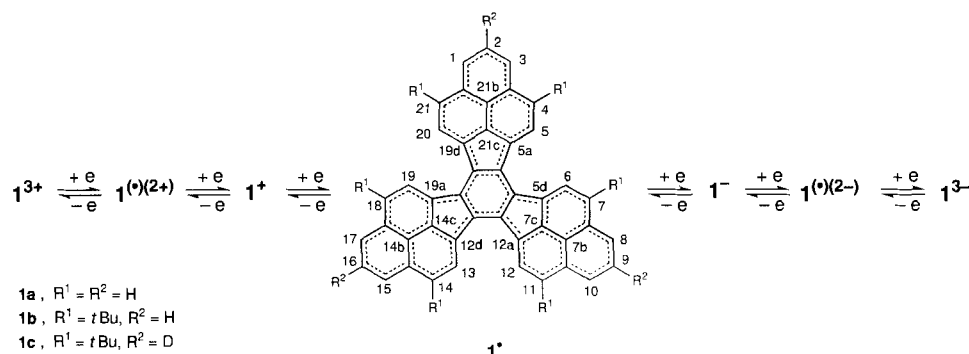


# Hexa-*tert*-butyltribenzodecacyclenyl: eine sechsstufig redoxamphotere Verbindung\*\*

Takashi Kubo, Kagetoshi Yamamoto, Kazuhiro Nakasuji\*, Takeji Takui und Ichiro Murata

Einige organische Verbindungen weisen ein amphoterer Redoxverhalten auf<sup>[1]</sup>, d. h. die numerische Summe ihres Oxidations- und ihres Reduktionspotentials,  $E^{\text{sum}} = E^{\text{ox}} + (-E^{\text{red}})$ , ist sehr klein. Solche Verbindungen lassen sich durch Elektronenübertragungsprozesse sowohl leicht oxidieren als auch leicht reduzieren. Kürzlich gelang uns die Synthese eines Kohlenwasserstoffs mit vierstufig redoxamphotem Verhalten, wobei zwei Phenalenyleinheiten für die amphoterer Redoxseigenschaften entscheidend waren. Daher schien uns das Tribenzodecacyclenyl **1a**, das drei Phenalenyleinheiten enthält, zur Untersuchung der amphoterer Eigenschaften größerer Kohlenwasserstoffe geeignet. Man kann vermuten, daß **1a** ein sechsstufig redoxamphoterer Verhalten aufweist (Schema 1)<sup>[2]</sup> und sich leicht in hochgeladene Spezies wie das Triktion und das Trianion überführen lassen sollte. Wir berichten hier über die Synthese von **1b**, dem Hexa-*tert*-butyl-Derivat von **1a**, sowie über die Eigenschaften der Spezies **1b<sup>•</sup>**, **1b<sup>3+</sup>** und **1b<sup>3-</sup>**.

Die Ausgangsverbindung 2,5,8,11,14,17-Hexa-*tert*-butyldecacyclen **2**<sup>[3]</sup> wurde direkt durch Friedel-Crafts-Alkylierung von Decacyclen<sup>[4]</sup> hergestellt (Schema 2). Die Bromierung von **2** führte zu einem Isomerengemisch aus den Tribromiden **3** in 76% Ausbeute<sup>[5]</sup>, die in der üblichen Weise in die Tripropionsäure-Derivate **7** überführt wurden (in Schema 2 ist jeweils nur ein Isomer gezeigt). Friedel-Crafts-Cyclisierung von **7** lieferte die Triketone **8**, die reduziert und anschließend zu den Trihydroverbindungen **10** dehydriert wurden<sup>[6]</sup>. Die Dehydrierung von **10** mit *p*-Benzochinon oder *p*-Chloranil führte zum neutralen Monoradikal **1b<sup>•</sup>**, das als luftempfindlicher, brauner Feststoff isoliert wurde (Schema 2).



Schema 1. Sechsstufiges amphoterer Redoxverhalten von **1<sup>•</sup>**.

