

## ESR-spektroskopischer Nachweis intramolekularer Wechselwirkungen in Radikalkationen von Poly( $\alpha$ -methoxy)triptycenen<sup>1)</sup>

Helmut Quast\* und Hans-Lothar Fuchsbauer

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg,  
Am Hubland, D-8700 Würzburg

Eingegangen am 16. August 1985

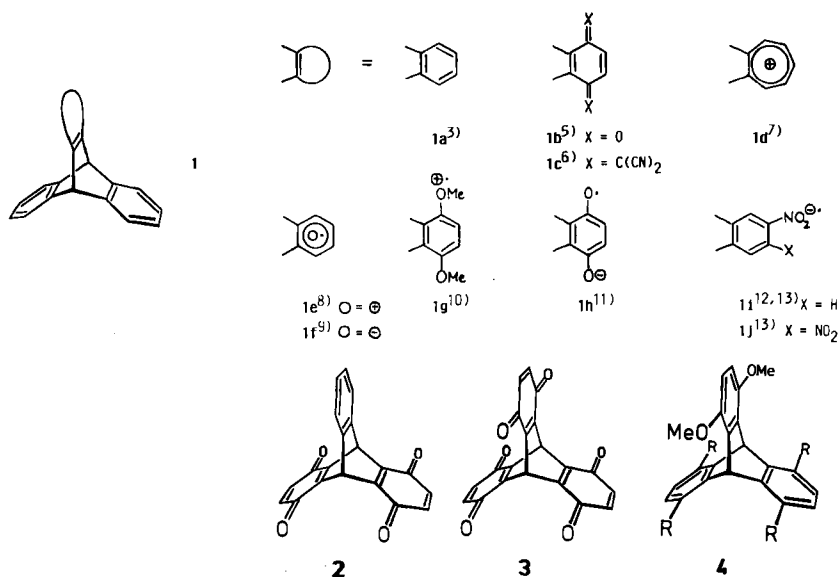
[4 + 2]-Cycloaddition von 1,4-Benzochinon an die Di- und Tetra( $\alpha$ -methoxy)anthracene **11** ergibt die Diketone **12**, die säurekatalysiert zu den Triptycenen-Hydrochinonen **13** umgelagert werden. Diese werden zu den Poly( $\alpha$ -methoxy)triptycenen **4** methyliert. Aluminiumchlorid in Nitromethan oxidiert die Triptycene **4** zu den Radikalkationen  $4^{+\cdot}$  mit einem 1,4-Dialkoxybenzolring ( $4b^{+\cdot}$ ,  $4c^{+\cdot}$ ,  $4e^{+\cdot}$ ) bzw. zwei ( $4a^{+\cdot}$ ) oder drei ( $4d^{+\cdot}$ ) solcher potentieller Radikalzentren. Deren Protonen bewirken fast gleiche Hyperfeinaufspaltungen in den ESR-Spektren wie die Protonen einfacher *cis*-1,4-Dialkoxybenzol-Radikalkationen. Die anderen Aromatenprotonen, nicht jedoch die Brückenkopfprotonen, zeigen eine weitreichende Hyperfeinkopplung von 0.011 mT. Die selektive Linienverbreiterung im ESR-Spektrum des Radikalkations  $4a^{+\cdot}$  spricht für einen mäßig schnellen intramolekularen Elektronentransfer zwischen den beiden 1,4-Dimethoxybenzolringen. Die Verzögerung der Austauschgeschwindigkeit gegenüber der eines freien Radikalkations wird auf Ionenpaar-Bildung zurückgeführt.

### ESR Spectroscopic Detection of Intramolecular Interactions in Radical Cations of Poly( $\alpha$ -methoxy)triptycenes<sup>1)</sup>

[4 + 2]-Cycloaddition of 1,4-benzoquinone to the di- and tetra( $\alpha$ -methoxy)anthracenes **11** yields the diketones **12** which undergo an acid-catalyzed rearrangement to the triptycene hydroquinones **13**. Methylation of **13** affords the poly( $\alpha$ -methoxy)triptycenes **4**. Aluminium chloride in nitromethane oxidizes the triptycenes **4** to the radical cations  $4^{+\cdot}$  having one 1,4-dialkoxybenzene ring ( $4b^{+\cdot}$ ,  $4c^{+\cdot}$ ,  $4e^{+\cdot}$ ) or two ( $4a^{+\cdot}$ ) or three ( $4d^{+\cdot}$ ), respectively, of such potential radical centers. The protons of the radical center give rise to hyperfine splittings which are very similar to those found in the ESR spectra of simple *cis*-1,4-dialkoxybenzene radical cations. The other aromatic protons, but not the bridgehead protons, exhibit a long range hyperfine coupling of 0.011 mT. Selective line broadening in the ESR spectrum of the radical cation  $4a^{+\cdot}$  indicates that intramolecular electron transfer between the 1,4-dimethoxybenzene moieties occurs at a moderate rate. The deceleration of the exchange rate compared to the rate expected for a free radical cation is interpreted in terms of ion pairing.

*Intramolekulare Wechselwirkungen zwischen strukturgleichen, nicht-konjugierten  $\pi$ -Systemen in organischen Molekülen via  $\sigma$ -Bindungen oder unmittelbar durch den Raum ("through bond" bzw. "through space") sind aus vielen Gründen von anhaltendem, aktuellem Interesse<sup>2)</sup>. Dabei spielen Abstand und relative Orientierung entscheidende Rollen. In Cyclophanen mit ihrer nahezu parallelen Ausrichtung der Ringebenen sind intramolekulare Wech-*

selwirkungen gut ausgeprägt<sup>2b,c)</sup>. In Benzoderivaten des Barrelens (Bicyclo[2.2.2]octa-2,5,7-trien), wie Benzobarrelenen, Dibenzobarrelenen und Triptycenen, sind die Ebenen der  $\pi$ -Systeme unter einem Winkel von  $120^\circ$  fixiert. Intramolekulare Wechselwirkungen zwischen Benzolringen mit dieser Orientierung wurden an Triptycenen **1a**<sup>3)</sup>, Triplett-angeregtem Triptycenen<sup>4)</sup> und den Triptycenderivaten **1b–j** UV<sup>3a,5–7,9a)</sup> und ESR-spektroskopisch<sup>4,8,9b,10–13)</sup> und neuerdings durch Photoelektronenspektroskopie<sup>3b)</sup> untersucht. Von *Iwamura et al.* wurden im Dichinon **2** erstmals zwei<sup>14)</sup> und im Trichinon **3** drei<sup>15)</sup> reversible Redoxsysteme in der Triptycenen-Geometrie fixiert. Die Donor-Acceptor-Wechselwirkung zwischen einem 1,4-Hydrochinon- und einem 1,4-Benzochinonring<sup>14)</sup> bzw. zwei 1,4-Benzochinonringen<sup>15)</sup> in dieser Orientierung erkannte man an Charge-Transfer-Banden im Elektronenspektrum. *Russell et al.* reduzierten die Triptycenen-Chinone **2** und **3** zu mehreren Radikalanionen, die sich in der Geschwindigkeit des intramolekularen Elektronenaustausches stark unterscheiden<sup>16)</sup>. Wir interessierten uns für intramolekulare Wechselwirkungen in den „kationischen Gegenstücken“ dieser Radikalanionen von **2** und **3** und untersuchen hier, ob in dem ESR-Spektrum des Radikalkations **1g** = **4e**<sup>++</sup> Hyperfeinaufspaltung durch die nicht zum 1,4-Dimethoxybenzolring gehörenden Arylprotonen auftritt, intramolekularer Elektronenaustausch bei dem Tetra- (**4a**<sup>++</sup>) und Hexa( $\alpha$ -methoxy)triptycenen-Radikalkation (**4d**<sup>++</sup>) zu beobachten ist und schließlich höhere Oxidationsstufen dieser Verbindungen erreichbar sind.

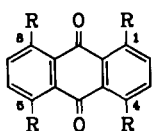
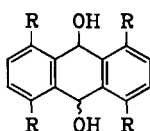
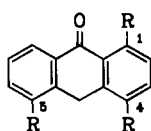
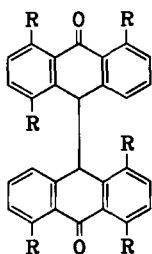
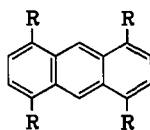


## Di- und Tetra( $\alpha$ -methoxy)anthracene

Für die Synthese der Poly( $\alpha$ -methoxy)triptycene **4** wurden die Poly( $\alpha$ -methoxy)anthracene **11a–d** benötigt, die bereits durch Methylierung entsprechender Poly( $\alpha$ -hydroxy)anthracene **10a**<sup>17)</sup>, **10b**, **c**<sup>18)</sup> oder durch mehrstufige Reduktion der Poly( $\alpha$ -methoxy)-9,10-anthrachinone **6a**<sup>17,19–24)</sup>, **6b**<sup>21,25,26)</sup>, **6c**<sup>21,22,26)</sup> bzw. **6d**<sup>24)</sup> erhalten wurden. Diese wiederum wurden durch Methylierung der technisch zugänglichen Poly( $\alpha$ -hydroxy)-9,10-anthrachinone **5a**<sup>20,27)</sup>, **5b**, **c**<sup>27–31)</sup> und **5d**<sup>32)</sup> oder durch nucleophile Substitution entsprechender Bis( $\alpha$ -chlor)- oder Bis( $\alpha$ -nitro)-9,10-anthrachinone ( $\rightarrow$  **5b**, **c**<sup>25,33)</sup>) oder 9,10-Anthrachinonbis( $\alpha$ -sulfonsäuren)

(→ **5b, c**<sup>33a</sup>) hergestellt. Für die nicht unproblematische Methylierung der Poly( $\alpha$ -hydroxy)-9,10-anthracinone **5** wurden Dimethylsulfat<sup>27-32</sup> oder *p*-Toluolsulfonsäure-methylester<sup>20</sup> in Gegenwart von Natriumcarbonat<sup>20,27</sup> oder Kaliumhydroxid<sup>31,32</sup> oder Methyljodid in Anwesenheit von Silberoxid<sup>30b</sup> verwendet. Da die Poly( $\alpha$ -hydroxy)-9,10-anthracinone **5** im Vergleich zu Poly( $\beta$ -hydroxy)-9,10-anthracinonen nur schwer vollständig methylierbar sind<sup>34</sup>, waren meist drastische Bedingungen für eine mehrfache Methylierung nötig<sup>20,27,32</sup>.

