

Ladungsinduzierte Konformationsumwandlungen in Biphenyl- und Cyclooctatetraenyl-Systemen

Walter Huber, Anette May und Klaus Müllen*

Institut für Organische Chemie der Universität Köln,
Greinstr. 4, D-5000 Köln 41

Eingegangen am 14. August 1980

In den strukturverwandten polycyclischen π -Systemen Biphenyl (1), *o*-Terphenyl (2), Dibenzo[*a,c*]cycloocten (3), Tribenzo[*a,c,e*]cycloocten (4) und Tetraphenylen (Tetrabenzocycloocten) (5) stehen einer konjugativen Wechselwirkung zwischen den einzelnen Molekülfragmenten erhebliche Spannungseffekte entgegen. Der Übergang zu den bisher unbekanntem Dianionen $1^{2-} - 5^{2-}$ erlaubt eine gezielte Beeinflussung der π -Bindungssituation, so daß sich die Konkurrenz sterischer und elektronischer Energieterme systematisch verfolgen läßt. Von zentraler Bedeutung für eine derartige Beschreibung der Ionenstrukturen erweist sich die NMR-spektroskopische Ermittlung der Molekülsymmetrie, der Ladungsverteilung und des dynamischen Verhaltens. Ein bemerkenswertes Resultat ist die ladungsinduzierte Symmetriedeformation innerhalb des Dianions 5^{2-} , als deren Folge eine bisher unbekannte Bis(biphenylylen)-Struktur entsteht.

Charge-induced Conformational Changes of Biphenyl and Cyclooctatetraenyl Systems

Within the structurally related polycyclic π -systems biphenyl (1), *o*-terphenyl (2), dibenzo[*a,c*]cyclooctene (3), tribenzo[*a,c,e*]cyclooctene (4), and tetraphenylene (tetrabenzocyclooctene) (5) the conjugational interaction of the molecular fragments is inhibited by severe steric strain. Generation of the hitherto unknown dianions $1^{2-} - 5^{2-}$ allows one to influence the π -bonding situation in a controlled fashion and to systematically describe the competition of steric and electronic effects. Of essential importance for the characterization of the ion-structures is the determination of the molecular symmetry, the charge-distribution and the dynamic behaviour via NMR spectroscopy. A significant result is the charge-induced symmetry deformation within the dianion 5^{2-} which gives rise to a new bis(biphenylylene)-type structure.

Es ist eine wohlfundierte Erfahrung, daß die Beschreibung der Bindungszustände cyclisch-konjugierter π -Systeme nicht nur elektronische, sondern auch vielfältige sterische Effekte einzu-beziehen hat. Bezeichnende Beispiele für die Konkurrenz verschiedener Energieterme sind der Aromatizitätsverlust in Annulenen mit abgebeugtem Perimeter¹⁾, die sterisch bedingte Unterdrückung einer π -Bindungsverschiebung in doppelbindungsfixierten π -Systemen^{2,3)} oder die Verdrihlung der Benzolsegmente innerhalb von biphenylanalogen Molekülen⁴⁾. Im letzteren Fall wird die Geometrie der Spezies durch die räumliche Wechselwirkung der zu den Ringverknüpfungszentren *ortho*-ständigen Substituenten oder durch die Natur der die *ortho*-Positionen überbrückenden Gruppen kontrolliert⁵⁾, Spannungseffekte, welche einer die π -Konjugation begünstigenden Parallelanordnung der einzelnen Ringe entgegenwirken.

Von großer Bedeutung für derartige Erörterungen ist der Übergang zu geladenen Derivaten. So vermag die durch eine Ionenbildung bewirkte Änderung der Elektronenkonfiguration in Annulenen und in verwandten Polycyclen bindungsfixierte in bindungsdelokalisierte Strukturen höherer

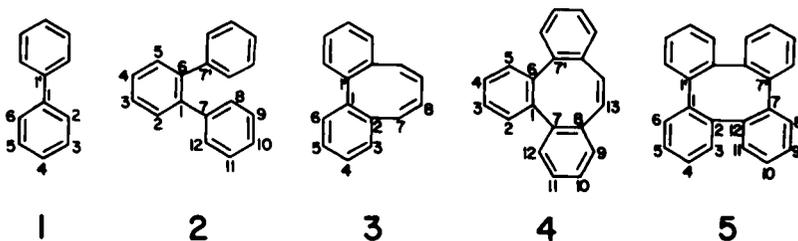
Chem. Ber. 114 (1981)

Symmetrie umzuwandeln^{6,7)}, obwohl dabei erhebliche Spannungsenergien, verursacht z. B. durch die σ -Kompression oder durch die zunehmende Winkeldeformation, überkompensiert werden müssen. Im Falle der Biphenyl-Systeme würde man erwarten, daß die Tendenz zur Delokalisation der entstehenden Ladung die Konjugation zwischen den π -Fragmenten begünstigt und somit die Interplanarwinkel verkleinert. Umgekehrt sollte die Entstehung von geladenen Übergangszuständen, z. B. bei Solvolysereaktionen, durch zunehmende Parallelstellung der einzelnen Ringe erleichtert werden, eine Erwartung, die *Paquette* für den Fall von Carbinylderivaten des Biphenyls überzeugend bestätigen konnte⁸⁾.

Es ist das Ziel dieser Arbeit, die Konkurrenz sterischer und elektronischer Energierterme innerhalb der Biphenyl-Systeme **1**, **2**⁹⁾, **3**¹⁰⁾, **4**¹¹⁾ und **5**¹²⁾ sowie der zugehörigen, durch Reduktion der Neutralverbindungen dargestellten Dianionen 1^{2-} – 5^{2-} zu untersuchen. Die folgenden Strukturmerkmale sind für die Wahl dieser Substrate ausschlaggebend:

– Während das Biphenyl (**1**) in Lösung eine nicht-planare Konformation bevorzugt¹³⁾, wird man für das Dianion eine zunehmende Einebnung des Moleküls erwarten. Im *o*-Terphenyl (**2**), formal dem Phenylderivat des Stammkörpers **1**, schließt die sterische Wechselwirkung der einzelnen Ringe eine koplanare Anordnung aus. Zu prüfen ist aber, ob die Ionenbildung eine deutliche Verringerung der Interplanarwinkel bzw. eine Veränderung der Energiebarriere für die Drehung um die formalen Einfachbindungen zu erzwingen vermag.

– Die Verbindungen **3** und **4** lassen sich als verbrückte Biphenyl- bzw. *o*-Terphenyl-Systeme, jedoch auch als benzoanellierte Cyclooctatetraene (Dibenzo[*a,c*]cycloocten und Tribenzo[*a,c,e*]cycloocten) betrachten. Aus der Kenntnis des planaren, resonanzstabilisierten Cyclooctatetraen-Dianions¹⁴⁾ würde man für die Dianionen 3^{2-} ^{15,16)} und 4^{2-} eine ausgeprägte Tendenz zur Einebnung der Moleküle erwarten.



Die Bezifferung (abgeleitet von der des Biphenyls) wurde gewählt, um einen Vergleich der spektroskopischen Daten zu ermöglichen, und entspricht nicht in allen Fällen der systematischen Nomenklatur.

– Eine Sonderstellung schließlich nimmt das Tetraphenylen (**5**) ein, für das man bei einer Einebnung des zentralen Achtrings eine dramatische Spannungserhöhung, bedingt durch die Annäherung der *ortho*-ständigen Wasserstoffe und die Winkelaufweitung im Achtring, voraussagt. Die Struktur von **5** wird man alternativ als die eines Tetrabenzocyclooctens oder eines Bis(2,2'-biphenylens) charakterisieren können. Während für die Neutralverbindung die erstere Betrachtungsweise als allein angemessen erscheint¹⁷⁾, tritt, wie sich zeigen wird, im Dianion¹⁸⁾ eine ungewöhnliche Deformation des Moleküls auf.

Die Frage stellt sich, welche Argumente einer kernresonanzspektroskopischen Untersuchung der genannten Strukturprobleme an die Hand gegeben sind. Sterisch bedingte Moleküldeformationen werden sich über die Ermittlung der Symmetrie und damit der Zahl der magnetischen Umgebung nachweisen lassen; dynamische NMR-Messungen versprechen Information über die Kinetik etwaiger Konformationsumwandlungen bzw. die Differenz der Grundzustandsenthalpien alternativer Strukturen. Das zentrale Kriterium bildet jedoch die Ladungsverteilung innerhalb der Polycyclen, die als Sonde auf die bevorzugte Form der Konjugation und auf die π -Bindungsordnung der formalen Einfachbindungen herangezogen werden kann.

Resultate

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Abb. 1) des Biphenyl-Dianions 1^{2-} (Lithiumsalz) zeigt drei gut separierte Signalgruppen bei $\delta = 2.96$ (2H, t), 3.96 (4H, d) und 5.28 (4H, t). Aufgrund der Multiplizität und Intensität der Signale läßt sich das Triplett bei höchstem Feld den Protonen 4-H, 4'-H, das Dublett den Protonen 2-H, 2'-H, 6-H, 6'-H und das Triplett bei tiefstem Feld den Protonen 3-H, 3'-H, 5-H, 5'-H zuordnen.

Eine solche Zuordnung wird durch ^1H -Entkopplungsexperimente gestützt: Einstrahlen mit der Frequenz des Dublettsignals bei $\delta = 3.96$ wandelt das Triplett bei $\delta = 5.28$ in ein breites Dublett um; Einstrahlen mit der Frequenz des Triplettsignals ($\delta = 5.28$) läßt die beiden anderen Signalgruppen (Triplet, Dublett) jeweils zu einem Singulett zusammenfallen.

