

Bei der Konfigurationszuordnung hilft der Anisotropieeffekt der Sulfanylgruppe^[8]: Daß die Methylprotonen von **4a** ($\delta = 2.51$, s) und die *ortho*-Arylprotonen von **4b** ($\delta = 7.93$, m) bei relativ tiefem Feld absorbieren, zeigt, daß der Sauerstoff der SO-Gruppe diesen Substituenten nahe ist, d. h. die C=S-Bindung ist *E*-konfiguriert. Dagegen scheint bei den Anilinderivaten **4c** die Z-Form zu dominieren (siehe Tabelle 1).

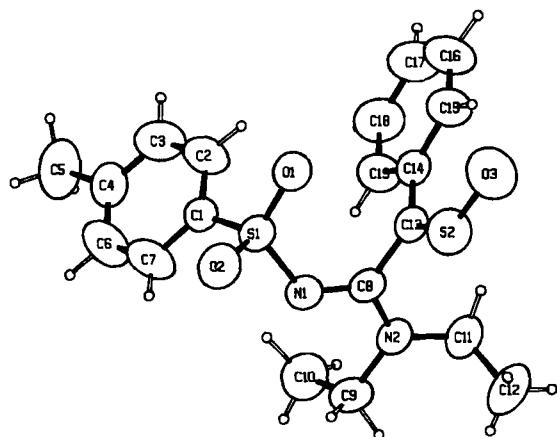


Abb. 1. ORTEP-Plot der Struktur von **4b** im Kristall. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer 50proz. Wahrscheinlichkeit. Wichtige Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: S2-C13 1.629(3), S2-O3 1.470(4); C13-S2-O3 115.7(2) [9].

Von **4b** wurde eine Kristallstrukturanalyse durchgeführt. Im Kristall gibt es keine Konjugation zwischen den π -Systemen des Amidinteils und der C=S(O)-Bindung, denn die Ebenen N1-C8-N2 und C14-C13-S2 stehen fast senkrecht (92.8°) zueinander.

Eingegangen am 30. Dezember 1985,
ergänzt am 4. Februar 1986 [Z 1602]