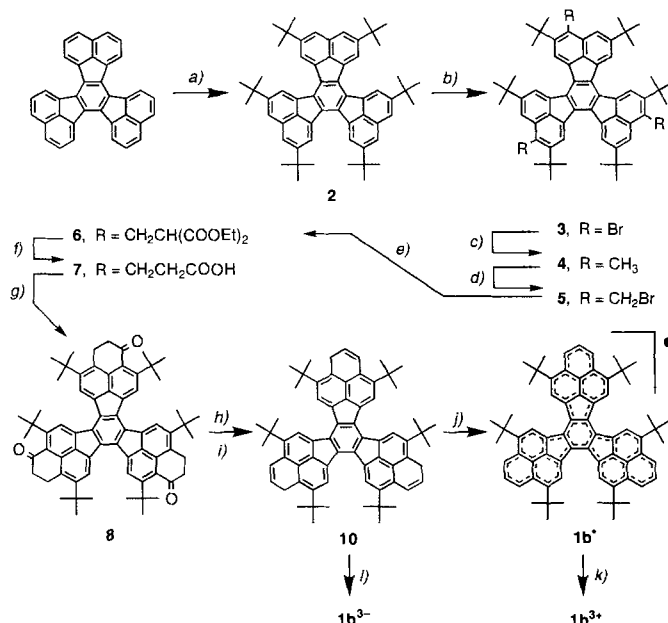
[\*] Prof. Dr. K. Nakasuji, T. Kubo, Prof. Dr. K. Yamamoto, Prof. Dr. I. Murata<sup>[†]</sup>

Department of Chemistry, Faculty of Science  
 Osaka University  
 Toyonaka, Osaka 560 (Japan)  
 Telefax: Int. +6/8 50-53 95

Prof. Dr. T. Takui  
 Department of Chemistry, Faculty of Science  
 Osaka City University  
 Sumiyoshi-ku, Osaka 558 (Japan)

[†] Gegenwärtige Adresse:  
 Fukui Institute of Technology  
 Gakuen, Fukui 910 (Japan)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom japanischen Ministerium für Erziehung, Wissenschaft und Kultur durch ein Grant-in-Aid for Scientific Research on Priority Areas unterstützt. Wir danken Dr. K.-U. Klabunde für die Mitarbeit zu Beginn dieses Projektes.



Schema 2. a)  $tBuCl$ ,  $AlCl_3$ ,  $CH_2Cl_2$ , Raumtemperatur, 2 h, 74%; b)  $Br_2$ ,  $CH_2Cl_2$ , Raumtemperatur, 2 h, 76%; c)  $nBuLi$ ,  $CH_3I$ , THF,  $-78^\circ C \rightarrow$  Raumtemperatur, 81%; d) *N*-Bromsuccinimid, Dibenzoylperoxid, Benzol, Rückfluß, 10 min, 96%; e)  $NaOEt$ ,  $CH_3(CO_2Et)_2$ , Benzol, EtOH, Raumtemperatur, 1 d, 36%; f) 1. wäßrige  $KOH$ , EtOH, 2. 4  $N$   $HCl$ , 3.  $100^\circ C$ , 95%; g) 1.  $(COCl)_2$ , 2.  $AlCl_3$ ,  $CH_2Cl_2$ ,  $-50^\circ C$ , 4 h, 99%; h)  $NaBH_4$ ,  $CH_2Cl_2$ , EtOH, Rückfluß, 1 d, 92%; i) kat. *p*-Toluolsulfonsäure, Benzol, Rückfluß, 5 min, 90%; j) *p*-Benzochinon oder *p*-Chloranil, Benzol, Rückfluß, 10 min; k)  $D_2SO_4$  conc. oder 3 Äquiv.  $\{(p-BrC_6H_4)_3N\}^+ [SbCl_6]^-$ ; l) Kalium-Spiegel, Vakuum,  $[D_8]THF$ ,  $-78^\circ C$ , 1 Woche.

Zwar wurde das ESR-Signal von **1b<sup>•</sup>** beobachtet, doch konnten die Hyperfein-Kopplungskonstanten (hfc-Konstanten) wegen der niedrigen Auflösung nicht bestimmt werden. Das ESR-Spektrum der deuterierten Verbindung **1c<sup>•</sup>** war dagegen klar strukturiert<sup>[7]</sup>, und die hfc-Konstanten wurden zu 1.43 G (6 H) und 0.47 G (6 H) bestimmt. Die hfc-Konstanten der Wasserstoffatome H-2, H-9 und H-16 in **1b<sup>•</sup>** wurden durch Computersimulation bestimmt. Die Zuordnung der hfc-Konstanten  $a_{H\mu}$  zu den Protonen in den jeweiligen Positionen  $\mu$  beruht auf einer HMO-McLachlan-Rechnung ( $\lambda = 1.2$ )<sup>[8]</sup> der Spindichten in **1a<sup>•</sup>**. Die hfc-Konstanten und die berechneten

Spindichten sind in Tabelle 1 wiedergegeben. Die lineare Beziehung zwischen den hfc-Konstanten und den theoretischen Werten für die Spindichten deutet darauf hin, daß die Delokalisierung des ungepaarten Elektrons nicht auf eine Phenalenyleinheit beschränkt ist, sondern über das gesamte  $C_{3v}$ -symmetrische Molekülgerüst wirksam ist.

