/122.9, 119.80/119.9, 108.47/111.0, 80.72/77.4 + 3.9, 63.94/57.8 ± 8.3, 54.83/47.1 ± 8.1, 42.65/39.7, 38.19/39.7; MS: $m/z$ 217 ( $M^+$ , 4%), 216 (28), 173 (88), 172 (32), 158 (4), 145 (10), 132 (100), 131 (60), 104 (9), 103 (28)
<b>3b:</b> Fp = 123 °C ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ ); <sup>1</sup> H-NMR: $\delta = 7.75$ –7.70 (1H), 7.38–7.20 (3H), 5.08 (2H, s), 4.07 (2H, s), 4.02 (2H, s), 2.54 (2H, q, $J = 7.2$ Hz), 2.50 (2H, q, $J = 7.0$ Hz), 1.07 (3H, t, $J = 7.0$ Hz), 1.03 (3H, t, $J = 7.2$ Hz); <sup>13</sup> C-NMR: $\delta = 154.44$ , 142.02, 135.86, 122.45, 121.50, 119.70, 108.40, 77.49, 61.10, 51.78, 48.17, 43.48, 13.03, 13.02
<b>3c:</b> Fp = 103 °C ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ ); <sup>1</sup> H-NMR: $\delta = 7.73$ –7.69 (1H), 7.35–7.20 (3H), 5.12 (2H, s), 4.15 (2H, s), 4.07 (2H, s), 2.63 (2H, q, $J = 7.2$ Hz), 2.38 (3H, s), 1.13 (3H, t, $J = 7.2$ Hz)
<b>3d:</b> Fp = 136 °C ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ); <sup>1</sup> H-NMR: $\delta = 7.75$ –7.70 (1H), 7.29–7.16 (3H), 5.19 (2H, s), 4.28 (2H, s), 4.20 (2H, s), 2.19 (3H, s)
<b>3e:</b> Fp = 184 °C ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ); UV: $\lambda_{\max} = 245$ , 274, 280 nm; <sup>1</sup> H-NMR: $\delta = 7.82$ –7.74 (1H), 7.32–7.22 (3H), 7.09–7.21 (4H), 6.78–6.71 (1H), 5.24 (2H, s), 4.89 (2H, s), 4.85 (2H, s), 2.15 (3H, s); <sup>13</sup> C-NMR: $\delta = 154.45$ , 142.27, 135.78, 129.28 (2C), 122.73, 121.81, 119.83, 118.84, 114.39 (2C), 108.63, 73.34, 64.66, 49.28, 37.53; MS: $m/z$ 278 ( $M^+$ , 8%), 236 (13), 235 (74), 234 (19), 223 (3), 147 (5), 132 (88), 131 (15), 117 (5), 105 (100), 104 (42)
<b>6:</b> Fp = 248 °C ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) ([5]: 241 °C)
<b>7:</b> Fp = 179 °C ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ); UV: $\lambda_{\max} = 276$ nm; <sup>1</sup> H-NMR: $\delta = 5.52$ (2H, s), 3.96 (2H, s), 3.92 (2H, s), 3.60 (3H, s), 3.40 (3H, s), 2.51 (3H, s), 2.47 (3H, s); <sup>13</sup> C-NMR: $\delta = 155.04$ , 153.27, 151.37, 146.90, 108.08, 80.80, 65.47, 54.36, 40.03, 37.92, 29.54, 27.69; MS: $m/z$ 278 ( $M^+$ , 11%), 235 (100), 220 (3), 206 (4), 194 (52), 193 (28), 164 (7), 152 (15), 137 (4), 135 (8), 109 (2), 107 (10)
<b>9:</b> Fp = 153 °C ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ ); UV: $\lambda_{\max} = 248$ , 269.5(sh), 275, 282 nm; <sup>1</sup> H-NMR: $\delta = 7.72$ –7.66 (1H), 7.30–7.14 (3H), 5.06 (2H, s), 3.27–3.18 (2H), 3.18–3.09 (2H), 2.08 (3H, s), 1.86–1.72 (2H); <sup>13</sup> C-NMR: $\delta = 156.62$ , 142.22, 136.22, 122.13, 121.55, 119.27, 108.31, 76.90, 64.26, 58.00, 36.50, 29.29; MS: $m/z$ 201 ( $M^+$ , 100%), 186 (5), 173 (5), 158 (45), 157 (43), 145 (10), 132 (22), 131 (6), 119 (6), 103 (4), 101 (6)

des neuen Heterocyclentyps aufbauen lassen werden und daß bei unsymmetrischer Substitution interessante Regioselektivitäten studiert werden können.