Wir fanden nun, daß die Methylierung von **5** mit Dimethylsulfat in Gegenwart von Natriumhydrid in Tetrahydrofuran<sup>35</sup> bereits bei Raumtemperatur vollständig verlief und sich bequem dünnschichtchromatographisch verfolgen<sup>36</sup> ließ (Tab. 3). Bei der Reaktion entstanden zwar geringe Mengen Reduktionsprodukte, die aber nicht störten, da im nächsten Schritt ohnehin zu den Poly( $\alpha$ -methoxy)-9,10-anthracendiolen **7** reduziert wurde. Das meist übliche Waschen der rohen Poly( $\alpha$ -methoxy)-9,10-anthracinone **6** mit kalter 2 N NaOH, um noch vorhandene  $\alpha$ -Hydroxy-9,10-anthracinone zu entfernen<sup>27,31,32</sup>, stellte sich als unzumutbar heraus, da verdünnte Natronlauge Entmethylierung von **6** (vermutlich nach einem Additions-Eliminierungs-Mechanismus) bewirkt. Zum Beispiel wird eine Suspension des gelben **6d** in 2 N NaOH allmählich rot, was für die Bildung eines  $\alpha$ -Hydroxy-9,10-anthracinons spricht.

**5, 6****7****8****9****10, 11**

	1-R	4-R	5-R	8-R
<b>5a, 10a</b>	OH	OH	H	H
<b>6a-8a, 11a</b>	OMe	OMe	H	H
<b>5b, 10b</b>	OH	H	OH	H
<b>6b-9b, 11b</b>	OMe	H	OMe	H
<b>5c, 10c</b>	OH	H	H	OH
<b>6c, 7c, 9c, 11c</b>	OMe	H	H	OMe
<b>[D<sub>6</sub>]-11c</b>	CD <sub>3</sub>	H	H	CD <sub>3</sub>
<b>8c</b>	H	OMe	OMe	H
<b>5d</b>	OH	OH	OH	OH
<b>6d, 7d, 11d</b>	OMe	OMe	OMe	OMe

Die Reduktion von 9,10-Anthracinon ist ein komplexes Geschehen, das je nach Reagenzien und Bedingungen zu 9-Hydroxy- oder 9,10-Dihydroxyanthracen, 9-Anthron oder 10-Hydroxy-9-anthron, zu 9-Hydroxy- oder 9,10-Dihydroxy-9,10-dihydroanthracen oder schließlich zu den Kohlenwasserstoffen Anthracen, 9,10-Dihydro-, 1,4,9,10-Tetrahydro- und 1,4,5,8,9,10-Hexahydroanthracen führen kann<sup>36</sup>. Dabei können ferner 10,10'-Bi-9-anthrone als Kupplungsprodukte von Zwischenstufen auftreten. Die Reduktion der Poly( $\alpha$ -methoxy)-

9,10-anthracinone **6a**<sup>17,19,20a,21-23</sup>, **6b**<sup>21,22,25,26,28</sup>, **6c**<sup>21,22,26,28</sup> und **6d**<sup>24</sup>) mit Natriumtetrahydridoborat in Methanol<sup>17,19,20a,21</sup>, Kaliumtetrahydridoborat in Glycol<sup>24</sup>) oder Lithiumtetrahydridoaluminat in Tetrahydrofuran/Benzol/Ether<sup>24</sup>) führte zu 9,10-Dihydro-9,10-anthracendiolen **7**. Mit Natriumtetrahydridoborat in Diethylenglycol-dimethylether<sup>20a</sup>), Lithiumtetrahydridoaluminat in Tetrahydrofuran<sup>22</sup>), Zinn(II)-chlorid in verdünnter Salzsäure<sup>28</sup>) oder nach katalytischer Hydrierung<sup>23</sup>) isolierte man die Anthrone **8a-c**. Die Di( $\alpha$ -methoxy)anthracene **11b**<sup>26</sup>) und **11c**<sup>22,26</sup>) erhielt man unmittelbar durch Reduktion von **6b** bzw. **6c** mit Zink in verdünntem Ammoniak<sup>22</sup>) (vgl. jedoch Lit.<sup>28</sup>) oder mit Zink und Cyclohexyltosylat in Trichlorbenzol<sup>26</sup>).

Wir reduzierten die Poly( $\alpha$ -methoxy)-9,10-anthracinone **6** zunächst mit Natriumtetrahydridoborat in Methanol zu den farblosen 9,10-Dihydroanthracendiolen **7**.

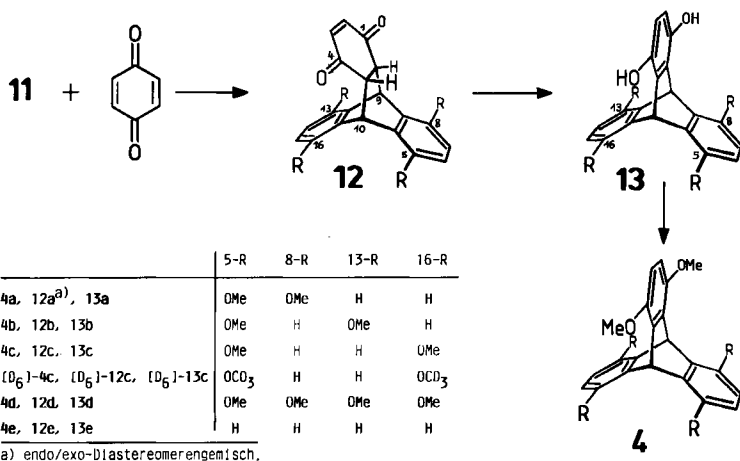
Die präparative Überführung der Dimethoxy-9,10-dihydro-9,10-anthracendiole **7a-c** in die entsprechenden Anthracene **11a-c** gelang Caluwe et al. in zwei Schritten durch Reduktion mit Lithium in flüssigem Ammoniak in Gegenwart von Ethanol und anschließende Oxidation der so erhaltenen hydrierten Anthracene mit 1,2,5,6-Tetrachlor-1,4-benzochinon<sup>21</sup>). Wir versuchten, durch säurekatalysierte Dehydratisierung von **7** zu den Poly( $\alpha$ -methoxy)-9-anthronen **8** und durch deren Reduktion mit Natriumtetrahydridoborat in Anlehnung an die Reduktion anderer substituierter 9-Anthrone<sup>20a</sup>) zu den Polymethoxyanthracenen **11** zu gelangen. Dabei verhielten sich **7a, d** einerseits und **7b, c** andererseits sehr ähnlich. Mit Mineralsäuren (z. B. 2-5 N HCl) entstanden aus **7a** und **d** hauptsächlich undefinierte Produkte neben wenig **11a** bzw. **d**. Mit Essigsäure in Diethylenglycol-dimethylether/Wasser bildete **7a** dagegen unmittelbar durch Disproportionierung ca. 0.5 mol Anthracen **11a**, das auskristallisierte, während die anderen Disproportionierungsprodukte in diesem Lösungsmittelgemisch gelöst blieben. Bei der Reduktion von **7d** mit Phenylhydrazin in Eisessig<sup>24</sup>) erhielten wir das Anthracen **11d** mit der gleichen Ausbeute (an Stelle von 90%<sup>24</sup>). Die 9,10-Dihydroanthracendiole **7b, c** ergaben bei der Behandlung mit 5 N HCl neben den Anthracenen **11b, c** beträchtliche Mengen Anthron **8b, c** und Bianthron **9b, c**. Zwar ließen sich diese Gemische trennen, doch war es zweckmäßig, sie unmittelbar mit Natriumtetrahydridoborat in 2-Propanol vollständig zu den Di( $\alpha$ -methoxy)anthracenen **11b, c** zu reduzieren, die in guter Ausbeute anfielen.

1,8-Di( $\alpha$ -[D<sub>3</sub>]methoxy)anthracen ([D<sub>6</sub>]-**11c**) wurde durch Methylierung von 1,8-Dihydroxyanthracen (**10c**)<sup>37</sup>) mit [D<sub>3</sub>]Methyliodid in Aceton in Gegenwart von Kaliumcarbonat<sup>38</sup>) erhalten.