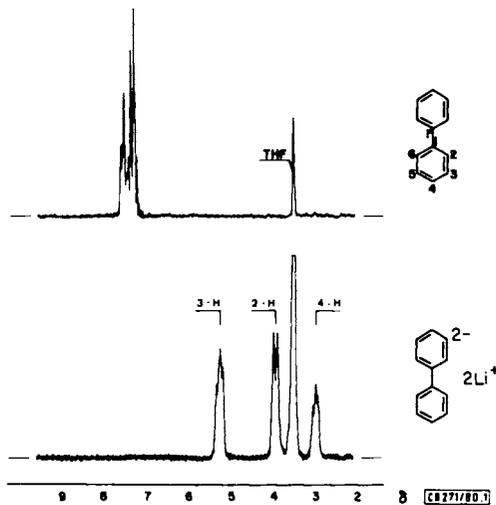


Abb. 1. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (90 MHz, CW) von Biphenyl (1) und seinem Dianion (1^{2-}) (als Lithiumsalz) ($[\text{D}_8]\text{THF}$, -70°C)

In Tab. 1 sind neben den $^1\text{H-NMR}$ -chemischen Verschiebungen auch die Resultate der $^{13}\text{C-NMR}$ -Messung zusammengefaßt. Wie aus der Symmetrie dieses Dianions zu erwarten ist, zeigt das Spektrum vier Absorptionssignale. Der Schwerpunkt der ^{13}C -Signale ist aufgrund der negativen Ladung um 23 ppm zu höherem Feld verschoben.

Die Zuordnung der Kohlenstoffsignale in 1^{2-} beruht auf einer Korrelation der Hochfeldverschiebung ($\Delta\delta_C$) mit nach dem HMO-Modell berechneten π -Ladungsordnungen.

Tab. 1. ^1H - und ^{13}C -chemische Verschiebungen (δ_H , δ_C , bez. auf TMS) von Biphenyl (1) und seinem Dianion (1^{2-}) (als Lithiumsalz) ($[\text{D}_8]\text{THF}$, -80°C)

	1,1'	2,2'	3,3'	4,4'		1,1'	2,2'	3,3'	4,4'
δ_H (1)		7.57	7.31	7.31	δ_C (1)	141.5	127.4	129.0	127.5
δ_H (1^{2-})		3.96	5.28	2.96	δ_C (1^{2-})	102.3	104.6	128.5	74.2
$\Delta\delta_H$		-3.61	-2.03	-4.35	$\Delta\delta_C$	-39.2	-22.8	-0.5	-53.3

Die in Abb. 2 wiedergegebenen ^1H -NMR-Spektren von 2^{2-} lassen eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit erkennen. Das Tieftemperaturspektrum weist drei Signalgruppen bei $\delta = 6.5$ (8H, m), 4.9 (4H, m) und 2.95 (2H, d) auf. Mit steigender Temperatur verbreitert sich das Dublett bei $\delta = 2.95$ und ist bei 0.5°C nicht mehr zu erkennen. Das verbleibende Spektrum zeigt nun die gut aufgelösten Signale eines AA'BB'-Systems bei $\delta_A = 6.7$ und $\delta_B = 4.6$ sowie zwei gut aufgelöste Triplettsignale bei $\delta = 5.0$ (2H) und $\delta = 6.3$ (4H). Das Aufspaltungsmuster des Multipletts bei $\delta = 6.7$ läßt

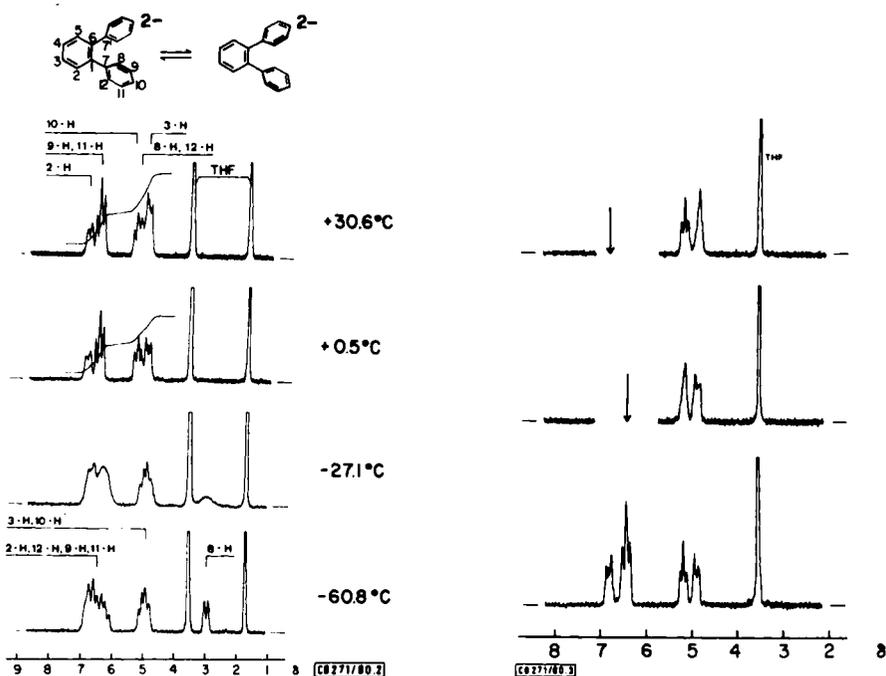


Abb. 2. ^1H -NMR-Spektrum (60 MHz, Puls-FT) des *o*-Terphenyl-Dianions (2^{2-}) (als Lithiumsalz) bei unterschiedlichen Temperaturen ($[\text{D}_8]\text{THF}$)

Abb. 3. ^1H - ^1H -Entkopplungsexperimente am *o*-Terphenyl-Dianion (2^{2-}) (als Lithiumsalz) (90 MHz, CW) ($[\text{D}_8]\text{THF}$, 0°C); die Entkopplungsfrequenzen sind durch Pfeile bezeichnet

Tab. 2. ¹H- und ¹³C-chemische Verschiebungen (δ_H, δ_C, bez. auf TMS) von *o*-Terphenyl (2) und seinem Dianion (2²⁻) (als Lithiumsalz) (D₈JTHF)

	1	2	3	4	5	6	7,7'	8,8'	9,9'	10,10'	11,11'	12,12'
δ _H (2)			7,39							7,14		
δ _H (2 ²⁻) (-60°C)	6.50	4.90	4.90	4.90	6.50			2.95	6.50	4.90	6.50	6.50
δ _H (2 ²⁻) (30°C)	6.80	4.90	4.90	4.90	6.80			5.00	6.50	5.47	6.50	5.00
Δδ _H (-60°C) ^{b)}	-0.89	-2.49	-2.49	-2.49	-0.89			-4.19	-0.64	-2.24	-0.64	-0.64
Δδ _H (30°C) ^{b)}	-0.59	-2.49	-2.49	-2.49	-0.59			-2.14	-0.64	-1.67	-0.64	-2.14
δ _C (2) ^{a)}	141.3 (140.1)		130.8, 127.8			141.3 (140.1)	140.1 (141.3)			128.1, 130.0, 126.6		
δ _C (2 ²⁻) (-60°C) ^{a)}	86.1	127.3	98.3	98.3	127.3	86.1	131.0	113.8	125.2	105.9	129.6	115.6
δ _C (2 ²⁻) (30°C) ^{a)}	83.3	127.7	100.4	100.4	127.7	83.3	132.4	114.6	127.6	105.5	127.6	114.6
Δδ _C (-60°C) ^{b)}	-55.2 (-54.0)	-1.4	-30.4	-30.4	-1.4	-55.2 (-54.0)	-9.1 (-10.3)	-14.9	-3.5	-22.8	0.9	-13.1
Δδ _C (30°C) ^{b)}	-58.0 (-56.8)	-1.0	-28.3	-28.3	-1.0	-58.0 (-56.8)	-7.7 (-8.9)	-14.1	-1.1	-23.2	-1.1	-14.1

a) Die Signalzuordnung ist im Text beschrieben. Bei experimentell nicht gesicherten Zuordnungen ist der alternative δ-Wert in Klammern hinzugefügt. -
 b) Δδ_H und Δδ_C sind die Hochfeldverschiebungen individueller Signale beim Übergang von der Neutralverbindung zum Dianion. Die Δδ_C-Werte protonenträger Kohlenstoffe werden in bezug auf den Schwerpunkt der entsprechenden Signale in der Neutralverbindung berechnet.

sich durch Einstrahlen mit der Frequenz des Signals bei $\delta = 4.6$ wesentlich vereinfachen (Abb. 3). Ebenso erscheint das Triplett bei $\delta = 5.0$ als Singulett, wenn mit der Frequenz des Triplettsignals bei $\delta = 6.3$ eingestrahlt wird. Die Integration des bei 0.5°C aufgenommenen Spektrums ist nur unter der Annahme zu verstehen, daß bei dieser Temperatur die Absorptionen von vier Protonen stark verbreitert sind und im Rauschen verschwinden. Offensichtlich geben zwei dieser Protonen im Tieftemperaturspektrum zu dem Dublettsignal bei $\delta = 2.95$ Anlaß. In der Tat wächst bei Erhöhung der Temperatur im Bereich von $\delta = 4.9$ ein neues Signal aus dem Rauschen heraus. Das Hochtemperaturspektrum (30.6°C) in Abb. 2 besteht demzufolge nur noch aus zwei komplexen Signalgruppen im Intensitätsverhältnis 3:4, die bei $\delta = 6.5$ und 4.9 zentriert sind. Aufgrund der obigen Überlegungen bietet sich folgende Zuordnung der $^1\text{H-NMR}$ -Signale an: die Signale des AA'BB'-Spinsystems, die im Spektrum bei 0.5°C erscheinen, müssen den Protonen 2-H, 3-H, 4-H, 5-H zukommen. Die in Tab. 2 vorgenommene Unterscheidung zwischen den Resonanzen von 2-H, 5-H und 3-H, 4-H beruht auf einer Korrelation mit den nach dem HMO-Verfahren berechneten π -Ladungsordnungen. In dem Spektrum bei 0.5°C lassen sich die Triplettssignale ($\delta = 6.3$ bzw. 5.0) nur den Protonen 9-H, 11-H, 9'-H, 11'-H bzw. 10-H und 10'-H zuweisen. Die Protonen 12-H, 12'-H, 8-H, 8'-H zeigen im Tieftemperaturspektrum ein Dublettsignal bei $\delta = 3.35$ sowie ein weiteres Dublettsignal, das von dem Multiplett bei $\delta = 6.5$ überlagert wird. Im Hochtemperaturspektrum geben diese Protonen Anlaß zu demjenigen Absorptionssignal, das oberhalb von 0°C bei $\delta = 4.9$ aus dem Rauschen herauswächst.