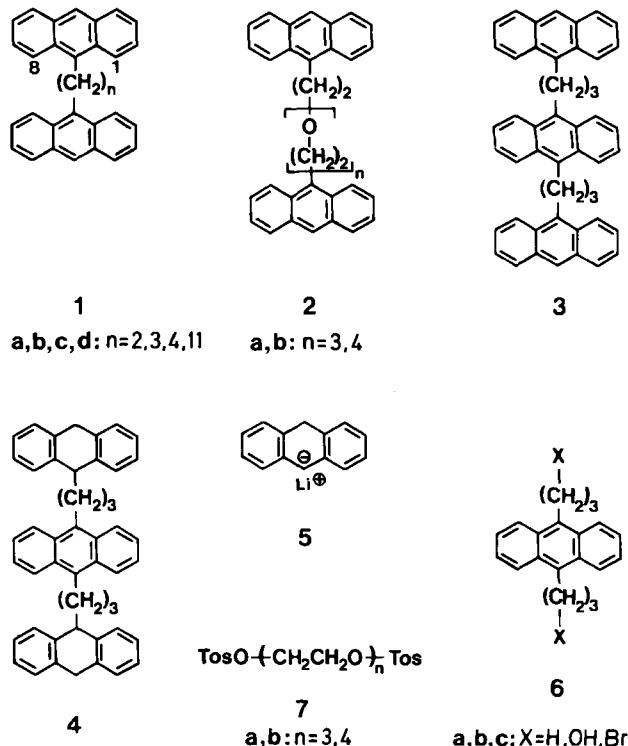
- [1] Übersicht: J. Ficini, *Tetrahedron* **32** (1976) 1448.
- [2] Neuere Arbeiten hierzu: a) M. L. M. Pennings, D. N. Reinhoudt, *J. Org. Chem.* **47** (1982) 1816, zit. Lit.; b) J. J. Eisch, J. E. Galle, L. E. Hallenbeck, *ibid.* **47** (1982) 1608; J. Ficini, A. Guingant, J. d'Angelo, G. Stork, *Tetrahedron Lett.* **24** (1983) 907, zit. Lit.
- [3] a) J. Ficini, A. Duréault, G. Revail, A. M. Touzin, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 1025; b) G. Desimoni, P. Righetti, G. Tacconi, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1979**, 856; c) G. Himbert, W. Brunn, *Chem. Ber.* **117** (1984) 642.
- [4] Neuere Arbeiten hierzu: a) S. I. Pennanen, *Synth. Commun.* **10** (1980) 373; b) V. H. M. Elferink, H. J. T. Bos, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 882; c) V. H. M. Elferink, R. G. Visser, H. J. T. Bos, *Recl.: J. R. Neth. Chem. Soc.* **100** (1981) 414; d) R. Abramovitch, B. Mavunkel, J. R. Stowers, M. Wegrzyn, C. Riche, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 845.
- [5] Sulfinalamine sind bereits mit vielen Verbindungen mit „Heterodoppelbindungen“, mit Enolethern und mit einigen wenigen Acetylenen umgesetzt worden, bisher jedoch noch nicht mit Inaminen; siehe hierzu die Übersicht: R. Bussas, G. Kresze, H. Münsterer, A. Schwöbel, *Sulfur Rep.* **2** (1983) 215.
- [6] Arbeitsvorschrift: Eine Lösung von 1.09 g (5 mmol) **2** in 10 mL Ether tropft man unter Eiskühlung zu einer Lösung von 5 mmol **1** in 10 mL Ether und röhrt 30–50 min bei 0°C . Die dabei ausfallenden Thioketonoxide **4** wurden abfiltriert und mit Ausnahme von (*E*)-**4c** aus CHCl_3 /Ether umkristallisiert.
- [7] Die Verschiebung der Absorption der asymmetrischen SO_2 -Schwingung zu kleineren Wellenzahlen ($\Delta\nu = 50 \text{ cm}^{-1}$) wird durch die Konjugation der SO_2 -Gruppe mit dem Amidinsystem verursacht; siehe hierzu: W. Lögemann, P. Artini, G. Tosolini, *Chem. Ber.* **91** (1958) 2566.
- [8] Übersichten: a) B. Zwanenburg, J. Strating, *Q. Rep. Sulfur Chem.* **5** (1970) 79; b) E. Block in R. K. Freidlina, A. E. Shorova (Hrsg.): *Organic Sulfur Chemistry* (IUPAC), Pergamon Press, Oxford 1981, S. 15ff; c) B. Zwanenburg, *Recl.: J. R. Neth. Chem. Soc.* **101** (1982) 1; d) B. Zwanenburg, B. G. Lenz in *Houben-Weyl-Müller: Methoden der Organischen Chemie, Band E 11*, Thieme, Stuttgart 1985, S. 911.

- [9] **4b**: Triklin, $P\bar{1}$; $a = 9.859(2)$, $b = 13.031(2)$, $c = 8.178(3) \text{ \AA}$; $\alpha = 100.16(3)$, $\beta = 95.32(3)$, $\gamma = 73.66(2)^\circ$; $Z = 2$, $\rho_{\text{rel.}} = 1.308 \text{ gcm}^{-3}$, Enraf-Nonius-CAD-4-Diffraktometer, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung; 3098 unabhängige Reflexe mit $2.0 < \theta < 24.0^\circ$. Verfeinerung: $R_w = 0.0481$, $R = (\sum \Delta^2 F / \sum F_0)^{1/2} = 0.0446$ (2588 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$), Einheitsgewicht, Full-matrix-Verfeinerung, Schweratome anisotrop, H-Atome isotrop verfeinert, 323 Variable, maximales Shift-Error-Verhältnis am Ende 0.77). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51 785, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Synthese und Redoxeigenschaften von Verbindungen mit mehreren separaten Anthracen-Elektrophoren**