### Di-, Tetra- und Hexa( $\alpha$ -methoxy)tritycene

Die Überführung der Poly( $\alpha$ -methoxy)anthracene **11** in die Triptycen-Hydrochinone **13** gelang glatt auf dem von Clar<sup>39</sup>) für **13e** benutzten Weg durch [4 + 2]-Cycloaddition von 1,4-Benzochinon zu **12** und Aromatisierung von **12** mit Salzsäure in Wasser/Methanol (Tab. 1). Aus 1,4-Dimethoxyanthracen (**11a**) und 1,4-Benzochinon erhielt man in einer wenig diastereoselektiven Reaktion zwei [4 + 2]-Cycloaddukte **12a(A)** und **12a(B)** im Verhältnis 1:2. Da beide das gleiche Triptycen-Hydrochinon **13a** ergaben, verzichteten wir auf eine Trennung. Mit Hilfe

von spektroskopischen Daten gelang es nicht, den Cycloaddukten **12a** die Konfiguration (*endo* bzw. *exo*) zuzuordnen. Die für die Aromatisierung von **12e** verwendete Methode, nämlich Kochen in Eisessig in Gegenwart von Bromwasserstoffsäure<sup>39)</sup>, war bei den Poly( $\alpha$ -methoxy)verbindungen **12a–d** unzuweckmäßig, da beträchtliche Mengen Hydrochinon-*acetate* entstanden (IR, <sup>1</sup>H-NMR), die



Tab. 1. Ausbeuten, Schmelzpunkte, zur Kristallisation verwendete Lösungsmittel (in Klammern) und IR-Daten der 1,4-Benzochinon-Anthracen-Addukte **12**, Triptycenen-Hydrochinone **13** und Poly( $\alpha$ -methoxy)triptycene **4**. Literaturangaben stehen in eckigen Klammern. A = Acetonitril, E = Essigsäure, M = 2-Methoxyethanol, T = Toluol, X = Xylol

Verb.	Ausb. [%]	Schmp. [°C]	IR [cm <sup>-1</sup> ] (KBr)		
			C=O	C=C	C-OMe
12a <sup>a)</sup>	52	199 - 209 (M)	1671	1611	1264
12b	69	220 (Zers.) (M)	1672	1610	1260, 1276
12c	86	221 - 222 (M)	1675		1271
12d	94	250 (Zers.) (M)	1674	1615	1266
			O-H		
13a	91	316 - 318 (T)	3290, 3380		1275
13b	91	310 (Zers.) (T)	3410		1272
13c	100	300 (Zers.) (T)	3380, 3470		1266
13d	94	310 (Zers.) (T)	3310		1268
4a	77	332 - 333 (A)			1268
4b	47	340 (Zers.) (A)			1272
4c	70	>350 (A)			1275
4d	68	>350 (E)			1266
4e	68	242 - 243 (X)			1254
		[239 - 241 <sup>40)</sup> ] b)			

<sup>a)</sup> Diastereomerenmischung aus **12a(A)** und **12a(B)** im Verhältnis 1:2 (<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Rohprodukts). — <sup>b)</sup> **4e** wurde durch Dehydrobenzol-Addition an 1,4-Dimethoxyanthracen (**11a**) gewonnen<sup>40)</sup>.

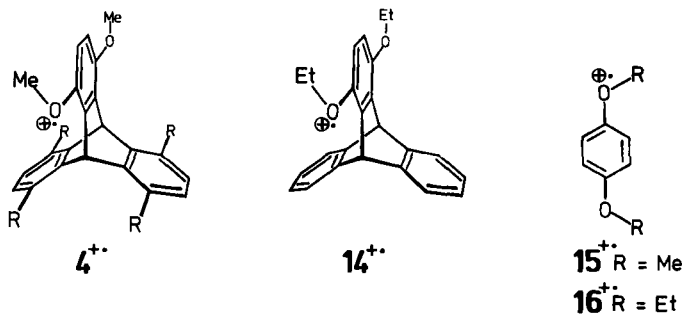
nachträglich noch mit Natronlauge zu **13a–d** hydrolysiert werden mußten. Die *O*-Methylierungen zu **4** und die *O*-Ethylierung von **13e** zu **14** verliefen problemlos.

Die Poly( $\alpha$ -methoxy)tritycene **4** sind gut kristallisierende, sehr hochschmelzende (Tab. 1) Verbindungen, deren Löslichkeit in allen Lösungsmitteln mit zunehmender Zahl der Methoxygruppen stark abnimmt, so daß von Hexa( $\alpha$ -methoxy)tritycen (**4d**) weder ein 400-MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum noch ein quantitatives UV-Spektrum erhalten werden konnte. Die übrigen Verbindungen wurden UV-, massen- und  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch charakterisiert (Tab. 4). Die schwer verbrennbaren Triptycen-Hydrochinone **13** gaben bei der Elementaranalyse zu niedrige Kohlenstoffgehalte, was an hartnäckig festgehaltenem Kristallwasser<sup>16)</sup> liegen könnte.

### Radikalkationen von Triptycenen mit nur einem 1,4-Dialkoxybenzolring

Radikalkationen in Lösung sind Gegenstand etlicher Zusammenfassungen<sup>41–43)</sup>. Von den Reagenzien zur Erzeugung von Radikalkationen aus 1,4-Dialkoxybenzolen sind konz. Schwefelsäure und Aluminiumchlorid in Nitromethan am gebräuchlichsten<sup>42)</sup>. Niedrige Radikalkonzentrationen<sup>42)</sup> und größere Linienbreiten erschweren jedoch die Analyse der in konz. Schwefelsäure gemessenen ESR-Spektren. So beträgt zum Beispiel im ESR-Spektrum des 2,5-Dimethylhydrochinon-Radikalkations die Linienbreite in konz. Schwefelsäure 0.025 bis 0.030 mT, in Nitromethan/Aluminiumchlorid dagegen nur 0.007–0.010 mT<sup>44)</sup>. An einer relativ großen Linienbreite dürfte es auch liegen, daß die frühere Suche<sup>10)</sup> nach Hyperfeinaufspaltung durch die Protonen der unsubstituierten Benzolringe im ESR-Spektrum des 1,4-Dimethoxytritycen-Radikalkations (**4e<sup>+</sup>**) in konz. Schwefelsäure vergeblich blieb.

Da schließlich konz. Schwefelsäure für ESR-spektroskopische Untersuchungen bei tiefer Temperatur zu viskos ist, verwendeten wir zur Oxidation der Poly( $\alpha$ -methoxy)tritycene **4** hauptsächlich Aluminiumchlorid/Nitromethan. Die mit diesem Reagenz momentan gebildeten gelben Lösungen der Radikalkationen **4<sup>+</sup>** zersetzten sich bei 20°C erst in einigen Stunden, noch langsamer bei –38°C, unter Braunfärbung und Bildung diamagnetischer Produkte. Zwar war **4c<sup>+</sup>** in Nitrobenzol/Aluminiumchlorid<sup>45)</sup> bei 20°C länger haltbar, doch war die Auflösung des ESR-Spektrums – vermutlich wegen Anisotropieeffekten des Lösungsmittels – deutlich niedriger als in Nitromethan/Aluminiumchlorid.



Das ESR-Spektrum des 1,4-Dimethoxytritycen-Radikalkations (**1g** = **4e<sup>+</sup>**) in Nitromethan/Aluminiumchlorid (Abb. 1) ist typisch für die ESR-Spektren der Poly( $\alpha$ -alkoxy)tritycen-Radikalkationen mit *einem* 1,4-Dialkoxybenzolring.