Die $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren (Abb. 6) von 2^{2-} lassen sich, wie leicht ersichtlich, wesentlich einfacher interpretieren als die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren. Bei Raumtemperatur beobachtet man für das Dianion 2^{2-} ebenso wie für die Neutralverbindung **2** jeweils 7 Resonanzsignale. Während das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **2** auch bei -130°C keine Linienformänderung erkennen läßt, verbreitern im Spektrum von 2^{2-} bei Temperaturerniedrigung zwei Signale ($\delta = 114.6, 127.6$) und spalten schließlich paarweise auf. Die in Tab. 2 wiedergegebene Zuordnung der ^{13}C -Absorptionssignale in 2^{2-} beruht, soweit möglich, auf selektiven $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -Entkopplungsexperimenten, auf der Kenntnis des Austauschverhaltens (s. u.) und auf einer Korrelation der Hochfeldverschiebungen ($\Delta\delta_{\text{C}}$) mit errechneten π -Ladungsordnungen. Die Bestimmung der freien Aktivierungsenthalpie des auftretenden dynamischen Prozesses erfolgte aus der Kenntnis der Koaleszenztemperaturen (C-8, C-12: $T_{\text{c}} = 260\text{ K}$; C-9, C-11: $T_{\text{c}} = 266\text{ K}$) mit Hilfe der Eyring-Gleichung zu $12.7 \pm 0.5\text{ kcal/mol}^{19)}$.

Die ^1H -^{15,16}) und die $^{13}\text{C-NMR}$ -¹⁵⁾ Spektren des Dibenzo[*a,c*]cycloocten-Dianions (3^{2-}) wurden bereits beschrieben. Die dabei aufgefundenen Resultate sind, wie sich zeigt, von wesentlicher Bedeutung für die Charakterisierung der Dianionen 4^{2-} und 5^{2-} .

In Abb. 4 ist das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Dianions 4^{2-} (Kalium als Gegenion) dargestellt. Dieses Spektrum unterscheidet sich nur unwesentlich von demjenigen des Lithiumsalzes (vgl. Tab. 3). Es besteht aus sechs gut separierten Signalgruppen bei $\delta = 7.86$ (2H, m), 7.1 (4H, m), 6.16 (2H, m), 5.76 (2H, t), 5.5 (2H, s) und 5.1 (2H, t).

Die Zuordnung der Signale zu den Protonen in 4^{2-} beruht auf den beobachteten Multiplizitäten und Intensitäten sowie auf der Interpretation von Entkopplungsexperimenten. Das Singulett bei $\delta = 5.5$ kann nur von den Protonen 13-H, 13'-H herrühren. Die Multiplettssignale bei $\delta = 7.86$ (2H) und $\delta = 6.16$ (2H) weisen auf die Existenz eines AA'BB'-Spinsystems hin und kommen

Tab. 3. ¹H- und ¹³C-chemische Verschiebungen (δ_H, δ_C, bez. auf TMS) von Tribenzo[*a,c,e*]cycloocten (4) und seinem Dianion (4²⁻) ([D₆]THF, -30°C)

	1,6	2,5	3,4	7,7'	8,8'	9,9'	10,10'	11,11'	12,12'	13,13'
δ _H (4)		7.23						7.23		
δ _H (4 ²⁻) ^{a)}	7.86	6.16				7.10	5.76	5.10	7.10	6.76
δ _H (4 ²⁻) ^{b)}	7.62	6.39				7.00	5.89	5.16	7.00	5.50
Δδ _H ^{a)}	0.63	-1.07				-0.13	-1.47	-2.13	-0.13	-1.26
Δδ _H ^{b)}	0.39	-0.84				-0.23	-1.34	-2.07	-0.23	-1.87
δ _C (4) ^{c)}	142.2	132.7	127.4	141.7	137.1	127.1	126.8	127.0	132.7	129.9
δ _C (4 ²⁻) ^{b)}	119.5	135.7	114.3	108.1	115.5	129.3	116.3	100.2	137.3	80.3
Δδ _C	-20.8 ^{d)}	6.6 ^{e)}	-14.8 ^{e)}	-32.2 ^{d)}	-24.8 ^{d)}	0.2 ^{e)}	-12.8 ^{e)}	-28.9 ^{e)}	8.2 ^{e)}	-48.8 ^{e)}
C _μ ² (× 10 ³) ⁰	5.39	1.50	3.57	7.44	5.67	3.21	3.06	5.81	0.81	7.44

a) Kaliumsalz des Dianions. - b) Lithiumsalz des Dianions. - c) Diese Zuordnung ist experimentell nicht gesichert. - d) Berechnet in bezug auf den Signalschwerpunkt der quartären Kohlenstoffe in 4 (140.3). - e) Berechnet in bezug auf den Signalschwerpunkt der protonenträgenden Kohlenstoffe in 4 (129.1). - ⁰ Quadrate der (HMO)AO-Koeffizienten des tiefsten antbindenden π-MO's.

Tab. 4. ¹H- und ¹³C-chemische Verschiebungen (δ_H, δ_C, bez. auf TMS) von Tetraphenylen (5) und seinem Dianion (5²⁻) ([D₆]THF, -30°C)

	1,1'	2,2'	3,3'	4,4'	5,5'	6,6'	7,7'	8,8'	9,9'	10,10'	11,11'	12,12'
δ _H (5)			7.20						7.20			
δ _H (5 ²⁻) ^{a)}	6.41	4.00	5.91	3.76				6.41	6.41	5.91	7.16	
δ _H (5 ²⁻) ^{b)}	6.54	4.17	5.96	4.17				6.54	6.54	6.26	7.29	
Δδ _H ^{a)}	-0.79	-3.20	-1.29	-3.44				-0.79	-0.79	-1.29	-0.04	
Δδ _H ^{b)}	-0.66	-3.03	-1.24	-3.03				-0.66	-0.66	-0.94	0.09	
δ _C (5)	143.5	143.5	132.0, 128.5	143.5				143.5	132.0, 128.5		143.5	
δ _C (5 ²⁻)	60.6	101.5	113.5	84.2	117.3	94.8	141.8	119.0	125.9	126.1	127.8	154.9
Δδ _C ^{d)}	-82.9	-42.0	-16.8	-46.1	-13.0	-35.5	-1.7	-11.3	-4.4	-4.2	-2.5	11.4
C _μ ² (× 10 ³) ^{e)}	6.59	6.30	0.04	6.99	2.20	2.88	6.59	2.98	2.20	6.99	0.04	6.30

a) Kaliumsalz des Dianions. - b) Lithiumsalz des Dianions. - c) Quadrate der (HMO)AO-Koeffizienten des tiefsten antbindenden π-MO's. - d) Berechnet in bezug auf den Schwerpunkt der protonenträgenden Kohlenstoffe in 5 (130.3).

deshalb den Protonen 2-H, 5-H bzw. 3-H, 4-H zu. Die in Tab. 3 getroffene Unterscheidung zwischen 2-H, 5-H einerseits und 3-H, 4-H andererseits stützt sich auf eine Korrelation der beobachteten Hochfeldverschiebung der Signale mit berechneten π -Ladungsordnungen. Einstrahlen mit der Frequenz des Triplettsignals bei $\delta = 5.76$ vereinfacht das Triplett bei $\delta = 5.1$ zu einem Dublett und verändert zudem das Aufspaltungsmuster des Multipletts bei $\delta = 7.1$; strahlt man umgekehrt mit der Frequenz des Multipletts bei $\delta = 7.1$ ein, so beobachtet man an Stelle der Triplett-Signale ($\delta = 5.76, 5.1$) nur noch breite Dublettsignale. Aufgrund dieser Beobachtungen kann man das Multiplett bei $\delta = 7.1$ den Protonen 9-H, 9'-H, 12-H, 12'-H sowie die Triplett-Signale den Protonen 10-H, 10'-H, 11-H, 11'-H zuordnen.

