

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, ^1H -NMR-, ^{13}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 verdrehter Phenanthren-Dianionen**

Von Ron Frim, Albrecht Mannschreck
und Mordecai Rabinovitz*

Das kleinste polycyclische Molekül mit erzwungener Helixstruktur^[1] ist ein System aus drei Ringen: 4,5-disubstituiertes Phenanthren^[2]. 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 ^1H -NMR-Spektren ungestört diatrop. Da im neutralen System die HOMO-LUMO-Energiedifferenz groß ist und σ_{para} die chemische Verschiebung wenig beeinflußt^[3], werden die ^1H -NMR-Signale durch die Variation der Helicität nicht nennenswert verändert^[4, 5]. 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 paratrophe Dianionen.

Polycyclische $4n\pi$ -Dianionen wurden NMR-spektroskopisch untersucht^[3], 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^[5], 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 sp^2 -Skelett haben und deren Abweichung von der Planarität bekannt ist^[2] (siehe oben). Dabei setzten wir voraus, daß die Art der Delokalisierung im wesentlichen gleichbleibt, solange das 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

^1H -NMR-Daten einer Reihe von Dianionen 4,5-disubstituierter Phenanthrene.

Aus zwei Gründen entschieden wir uns für alkylsubstituierte Phenanthrene: Zum einen kann die Verdrehung des Phenanthrentails durch die Alkylierung verändert werden, zum anderen zeigt das Phenanthren-Dianion eine signifikante Abhängigkeit seiner ^1H -NMR-Linienformen von der Art des reduzierenden Metalls sowie von Temperatur und Solvens^[5]. Das Phenanthren-Dianion hat gemäß den Rechnungen eine mittelgroße HOMO/LUMO-Energiedifferenz^[3–5]. Systeme mit kleineren Energiedifferenzen liefern keine aufgelösten NMR-Spektren, weil ein thermisch angeregtes Triplett oder sogar ein Triplett 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 verdrehte Dianionen von substituierten Phenanthrenen ein reduziertes Ausmaß an Paratropie und wesentlich kleinere Linienbreiten (Abb. 1 und Tabelle 1). Unser

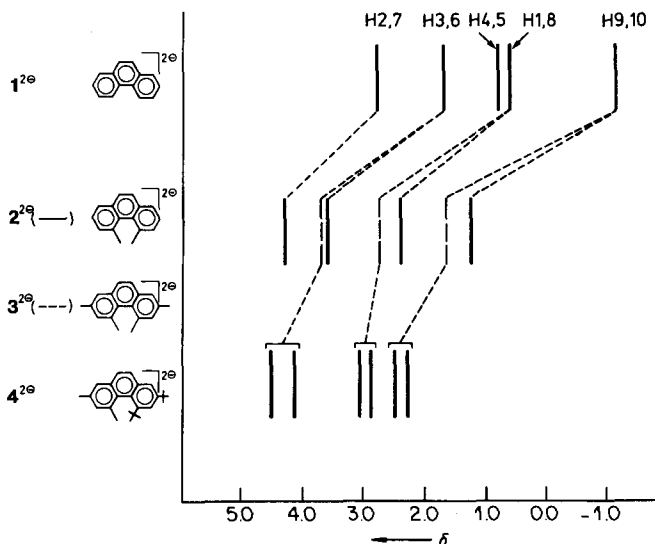


Abb. 1. ^1H -NMR-Daten (200 MHz) substituierten Phenanthren-Dianionen (als Lithiumsalze), dargestellt als Strichdiagramme. Der Einfluß der helicalen Verdrehung auf die paratrophe Verschiebung ist erkennbar.

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

Beim Übergang vom fast ebenen unsubstituierten Phenanthren-Dianion 1^{2-} zu den Dianionen mit großen Alkylgruppen werden die ^1H -NMR-Signale deutlich schärfer, und man erkennt eine Feinstruktur (Tabelle 1). Das Phenanthren-Dianion 1^{2-} mit Natrium als Gegenion liefert bis hinunter zu -70°C kein ^1H -NMR-Spektrum. Ist das reduzierende Metall Lithium, so erscheinen bei -20°C breite Linien. Die Linienformen verbessern sich mit sinkender Temperatur: Bei -70°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 verdreht ist das 2,4,5,7-Tetramethylphenanthren-Dianion 3^{2-} :

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

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

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

Tabelle 1. Einfluß der räumlichen Struktur polycyclischer 4nπ-Helicene auf ihre ¹H-NMR-Spektren und ihre berechneten Verdrillungswinkel.