Von Jürgen Fiedler, Walter Huber und Klaus Müllen*

Die Wechselwirkung zwischen separaten, partiell mit Elektronen dotierten π -Einheiten durch den Raum hat bindungstheoretische^[1] und materialwissenschaftliche^[2] Bedeutung. Die Modell-Dianthrylverbindungen **1a–c** können als effiziente Elektronenspeicher dienen^[3]; ihre Ionen weisen ähnliche Wechselwirkungen der π -Systeme wie mehrlagige Phane^[4] auf^[5]. Wir beschreiben auf dem Weg zu „polyelektrophoren“ Kohlenwasserstoffen^[6] die Synthese und Reduktion der neuen Verbindungen **1d**, **2a, b** und **3**. Zwei Fragen sollen beantwortet werden: Läßt sich eine elektronische Wechselwirkung zwischen den Anthraceneinheiten von **1** auch bei längeren Brücken ($n = 11$) erzwingen? Gelten die Elektronentransfereigenschaften von **1a–c** auch für höhere Homologe, z. B. **3**, mit mehr als zwei Redoxgruppen?



* Prof. Dr. K. Müllen, Dipl.-Chem. J. Fiedler
Institut für Organische Chemie der Universität
Johann-Joachim-Becher-Weg 18–20, D-6500 Mainz 1

Dr. W. Huber
Institut für Physikalische Chemie der Universität
Klingelbergstrasse 80, CH-4056 Basel (Schweiz)

** Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der Wissenschaftlichen Forschung und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

1,11-Di(9-anthryl)-3,6,9-trioxaundecan **2a**^[7] wurde durch Umsetzung des Trioxaundecylenditoluolsulfonats **7b** mit der aus 9,10-Dihydroanthracen und *n*-BuLi erhaltenen Spezies **5** (2 Äq.) und anschließende Dehydrierung des Tetrahydrodianthrylsystems hergestellt^[8]. Die Röntgen-Strukturanalyse von **2a** läßt eine Annäherung der Anthraceneinheiten (Bevorzugung von *gauche*- gegenüber *anti*-Konformationen der CC-Bindungen in der Kette^[9,10]) erkennen^[11]. Der Abstand C-9/C-9' ist mit ca. 10 Å deutlich geringer als für Polymethylenketten mit CC-*anti*-Konformation erwartet.

Die Synthese des dem Polyether **2a** entsprechenden Kohlenwasserstoffs **1d** gelang analog. **2b** wurde wegen der schlechten Zugänglichkeit von **7**, n=5, aus **7a** und 2-(9-Anthryl)ethanolat gewonnen. Analog zur Synthese von **1d** und **2a** ließ sich 9,10-Bis[3-(9,10-dihydro-9-anthryl)propyl]anthracen **4** aus **5** und 9,10-Bis(3-brompropyl)anthracen **6c**^[12] (Tetrahydrofuran, -80°C) in 83% Ausbeute herstellen. Deprotonierung (*n*BuLi/Tetramethylmethylethyldiamin, Cyclohexan, 80°C) von **4** und nachfolgende Oxidation mit Cadmiumchlorid lieferten das Produkt **3** mit drei separaten Anthraceneinheiten^[13].

Die neuen Verbindungen **1d**, **2a**, **b** und **3** wurden mit Alkalimetallen zu den paramagnetischen Radikal anionen sowie zu Polyanionen reduziert. Die Verteilung der Spindichte in den Radikal anionen auf die Anthraceneinheiten (Lokalisation in einem Fragment oder Delokalisation über alle Fragmente) diente als Indiz für das Ausmaß der elektronischen through-space-Wechselwirkung. Wichtigstes experimentelles Kriterium waren Größe und Multiplizität der ESR- oder ENDOR-spektroskopisch ermittelten Hyperfeinkopplungskonstanten.