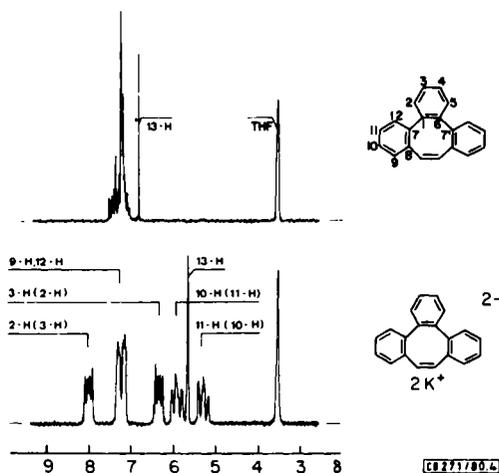


Abb. 4. ¹H-NMR-Spektren (90 MHz, CW) von Tribenzo[*a,c,e*]cycloocten (4) und seinem Dianion (4²⁻) (als Kaliumsalz) ([D₆]THF, -30 °C)

Das ¹³C-NMR-Spektrum von 4²⁻ spiegelt, wie das oben beschriebene ¹H-NMR-Spektrum, eine C_{2v}-Symmetrie des Moleküls wider. Wie in der Neutralverbindung weist das Spektrum des Dianions 10 Absorptionssignale auf (vgl. Tab. 3), deren Schwerpunkt gegenüber dem der Neutralverbindung um 18 ppm zu höherem Feld verschoben ist. Die Zuordnung der individuellen ¹³C-Signale resultiert aus einer Serie selektiver ¹³C-¹H-Entkopplungsexperimente. Es fällt auf, daß die Hochfeldverschiebungen individueller Signale ($\Delta\delta_C$) gut mit den lokalen π -Ladungsordnungen korrelieren.

Das ¹H-NMR-Spektrum des Kaliumsalzes von 5²⁻ (Abb. 5) besteht aus 5 Signalgruppen bei $\delta = 7.16$ (2H, d), 6.41 (6H, m), 5.91 (4H, m), 4.0 (2H, t) und 3.76 (2H, d). Liegt das Dianion mit Lithium als Gegenion vor, so zeigt das ¹H-NMR-Spektrum ein geringfügig verändertes Erscheinungsbild: die Dublett- und Triplett-Signale bei $\delta = 3.76$ bzw. 4.0 fallen nun zu einem Multiplett zusammen, während das Multiplett bei $\delta = 5.91$ in zwei Triplett-Signale bei $\delta = 5.96$ und 6.26 aufspaltet.

Wichtige Aufschlüsse über die Signalzuordnung geben auch hier Entkopplungsexperimente: Einstrahlen mit der Frequenz des Dublettsignals bei $\delta = 7.16$ (7.29) verändert die Aufspaltungsmuster des Multipletts (Kaliumsalz) bei $\delta = 5.91$ sowie des Triplett-Signals (Lithiumsalz) bei $\delta = 6.26$. Strahlt man mit der Frequenz des Dublett- und Triplett-Signals (Kaliumsalz) bzw. des Multi-

plettsignals (Lithiumsalz) zwischen $\delta = 4.20$ und 3.7 ein, so beobachtet man im Spektrum des Lithiumsalzes Veränderungen für das Multiplett bei $\delta = 6.54$. Gleichzeitig erscheint das Triplett-signal bei $\delta = 5.96$ als breites Singulett. Im Spektrum des Kaliumsalzes verändern sich die beiden Multipletts bei $\delta = 5.91$ und 6.41 .

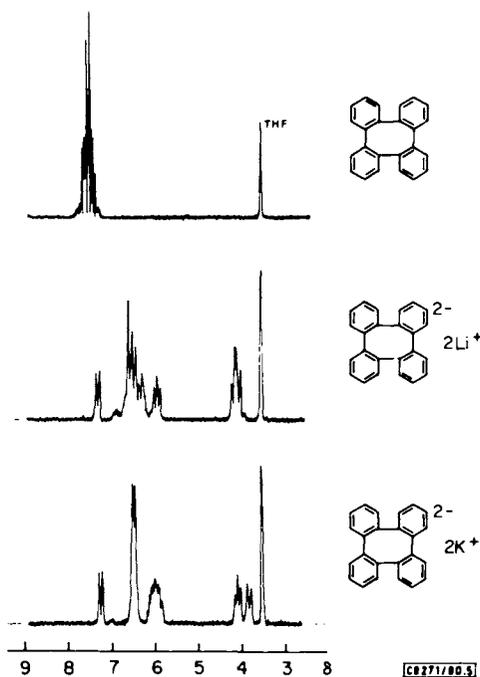
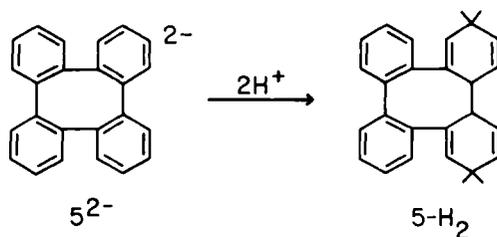


Abb. 5. ^1H -NMR-Spektren (90 MHz, CW) von Tetraphenolen (**5**) und seinem Dianion (Lithiumsalz bzw. Kaliumsalz) ($[\text{D}_8]$ THF, -30°C)

Aufgrund dieser Entkopplungsexperimente wird klar, daß die zwischen $\delta = 4.0$ (t) und 3.7 (d) absorbierenden Protonen zu zwei anderen Protonen benachbart sein müssen, deren Signale bei $\delta = 5.8$ (t) sowie bei $\delta = 6.41$ (d) erscheinen. Diese vier Protonen müssen deshalb an denselben Benzolring gebunden sein und über unterschiedliche magnetische Umgebungen verfügen. Die Triplettssignale ($\delta = 5.8, 4.0$) sind in der Folge den Protonen 5-H ($5'\text{-H}$), 4-H ($4'\text{-H}$) und die Dublettsignale ($\delta = 6.41, 3.70$) den Protonen 3-H ($3'\text{-H}$) bzw. 6-H ($6'\text{-H}$) zuzuordnen, während die restlichen Signalgruppen den Kernen eines zweiten, mit dem ersten Benzolfragment nicht äquivalenten Rings zukommen. Aufgrund der beobachteten Multiplizitäten sind den Protonen 11-H ($11'\text{-H}$) [oder 8-H ($8'\text{-H}$)] das Dublettsignal bei $\delta = 7.16$, den Protonen 9-H ($9'\text{-H}$) [oder 10-H ($10'\text{-H}$)] das Triplettssignal bei $\delta = 6.10$ und den Protonen 8-H ($8'\text{-H}$), 10-H ($10'\text{-H}$) [oder 9-H ($9'\text{-H}$), 11-H ($11'\text{-H}$)] eine Absorption bei $\delta = 6.41$ zuzuordnen. Innerhalb einer solchen Zuordnung fällt vor allem auf, daß der Schwerpunkt der Protonensignale der einen Molekülhälfte (3-H, 4-H, 5-H, 6-H, $3'\text{-H}$, $4'\text{-H}$, $5'\text{-H}$, $6'\text{-H}$) eine Hochfeldverschiebung um 2.5 ppm erfährt, während diejenige für die Signale eines zweiten Satzes von Protonen (8-H, 9-H, 10-H, 11-H, $8'\text{-H}$, $9'\text{-H}$, $10'\text{-H}$, $11'\text{-H}$) nur 0.5 ppm beträgt.

Die anhand des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums vorausgesagte C_2 -Symmetrie des Moleküls 5^{2-} wird durch das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (Abb. 8, Kaliumsalz), das für die Kohlenstoffzentren 12 Absorptionssignale zeigt, auf überzeugende Weise bestätigt. Im Gegensatz zu diesem Befund beobachtet man für die Neutralverbindung **5** nur drei verschiedene magnetische Umgebungen der Kohlenstoffatome. Auffallend im ^{13}C -Spektrum des Dianions ist zudem der weite Bereich ($\delta = 154.9$ bis 60.6), über den sich diese 12 Absorptionssignale erstrecken. Eine Serie selektiver $^{13}\text{C}\text{-}\{^1\text{H}\}$ -Entkopplungsexperimente weist darauf hin, daß die zu einem Benzolgerüst gehörenden Protonen (3-H, 4-H, 5-H, 6-H), deren Signalschwerpunkt im Dianion um 2.5 ppm zu höherem Feld verschoben wird, mit solchen Kohlenstoffzentren verknüpft sind, deren ^{13}C -Resonanzen ebenfalls bei sehr hohem Feld liegen ($\delta = 113.5, 84.2, 117.3, 94.8$) (Tab. 4).

In allen hier beschriebenen Fällen lassen sich durch Reoxidation der Dianionen mit Sauerstoff die Ausgangsverbindungen zurückgewinnen. Es liegt auf der Hand, daß dieser Befund für das Tetraphenylen, dessen Dianion ein deformiertes Molekülgerüst aufweist (s. u.), von besonderer Bedeutung ist. Dem Strukturbeweis von 5^{2-} bzw. dem Nachweis von dessen Ladungszustand dient auch die Protonierung durch Methanol, die zu einem Dihydotetraphenylen 5-H_2 führt. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum dieser Verbindung weist Signale von 4 aliphatischen, 6 olefinischen und 8 aromatischen Protonen auf. Daraus folgt, daß zwei aromatische Benzolringe hydriert sind. Zudem muß aus dem $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum, welches nur ein Absorptionssignal eines aliphatischen Kohlenstoffs aufweist, auf eine C_2 -Symmetrie des Moleküls geschlossen werden. Diese Befunde führen zu einem Strukturvorschlag für das Abfangprodukt 5-H_2 , bei dem die Stellungen 4 und 4' der Ausgangsverbindung protoniert sind.