Der Vorteil von Dichlormethan gegenüber Formaldehyd/Salzsäure<sup>[8]</sup> (Vermeidung von Wasser und starker Säure) wird auch durch die Synthese von **9** aus **8** verdeutlicht (45%).

Die Konstitution der Verbindungen **3**, **7** und **9** wird durch analytische sowie spektroskopische Daten (Tabelle 1) belegt und durch <sup>13</sup>C-NMR-Spektrumsimulation<sup>[7]</sup> abgesichert, so daß alternative Strukturen mit Sicherheit ausgeschlossen sind<sup>[9]</sup>. Dabei hilft auch der Vergleich von **3** mit **9**.

Die neuen Heterocyclen **3**<sup>[2]</sup> und **7**<sup>[2]</sup> lassen interessante biologische Wirkungen erwarten: Imidazo[1,2-e][1,3,5]triazepine stehen zu Pteridinen in derselben Beziehung wie Azulen zu Naphthalin. Durch Weiterentwicklung des Synthesewegs sollten Derivate **3** mit  $R = R' = H$  zugänglich werden, deren Oxidation zu Tetraaza-Azulen-Kationen führen sollte.

### Experimentelles

**2a:** In die Mischung aus 500 mg (3.0 mmol) **1** und 50 mL wasserfreiem Chloroform oder Diethylether leitet man bei 0 °C 30 min einen schwachen Strom (150 mL min<sup>-1</sup>) Methylamin, läßt die Lösung 10 h bei Raumtemperatur stehen, erhitzt die noch klare Lösung zur Abscheidung von Methylaminhydrochlorid 30 min unter Rückfluß, verdampft das Lösungsmittel und extrahiert aus dem Rückstand die Verbindung **2a** mit Diethylether. Ausbeute 450 mg (93%), Fp = 128 °C ( $\text{Et}_2\text{O}$ ). Entsprechend erhält man mit Ethylamin (0 °C), Ammoniak (−35 °C) oder Anilin (62 °C) **2b** [10], **2c** [13] bzw. **2a** [12].

**3a,b,7:** In die Aufschämmung von 500 mg (3.0 mmol) **1** oder 1.73 g (7.6 mmol) **6** in 50 mL wasserfreiem ( $\text{CaCl}_2$ ) Dichlormethan leitet man bei −30 °C 30 min einen schwachen Strom (150 mL min<sup>-1</sup>) Methylamin (Ethylamin für **3b**) aus der Stahlflasche. Die dabei entstandene Lösung bleibt 10 h bei Raumtemperatur stehen und wird dann 30 min unter Rückfluß erhitzt, wobei überschüssiges Amin abdampft und das Aminhydrochlorid ausfällt. Man dampft im Vakuum zur Trockne ein, extrahiert aus dem gelben Kristallbrei 390 mg (60%) **3a**, 390 mg (53%) **3b** bzw. 723 mg (34%) **7** [neben 180 mg (34%) **2b** bzw. 390 mg (23%) des **2a** entsprechenden Amins **6** mit  $\text{NHCH}_3$ , anstelle von Cl] und verdampft anhaftendes **4a,b** (100–200 mg) im Hochvakuum. Beginnt man die Synthese mit **2a**, so erhält man 92% **3a**. Entsprechend werden **3c** (54%), **3d** (57%) und **3e** (88%) aus **2b**, **2d** bzw. **2e** sowie **9** (45%) aus **8** [14] erhalten.