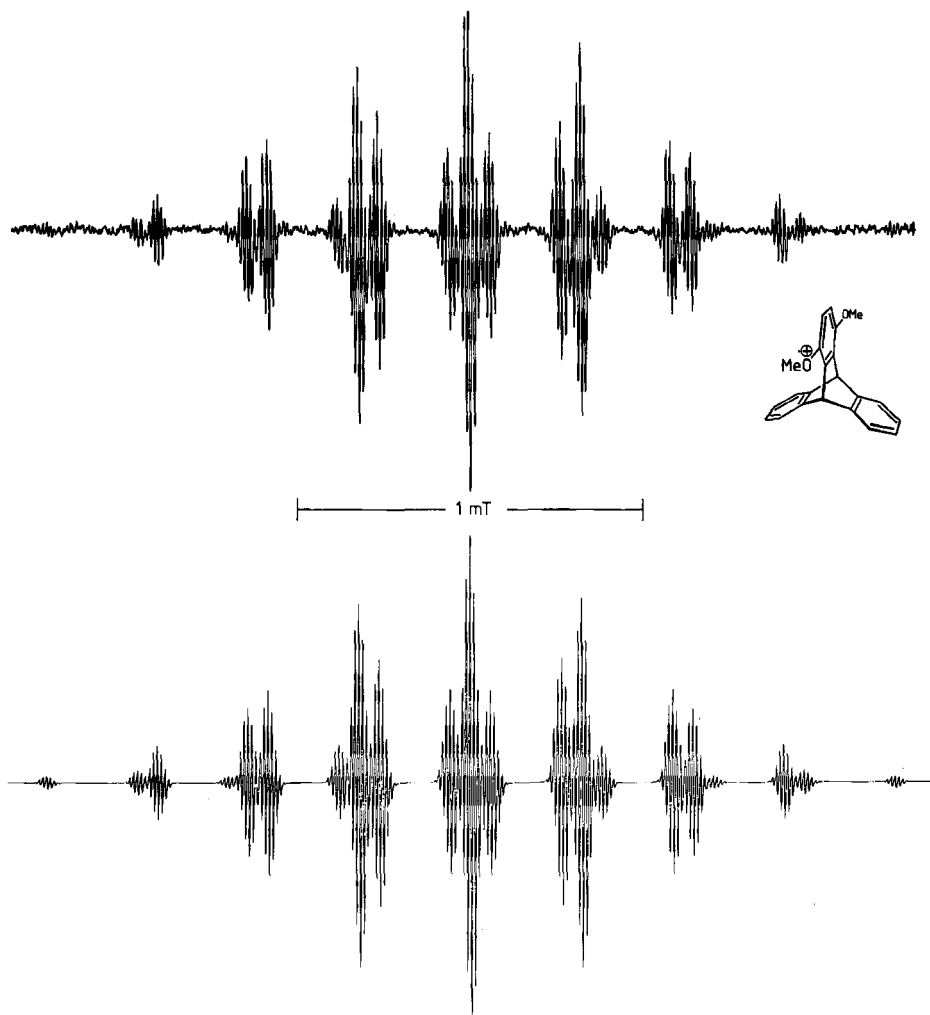


Abb. 1. Experimentelles (oben) und mit den Daten von Tab. 2 simuliertes ESR-Spektrum des 1,4-Dimethoxytrypten-Radikalkations ( $1g = 4e^{+\cdot}$ )

Außer der primären Hyperfeinaufspaltung in 21 Linien durch die Methoxyprotonen und 2-H, 3-H, die bereits in konz. Schwefelsäure beobachtet worden war<sup>10)</sup>, zeigte das ESR-Spektrum eine weitreichende Hyperfeinkopplung von 0.011 mT mit den vier  $\alpha$ - und vier  $\beta$ -Protonen der unsubstituierten Benzolringe, die früheren Bearbeitern entgangen war<sup>10)</sup>. Neben der guten Übereinstimmung zwischen experimentellem und simuliertem ESR-Spektrum (Abb. 1) bestätigten diesen Befund die ESR-Spektren der Tetramethoxytrypten-Radikalkationen  $4b^{+\cdot}$ ,  $4c^{+\cdot}$ , in denen je ein  $\alpha$ -Proton der beiden Benzolringe durch eine Methoxygruppe ersetzt ist. In diesen Radikalkationen waren nur noch zwei  $\alpha$ - neben vier  $\beta$ -Aromatenpro-

tonen an der weitreichenden Hyperfeinaufspaltung beteiligt. Da  $4c^{++}$  und  $[D_6]-4c^{++}$  nahezu übereinstimmende ESR-Spektren gaben, war eine meßbare Kopplung mit den zusätzlichen Methoxyprotonen von  $4c^{++}$  ausgeschlossen.  $4b^{++}$ ,  $4c^{++}$  zeigten nur eine etwas größere Linienbreite als  $4e^{++}$ ; was durch eine minimale, nicht aufgelöste Hyperfeinaufspaltung durch die zusätzlichen Methoxyprotonen verursacht sein könnte. In den ESR-Spektren aller Radikalkationen fehlten jegliche Hinweise auf eine Hyperfeinaufspaltung durch die Brückenkopfprotonen, die in der Ebene der Benzolringe liegen. Besonders bemerkenswert und wichtig für die Interpretation der ESR-Spektren des Tetramethoxytritypcen-Radikalkations  $4a^{++}$  mit zwei 1,4-Dialkoxybenzol-Teilstrukturen war, daß  $\alpha$ - und  $\beta$ -Protonen der unsubstituierten Benzolringe von  $4e^{++}$  die gleiche weitreichende Hyperfeinaufspaltung bewirkten und diese auch nicht von  $\alpha$ -Methoxygruppen beeinflußt wird, wie aus den ESR-Spektren von  $4b^{++}$ ,  $4c^{++}$  und  $[D_6]-4c^{++}$  hervorgeht. Damit standen Modelle des Tetramethoxytritypcen-Radikalkations  $4a^{++}$  für die Grenzfälle des raschen und langsamen Austauschs zur Verfügung.

Tab. 2. Hyperfeinkopplungskonstanten und Linienbreiten [mT] in den ESR-Spektren der Poly( $\alpha$ -alkoxy)tritypcen-Radikalkationen  $4^{++}$  und  $14^{++}$  in Nitromethan/Aluminiumchlorid bei 21.5°C. Zum Vergleich sind die Hyperfeinkopplungskonstanten des *cis*-1,4-Dimethoxybenzol-Radikalkations ( $15^{++}$ )<sup>46</sup> und des *cis*-1,4-Diethoxybenzol-Radikalkations ( $16^{++}$ )<sup>46</sup> angegeben

Verb.	1,4-OCH <sub>3</sub>	2,3-H	übrige Aryl-H	Linienbreite
$15^{++}$ a)	0.3289	0.2635 ( <i>syn</i> )	0.1859 (2H, <i>anti</i> )	
$1g = 4e^{++}$	0.322	0.264	0.011 (8H)	0.0030
	0.328	0.265	0.011 (8H)	0.011 b)
$4b^{++}$	0.324	0.262	0.011 (6H)	0.0071
$4c^{++}$	0.327	0.264	0.010 (6H)	0.0073
$[D_6]-4c^{++}$	0.326	0.263	0.010 (6H)	0.0073
	1,4-OCH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>			
$16^{++}$ c)	0.3802	0.0152	0.2660 ( <i>syn</i> )	0.1880 (2H, <i>anti</i> )
$14^{++}$	0.345	0.0138	0.2580	0.0105 (8H)

a) Bei  $-10^\circ\text{C}$ <sup>46</sup>. — b) In Nitrobenzol/Aluminiumchlorid. — c) Bei  $-49^\circ\text{C}$ <sup>46</sup>.

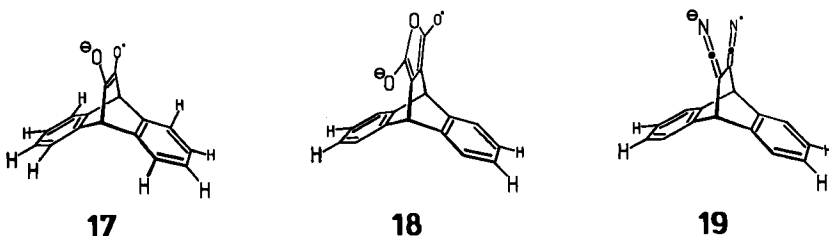
Da Poly( $\alpha$ -ethoxy)tritypcene besser löslich sein sollten, untersuchten wir auch das Radikalkation des 1,4-Diethoxytritypcens ( $14^{++}$ ), das außerdem Unterschiede im Einfluß der Alkoxygruppen auf die weitreichenden Wechselwirkungen zu erkennen geben sollte. Die zur Simulation des komplexeren ESR-Spektrums von  $14^{++}$  geeigneten Parameter (Tab. 2) bewiesen eine Hyperfeinaufspaltung durch die Methylprotonen der Ethoxygruppen. Die Hyperfeinkopplungskonstanten der vier  $\alpha$ - und vier  $\beta$ -Protonen der unsubstituierten Benzolringe waren wiederum gleich und genauso groß wie bei den Poly( $\alpha$ -methoxy)tritypcen-Radikalkationen. Methoxy- und Ethoxygruppen unterscheiden sich also nicht in ihrem Einfluß auf den Transfer von Spindichte auf die unsubstituierten Benzolringe. Der Vorteil höherer



Löslichkeit der Ethoxyverbindungen muß leider mit einer höheren Komplexität der ESR-Spektren erkauft werden.

Während die Radikalkationen der meisten 1,4-Dialkoxybenzole in zwei Konformationen (*cis* und *trans*) vorliegen, die durch Rotation um die Aryl—O-Bindung ineinander übergeführt werden<sup>44,46</sup>, sollte bei allen Poly( $\alpha$ -methoxy)tritypcen-Radikalkationen  $4^{+}$ , wie im Falle des 1,4-Dimethoxy-2,3-dimethylbenzol-Radikalkations<sup>44</sup>, die *cis*-Konformation sterisch günstiger und damit wesentlich stabiler sein. Die Hyperfeinkopplungskonstanten der  $\alpha$ -Methoxyprotonen und von 2-H, 3-H der Poly( $\alpha$ -methoxy)tritypcen-Radikalkationen  $4b^{+}$ ,  $4c^{+}$ ,  $4e^{+}$  sind in der Tat beinahe oder genau so groß wie die der Methoxyprotonen bzw. der *syn*-Arylprotonen des *cis*-1,4-Dimethoxybenzol-Radikalkations ( $15^{+}$ )<sup>46</sup> (Tab. 2). Damit ist die in Formel  $4^{+}$  wiedergegebene *cis*-Konformation der Methoxygruppen gesichert. Der geringe Unterschied zwischen den Methoxykopplungen von  $4b^{+}$ ,  $4c^{+}$ ,  $4e^{+}$  und  $15^{+}$  findet sich in der signifikanten Differenz der  $CH_2$ -Kopplung der *cis*-1,4-Diethoxy-Radikalkationen  $14^{+}$  und  $16^{+}$  wieder, ohne daß dafür eine einfache Erklärung auf der Hand liegt. Die *cis*-Konformation der Ethoxygruppen ging wiederum aus dem Vergleich der Hyperfeinkopplungskonstanten von  $14^{+}$  und  $16^{+}$  hervor.