Diskussion

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit gelingt es erstmals, das in Reaktionen schon postulierte Dianion des Biphenyls 1^{2-} ²⁰⁾ NMR-spektroskopisch als Lithiumsalz nachzuweisen. Der Schwerpunkt der ^{13}C -Signale erfährt beim Übergang von **1** zu 1^{2-} eine solche Hochfeldverschiebung (23 ppm), wie sie gemäß der üblichen Korrelation von ^{13}C -chemischen Verschiebungen und π -Ladungsdichten (26.5 ppm)²¹⁾ erwartet wird. Darüber hinaus läßt sich aus den individuellen Hochfeldverschiebungen ($\Delta\delta_C$) der ^{13}C -Signale eine Ladungsverteilung in 1^{2-} ableiten, welche die Spindichteverteilung im Radikalanion $1^{\cdot-}$ ²²⁾ widerspiegelt. Beiträge von Strukturen mit kovalenten C-Li-Bindungen zum Grundzustand der Spezies sind nicht völlig auszuschließen, jedoch lassen sich sämtliche spektroskopischen Eigenschaften zwanglos mit Hilfe der Vorstellung eines π -delokalisierten Ions deuten. Die Besetzung des tiefliegenden Biphenyl- π -

Molekülorbitals, das eine bindende Wechselwirkung zwischen den Zentren C-1 und C-1' aufweist, sollte im Dianion 1^{2-} eine Zunahme der π -Bindungsordnung der formalen Einfachbindung C-1 – C-1' bewirken und somit zu einer stärkeren Parallelstellung der beiden Benzolringe führen. Einfache Störungsrechnungen ergeben jedoch für die AO-Koeffizienten dieses Molekülorbitals keine signifikante Abhängigkeit von dem Verdrillungswinkel bezüglich der Bindung C-1 – C-1', so daß aus der für 1^{2-} experimentell ermittelten Ladungsverteilung bzw. aus deren Korrelation mit berechneten π -Ladungsordnungen keine zwingende Aussage über den Grad der Konjugation zwischen den Benzolringen und damit über deren Vorzugskonformation getroffen werden kann.

Auch die in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren aufgefundene Sequenz der Protonensignale läßt sich auf der Basis der oben abgeleiteten Ladungsverteilung verstehen. Es folgt deshalb, daß keines der ^1H -Signale durch Anisotropie- bzw. van-der-Waals-Effekte wesentlich beeinflusst wird²³⁾. Dieser Schluß ist von besonderer Bedeutung für das Verständnis der chemischen Verschiebungen von 2-H, 2'-H, 6-H, 6'-H, derjenigen Protonen, für die bei einer völligen Parallelstellung der beiden Benzolringe als Folge einer van-der-Waals-Entschildung eine merkliche Tieffeldverschiebung beobachtet werden sollte. Deshalb kann zwar nicht eine Abnahme des Verdrillungswinkels, wohl aber eine weitgehende Einebnung des Dianions ausgeschlossen werden.

Die Beobachtung von 9 Absorptionssignalen im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum des *o*-Terphenyl-Dianions 2^{2-} (-60°C) ist nur mit einer Grundzustandsgeometrie vereinbar, in welcher die mit den Positionen C-1 und C-6 verknüpften Phenylringe keine orthogonale Anordnung zum zentralen Benzolfragment einnehmen. Nur in einer solchen Struktur (mit einem von 90° abweichenden Verdrillungswinkel ψ für die Bindungen C-1 – C-7 und C-6 – C-7') verfügt das Dianion 2^{2-} über 9 Paare von Kohlenstoffzentren mit unterschiedlicher magnetischer Umgebung. Für das *o*-Terphenyl-Dianion läßt sich die Größenordnung dieses Verdrillungswinkels aus der Kenntnis der Ladungsverteilung ableiten. Die Quadrate der (HMO-) AO-Koeffizienten ($C_{\mu\nu}^2$) im tiefsten antibindenden π -MO von **2** (Maß für die Verteilung der Überschußladung) sind in signifikanter Weise von den Resonanzintegralen β_{17} und $\beta_{67'}$ abhängig. Die experimentell gefundene Sequenz individueller Hochfeldverschiebungen ($\Delta\delta_{\text{C}}$) der ^{13}C -Signale von C-3 \approx C-10 > C-8(C-12) \gg C-2 \approx C-9(C-11), welche die Ladungsverteilung im Dianion widerspiegelt, wird innerhalb der Rechnung am besten durch einen Wert von $\beta_{17} = \beta_{67'}$ von 0.6 bis 0.8 reproduziert. Macht man sich die bekannte Relation zwischen dem Verdrillungswinkel $\psi_{\mu\nu}$ und dem Bindungswinkel $\beta_{\mu\nu}$ [$\delta\beta_{\mu\nu} = \beta(1 - \cos \psi_{\mu\nu})$]²⁴⁾ zunutze, so läßt sich aus dem Vergleich von berechneten ($C_{\mu\nu}^2$)-Werten und ^{13}C -chemischen Verschiebungen ein Verdrillungswinkel $\psi_{\mu\nu}$ (ψ_{17} , $\psi_{67'}$) von 20 bis 40° abschätzen (siehe Abb. 7).

Im Gegensatz zu den Befunden an 2^{2-} sprechen die $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren der Neutralverbindung **2**, welche auch bei tiefer Temperatur nur 7 Absorptionssignale erkennen lassen, entweder für eine Orthogonalstellung zwischen den Phenylringen und dem zentralen Benzolfragment oder für eine selbst bei tiefer Temperatur schnell verlaufende Konformationsumwandlung. Die Geometrie des festen *o*-Terphenyls (im Glas) wird mit einer 42° -Verdrillung des einen und einer 61° -Verdrillung des anderen Phenylringes beschrieben²⁵⁾. Der Vergleich von Neutralverbindung **2** und Dianion 2^{2-} weist demnach auf eine stärker eingeebnete Struktur in der geladenen Spezies hin. Diese Aussage

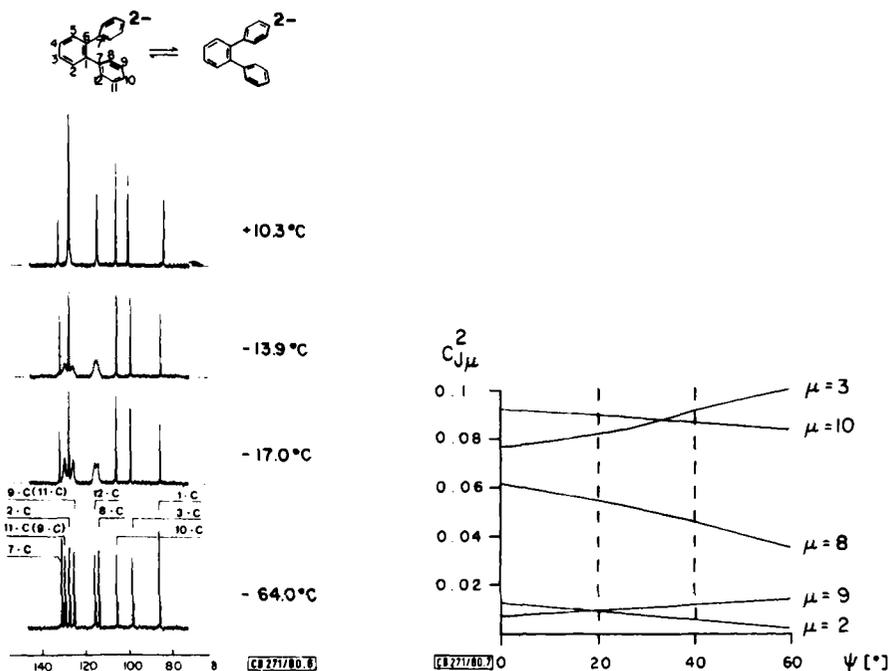


Abb. 6. ^{13}C -NMR-Spektren (22.6 MHz, Puls-FT) des *o*-Terphenyl-Dianions (2^{2-}) (als Lithiumsalz) bei unterschiedlichen Temperaturen ($[\text{D}_6]$ THF)

Abb. 7. Quadrate der (^1H - ^{13}C) AO-Koeffizienten des tiefsten antibindenden π -MO's von *o*-Terphenyl (2) als Funktion des Verdrehungswinkels $\psi = \psi_{17} = \psi_{67}$ (nur protonentragende Zentren werden berücksichtigt)

wird durch die Interpretation (a) des bei tiefer Temperatur beobachteten ^1H -NMR-Spektrums und (b) der Temperaturabhängigkeit von ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren gestützt.

(a) Selektive ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -Entkopplungsexperimente (-60°C) machen deutlich, daß die bei höchstem Feld absorbierenden Protonen (8-H, 8'-H) an diejenigen Kohlenstoffzentren gebunden sind, denen ein ^{13}C -Signal bei $\delta = 113.8$ zukommt. Die extreme Hochfeldverschiebung des Signals dieser Protonen kommt demnach nicht durch eine große Ladungsdichte am betreffenden π -Zentrum zustande. Der Schluß liegt deshalb nahe, daß die Protonen – bedingt durch die Einebnung des Moleküls – oberhalb des π -Systems des jeweils benachbarten Benzolrings zu liegen kommen und somit in den Wirkungsbereich von dessen diamagnetischem Ringstrom gelangen.