Die Kopplungskonstanten des Radikal anions **1d**^{0Ω}/K⁰ [a_H [mT]=0.261 (H-1,8), 0.136 (H-2,7), 0.168 (H-3,6), 0.282 (H-4,5), 0.510 (H-10), 0.250 (α -CH₂), 0.029 (β -CH₂)] gleichen denen im 9-Ethylanthracen-Radikal anion. Die Spindichte bleibt, wie nach dem Abstand der Anthraceneinheiten erwartet, in einem der π -Systeme lokalisiert. Dieser Befund ist unabhängig von der Temperatur und gilt für das Lösungsmittelsystem Dimethoxyethan (DME)/Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) ebenso wie für 2-Methyltetrahydrofuran (MTHF). In DME/HMPT sind erfahrungsgemäß solvensgetrennte Ionenpaare, in MTHF Kontraktionenpaare begünstigt^[3]. Die Hyperfeinstruktur des ESR-Spektrums von **2a**^{0Ω} hängt dagegen ausgeprägt von Lösungsmittel, Gegenion und Temperatur ab. Das Kaliumsalz erwies sich in MTHF als „spin-lokalisier“t. Mit Lithium in MTHF oder Kalium in DME beobachtete man jedoch eine reversible Temperaturabhängigkeit der ESR-Linienformen. Bei 20°C war nur ein breites S-förmiges Signal erkennbar. Dieser Austauschverbreiterung liegt ein intramolekularer Elektronentransfer zwischen den Anthraceneinheiten (K, DME, 60°C; $k = 0.54 \cdot 10^6$ s⁻¹, $E_a = 15 \pm 2$ kJ/mol) zugrunde. Die Abnahme der Energiebarriere für den Elektronenaustausch in **2a**^{0Ω} gegenüber der im Radikal anion des analogen Kohlenwasserstoffs **1d** kann auf die Helix-ähnliche Kettenkonformation und möglicherweise auf die Kation-koordinierende Wirkung der Sauerstoffatome zurückgeführt werden, die eine Anordnung des Gegenions zwischen den redoxaktiven Gruppen begünstigt^[14,15].

Reduktion von **3** in MTHF führte zu einem Radikal anion [K⁰, 20°C; a_H [mT]=0.262 (H-1,4,5,8), 0.155 (H-2,3,6,7), 0.117 (α -CH₂)], dessen Kopplungskonstanten den Protonen des inneren Anthracenfragments sowie den Protonen der beiden benachbarten Methylengruppen zugeordnet werden. Die Kopplungskonstanten entsprechen denen in den Radikal anionen von 9,10-Dialkylanthracenen^[3].

Unter Bedingungen, die eine starke Wechselwirkung innerhalb des Ionenpaars begünstigen, bleibt die Spindichte von **3**^{0Ω} im zentralen Anthracen- π -System lokalisiert.

In DME/HMPT (-85°C) gibt **3**^{0Ω}/K⁰ nur zu sehr kleinen Kopplungskonstanten Anlaß (a_H [mT]=0.02, 0.04, 0.06, 0.09, 0.11, 0.16). Die größte dieser Hyperfeinkopplungen beträgt weniger als ein Drittel der Kopplungskonstanten von H-10 in **1d**^{0Ω}. Die Spindichte ist in der Zeitskala der Messung über sämtliche Anthracenfragmente von **3**^{0Ω} delokalisiert – eine Situation, wie sie unter den Bedingungen solvensgetrennter Ionenpaare auch bei den Dianthrylsystemen **1a**-**1c**^{0Ω} gefunden wurde.

Während in Lösung die primären ESR-Spektren von **3**^{0Ω} gemessen wurden, traten in glasartig erstarrten Lösungen die ESR-Spektren von Triplett diradikalen auf, die dem Dianion **3**^{2Ω} zugewiesen werden können. Die im MTHF-Glas gemessene Nullfeldaufspaltung D beträgt 6.5 mT und stimmt mit der des Triplett dianions **1b**^{2Ω} überein^[3]. Dieser Befund deutet auf eine Struktur mit je einem Elektron in einer terminalen und in der zentralen Anthraceneinheit hin. In DME/HMPT-Glas findet man zwei überlagerte Triplett diradikal-Spektren ($D = 6.5$ bzw. 9.2 mT); es bilden sich zwei Strukturen^[16], von denen eine mit der auch in MTHF vorliegenden Dianionstruktur übereinstimmt.