Am interessantesten war die weitreichende Protonen-Hyperfeinkopplung<sup>2d</sup> durch Übertragung von Spindichte vom Radikalzentrum auf die beiden unsubstituierten Benzolringe von  $4e^{+}$ , die beim Triptycenen-Semichinon  $1h^{11}$  und dem 2-Nitrotritypcen-Radikal anion  $1i^{12}$  nicht gefunden worden war. Dagegen zeigten die Radikal anionen  $17$ ,  $18$  und  $19$  diese weitreichende Hyperfeinkopplung, jedoch in verschiedenem Umfang: Bei dem Semidion  $17$  waren wie im Falle von  $4e^{+}$  alle acht Arylprotonen daran beteiligt ( $a = 0.015$  mT), bei  $18$  [ $a(\beta-H) = 0.012$  mT] und  $19$  [ $a(\beta-H) = 0.015$  mT] dagegen nur die vier  $\beta$ -Protonen<sup>2d</sup>. Der weitreichende Spin-Transfer dürfte indirekt über  $\sigma$ -Bindungen durch Spin-Polarisation erfolgen<sup>2d</sup>, doch scheint im Triptycensystem auch eine Spin-Delokalisierung durch homokonjugative ("through-space") Wechselwirkung möglich. Aus dem Photoelektronenspektrum des Triptycens ( $1a$ ) geht jedenfalls hervor<sup>3b</sup>, daß eine solche Wechselwirkung zwischen den Benzolringen besteht.



### Radikalkationen von Triptycenen mit zwei ( $4a^{+}$ ) und drei 1,4-Dimethoxybenzolringen ( $4d^{+}$ )

Die Untersuchung der Radikalkationen des Tetra-  $4a$  und Hexamethoxytritypcens  $4d$  wurde durch die geringe Löslichkeit von  $4a$  und  $d$  und die mäßige Haltbarkeit (Persistenz) der Radikalkationen  $4a^{+}$  und  $4d^{+}$  in Nitromethan/

Aluminiumchlorid erheblich erschwert. Außerdem gelang es wegen der schlechten Löslichkeit der Triptycene und der Hydrolyseempfindlichkeit des Aluminiumchlorids nicht, die Konzentration und das Verhältnis Polymethoxytriptycen/Aluminiumchlorid genau zu reproduzieren, weshalb sich die ESR-Spektren manchmal unterschieden, obschon das im wesentlichen gleiche Radikalkation vorlag (Abb. 2). Dieses Problem trat nicht auf bei den Radikalkationen mit nur *einem* 1,4-Dimethoxybenzol-Radikalzentrum, in denen intramolekularer Elektronentransfer keine Rolle spielen kann.

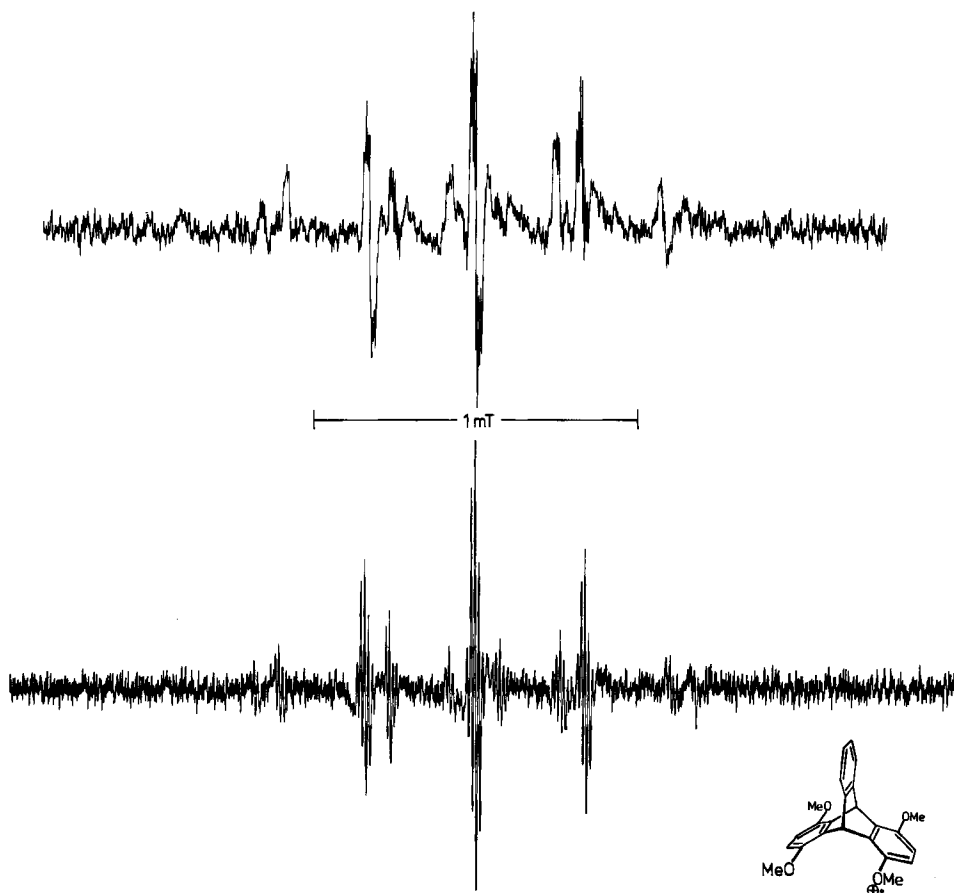


Abb. 2. ESR-Spektren von zwei Proben des 1,4,5,8-Tetramethoxytriptycen-Radikalkations ( $4a^{+\cdot}$ ) bei ca. 20°C

Das ESR-Spektrum des Tetramethoxytriptycen-Radikalkations  $4a^{+\cdot}$  (Abb. 2) ähnelt dem des Dimethoxytriptycen-Radikalkations  $4e^{+\cdot}$  (Abb. 1), unterscheidet sich von diesem jedoch in wesentlichen Punkten, die auf mäßig schnellen intramolekularen Elektronen-Austausch hinweisen. Vor allem gehorchen die Linienintensitäten *nicht* einer binominalen Intensitätsverteilung (Abb. 2, unten), und das

ESR-Spektrum einer anderen Probe zeigt deutliche Linienverbreiterung (Abb. 2, oben). Die beiden äußeren Linien des Septetts der Methoxyprotonen [ $a(2\text{OCH}_3) = 0.327 \text{ mT}$ ] verschwinden im Rauschen, die inneren zeigen ein Intensitätsverhältnis von ca. 1:4:8:4:1 an Stelle von 1:2.5:3.33:2.5:1 wie bei einem regulären Septett. Die Intensitäten des Triplets der beiden Arylprotonen des Radikalzentrums [ $a(2\text{H}) = 0.254 \text{ mT}$ ] verhalten sich wie 1:3:1 statt 1:2:1 wie bei  $4\text{b}^{+\cdot}$ ,  $4\text{c}^{+\cdot}$ ,  $4\text{e}^{+\cdot}$  und  $14^{+\cdot}$ . Wie das reguläre Quintett beweist, stammen die weitreichenden Hyperfeinaufspaltungen [ $a(4\text{H}) = 0.011 \text{ mT}$ ] nur von vier und nicht wie bei  $4\text{b}^{+\cdot}$ ,  $4\text{c}^{+\cdot}$  von sechs Arylprotonen. Das Quintett muß von den Protonen des unsubstituierten Benzolrings herrühren, deren Hyperfeinkopplung