(b) Die Temperaturabhängigkeit der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von 2^{2-} ist zurückzuführen auf die Rotation der beiden Phenylringe an C-1 und C-6, die unterhalb von ca. -30°C „eingefroren“ werden kann (siehe Abb. 6). Die freie Aktivierungsenthalpie der Rotation wird (vgl. Resultate) zu 12.7 kcal/mol bestimmt. Diese Barriere liegt um ca. 6 kcal/mol höher als diejenige, welche für den analogen Prozeß im Radikalanion $2^{\cdot-}$

ermittelt wurde²⁶⁾. Berücksichtigt man weiterhin, daß im ¹³C-NMR-Spektrum der Neutralverbindung auch bei -130°C noch keine austauschbedingte Linienverbreiterung nachzuweisen ist, so schätzt man in grober Näherung die Aktivierungsenergie einer etwaigen Konformationsumwandlung in **2** zu maximal 4 kcal/mol ab. Die Zunahme der Rotationsbarrieren in der Reihe **2** > **2⁺** > **2²⁻** läßt sich nur dann verstehen, wenn im Übergangszustand der Rotation die Phenylringe an C-1 und C-6 orthogonal zum zentralen Benzolring stehen; sie resultiert aus der wachsenden π -Bindungsordnung der Bindungen C-1 - C-7 bzw. C-6 - C-7'. Es ist offensichtlich, daß dieser Befund für eine stärkere Überlappung der relevanten p_z -Orbitale und somit für eine zunehmende Parallelstellung der drei Benzolringe im Grundzustand des Dianions **2²⁻** spricht.

Für **2²⁻** kann demnach aufgrund NMR-spektroskopischer Resultate ein eindeutiger Strukturvorschlag formuliert werden. Anders als bei **1²⁻**, für das sich keine zwingende Aussage über den Verdrillungswinkel der Bindung C-1 - C-1' machen läßt, weisen im Fall von **2²⁻** neben der Art der Ladungsverteilung auch die Zahl der beobachteten magnetischen Umgebungen sowie die Kinetik der Konformationsumwandlung auf eine gegenüber der Neutralverbindung stärker eingeebnete Struktur hin.

Einleitend wurde bereits dargelegt, daß sich die Dianionen **3²⁻**, **4²⁻** und **5²⁻** formal als Derivate von **1²⁻** bzw. **2²⁻** oder als benzoaniellierte Cyclooctatetraen-Dianionen betrachten lassen. Das Gewicht alternativer Grenzstrukturen wie derjenigen eines Biphenyl-, *o*-Terphenyl- oder Cyclooctatetraen-Dianions kann, wie sich zeigt, für **3²⁻**, **4²⁻** und **5²⁻** aus der Kenntnis der Ladungsverteilung abgeschätzt werden. Als typisch für eine solche Betrachtungsweise vermag die Strukturbeschreibung des bereits bekannten Dibenzo[*a,c*]cycloocten-Dianions (**3²⁻**) zu gelten¹⁵⁾. Im ¹³C-NMR-Spektrum von **3²⁻** wurden durch selektive ¹³C-¹H-Entkopplungsexperimente die beiden Absorptionen bei höchstem Feld den Kohlenstoffatomen C-7(C-7'), C-8(C-8') zugeordnet. Der Schwerpunkt der Achtringsignale erfährt beim Übergang von **3** zu **3²⁻** eine Hochfeldverschiebung um 35.5 ppm, ein Wert in der Größenordnung desjenigen für das unsubstituierte Cyclooctatetraen-Dianion (42 ppm)^{21, 27)}. Gleichzeitig wird der Schwerpunkt der restlichen Signale nur um 6.4 ppm zu höherem Feld verschoben. Diese Befunde lassen sich zwanglos dadurch deuten, daß trotz der anellierten Benzolringe eine Lokalisation der negativen Ladung innerhalb des Achtrings erfolgt und daß trotz Wechselwirkung der *ortho*-ständigen Protonen 6-H, 6'-H das Molekül beim Übergang von **3** zu **3²⁻** eine zunehmende Einebnung erfährt.

Der für **4²⁻** resultierende Strukturvorschlag stützt sich im wesentlichen auf den NMR-spektroskopischen Vergleich der Analoga **3²⁻** und **4²⁻**. Die Neutralverbindung **4** weist sich wie **3** aufgrund ihres wannenförmigen Achtrings als typisches Cyclooctatetraen-Derivat aus. Obwohl **4** auch als ein in den Positionen 8 und 8' überbrücktes *o*-Terphenyl beschrieben werden kann - die in **4** und **4²⁻** beobachtete Zahl von 10 ¹³C-Signalen schließt eine derartige Konjugationsform nicht aus -, scheint die Art der sich im Dianion einstellenden Ladungsverteilung für eine Cyclooctatetraen-Struktur zu sprechen. Der Schwerpunkt der Achtring-¹³C-Signale [C-1(C-6), C-7(C-7'), C-8(C-8'), C-13(C-13')] erfährt in **4²⁻** eine Hochfeldverschiebung von 31 ppm. Diese Verschiebung ist zwar kleiner als die in **3²⁻** (35.5 ppm), jedoch wiederum deutlich größer als diejenige des Schwerpunkts der restlichen Absorptionssignale in **4²⁻**. Eine derartige Beobachtung deutet darauf hin, daß auch in **4²⁻** die negative Ladung zu einem überwiegen-

den Teil in einem gegenüber der Neutralverbindung stärker eingeebneten Achtring lokalisiert bleibt. Man könnte demnach vermuten, daß die Delokalisationsenergie eines Cyclooctatetraen-Dianions die in der Serie Cyclooctatetraen, Dibenzocyclooctatetraen und Tribenzocyclooctatetraen zunehmende Spannungsenergie – Konsequenz der Winkelauflöschung und der Überlappung *ortho*-ständiger Protonen – zu kompensieren vermag.

Andererseits erwartet man – und die Verschiebungen der Signalschwerpunkte scheinen dies zu bestätigen – aufgrund wachsender Spannungseffekte einen geringeren Beitrag der Cyclooctatetraen-Dianion-Grenzstruktur zum Grundzustand der Moleküle. Weder das ^{13}C - noch das ^1H -NMR-Spektrum von 4^{2-} lassen jedoch eine zwingende Aussage über die Konformation des Achtrings zu. So wird überraschenderweise im ^1H -NMR-Spektrum von 4^{2-} für keines der *ortho*-ständigen Protonen 2-H(5-H), 12-H(12'-H) eine ungewöhnliche chemische Verschiebung beobachtet. Da sich die Sequenz der Protonensignale, analog zur Situation in 1^{2-} und 3^{2-} , befriedigend durch die aus ^{13}C -Daten abgeleitete Ladungsverteilung erklären läßt und somit kein Hinweis auf eine ausgeprägte van-der-Waals-Entschirmung der *ortho*-Wasserstoffe vorliegt, ist eine planare Struktur auch im Falle von 4^{2-} auszuschließen.

Eine Sonderstellung innerhalb der vorliegenden Molekülreihe nimmt das Tetrabenzocycloocten (Tetraphenylen) (5) ein. Während die Existenz eines wannenförmigen Achtrings¹⁷⁾ innerhalb der Neutralverbindung eine weitgehende Verwandtschaft mit dem Cyclooctatetraen-Stammsystem bzw. mit den Cyclooctatetraen-Derivaten 3 und 4 erkennen läßt, weist die extrem hohe Aktivierungsenergie einer eventuellen Ringinversion (abgeschätzt wurde ein Wert von 40 kcal/mol²⁸⁾) auf die beträchtliche Spannungs-

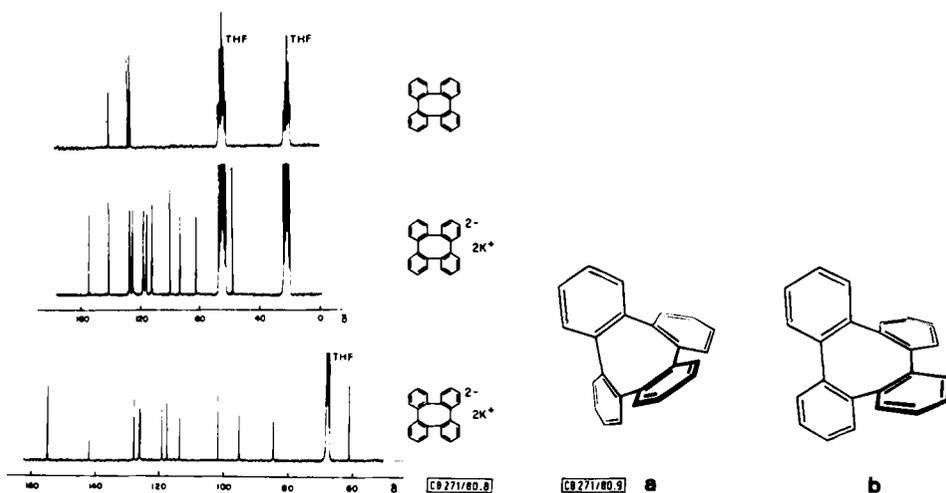
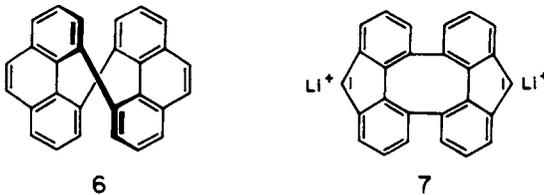


Abb. 8. ^{13}C -NMR-Spektren von Tetraphenylen (5) (oben; 22.6 MHz, Puls-FT) und seinem Dianion (5^{2-}) (als Kaliumsalz) (Mitte; 22.6 MHz, Puls-FT) (unten; 100.6 MHz, Puls-FT) ($[\text{D}_8]$ THF, -30°C)

Abb. 9. Räumliche Darstellung des Tetraphenylens (5), **a** mit wannenförmigem Achtring, **b** mit zwei gegeneinander verdrehten Biphenyl-Einheiten

energie innerhalb des eingeebneten Übergangszustandes hin. Dieser sterische Effekt, der durch die Überlappung der Wirkungsradien von 3-H(3'-H), 6-H(6'-H), 8-H(8'-H), 11-H(11'-H) und die Aufweitung der Achtringwinkel bedingt ist, erweist sich als zentraler Gesichtspunkt für das Verständnis der Struktur von 5^{2-} .