Das in Dichlormethan aufgenommene Cyclovoltammogramm von **1b<sup>•</sup>** zeigt sechs reversible Einelektronenübergänge (Abb. 1). Die elektrochemischen Daten von **1b<sup>•</sup>** und von ähnlichen Kohlenwasserstoffen mit nur zwei Phenalenyleinheiten sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Die Summe der Redoxpotentiale  $E_1^{\text{sum}}$  von **1b<sup>•</sup>** ist erheblich kleiner als die der bislang für Kohlenwasserstoffe gefundenen Werte. Ein derart kleiner Wert kann mit der hohen elektronischen Stabilität der drei Redoxstufen der Phenalenyleinheiten erklärt werden, die auf der Deloka-

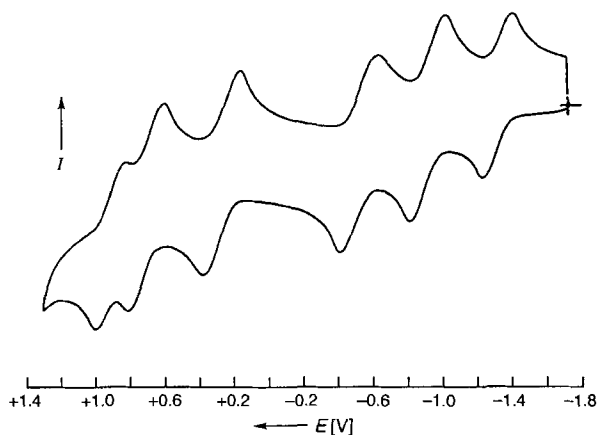


Abb. 1. Cyclovoltammogramm von **1b** bei 0 °C in Dichlormethan mit 0.1 M  $n\text{Bu}_4\text{NClO}_4$  als Hilfselektrolyt. Vorschubgeschwindigkeit  $100 \text{ mV s}^{-1}$ .

Tabelle 1. hfc-Konstanten  $a_{\text{H}}$  und Spindichten  $\rho_{\text{H}}$  von **1b** sowie  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebungen  $\delta$  von **1b** $^{3+}$  und **1b** $^{3-}$ .

Position $\mu$	<b>1b</b>		<b>1b</b> $^{3+}$		<b>1b</b> $^{3-}$	
	$a_{\text{H}} [\text{G}][\text{a}]$	$\rho_{\text{H}} [\text{b}]$	$\delta(^1\text{H})$	$\delta(^{13}\text{C})[\text{c}]$	$\delta(^1\text{H})$	$\delta(^{13}\text{C})[\text{c}]$
1, 3, 8, 10, 15, 17 ( $\alpha^1$ )	1.43	0.055	9.68	148.32	7.97	113.40
2, 9, 16 ( $\beta^1$ )	0.37	-0.012	8.31	132.40	7.50	118.63
4, 7, 11, 14, 18, 21 ( $\alpha^2$ )				183.45		126.98
5, 6, 12, 13, 19, 20 ( $\beta^2$ )	0.47	-0.009	8.86	125.37	9.49	120.10
5a, 5d, 12a, 12d, 19a, 19d ( $\alpha^3$ )				152.57		114.27

[a] ESR gemessen in Toluol bei -30 °C. [b] Spindichten nach der McLachlan-Methode ( $\lambda = 1.2$ ). [c] Weitere  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale von **1b** $^{3+}$  ( $\text{D}_2\text{SO}_4$ , 60 °C) und **1b** $^{3-}$  ( $[\text{D}_6]\text{THF}$ , 25 °C):  $\delta = 133.54$  bzw.  $130.75$  (3a, 7a, 10a, 14a, 17a, 21a),  $145.31$  bzw.  $119.03$  (5b, 5c, 12b, 12c, 19b, 19c),  $125.63$  bzw.  $129.58$  (7b, 14b, 21b),  $136.95$  bzw.  $127.62$  (7c, 14c, 21c),  $41.77$  bzw.  $37.16$  ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ),  $35.20$  bzw.  $32.55$  ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ).