Eingegangen am 26. Januar,  
ergänzte Fassung am 5. Mai 1990 [Z 3760]

### CAS-Registry-Nummern:

- 1, 4857-04-9; **2a**, 98997-01-4; **2b**, 127855-46-3; **2c**, 5805-57-2; **2e**, 5805-59-4; **3a**, 127855-47-4; **3b**, 127855-48-5; **3c**, 127855-50-9; **3d**, 127855-51-0; **3e**, 127855-52-1; **6**, 64398-14-7; **7**, 127855-49-6; **8**, 127855-54-3; **9**, 127855-53-2.

- [1] Siehe beispielsweise D. T. Hurst: *An Introduction to the Chemistry of Pyrimidines, Purines and Pteridines*, Wiley, Chichester 1980; T. W. Stone (Hrsg.): *Purines: Pharmacology and Physiological Role*, VCH, Weinheim 1985; J. A. Blair (Hrsg.): *Chemistry and Biology of Pteridines – Pteridines and Folic Acid Derivatives*, DeGruyter, Berlin 1983.
- [2] Substruktursuchen bei CAS-ONLINE und BEILSTEIN ergeben keine Beispiele für Imidazo[1,2-e][1,3,5]triazepine beliebigen Substitutions-, Hydrierungs-, Anellierungs- und Überbrückungsgrads.
- [3] L. W. Jones, H. F. Whalen, *J. Am. Chem. Soc.* 47 (1925) 1343; H. F. Whalen, L. W. Jones, *ibid.* 47 (1925) 1351; J. E. Mills, C. A. Maryanoff, R. M. Cosgrove, L. Scott, D. F. McComsey, *Org. Prep. Proced. Int.* 16 (1984) 97; inzwischen wurde Prolinamid mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{NH}_3$  bei 50 °C cyclisiert: H. J. Federsel, E. Könberg, L. Lilljequist, B. M. Swahn, *J. Org. Chem.* 55 (1990) 2254.
- [4] Die Verbindungen **4** werden üblicherweise aus primärem Amin und Formaldehyd synthetisiert; siehe beispielsweise Merck-Schuchardt MSInfo 86-10; D. D. Reynolds, B. C. Cossar, *J. Heterocycl. Chem.* 8 (1971) 597.
- [5] H. Brederick, E. Siegel, B. Föhliisch, *Chem. Ber.* 95 (1962) 403.
- [6] QCPE-MOPAC-Version 2.1, Scalar-Version von D. Gerson für IBM 3090, Anpassung an IBM 4381 für VM/SP von M. Woyd und D. Spingat, Universität-Gesamthochschule Essen.
- [7] C13-NMR/IR-Information-System: Hersteller BASF-AG, on-line-Bezug vom Fachinformationszentrum Karlsruhe über STN International, Ja-

- nuar 1990. Wir danken für die Gewährung des großzügigen Hochschulrabatts.
- [8] Nach diesem Verfahren wurden Verbindungen synthetisiert, die das Heterocyclensystem von **9** enthalten: R. I. Fryer, J. V. Earley, *J. Heterocycl. Chem.* 14 (1977) 1435.
- [9] Alle isolierten Verbindungen geben zufriedenstellende Elementaranalysen,  $^1\text{H}$ -NMR-,  $^{13}\text{C}$ -NMR- und Massenspektren.
- [10] A. Bloom, A. R. Day, *J. Org. Chem.* 4 (1939) 14.
- [11] M. Mengelberg, *Chem. Ber.* 92 (1959) 977.
- [12] G. K. Hughes, F. Lions, *J. Proc. R. Soc. N.S. W.* 71 (1938) 209; *Chem. Abstr.* 32, (1938) 58 309.
- [13] W. Ried, F. Grüll, *Chem. Ber.* 96 (1963) 130.
- [14] R. C. de Selms, *J. Org. Chem.* 27 (1962) 2167.