Beim Übergang von **3** und **4** zu den entsprechenden Dianionen bleibt, wie die ^{13}C -NMR-Spektren erkennen lassen, die Molekülsymmetrie erhalten. Demgegenüber zeigen die ^{13}C -NMR-Spektren für die Neutralverbindung **5** eine D_{2d} -Symmetrie, für das Dianion 5^{2-} jedoch – bei unveränderter Konstitution – eine C_2 -Symmetrie des Kohlenstoffgerüsts an (Abb. 8). Modellbetrachtungen machen deutlich, daß ein mit der beobachteten Symmetrierniedrigung in Einklang stehender Strukturvorschlag nicht nur eine Verzerrung des ursprünglichen Molekülgerüsts, sondern gleichzeitig eine Lokalisation der Ladung innerhalb bestimmter Molekülfragmente zu berücksichtigen hat. Diese aus einer einfachen Symmetrieüberlegung resultierenden Forderungen lassen sich mit einer Struktur des Dianions vereinbaren, in der zwei annähernd planare Biphenyl-Einheiten stark verdrillt oder gar orthogonal zueinander angeordnet sind (Abb. 9) und in der die negative Ladung innerhalb einer Molekülhälfte des so entstandenen Bis(biphenylen)-Systems lokalisiert bleibt. Die Geometrie des Dianions 5^{2-} ist demzufolge vergleichbar mit derjenigen des kürzlich synthetisierten Dibenzo[*def,pqr*]tetraphenylens (**6**)²⁹ und – sieht man von der Ladungslokalisation in 5^{2-} ab – mit derjenigen des 4,11-Dihydro-4,11-dilithiodicyclopenta[*def,pqr*]tetraphenylens (**7**)³⁰. Eine experimentelle Bestätigung findet diese ungewöhnliche Vorstellung (a) durch die selektiven ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -Entkopplungsexperimente und (b) durch die beschriebenen Abfangversuche.



(a) Die Protonen von 5^{2-} lassen sich, gestützt auf Entkopplungsexperimente, in zwei Sätze aufteilen, wobei zwischen Kernen verschiedener Sätze keine Kopplung erkennbar ist. Unter selektiver ^1H -Entkopplung aufgenommene ^{13}C -NMR-Spektren weisen nun eindeutig den Protonen des einen Satzes Kohlenstoffatome mit Tieffeldabsorption, den Protonen des anderen Satzes jedoch Zentren mit einer Hochfeldabsorption zu. Diese Beobachtung bestätigt die für das Dianion 5^{2-} angenommene Ladungslokalisation innerhalb einer Molekülhälfte.

(b) Die Umsetzung von 5^{2-} mit Methanol zum Dihydotetraphenyl (**5-H₂**) vermag nicht nur die unveränderte Konstitution in 5^{2-} zu belegen, sondern stützt auch die Annahme einer Bis(biphenylen)-Struktur im Dianion. Geht man für eine Deutung der Protonierung von der plausiblen Annahme aus³¹), daß das elektrophile Agens an der Stelle höchster Ladungsdichte angreift, so ist diese angesichts der Struktur von **5-H₂** an den Kohlenstoffzentren C-4(C-4') des Dianions zu erwarten. Eine solche Ladungsverteilung ist weitgehend vergleichbar mit derjenigen, die für das Biphenyl-Dianion (1^{2-}) (größte Ladungsdichte an C-4 und C-4') gefunden wurde. Sie läßt sich für das π -System

von 5^{2-} innerhalb eines HMO-Modells jedoch nur dann reproduzieren, wenn für die Verdrillung der Bindungen C-2 – C-12 und C-2' – C-12' ein Winkel von mindestens 70° ($\beta_{2,12} = \beta_{2',12'} = 0.3 \beta$) zugrundegelegt wird.

Die geschilderten Befunde – Verzerrung des Moleküls sowie Lokalisation der Ladung innerhalb einer Molekülhälfte – erscheinen um so überraschender, als das bei der Reduktion intermediär auftretende Radikalanion $5^{\cdot-}$ keine Symmetrierniedrigung erkennen läßt³²⁾. Offensichtlich vermag sich in $5^{\cdot-}$ eine symmetrische Verteilung der Spindichte auch bei einer ausgeprägten Verdrillung zwischen den vier Benzolsegmenten einzustellen.

Voraussetzung für eine Delokalisation der Überschußladungen in 5^{2-} ist eine zunehmende Einebnung des Achtrings. Die dieser Konformationsänderung entgegenstehende Spannungsenergie ist jedoch, bedingt durch die sterische Hinderung der ortho-ständigen Wasserstoffe und die erforderlichen Winkelaufweitungen so groß, daß sie durch die in einem Cyclooctatetraen-Dianion auftretende Delokalisationsenergie nicht überkompensiert werden kann. Statt einer Struktur mit für sämtliche formalen Einfachbindungen gleichen (d. h. gleich „ungünstigen“) Torsionswinkeln entsteht in 5^{2-} im Gegensatz zu 3^{2-} und 4^{2-} ein Bis(biphenylen)-Dianion, in dem die negative Ladung über zwei Benzolfragmente (d. h. über ein Biphenyl-System) verteilt ist. Bemerkenswert ist dabei die Tatsache, daß die NMR-Spektren auch bei erhöhten Temperaturen³³⁾ keinen Hinweis auf einen schnellen Ladungstransfer zwischen den beiden Biphenyl-Einheiten liefern. Obwohl eine bindungstheoretische Aussage über die Konjugation zwischen den beiden Biphenyl-Fragmenten aufgrund der sich in 5^{2-} einstellenden subtilen Balance von sterischen und elektronischen Energietermen als problematisch erscheint, kann der letztere Befund zwanglos durch die Verdrillung zwischen den beiden Molekülhälften erklärt werden. Andererseits zeigen Untersuchungen an Radikalanionen vielfach eine deutliche Abhängigkeit intramolekularer Elektronentransferprozesse von der Struktur der Ionenpaare³⁴⁾. Es läge deshalb nahe, die auch bei hoher Temperatur beobachtete Lokalisation der negativen Ladung in 5^{2-} auf eine ausgeprägte Wechselwirkung zwischen Dianion und Alkalimetallkationen zurückzuführen.

Es wurde versucht, dieser Problematik durch Variation des Gegenions (Lithium, Kalium), des Lösungsmittels (THF, Diglyme) sowie der Meßtemperatur nachzugehen. In allen Fällen fand sich die erwähnte Bis(biphenylen)-Struktur bestätigt.

Den genannten Befunden zufolge ist das Dianion des Tetraphenylens in die Serie jener π -Systeme einzureihen, in denen es durch nicht-bindende Wechselwirkungen, durch Spiroverknüpfung oder durch die Gegenwart eines 1,3-überbrückten Cyclobutanringes zur Ausbildung orthogonaler oder zumindest stark verdrillter Fragmente kommt. Die Art der sich in deren ionischen Derivaten einstellenden Ladungsverteilung dient dabei, wie die Beispiele des 9,9'-Bianthryls^{35,36)} oder des Bis(2,2'-biphenylen)-methans³⁷⁾ überzeugend dokumentieren, als Sonde zur Beschreibung der Konjugationsverhältnisse.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Verein der Freunde und Förderer der Universität Köln danken wir für die finanzielle Unterstützung. Herrn Prof. Dr. E. Vogel gilt unser

Dank für die freundliche Förderung dieser Arbeit. Schließlich danken wir Herrn Dr. H. Schneiders, Fa. Bruker, für die Aufnahme des 100 MHz- ^{13}C -NMR-Spektrums von 5^{2-} , welches für die Strukturbeschreibung unerlässlich war.

Experimenteller Teil

Die NMR-Spektren wurden mit folgenden Geräten aufgenommen: ^1H : (90 MHz) EM 390 der Firma Varian, (60 MHz) WP 60 der Firma Bruker. ^{13}C : (20 MHz) CFT 20 der Firma Varian, (22 MHz) HX 90 der Firma Bruker, (100 MHz) WH 400E der Firma Bruker. Bei der Bestimmung der ^{13}C -NMR-chemischen Verschiebungen (δ_{C}) diente das Tieffeldsignal von $[\text{D}_6]\text{THF}$ als interne Referenz. Die Umrechnung auf den TMS-Standard erfolgte mit $\delta_{\text{C}} = 67.4$.

a) Substanzen

Für die Reduktionsexperimente an Biphenyl wird die käufliche Substanz zweimal aus Methanol umkristallisiert. Die Synthese des *o*-Terphenyls (**2**) geht von 2-Brombiphenyl aus. Das durch Umsetzen mit Magnesium zugängliche Grignard-Reagens³⁸⁾ kuppelt leicht mit Cyclohexanon. Wasserabspaltung aus dem entstehenden Carbinol führt zum 2-(1-Cyclohexen-1-yl)biphenyl, welches mit Chloranil in *o*-Xylo⁹⁾ zum gewünschten *o*-Terphenyl oxidiert wird.