Tabelle 2. Cyclovoltammetrisch erhaltene Daten [ $V$  vs. SCE] von **1b** und von verwandten Verbindungen.

	$E_3^{\text{ox}}$	$E_2^{\text{ox}}$	$E_1^{\text{ox}}$	$E_1^{\text{red}}$	$E_2^{\text{red}}$	$E_3^{\text{red}}$	$E_1^{\text{sum}} [\text{b}]$	$E_2^{\text{sum}} [\text{b}]$	$E_3^{\text{sum}} [\text{b}]$
<b>1b</b> [a]	+0.87	+0.68	+0.27	-0.51	-0.89	-1.25	0.78	1.57	2.12
PDPL [c]		+1.02	+0.56	-0.43	-1.17		0.99	2.19	
<i>i</i> Pr-IDPL [d]			+0.84	+0.62	-0.48	-1.07		1.10	1.91

[a] Gemessen gegen die gesättigte Kalomelektrode (SCE) in Dichlormethan mit 0.1 M  $n\text{Bu}_4\text{NClO}_4$  als Hilfselektrolyt bei 0 °C; Vorschubgeschwindigkeit  $100 \text{ mV s}^{-1}$ . [b]  $E_n^{\text{sum}} = E_n^{\text{ox}} + (-E_n^{\text{red}})$ . [c] PDPL = Pentaleno[1,2,3-*cd*:4,5,6-*c'd'*]diphenalen [1 d]. [d] IDPL = *s*-Indaceno[1,2,3-*cd*:5,6,7-*c'd'*]diphenalen [1 f].

lisierung der gebildeten Ladungen oder des ungepaarten Elektrons über das gesamte Molekül beruht.

Das Triktion **1b** $^{3+}$  wurde entweder durch Lösen von **1b** in konzentrierter  $\text{D}_2\text{SO}_4$  als dunkelgrüne Lösung oder durch Umsetzung von **1b** mit drei Äquivalenten Tris(4-bromphenyl)-ammoniumyl-hexachloroantimonat in Form dunkelgrüner Nadeln<sup>[9]</sup> erhalten. Das Trianion **1b** $^{3-}$  wurde als rot-violette Lösung in THF<sup>[10]</sup> in einem abgeschmolzenen, entgasten Glasröhrchen durch Umsetzung von **10** an einem Kaliumspiegel bei -78 °C über einen Zeitraum von einer Woche hergestellt. Die Lagen der  $^1\text{H}$ - und der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale von **1b** $^{3+}$  und von **1b** $^{3-}$  sind in Tabelle 1 aufgeführt. Die Summe der Änderungen in den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signallagen der  $\text{sp}^2$ -C-Atome beim Übergang von **1b** $^{3+}$  nach **1b** $^{3-}$  beträgt  $\Sigma\Delta\delta_{\text{C}} = 1041.63$  (173.61 pro Elektron), was die Annahme stützt, daß tatsächlich das Triktion bzw. das Trianion vorliegt<sup>[11]</sup>. Die Änderungen der chemischen Verschiebung sind groß bei den C-Atomen in den Positionen  $\alpha^1$ ,

$\alpha^2$  und  $\alpha^3$ , die den  $\alpha$ -Positionen des Phenalenyls entsprechen<sup>[12]</sup>, und mit Ausnahme des zentralen Benzolrings klein bei allen anderen C-Atomen. Das deutet darauf hin, daß die Phenalenyleinheiten maßgeblich zur Stabilität beider dreifach geladenen Spezies beitragen<sup>[13]</sup>.

Eine unerwartete Besonderheit wird beim Vergleich der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren deutlich: Die Signale der H-Atome an den  $\beta^2$ -Positionen in **1b** $^{3-}$  treten trotz der Abschirmung durch die dreifache negative Ladung bei tieferem Feld auf als die entsprechenden Signale der Protonen in **1b** $^{3+}$ . Die Verschiebung der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale der C- $\beta^2$ -Atome deutet darauf hin, daß die Elektronendichte an diesen Positionen in **1b** $^{3-}$  etwas größer ist als die in **1b** $^{3+}$ . Diese Befunde lassen klar auf einen diamagnetischen Ringstromeffekt in **1b** $^{3-}$  schließen. Zur weiteren Klärung dieser Frage wurden die Ringströme in **1b** $^{3+}$  und **1b** $^{3-}$  nach der London-McWeeny-Methode<sup>[14]</sup> berechnet. Im Fall von **1b** $^{3+}$  hat die Phenalenyleinheit einen schwach diamagnetischen und die Trindenyleinheit einen paramagnetischen Effekt. Das Trianion **1b** $^{3-}$  weist dagegen einen ausgeprägten diamagnetischen Ringstrom entlang der Peripherie des Moleküls auf.