Bei der Weiterreduktion geht **1d** in ein NMR-spektroskopisch nachweisbares, stabiles Tetraanion über [**1d**^{4Ω}/4 Li⁺, [D₈]Tetrahydrofuran (THF), -50°C; $\delta_H = 3.58$ (H-1,8), 4.38 (H-2,7), 4.18 (H-3,6), 3.36 (H-4,5), 1.90 (H-10), 0.60 (α -CH₂), 0.89 (β -CH₂), 1.00 (γ -CH₂), 1.20 (δ,ϵ,ϕ -CH₂)]. Bei verlängertem Metallkontakt wird der Polyether **2a** reduktiv gespalten, wie die Identifizierung von Ethylanthen- und Anthrylethanolat-Bruchstücken ergab. Im Falle von **3** läßt sich cyclovoltammetrisch (THF, Natriumtetraphenylborat) eine Hexaanionbildung nachweisen, d. h. jede der Anthraceneinheiten kann reversibel mit zwei Elektronen beladen werden^[17].

Es zeigt sich, daß die Geschwindigkeit des intramolekularen Elektronentransfers in Verbindungen vom Typ **1-3** durch die Brücken und die Ionenpaarstruktur gezielt verändert werden kann und daß sich das Modellsystem **3** mit drei elektroaktiven Einheiten analog zum „Biselektrophor“ **1b** verhält.

Eingegangen am 21. November 1985,
veränderte Fassung am 24. Februar 1986 [Z 1547]

- [1] A. J. Fry, T. A. Powers, K. Müllen, W. Irmel, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 4879.
- [2] G. Wegner, M. Monkenbusch, G. Wieners, R. Weizenhöfer, G. Lieser, W. Werner, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 118 (1985) 85, zit. Lit.
- [3] W. Huber, H. Unterberg, K. Müllen, *Angew. Chem.* 95 (1983) 239; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 242; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 288.
- [4] Literaturübersicht: F. Vögtle (Hrsg.), *Top. Curr. Chem.* 113 (1983) 115; P. M. Keehn, S. M. Rosenfeld (Hrsg.): *Cyclophanes*, Academic Press, New York 1983.
- [5] a) K. Itaya, A. J. Bard, M. Szwarc, *Z. Phys. Chem. NF* 112 (1978) 1; b) K. Shimada, M. Szwarc, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 3313; 97 (1975) 3321.
- [6] D. Bender, H. Unterberg, K. Müllen, *Angew. Chem.* 98 (1986) 446; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) Nr. 5.
- [7] Für die geplanten Reduktionen von **2a**, **b** war angesichts der leichten reduktiven Spaltung von Benzylethern zu fordern, daß die Anthraceneinheiten durch (mindestens) eine 1,2-Ethandiylgruppe vom Ethersauerstoff getrennt sind.
- [8] M. Daney, G. F. R. Lapouyade, H. Bouas-Lourenç, Fr. Pat.-Anm. 2314165 (1977); L. M. Jackman, *Adv. Org. Chem.* 2 (1960) 329.
- [9] J. Dale, *Tetrahedron* 30 (1974) 1683.
- [10] I. Yamashita, M. Fujii, T. Kaneda, S. Misumi, T. Osubo, *Tetrahedron Lett.* 21 (1980) 541.
- [11] J. Fiedler, J. Lex, K. Müllen, noch unveröffentlicht.

- [12] Das Agens **6c** ließ sich bequem aus 9,10-Dilithioanthracen und Oxetan (40%, bezogen auf 9,10-Dibromanthracen) und Bromierung des Diols **6b** herstellen.
 [13] R. G. Harvey, L. Nazareno, H. Cho, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 2376.
 [14] S. Mazur, V. M. Dixit, F. Gerson, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 5343.
 [15] Der intramolekulare Elektronenaustausch erfordert keine enge, durch Abstoßungskräfte benachteiligte Annäherung der π -Systeme, wie es für die Bildung von Ladungsübertragungskomplexen oder Excimeren notwendig wäre; siehe [5b].
 [16] Die gemessene Nullfeldaufspaltung hängt nicht nur von der Distanz der π -Einheiten, sondern auch von der Ionenpaarstruktur ab; siehe H. van Willigen, S. I. Weissman, *Mol. Phys.* **11** (1966) 175.
 [17] J. Mortensen, J. Heinze, D. Bender, J. Fiedler, K. Müllen, noch unveröffentlicht.