Die Synthese des Tetrabenzocyclooctens (Tetraphenylen) (**5**) gelingt nach dem Verfahren von Friedman und Lindow¹²⁾ durch Pyrolyse des Biphenylens bei 400°C. Tribenzo[*a,c,e*]cycloocten (**4**) wird ausgehend von Tetraphenylen (**5**) nach dem Syntheseweg von Shuttleworth, Rapson und Stewart¹¹⁾ dargestellt. Eine Oxidation von **5** mit Chrom(VI)-oxid liefert Tribenzo[*a,c,e*]cycloocten-9,10-dicarbonsäureanhydrid, aus dem das Tribenzo[*a,c,e*]cycloocten durch Decarboxylierung mit Kupfer und Bariumhydroxid erhalten wird.

b) Reduktionen

Die Dianionen 1^{2-} – 5^{2-} werden durch Reduktion der Neutralsubstanzen mit Lithiummetall in 0.1 M Lösungen von $[\text{D}_6]\text{THF}$ dargestellt. Einzelheiten des Verfahrens sind an anderer Stelle beschrieben³⁹⁾. Zur Untersuchung möglicher Gegenioneneffekte sind 4^{2-} und 5^{2-} auch durch Reduktion mit Kalium (unter Verwendung der Kaliumspiegel-Technik) erzeugt worden. Der Reaktionsverlauf wird jeweils ^1H -NMR- und ESR-spektroskopisch verfolgt. Bei allen Proben verschwinden nach kurzem Kontakt zwischen Meßlösung und Metall die ^1H -NMR-Signale der Neutralverbindungen. ESR-Spektroskopisch können in diesem Stadium der Reduktion die paramagnetischen Radikalionen $1^{\cdot-}$ – $5^{\cdot-}$ nachgewiesen werden. Erst nach längerer Reduktionszeit – im Fall von Biphenyl ca. 4 Wochen, im Fall des Tetrabenzocyclooctens ca. 2 h – beobachtet man die gut aufgelösten (Abwesenheit paramagnetischer Ionen!) ^1H -NMR-Signale neuer diamagnetischer Spezies, die aufgrund der Spektrenanalysen (siehe Resultate) sowie aufgrund von Reoxidations- und Abfangexperimenten als die Dianionen 1^{2-} – 5^{2-} identifiziert werden. Durch Reoxidation der Proben mit trockenem Sauerstoff kann in allen Fällen neben wenig polymerisiertem Material die Ausgangsverbindung zurückgewonnen werden.

c) Protonierung des Tetraphenylen-Dianions (5^{2-}); Darstellung des 2,7-Dihydroterphenylens (5-H_2)

Eine Lösung von 50 mg Tetraphenylen (**5**) in 1.5 ml entgastem, wasserfreiem $[\text{D}_6]\text{THF}$ wird innerhalb eines abgeschmolzenen NMR-Rohres so lange mit einem Kaliumspiegel in Kontakt gebracht, bis ^1H -NMR-spektroskopisch das Dianion 5^{2-} nachgewiesen wird. Nach dem Öffnen des Probenrohres unter Argon wird die violett gefärbte Lösung des Dianions bei -78°C mit einem Überschuß an entgastem Methanol versetzt. Die Lösung entfärbt sich augenblicklich. Das Reaktionsgemisch wird mit Wasser/Hexan ausgeschüttelt, nach Abtrennen der wäßrigen Phase wird die organische Phase über MgSO_4 getrocknet. Nach Abdampfen des Lösungsmittels und Umkri-

stallisation des leicht gelben Rohprodukts aus Methanol fallen 35 mg (69%) des luftempfindlichen 2,7-Dihydrodortetraphenylens (**5-H₂**) in Form farbloser, nadelförmiger Kristalle vom Schmp. 166°C an. – ¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ = 3.0 (4H, m), 5.8 (4H, m), 6.3 (2H, t), 7.03 (8H, m). – ¹³C-NMR (CD₂Cl₂): δ = 149.7, 143.5, 138.1, 129.0, 127.4, 124.8, 120.2, 116.6, 28.1. – Massenfeinbestimmung: Ber. 306.14084, gef. 306.13986.

d) MO-Rechnungen

Für die Ermittlung der im Text erwähnten HMO-Ladungsordnungen wurde das Computerprogramm von E. Heilbronner und P. Straub verwendet.

- 1) E. Vogel, U. Haberland und H. Günther, *Angew. Chem.* **82**, 510 (1970); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **9**, 513 (1970).
- 2) H. Röttle, W. Martin, J. F. M. Oth und G. Schröder, *Chem. Ber.* **102**, 3985 (1969); J. F. M. Oth, H. Röttle und G. Schröder, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 61.
- 3) L. A. Paquette, J. M. Photis und G. D. Ewing, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 3538 (1975).
- 4) Siehe zum Beispiel: W. H. Laarhoven, W. H. M. Peters und A. H. A. Tinnemanns, *Tetrahedron* **34**, 769 (1978).
- 5) K. Mislow, M. A. Glass, H. B. Hopps, E. Simon und G. H. Wahl jr., *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 1710 (1964).
- 6) F. Gerson, J. Jachimowicz und D. Leaver, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 6702 (1973); J. F. M. Oth, H. Baumann, J.-M. Gilles und G. Schröder, ebenda **94**, 3498 (1972).
- 7) J. F. M. Oth, K. Müllen, H. Königshofen, J. Wassen und E. Vogel, *Helv. Chim. Acta* **57**, 2387 (1974).
- 8) K. Ohkata, R. L. Paquette und L. A. Paquette, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 6687 (1979).
- 9) C. F. H. Allen und F. P. Pingert, *J. Am. Chem. Soc.* **64**, 1365 (1942).
- 10) E. Vogel, W. Frass und J. Wolpers, *Angew. Chem.* **75**, 979 (1963).
- 11) R. G. Shuttleworth, W. S. Rapson und E. T. Stewart, *J. Chem. Soc.* **1944**, 71.
- 12) D. F. Lindow und L. Friedman, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 1271 (1967).
- 13) O. J. Kurland und W. B. Wiese, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 1877 (1964).
- 14) T. J. Katz, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 3784, 3785 (1960); T. J. Katz, M. Yoshida und L. C. Siew, ebenda **87**, 4516 (1965).
- 15) K. Müllen, *Helv. Chim. Acta* **61**, 1296 (1978).
- 16) H. Günther, M.-E. Günther, D. Mondeshka und H. Schmickler, *Liebigs Ann. Chem.* **1978**, 165.
- 17) I. L. Karle und L. O. Brockway, *J. Am. Chem. Soc.* **66**, 1974 (1944).
- 18) Es sei darauf hingewiesen, daß in einer parallel verlaufenden Arbeit die Struktur der Dianionen 4²⁻ und 5²⁻ auch von Prof. Dr. H. Günther und seiner Gruppe untersucht wird.
- 19) Der genannte Wert der freien Aktivierungsenthalpie stimmt mit demjenigen überein, den man in einer auf Linienformalysen beruhenden kinetischen Auswertung erhält. Die letzteren Befunde werden in einer Mitteilung beschrieben (W. Huber und K. Müllen, in Vorbereitung), die der Konformationsanalyse von Dianionen mit Hilfe der dynamischen Kernresonanz gewidmet ist.
- 20) D. F. Lindow, C. N. Cortez und R. G. Harvey, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 5406 (1972).
- 21) G. A. Olah und G. D. Mateescu, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 1430 (1970); D. G. Farnum, in *Adv. Phys. Org. Chem.* (Hrsg. V. Gold und D. Bethel), Bd. 11, S. 123, Academic Press, New York 1975.
- 22) A. Carrington, F. Dravnieks und M. C. R. Symons, *J. Chem. Soc.* **1959**, 947.
- 23) A. A. Bothner-By, *J. Mol. Spectrosc.* **5**, 52 (1960); W. T. Raynes, A. D. Buckingham und H. J. Bernstein, *J. Chem. Phys.* **36**, 3481 (1962).
- 24) E. Heilbronner und H. Bock, *Das HMO-Modell und seine Anwendung*, Verlag Chemie, Weinheim 1968.
- 25) S. Aikawa und Y. Maruyama, *Acta Crystallogr., Sect. B* **34**, 2901 (1978).
- 26) M. Plato, R. Biehl, K. Möbius und K. P. Dinse, *Z. Naturforsch., Teil A* **31**, 169 (1976).
- 27) H. Spiessicke und W. G. Schneider, *Tetrahedron Lett.* **1961**, 468.
- 28) D. Gust, G. H. Senkler jr. und K. Mislow, *Chem. Commun.* **1972**, 1345.
- 29) B. Thulin und O. Wenersiröm, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 929; D. N. Leach und J. A. Reiss, *J. Org. Chem.* **43**, 2484 (1978).
- 30) D. Hellwinkel und G. Haas, *Liebigs Ann. Chem.* **1979**, 145.

Chem. Ber. **114**(1981)

- ³¹⁾ A. J. Birch, A. L. Hinde und L. Radom, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 3370 (1980).
³²⁾ A. Carrington, H. C. Longuet-Higgins und P. F. Todd, *Mol. Phys.* **8**, 45 (1964).
³³⁾ Oberhalb von Raumtemperatur beobachtet man in den ¹H-NMR-Spektren eine Verbreiterung der einzelnen Signalgruppen, ohne daß jedoch bis 120°C eine Koaleszenz erfolgt und der Bereich eines möglichen schnellen Austauschs erreicht wird.
³⁴⁾ F. Gerson, B. Kowert und B. M. Peake, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 118 (1974).
³⁵⁾ M. Hoshino, K. Kimura und M. Imamura, *Chem. Phys. Lett.* **20**, 193 (1973).
³⁶⁾ W. Huber und K. Müllen, *Chem. Commun.*, im Druck.
³⁷⁾ R. D. Cowell, G. Urry und S. J. Weissmann, *J. Chem. Phys.* **38**, 2028 (1963).
³⁸⁾ C. K. Bradsher, *J. Am. Chem. Soc.* **61**, 3131 (1939).
³⁹⁾ K. Müllen, *Helv. Chim. Acta* **61**, 2307 (1978).

[271/80]