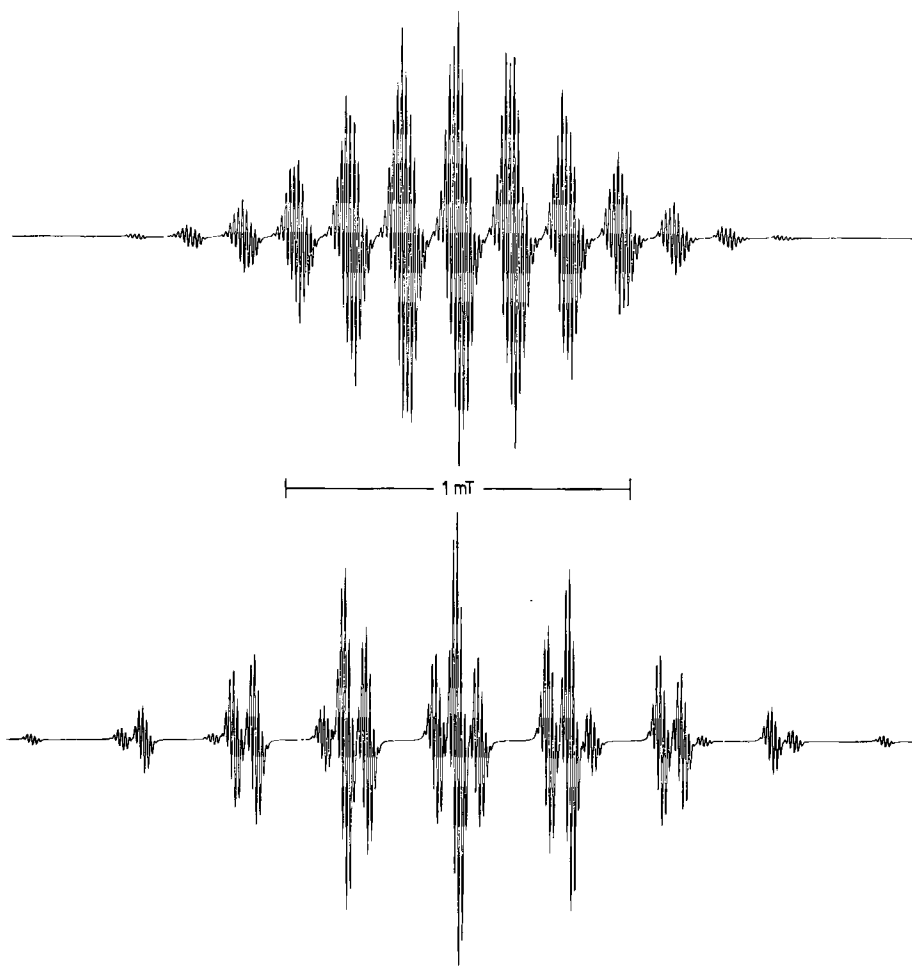
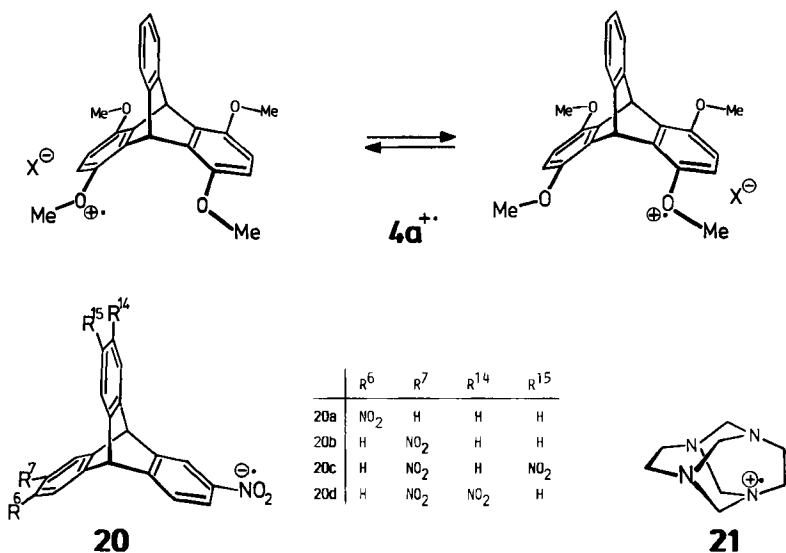


Abb. 3. Simulierte ESR-Spektren für die Grenzfälle des langsamen [unten,  $a(2\text{OCH}_3) = 0.325$ ,  $a(2\text{-H}, 3\text{-H}) = 0.264$ ,  $a(6\text{H}) = 0.011$ , Linienbreite  $0.0050 \text{ mT}$ ] und schnellen Elektronenaustauschs [oben,  $a(4\text{OCH}_3) = 0.163$ ,  $a(4\text{H}) = 0.138$ ,  $a(4\text{H}) = 0.011$ , Linienbreite  $0.0050 \text{ mT}$ ] des 1,4,5,8-Tetramethoxytritypcen-Radikalkations ( $4\text{a}^{+\cdot}$ )

in beiden entarteten Strukturen  $4a^{+\cdot}$  gleich ist und daher ein Aufspaltungsmuster bewirkt, das von einem Elektronenaustausch zwischen den 1,4-Dimethoxybenzolringen nicht beeinflusst wird. Die Abweichungen der anderen Multipletts von der binominalen Intensitätsverteilung weisen auf selektive Linienverbreiterungen hin. Diese sind unübersehbar in dem ESR-Spektrum einer zweiten Probe (Abb. 2, oben). Wahrscheinlich handelt es sich bei der beobachteten Spezies um das Radikalkation  $4a^{+\cdot}$ , bei dem ein Elektronentransfer zwischen den beiden äquivalenten Seiten mit einer Geschwindigkeit stattfindet, die an der unteren Grenze der Hyperfeinaufspaltungs-Zeitskala ( $10^6 - 10^9 \text{ s}^{-1}$ ) liegt<sup>47</sup>. Da  $\alpha$ -Methoxygruppen, die nicht zum Radikalzentrum gehören, die Hyperfeinaufspaltung nicht beeinflussen (s.  $4b^{+\cdot}$  und  $4c^{+\cdot}$ ) und die Hyperfeinaufspaltungen bei raschem Austausch ungefähr das arithmetische Mittel der entsprechenden Aufspaltungen in Abwesenheit von Austausch sind<sup>47</sup>, konnten wir die ESR-Spektren von  $4a^{+\cdot}$  für beide Grenzfälle simulieren (Abb. 3). Der Vergleich der simulierten mit den experimentellen ESR-Spektren (Abb. 2) zeigt unmittelbar, daß diese von einem relativ langsam austauschenden Radikalkation herrühren.



Das Tetramethoxytryptycen  $4a$  sollte sich prinzipiell auch zu einem Dikation  $4a^{2+2\cdot}$  oxidieren lassen, das als Triplett-diradikal oder als doppeltes Dublett-diradikal vorliegen kann. In dem Diradikaldianion ( $2^{2-2\cdot}$ ) des Triptycyl-Dichinons  $2^{16}$  ist die Kopplung zwischen den Elektronenspins Null oder sehr viel kleiner als die Protonen-Hyperfeinaufspaltung, und es liegt daher als doppeltes Dublett-diradikal vor. Ein analoges Diradikaldikation  $4a^{2+2\cdot}$  müßte ein ESR-Spektrum ähnlich dem des Monoradikalkations  $4a^{+\cdot}$ , jedoch *ohne* Linienverbreiterungen infolge von intramolekularem Elektronenaustausch zeigen. Da diese aber deutlich zu erkennen sind, kann das Diradikaldikation  $4a^{2+2\cdot}$  nicht die ESR-spektroskopisch beobach-

tete Spezies sein. Außerdem erscheint es fraglich, ob das Reagenz Nitromethan/Aluminiumchlorid überhaupt in der Lage ist, **4a** bis zu dem Dikation  $4a^{2+2\cdot}$  zu oxidieren.

Die intramolekulare Verteilung des Elektronenspins zwischen zwei formal äquivalenten, nicht direkt konjugierten  $\pi$ -Systemen wurde bisher hauptsächlich an Radikalanionen untersucht, bei denen Ionenpaar-Phänomene eine wesentliche Rolle spielen<sup>2c,13,16,48,49</sup>. So ist die Spin-Population bei solchen Radikalanionen stets zu dem  $\pi$ -System verschoben, in dessen Nähe sich das Gegenion befindet. Das ungepaarte Elektron wechselt daher die Seiten genauso schnell, wie das Kation zwischen beiden  $\pi$ -Systemen hin und her wandert. Der intramolekulare Elektronenaustausch in Radikalanionen von Triptycenderivaten vollzieht sich mit sehr unterschiedlichen Geschwindigkeiten. Russell et al. reduzierten das Triptycendi-chinon **2** zum Radikalmonoanion  $2^{\cdot-}$ , Diradikaldianion  $2^{2-2\cdot}$  und schließlich zum Radikaltrianion  $2^{3-3\cdot}$ . Ebenso führte Reduktion des Trichinons **3** zu mehreren diskreten paramagnetischen Zuständen, von denen das Monoradikalmonoanion  $3^{\cdot-}$  und das Triradikaltrianion  $3^{3-3\cdot}$  ESR-spektroskopisch identifiziert wurden. Bei den Monoradikalanionen  $2^{\cdot-}$  und  $2^{3-3\cdot}$  fand man im Gegensatz zum Diradikaldianion  $2^{2-2\cdot}$  raschen intramolekularen Elektronenaustausch zwischen zwei Ringen, der normales Arrhenius-Verhalten zeigte [ $2^{\cdot-}$ :  $\Delta H^\ddagger = 26 \text{ kJmol}^{-1}$ ,  $\Delta S^\ddagger = -29 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$  (223–273 K);  $2^{3-3\cdot}$ :  $\Delta H^\ddagger = 15.5 \text{ kJmol}^{-1}$ ,  $\Delta S^\ddagger = -102 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ]. Während im Triradikaltrianion  $3^{3-3\cdot}$  kein Elektronenaustausch zwischen den drei Semichinonringen beobachtet wurde, ließ sich der intramolekulare Elektronensprung bei dem Radikalanion  $3^{\cdot-}$  selbst bei  $-90^\circ\text{C}$  noch nicht „einfrieren“, weshalb die Möglichkeit vollständiger Delokalisierung diskutiert wurde<sup>16</sup>. Die ESR-Spektren der Radikalanionen **20** der symmetrischen Di- und Trinitrotriptycene waren zwar zu kompliziert für eine vollständige Analyse, doch gaben sie Hinweise auf intramolekularen Elektronenaustausch, insbesondere bei **20a**, und eine wahrscheinliche Abstufung der Austauschfrequenz in der Reihe  $20d > 20c > 20b > 20a$ <sup>13</sup>.