	δH9, H10[a]		Protonen-Linienformen[b]		Ber. Verdrillungswinkel [°]		restliche NMR-Daten[a, c]
	Kohlenwasserstoff	Dianion	Na [⊕] als Gegenion	Li [⊕] als Gegenion	Kohlenwasserstoff (MMX/MNDO) [8,7]	Anion (MNDO)[7]	
1	7.83	− 1.14	kein Spektrum	aufg. − 70 °C	0/2	19.87	0.62 (d, 2H; H1,8), J = 6.5 Hz; 0.80 (d, 2H; H4,5), J = 5.7 Hz; 1.69 (t, 2H; H3,6), J = 6.2 Hz; 2.75 (t, 2H; H2,7), J = 6.5 Hz
2	7.57	1.23	Lv. − 20 °C	aufg. + 20 °C	33.02/36.86	58.82	2.40 (d, 2H; H1,8), J = 6.3 Hz; 3.62 (d, 2H; H3,6), J = 6.3 Hz; 4.32 (t, 2H; H2,7), J = 6.3 Hz
3	7.47	1.65	Lv. − 20 °C	aufg. + 20 °C	33.15/−	−	2.74 (s, 2H; H1,8); 3.71 (s, 2H; H3,6); 0.65, 0.04 (s, 6H, 6H; Me)
4	7.59d 7.87d J = 2 Hz	2.49d 2.28d J = 2 Hz	aufg. − 70 °C	aufg. + 20 °C	40.38/42.21	74.04	2.87, 3.07 (s, 1H, 1H; H1,8); 4.15, 4.54 (s, 1H, 1H; H3,6); 1.23, 0.73 (s, 9H, 9H; tBu); 1.42, 0.84 (s, 3H, 3H; Me)

[a] Lithiumsalze. Signallage bezüglich TMS; die Linie von [D₈]THF bei δ = 3.67 wurde als Standard verwendet. [b] Lv. = Linienverbreiterung, aufg. = gut aufgelöste Signale. [c] δ-Werte und Kopplungskonstanten der Anionen (außer H9 und H10).

Hier beobachten wir eine signifikante Linienverschärfung. Wird Natrium zur Reduktion des (4n + 2)π-Systems **3** verwendet, so ergeben sich bei − 20 °C breite Signale, bei − 70 °C dagegen ziemlich scharfe Linien (allerdings ohne erkennbare Spin-Spin-Kopplungen). Vom Lithiumsalz dieses Dianions erhält man schon bei Raumtemperatur ein gut aufgelöstes Spektrum. Die Überführung von 2,4-Di-*tert*-butyl-5,7-dimethylphenanthren **4**^[2] in sein Dianion ergab einen noch stärkeren Effekt, d. h. **4**^{2⊖}/2 Na[⊕] liefert schon bei − 20 °C ein aufgelöstes Spektrum, das Dilithiumsalz erwartungsgemäß bei Raumtemperatur.

Dianionen mit zusätzlichen Alkylsubstituenten in anderen Stellungen als der 4- oder 5-Position zeigen Linienformen, die denen des ausschließlich 4,5-disubstituierten Phenanthren-Dianions **2**^{2⊖} sehr ähneln (Tabelle 1). Je stärker das Helicen verdrillt ist, um so mehr ist die Paratropie des 4nπ-Systems verringert^[4].

Um dieses Phänomen genauer zu untersuchen, wandten wir uns den ¹H-NMR-Signalen der Protonen in 9- und 10-Stellung der substituierten Phenanthrene zu. Dieselben Effekte wie dort treten auch bei den Protonen der anderen Positionen auf. Die 9, 10-Positionen tragen die größte Ladungsdichte, wie man aus den NMR-Spektren und ωβ-HMO-Rechnungen für zweifach geladenes Phenanthren **1**^{2⊖} ableiten kann. Je mehr der Phenanthrenteil verdrillt ist, um so weniger ist das Spektrum zu höherer Feldstärke verschoben (Tabelle 1). Beispielsweise sind im Spektrum des Phenanthren-Dianions **1**^{2⊖}/2 Li[⊕] die Signale der Protonen in 9- und 10-Stellung bei δ = − 1.14 zu finden, während sie im 2,4,5,7-Tetramethylphenanthren-Dianion **3**^{2⊖}/2 Li[⊕] nach δ = + 1.65 verschoben sind. Die drastische Verschiebungsdifferenz von Δδ = 2.79 ergibt sich aus dem unterschiedlichen Ausmaß der Paratropie in **1**^{2⊖} und **3**^{2⊖}. Im Spektrum des Dianions von 2,4-Di-*tert*-butyl-5,7-dimethylphenanthren **4**^{2⊖}/2 Li[⊕] erscheinen jene Protonensignale bei δ = 2.49 und 2.28. In allen untersuchten Fällen wurde dieselbe Ladungsverteilung beobachtet. Bei Änderungen des Gegenions, des Lösungsmittels und der Temperatur blieb das NMR-Verhalten der Anionen (Linienformen und Verschiebungsdifferenzen) der Tendenz nach gleich.