Poly(anthrylentrimethylene) und 9,10-überbrückte Anthracene durch reduktive Alkylierung**

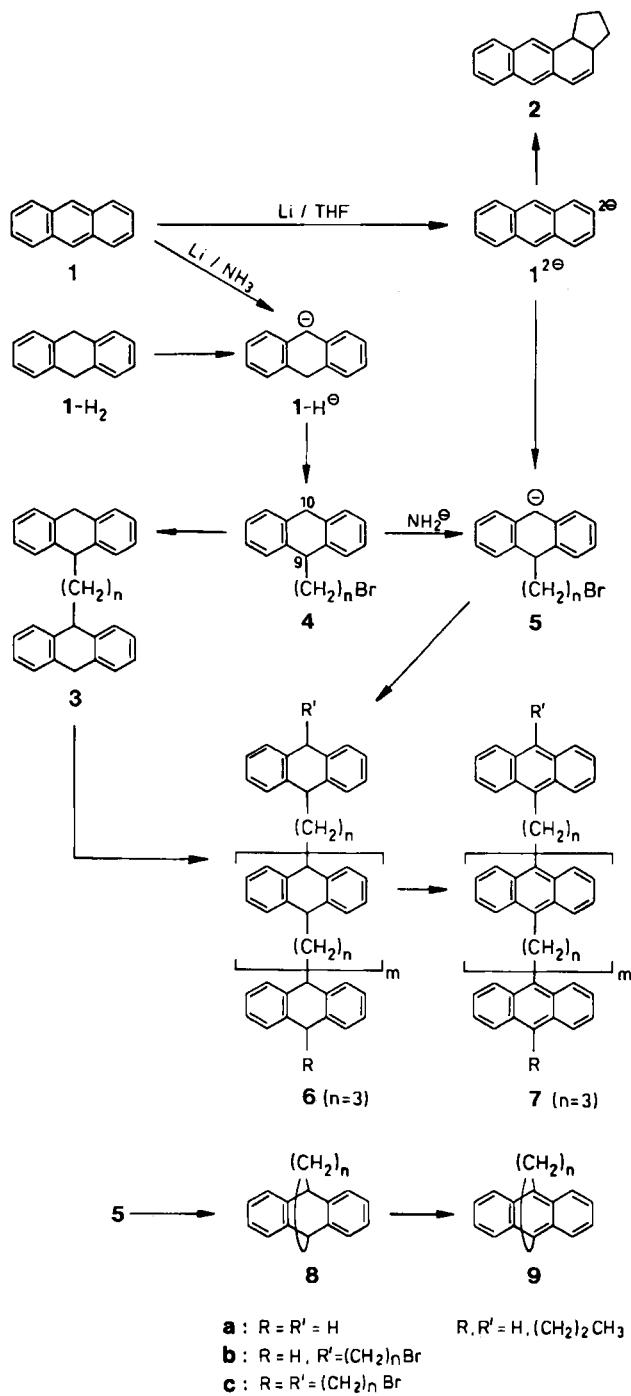
Von Dietmar Bender, Heinz Unterberg und Klaus Müllen*

Die Synthese von Verbindungen aus mehreren separaten Anthraceneinheiten und die Untersuchung ihrer Elektronentransferprozesse lenkten die Aufmerksamkeit auf das Polymer **7**^[1-3]. Das Verfahren zur Synthese von **7** und seinem Vorläufer **6** besteht in der Alkylierung von Carbanionen, die sich von Anthracen **1** ableiten, mit 1,n-Dibromalkanen. Diese Reaktion kann durch Wahl der Bedingungen zu den Polymeren **6** oder den Monomeren **8** (sowie deren Dehydrierungsprodukten **9**) geführt werden.

Schlüsselzwischenstufen sind 9-(n-Bromalkyl)-9,10-dihydroanthracen **4** und das Monoanion **5**. Ihre Herstellung aus **1** oder **1-H₂** sowie ihre Reaktionsmöglichkeiten sind in Schema 1 zusammengefaßt.