Trotz des intensiven Studiums zahlreicher organischer Radikalkationen<sup>2c,41–43</sup> wurde intramolekulare Elektronenübertragung zwischen formal äquivalenten Seiten nur an wenigen Beispielen, so am Radikalkation des Triptycens (**1e**)<sup>8</sup>, an Radikalkationen einiger Phane<sup>2c</sup> und **21**<sup>43</sup>, untersucht. Im Gegensatz dazu beschäftigen sich zahlreiche Arbeiten mit der Elektronenverteilung und dem intramolekularen Elektronentransfer in mehrkernigen, homonuklearen Übergangsmetallkomplexen mit Zentralatomen verschiedener Wertigkeitsstufen („mixed-valence“-Komplexe)<sup>50</sup>. Der intermolekulare Elektronentransfer zwischen Radikalkationen und den zugrundeliegenden neutralen Molekülen verläuft sehr schnell (z. B.  $k_2 = > 7 \times 10^8 \text{ lmol}^{-1}\text{s}^{-1}$  bei 9,10-Dihetera-9,10-dihydroanthracen-Derivaten und Wursters Kationen<sup>48</sup>), wenn damit, wie stets bei benzoiden  $\pi$ -Systemen, keine wesentlichen Änderungen der Geometrie verknüpft sind. Diese können wie Ionenpaar-Phänomene bei Radikalanionen<sup>2c,48,49</sup> den intermolekularen Elektronentransfer um mehrere Zehnerpotenzen verzögern<sup>43</sup>. Die gleichen Prinzipien gelten auch für den intramolekularen Elektronentransfer. Eine auf der Donor- und Acceptorseite nahezu gleiche Geometrie, wie sie in dem Radikalkation

$1e^{8)}$  des Triptycens (**1a**), den Radikalkationen von Phanen<sup>2c)</sup> und **21**<sup>43)</sup> vorliegt, ermöglicht, daß die intramolekulare Elektronenübertragung sehr rasch bezüglich der Hyperfeinaufspaltungs-Zeitskala erfolgt und daher das ungepaarte Elektron gleichmäßig über die äquivalenten Seiten verteilt scheint. So wird das ESR-Signal des Radikalkations **1e** des unsubstituierten Triptycens durch Hyperfeinkopplung aller sechs  $\beta$ -Protonen zu einem Septett [ $a(6H) = 0.23$  mT] aufgespalten<sup>8)</sup>. Die Benzolringe von **1e** sind also äquivalent bezüglich der Hyperfeinaufspaltungs-Zeitskala. Bei dem Tetramethoxytriptycen-Radikalkation **4a**<sup>++</sup> beobachtet man dagegen relativ langsamen Elektronenaustausch. Da beide Seiten von **4a**<sup>++</sup> eine starre, nahezu gleiche Struktur besitzen, scheiden geometrische Faktoren als Ursache der Verzögerung aus. Wir nehmen daher an, daß hier Ionenpaare vorliegen und der intramolekulare Elektronentransfer an die Wanderung des Gegenions von einer zur anderen Seite gekoppelt ist. Leider kennt man nicht die Gegenionen in Nitromethan/Aluminiumchlorid<sup>42)</sup>. Ionenpaar-Phänomene sind bei Radikalanionen<sup>2c,48,49)</sup> viel häufiger untersucht worden als bei Radikalkationen<sup>42,51)</sup>. Man kennt jedoch Beispiele, in denen Radikalkationen selbst mit Perchlorat-Ionen Ionenpaare bilden, deren intermolekularer Elektronenaustausch mit strukturgleichen, neutralen Molekülen wegen der Verknüpfung mit der Wanderung des Anions langsamer verläuft als beim freien Radikalkation<sup>42)</sup>.

Leider war das Hexamethoxytriptycen **4d** so schlecht löslich, daß im ESR-Spektrum seines Radikalkations **4d**<sup>++</sup> nur die zentrale Linie des Multipletts zu erkennen war. Für ein quantitatives Studium der hier beschriebenen Phänomene dürften Poly( $\alpha$ -methoxy)triptycene wegen zu geringer Löslichkeit und begrenzter Haltbarkeit ihrer Radikalkationen kaum geeignet sein. Wesentliche Verbesserungen beider Eigenschaften dürfte der Ersatz der *O*-Methyl- durch *O*-Neopentylgruppen bringen. Auch ein Grundgerüst mit niedrigerer Symmetrie als Triptycen, das Dibenzodihydrobarrelen-System (9,10-Ethano-9,10-dihydroanthracen) eignete sich besser, so daß die Grenzfälle des schnellen und langsamen intramolekularen Elektronentransfers realisiert werden konnten<sup>52)</sup>.

Wir danken Frau Dr. G. Lange für die Massenspektren und Herrn Dr. W. von der Saal für Hochfeld-NMR-Spektren. Herrn Dr. W. Ott, Universität Graz, danken wir für Elementaranalysen. Die als Ausgangsmaterial verwendeten Anthrachinonderivate verdanken wir der Fa. Bayer AG, Leverkusen. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie schulden wir Dank für finanzielle Unterstützung. H. Q. dankt besonders dem Department of Chemistry, The Pennsylvania State University, University Park, PA, USA, für einen Gastaufenthalt im Sommersemester 1985, während dessen diese Arbeit geschrieben wurde.

## Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Korrigiert, Mikroheiztisch nach Kofler, Fa. C. Reichert, Wien. — <sup>1</sup>H-NMR: Spektrometer EM 390 der Fa. Varian und WM 400 der Fa. Bruker-Physik, Standard Tetramethylsilan. — IR: Spektrometer Acculab 4 der Fa. Beckman, Eichung mit Polystyrol. — UV: Spektrometer Cary 17 der Fa. Varian, Lösungsmittel UVASOL-Acetonitril der Fa. Merck. — 70 eV-MS: Spektrometer CH 7 der Fa. Varian MAT. — ESR: Spektrometer B-ER 420 der Fa. Bruker-Physik, Auswertung und Simulierung mit Programm ESRAL<sup>53)</sup>. —

Dünnschichtchromatographie auf Kieselgel 60 F 254 der Fa. Merck<sup>54</sup>: Hydroxy-9,10-anthrachinone: Hexan/Toluol (1:5) (auf Glasplatten, die in einer HCl-Atmosphäre aufbewahrt wurden) oder Essigsäure-butylester/Ameisensäure/Wasser (63:18:19). Andere Anthracenderivate: Essigsäure-ethylester/Pyridin/Essigsäure/Wasser (66:14:10:10) und Essigsäure-ethylester/Methanol/Essigsäure/Wasser (61:13:9:17).

**Lösungsmittel:** Aus Umlaufapparaturen unter Stickstoff oder Argon wurden destilliert: Tetrahydrofuran und 1,2-Dimethoxyethan über Natriumhydrid, 2-Propanol, 2-Methyl-2-propanol und Pyridin über Calciumhydrid. Xylol wurde über eine 2,5-m-Füllkörperkolonne mit V4A-Maschendrahringen destilliert. Analysenreines Nitrobenzol der Fa. Fluka wurde ohne weitere Reinigung für ESR-Spektren verwendet. Nitromethan wurde für die ESR-Spektroskopie durch wiederholte Kristallisation gereinigt<sup>55</sup>. Dazu kühlte man 1 l Nitromethan (puriss. p. a., Fa. Fluka) in einem Kolben mit Serumkappe unter Stickstoff 15–20 h auf  $-40^{\circ}\text{C}$  und entfernte den nicht kristallisierten Anteil (ca. 7–10%). Dieses Verfahren wurde elfmal wiederholt, wobei die Badtemperatur jedesmal um  $1^{\circ}\text{C}$  erhöht wurde, bis ein Schmelzpunkt von  $-29^{\circ}\text{C}$  (Lit.<sup>56</sup>)  $-28,55^{\circ}\text{C}$ ) und eine Reinheit von  $>99,97\%$  erreicht war (Vergleich der  $^1\text{H-NMR}$ -Signale der Verunreinigungen mit den  $^{13}\text{C}$ -Satelliten des Nitromethans). Das gereinigte Nitromethan bewahrte man unter Stickstoff über Molekularsieb 3 A (Fa. Merck) auf, das 4 h bei  $360^{\circ}\text{C}/10^{-3}$  Torr getrocknet worden war.