## Helicen-Dianionen: Paratropie verdrillter Phenanthren-Dianionen \*\*

Von Ron Frim, Albrecht Manschreck  
und Mordecai Rabinovitz \*

Das kleinste polycyclische Molekül mit erzwungener Helixstruktur<sup>[1]</sup> ist ein System aus drei Ringen: 4,5-di-substituiertes Phenanthren<sup>[2]</sup>. Es gehört wie die anderen Glieder der Helicenreihe zur  $C_2$ -Punktgruppe und ist chiral. Die Racemisierungsschwelle der Enantiomere ist oft hoch, so daß diese getrennt werden können. Die neutralen Kohlenwasserstoffe sind gemäß ihren  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren ungestört diatrop. Da im neutralen System die HOMO-LUMO-Energiedifferenz groß ist und  $\sigma_{\text{para}}$  die chemische Verschiebung wenig beeinflußt<sup>[3]</sup>, werden die  $^1\text{H}$ -NMR-Signale durch die Variation der Helicität nicht nennenswert verändert<sup>[4, 5]</sup>. Dies sei an den chemischen Verschiebungen der Protonen in 9- und 10-Stellung der Phenanthrene **1–4** demonstriert (Tabelle 1). Diese Kohlenwasserstoffe bilden durch Reduktion mit Alkalimetallen paratrope Dianionen.

Polycyclische  $4n\pi$ -Dianionen wurden NMR-spektroskopisch untersucht<sup>[3]</sup>, um folgende Punkte zu klären: a) die elektronische Struktur und ihren Bezug zur Paratropie; b) die Einzelheiten der Elektronendelokalisierung. Ferner wurde die berechnete HOMO/LUMO-Energiedifferenz mit der Paratropie und mit der NMR-Linienform korreliert<sup>[5]</sup>, ohne jedoch die Möglichkeiten der Delokalisierung in den verschiedenen Systemen einzubeziehen. In keiner dieser Untersuchungen wurde die Auswirkung einer möglichen Nichtplanarität solcher Moleküle auf ihre spektroskopischen Eigenschaften berücksichtigt. Wir haben nun eine Reihe von Kohlenwasserstoffen und ihre zweifach negativ geladenen Derivate untersucht, welche das gleiche  $\text{sp}^2$ -Skelett haben und deren Abweichung von der Planarität bekannt ist<sup>[2]</sup> (siehe oben). Dabei setzten wir voraus, daß die Art der Delokalisierung im wesentlichen gleichbleibt, solange das  $\text{sp}^2$ -Kohlenstoffskelett gleichbleibt, und daß deshalb die Beziehung zwischen der Nichtplanarität des  $4n\pi$ -Systems und den NMR-Parametern untersucht werden kann. Die geladenen  $4n\pi$ -Helicene und besonders die Dianionen der 4,5-disubstituierten Phenanthrene schienen zur Untersuchung ideal, da sich bei diesen Verbindungen die Abweichung von der Planarität sowohl in der elektronischen Struktur als auch in den NMR-Spektren widerspiegeln sollte. Wir berichten hier über den Einfluß der Abweichungen von der Planarität auf die

$^1\text{H}$ -NMR-Daten einer Reihe von Dianionen 4,5-disubstituierter Phenanthrene.

Aus zwei Gründen entschieden wir uns für alkylsubstituierte Phenanthrene: Zum einen kann die Verdrillung des Phenanthrenteils durch die Alkylierung verändert werden, zum anderen zeigt das Phenanthren-Dianion eine signifikante Abhängigkeit seiner  $^1\text{H}$ -NMR-Linienformen von der Art des reduzierenden Metalls sowie von Temperatur und Solvens<sup>[5]</sup>. Das Phenanthren-Dianion hat gemäß den Rechnungen eine mittelgroße HOMO/LUMO-Energiedifferenz<sup>[3–5]</sup>. Systeme mit kleineren Energiedifferenzen liefern keine aufgelösten NMR-Spektren, weil ein thermisch angeregtes Triplett oder sogar ein Triplet im Grundzustand in relativ hoher Konzentration vorliegt. Eine größere Energiedifferenz wird stets gut aufgelöste NMR-Spektren ergeben, weil bei einer Temperaturerhöhung keine Anregung zum Triplettzustand möglich ist. Aus diesem Grund nahmen wir an, jede kleine Änderung der Geometrie des Systems und damit seiner HOMO/LUMO-Energiedifferenz werde eine sehr deutliche Änderung der NMR-Spektren bewirken. Tatsächlich zeigen verdrillte Dianionen von substituierten Phenanthrenen ein reduziertes Ausmaß an Paratropie und wesentlich kleinere Linienbreiten (Abb. 1 und Tabelle 1). Unser