Die Paratropie antiaromatischer 4nπ-Systeme und die Linienform ihrer ¹H-NMR-Signale korrelieren also mit dem Ausmaß ihrer Verdrillung. Da Antiaromatizität (genau wie Aromatizität) eine wirkungsvolle Delokalisierung zur Voraussetzung hat, glauben wir, daß die Verdrillung des Moleküls seine antiaromatischen Eigenschaften verringert. Die paratrophe Verschiebung und die NMR-Linienformen können demnach als Sonden für die Antiaromatizität dienen.

- [1] K. P. Meurer, F. Vögtle, *Top. Curr. Chem.* **127** (1985) 1.
- [2] H. Scherübl, U. Fritzsche, A. Mannschreck, *Chem. Ber.* **117** (1984) 336.
- [3] Übersichten: a) M. Rabinovitz, *Top. Curr. Chem.* **146** (1988) 99; b) M. Rabinovitz, Y. Cohen, *Tetrahedron* **44** (1988) 6957; c) K. Müllen, *Chem. Rev.* **84** (1984) 603.
- [4] M. Karplus, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **38** (1963) 2803.
- [5] a) A. Minsky, A. Y. Meyer, M. Rabinovitz, *Tetrahedron* **41** (1985) 785; b) A. Minsky, A. Y. Meyer, R. Poupko, M. Rabinovitz, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 2164.
- [6] D-NMR-Untersuchungen der Dianionen werden gegenwärtig durchgeführt. Die Δ*G*^{*}-Werte der neutralen Systeme sind bekannt[2]. Für Δ*G*^{*} des 1,4,8-Trimethyl-5-isopropylphenanthren-Dianions ergibt sich ein unterer Grenzwert von 65 kJ mol^{−1}.
- [7] MNDO-Rechnungen wurden am Gerät CDC Syber 180/855 mit NOS 2.7.1 und NOS/VE 1.4.1 durchgeführt. Programm: M. J. S. Dewar, W. Thiel, *Molecular Theory Program, Version 2.5*. Die Parameter für Wasserstoffbindungen und für Lithium wurden 1986 von A. Golblum, Hebrew University of Jerusalem, eingefügt.
- [8] a) Die MNDO-Rechnungen wurden am Olivetti M240 mit einem Mathematik-Coprozessor 18987 durchgeführt; PC Model MMX Calculations Serena Software. b) Röntgenuntersuchungen: R. Cosmo, T. W. Hambley, S. Sternhell, *J. Org. Chem.* **52** (1987) 3119.
- [9] Die NMR-Spektren wurden an einem Bruker-PFT-Spektrometer WP-200 SY bei 200.133 MHz (¹H-NMR) ausgeführt (²H-Lock-System; Aspect-2000-Rechner mit 32 K).
- [10] Herstellung der zu messenden NMR-Lösungen: Lithium- oder Natriumdraht wurde in den oberen Teil eines verlängerten NMR-Röhrchens eingebracht, das 5–10 mg der polycyclischen Verbindung in 0.7 cm³ [D₈]THF (Aldrich) enthält. Die gefrorene Lösung wurde entgast und unter Vakuum abgeschmolzen. Mit dem Metall wurde die Lösung durch Umdrehen des Röhrchens in Kontakt gebracht.

C₄O₂ (1,2,3-Butatrien-1,4-dion), das erste Dioxid des Kohlenstoffs mit einer geraden Anzahl C-Atome

Von Günther Maier*, Hans Peter Reisenauer, Heinz Balli, Willy Brandt und Rudolf Janoschek

Professor Wolfgang Kirmse zum 60. Geburtstag gewidmet

Die seit langem bekannten Dioxide des Kohlenstoffs CO₂, C₃O₂ **3** und das kürzlich von uns hergestellte C₅O₂ **5**^[1] haben eine ungerade Anzahl C-Atome. Analoga mit gerader

- [*] Prof. Dr. G. Maier, Dr. H. P. Reisenauer
Institut für Organische Chemie der Universität
Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen
Prof. Dr. H. Balli, Dipl.-Chem. W. Brandt
Institut für Farbenchemie der Universität
St. Johannsvorstadt 10, CH-4056 Basel (Schweiz)
Prof. Dr. R. Janoschek
Institut für Theoretische Chemie der Universität
Mozartgasse 14, A-8010 Graz (Österreich)

Eingegangen am 19. Februar 1990 [Z 3805]