Eingegangen am 19. September 1995 [Z 8412]

**Stichworte:** Kohlenwasserstoffe · Phenalene · Radikale · Redoxreaktionen

- [1] a) V. D. Parker, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 98; b) K. Deuchert, S. Hünig, *Angew. Chem.* **1978**, 90, 927; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, 17, 875; c) K. Nakasuji, K. Yoshida, I. Murata, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 1432; d) *ibid.* **1983**, 105, 5136; e) *Chem. Lett.* **1982**, 969; f) I. Murata, S. Sasaki, K.-U. Klabunde, J. Toyoda, K. Nakasuji, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 198; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 172; g) K. Takahashi, T. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 5483.
- [2] Uns sind nur wenige Beispiele für sechsstufig redoxamphotere Verbindungen bekannt. J. Heinze, *Angew. Chem.* **1981**, 93, 186; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, 20, 202.
- [3] Die Struktur von **2** konnte eindeutig durch eine Kristallstrukturanalyse belegt werden. Zur röntgenographischen Untersuchung geeignete gelbe Nadeln wurden durch langsames Verdampfen einer Lösung von **2** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und Hexan erhalten. Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse werden an anderer Stelle veröffentlicht.
- [4] Decacylen (Aldrich) wurde zweimal aus Xylol umkristallisiert.
- [5] Es entstehen zwei regioisomere Tribromide, die weder säulenchromatographisch, noch durch Kristallisation getrennt werden konnten. Dies war für den weiteren Syntheseweg allerdings nicht von Bedeutung, da die jeweiligen Isomere auf einer späteren Stufe (**10**) in das gleiche symmetrische Produkt (**1b** oder **1b** $^{3-}$ ) überführt wurden.
- [6] Die Verbindungen **2–10** wurden anhand ihrer spektroskopischen Daten ( $^1\text{H}$ -NMR, MS, IR) vollständig charakterisiert.
- [7] Die neutralen Monoradikale **1b** und **1c** sind in sauerstofffreiem Toluol stabil; auch nach einer Woche bei Raumtemperatur ist das ESR-Signal dieser Lösung unverändert.
- [8] A. D. McLachlan, *Mol. Phys.* **1960**, 3, 233.
- [9] Elementaranalyse: gef. C 43.06, H 3.60%; ber. für  $\text{C}_{69}\text{H}_{69}(\text{SbCl}_6)_3$ : C 43.58, H 3.66%; Schmp. >300 °C; UV/Vis ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ):  $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 755$  (sh, 7760), 676 (sh, 26700), 601 (42500), 550 (sh, 37900), 494 (118000), 231 nm (81800).
- [10] UV/Vis (THF):  $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 543$  (56300), 507 (52300), 421 (21000), 361 (37300), 333 (34300), 256 nm (39200).
- [11] H. Spiesecke, W. G. Schneider, *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 937.
- [12] In Phenalenyl-Derivaten werden die Positionen 1, 3, 4, 6, 7 und 9 mit  $\alpha$ , die Positionen 2, 5 und 8 mit  $\beta$  bezeichnet. Die Veränderungen der chemischen Verschiebungen betragen  $\Delta\delta_{\text{C}} = 51.8$  an der  $\alpha$ -Position und 4.9 an der  $\beta$ -Position. I. Sethson, D. Johnels, U. Edlund, A. Sygula, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1990**, 1339.
- [13] Für weitere hochgeladene mono- und polycyclische Ionen siehe: K. Müllen, *Chem. Rev.* **1984**, 84, 603; M. Rabinovitz, I. Willner, A. Minsky, *Acc. Chem. Res.* **1983**, 16, 298.
- [14] F. London, *J. Phys. Radium* **1937**, 8, 397; R. McWeeny, *Mol. Phys.* **1958**, 1, 311.