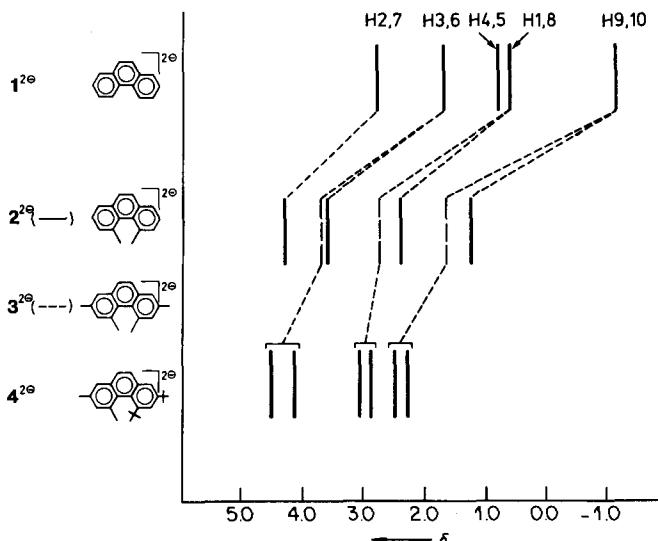


Abb. 1.  $^1\text{H}$ -NMR-Daten (200 MHz) substituierter Phenanthren-Dianionen (als Lithiumsalze), dargestellt als Strichdiagramme. Der Einfluß der helicalen Verdrillung auf die paratropie Verschiebung ist erkennbar.

Schluß, daß diese Ionen verdrillt sind, wird durch DNMR-Untersuchungen<sup>[6]</sup> und durch Rechnungen (MNDO<sup>[7]</sup>, MMX<sup>[8a]</sup>) gestützt. Die Ergebnisse der Rechnungen stimmen gut mit denen der Röntgenuntersuchungen überein<sup>[8b]</sup>.

Beim Übergang vom fast ebenen unsubstituierten Phenanthren-Dianion **1** $^{2\Theta}$  zu den Dianionen mit großen Alkylgruppen werden die  $^1\text{H}$ -NMR-Signale deutlich schärfer, und man erkennt eine Feinstruktur (Tabelle 1). Das Phenanthren-Dianion **1** $^{2\Theta}$  mit Natrium als Gegenion liefert bis hinunter zu  $-70^\circ\text{C}$  kein  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum. Ist das reduzierende Metall Lithium, so erscheinen bei  $-20^\circ\text{C}$  breite Linien. Die Linienformen verbessern sich mit sinkender Temperatur: Bei  $-70^\circ\text{C}$  erhält man ein gut aufgelöstes, leicht auswertbares Spektrum. Die NMR-Ergebnisse für das 4-*tert*-Butylphenanthren-Dianion ähneln denen des Phenanthren-Dianions. Dies läßt sich mit dem Zahnradeffekt erklären, der auftreten kann, wenn die Phenanthrenbindungen beim Übergang zum Dianion etwas länger werden. Stärker verdrillt ist das 2,4,5,7-Tetramethylphenanthren-Dianion **3** $^{2\Theta}$ :

[\*] Prof. Dr. M. Rabinovitz, Dipl.-Chem. R. Frim  
Department of Organic Chemistry, The Hebrew University  
Jerusalem 91904 (Israel)

Prof. Dr. A. Manschreck  
Institut für Organische Chemie der Universität  
D-8400 Regensburg

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der U. S.-Israel Binational Science Foundation gefördert.