Erzeugte man **1-H[⊖]**^[4] durch Deprotonierung von **1-H₂** und gab das 1,n-Dibromalkan hinzu, so entstanden die Tetrahydrodianthrylalkane^[5] **3** (Ausbeute für n=3: 80%). Inverse Reaktionsführung, d. h. Zugabe von **1-H[⊖]** zu einem großen Überschuß des Alkylierungsmittels, lieferte die substituierten Dihydroanthracene **4** (n=3^[6]: 60%; n=6: 40%; n=8: 38%; n=10: 35%).

Die isolierten Produkte **4** konnten nun durch Deprotonierung [LiNH₂ oder KNH₂ in NH₃/Tetrahydrofuran (THF)] in das Monoanion **5** überführt werden. Die Reaktionen dieser Spezies, welche sowohl nucleophile als auch elektrophile Eigenschaften hat, hängen empfindlich von der Kettenlänge n und der Konzentration ab. Legte man LiNH₂ (3 Äq.) in NH₃/THF (2:1, -33°C) vor und tropfte während 10 min eine 10⁻¹ M Lösung von **4** (1 Äq.) in THF zu, so waren die Ausbeuten an Cyclisierungsprodukt **8** für größere Kettenlängen n gering (n=3^[7,8]: 62%; n=6: 8%; n=8: 0%; n=10: 8%). Als vorteilhafter erwies sich eine Verdünnungsreaktion, bei der getrennte Lösungen von **4** (THF, 2.5 · 10⁻² M) und KNH₂ (NH₃, 3 · 10⁻² M) über mehrere Stunden synchron in vorgelegtes NH₃/THF (2:1, -33°C) getropft wurden. Auch hier lag das Ausbeuteminimum der Cyclisierung bei n=8 (n=6: 34%; n=8: 10%; n=10: 38%). Die höheren Homologen von **8** (n>4) waren bisher unbekannt. **8** (n=10) dehydrierte leicht zum bekannten^[9] Anthracenderivat **9** (n=10). Die kontrollierte Umwandlung von **8** in **9** (n=10) gelang durch Oxidation (CdCl₂)^[10] des durch Deprotonierung aus **8** entstehenden Dianions. Anhand der ¹H-NMR-chemischen Verschiebungen der Methylenprotonen von **9** (n=10) und **9^{2⊖}/2Li[⊕]**



Schema 1.

(n=10) konnte die Anisotropie der diamagnetischen bzw. paramagnetischen Ringstromeffekte anschaulich verfolgt werden [**9** (n=10): $\delta_H = 3.8$ (α -CH₂), 1.8 (β -CH₂), 0.85 (γ -CH₂), 0.0 (δ,ϵ -CH₂); **9^{2⊖}/2Li[⊕]** (n=10), -50°C: $\delta_H = 0.70$ (α -CH₂), 1.15 (β -CH₂), 1.70 (γ -CH₂), 2.35 (δ -CH₂), 2.70 (ϵ -CH₂); zwischen -100°C und -30°C beobachtet man temperaturabhängige Linienformänderung als Folge von Konformationsumwandlungen].

Die dritte Umwandlungsmöglichkeit von **4** und **5** besteht in der Polyreaktion zu **6**. Dieser Prozeß kann durch Verknüpfung zweier Monoanionen **5** oder durch nucleophilen Angriff der Anionen **1-H[⊖]** (in NH₃/THF) bzw. **1^{2⊖}** (in THF) auf die Bromalkylreste von **4** bzw. **5** eingeleitet werden. Eine hohe Konzentration der Nucleophile **1-H[⊖]** bzw. **1^{2⊖}** ist sichergestellt, wenn man **4** bzw. **5** reduktiv

[*] Prof. Dr. K. Müllen, Dipl.-Chem. D. Bender, Dr. H. Unterberg
 Institut für Organische Chemie der Universität
 Johann-Joachim-Becher-Weg 18-20, D-6500 Mainz 1

[**] Reduktive Umwandlungen, 7. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Stiftung Volkswagenwerk gefördert. – 6. Mitteilung: G. Neumann, K. Müllen, *Chimia* **39** (1985) 275.