**Reagenzien:** Zur Erzeugung der Radikalkationen verwendete man wasserfreies Aluminiumchlorid der Fa. Ventron (99,997% Reinheit), das unter Argon aus einem 100-ml-Spitzkolben mit seitlichem Dreiweghahn durch einen 4-mm-Hahn am unteren Ende in die Apparatur zur Erzeugung der Radikalkationen gegeben wurde. Folgende 9,10-Anthrachinone 5 der Fa. Bayer AG wurden durch Kristallisation gereinigt (Lösungsmittel in Klammern): *1,4-Dihydroxy-9,10-anthrachinon* (5a), Schmp.  $194-195^{\circ}\text{C}$  (Toluol) (Lit.<sup>57</sup>)  $192-193^{\circ}\text{C}$ ); *1,5-Dihydroxy-9,10-anthrachinon* (5b), Schmp.  $280-281^{\circ}\text{C}$  (Essigsäure) (Lit.<sup>58</sup>)  $280^{\circ}\text{C}$ ); *1,8-Dihydroxy-9,10-anthrachinon* (5c), Schmp.  $191-192^{\circ}\text{C}$  (Essigsäure) (Lit.<sup>59</sup>)  $194^{\circ}\text{C}$ ); *1,4,5,8-Tetrahydroxy-9,10-anthrachinon* (5d), Schmp.  $300^{\circ}\text{C}$  (Zers., 82proz. Schwefelsäure<sup>36</sup>). – *1,8-Anthracendisulfonsäure* wurde durch Reduktion von 51 g (90 mmol) 78proz. Dikalium-9,10-anthrachinon-1,8-disulfonat mit 40 g (0,60 mol) Zink in 100 ml konz., wäßriger Ammoniaklösung und 360 ml Wasser<sup>18</sup>) erhalten. Ausb. 29,5 g (97%) zitronengelbe Nadeln mit Schmp.  $>350^{\circ}\text{C}$ . – *1,8-Anthracendiol* (10c) erhielt man nach Literaturangaben<sup>37</sup>) aus 5,00 g (14,8 mmol) *1,8-Anthracendisulfonsäure* in 20 g (0,27 mol) geschmolzenem Kaliumhydroxid  $\cdot \text{H}_2\text{O}$  unter Stickstoff als gelbe Kristalle (Ausb. 2,85 g, 92%) mit Schmp.  $185^{\circ}\text{C}$  (Zers.) [Lit.<sup>60</sup>]  $190^{\circ}\text{C}$  (Zers.)].

### Anthracenderivate

*1,8-Di-[D<sub>3</sub>]methoxyanthracen* ([D<sub>6</sub>]-11c): Man erhitzte eine Mischung von 2,35 g (11,2 mmol) 10c, 3,09 g (22,4 mmol) Kaliumcarbonat und 4,54 g (31,4 mmol) [D<sub>3</sub>]Methyliodid in 30 ml Aceton 4 h unter Rühren und Rückfluß<sup>38</sup>), destillierte das Lösungsmittel i. Vak. ab, nahm den Rückstand in 200 ml Wasser auf und filtrierte das Rohprodukt ab. Extraktion des Rohprodukts mit 150 ml siedendem Dichlormethan, Sublimation der gelösten Bestandteile bei  $160^{\circ}\text{C}/3 \times 10^{-2}$  Torr und extrahierende Kristallisation des Sublimats aus 50 ml Ethanol ergaben 1,10 g (40%) gelbe Nadeln mit Schmp.  $202-203^{\circ}\text{C}$ . – MS (Tiegeltemp.  $90^{\circ}\text{C}$ ):  $m/z = 244$  (100%, M), 226 (16, M – CD<sub>3</sub>), 210 (3, M – OCD<sub>3</sub>), 198 (48), 180 (8), 164 (5), 152 (30). Massenspektrometrische Deuteriumanalyse: 0,2% [D<sub>3</sub>]-11c, 0,3% [D<sub>4</sub>]-11c, 4,7% [D<sub>5</sub>]-11c, 94,8% [D<sub>6</sub>]-11c; Deuterierungsgrad 99,0%.

*Poly(α-methoxy)-9,10-anthrachinone* 6. **Allgemeine Vorschrift:** In einem Dreihalskolben mit Intensivkühler, KPG-Rührer und Steigrohr rührte man das gereinigte Hydroxy-9,10-

anthrachinon **5** und Dimethylsulfat in Tetrahydrofuran (THF) und gab in 2–4 d portionsweise Natriumhydrid als 80proz. Suspension in Paraffinöl zu. Man rührte die restliche Zeit, bis dünnschichtchromatographisch kein Hydroxy-9,10-anthrachinon mehr nachzuweisen war, gab vorsichtig konz., wäßrige Ammoniaklösung zu, rührte 3 h, goß in Wasser (2 l / 0.1 mol **5**), filtrierte den feinen Niederschlag mit einem großen Büchner-Trichter ab und wusch mit Wasser. Das getrocknete Rohprodukt kristallisierte man mit Hilfe eines Heißextraktors. Weitere Angaben siehe Tab. 3.

Tab. 3. Mengenangaben (mol) und Reaktionsbedingungen der Methylierung der Poly( $\alpha$ -hydroxy)-9,10-anthracinone **5**. Ausbeuten und Schmelzpunkte nach extrahierender Kristallisation sowie Schmelzpunkte nach mehrfacher Kristallisation und Lösungsmittel (in Klammern) der Poly( $\alpha$ -methoxy)-9,10-anthracinone **6**. Literaturangaben stehen in eckigen Klammern

Verb.	<b>5</b>	Dimethylsulfat	NaH	THF [l]	Dauer [d]	Ausb. [%]	Schmp. [°C]
<b>6a</b>	0.17	1.2	0.4	1.0	20	99	167–172 (172–173, Toluol) [171–172 <sup>27</sup> ], 170–171 <sup>20b</sup> 171–173 <sup>61</sup> ]
<b>6b</b>	0.17	0.5	0.4	0.8	8	90	216–230 (240–241, Essigsäure) [241–242 <sup>27</sup> ]
<b>6c</b>	0.21	1.0	0.5	1.2	8	57	205–221 (222–223, Ethanol) [221 <sup>31a</sup> ], 223 <sup>31b</sup> ], 223–224 <sup>27</sup> ]
<b>6d</b>	0.22	2.2	1.0	2.0	17	68–76	315–326 (327–329, Essigsäure) [317 <sup>32</sup> ]

9,10-Dihydro-1,4-(**7a**)<sup>61</sup> und -1,8-dimethoxy-9,10-anthracendiol (**7c**)<sup>21</sup> wurden aus **6a** bzw. **6c** und Natriumtetrahydridborat in Methanol erhalten. Ausbeute und Schmp. stimmten mit Literaturangaben überein.

9,10-Dihydro-1,5-dimethoxy-9,10-anthracendiol (**7b**): In Anlehnung an Lit.<sup>21,61</sup> gab man zu 26.8 g (0.10 mol) **6b** in 0.4 l Methanol bei 0°C unter Rühren langsam 12.3 g (0.33 mol) Natriumtetrahydridborat, so daß die Temp. 5°C nicht überstieg. Man rührte 3 h bei 5–15°C, goß in 2.5 l Eiswasser und erhielt 15.9 g (58%) blaßgelbe Kristalle, die bei der Kristallisation aus Ethanol farblose Kristalle mit Schmp. 215–219°C gaben (Lit.<sup>21</sup>) 90%, Schmp. 235–238°C).

9,10-Dihydro-1,4,5,8-tetramethoxy-9,10-anthracendiol (**7d**): Nach voranstehender Vorschrift erhielt man aus 16.4 g (50 mmol) **6d** und 19 g (0.50 mol) Natriumtetrahydridborat in 0.3 l Methanol 15.3 g (92%) fast farblose Kristalle mit Schmp. 295–301°C (Lit.<sup>24</sup>) 299–300°C).

1,4-Dimethoxyanthracen (**11a**): Man rührte 14.7 g (54 mmol) **7a** in einer Mischung aus 220 ml Diethylenglycol-dimethylether, 60 ml Essigsäure und 740 ml Wasser 4 h bei 50°C und kühlte 1 d auf 0°C. Man löste die gelben Kristalle in 30 ml Dichlormethan, gab 120 ml Methanol zu und kühlte 1 d auf 0°C. Ausb. 6.17 g (48%) gelbe Kristalle mit Schmp. 131–134°C, nach Sublimation bei 120°C/2  $\times 10^{-5}$  Torr 132–133°C (Lit. 134–136<sup>61</sup>), 136–137<sup>24</sup>), 137°C<sup>17,19</sup>). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): Lit.<sup>62</sup>. – UV (Acetonitril):  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ) = 362 (3.74), 354 (Sch., 3.58), 345 (3.49), 259 (4.67), 239 nm (4.95).



**1,5-Dimethoxyanthracen (11b):** In Anlehnung an Lit.<sup>61)</sup> rührte man 15.9 g (58.5 mmol) **7b** in 0.5 l 5 N HCl 5 h bei 80–90°C. Das mit Wasser gewaschene und getrocknete gelbe Rohprodukt (14.6 g) erhitzte man mit 8.7 g (0.23 mol) Natriumtetrahydridoborat in 300 ml 2-Propanol 24 h unter Rühren und Rückfluß. Die orangefarbige Lösung goß man in 5 l Eiswasser, sublimierte den mit Wasser gewaschenen und getrockneten Niederschlag bei 170°C/10<sup>-5</sup> Torr und kristallisierte das Sublimat extrahierend aus Methanol. Man erhielt 6.9 g (50%) gelbe Kristalle mit Schmp. 228–229°C. — <sup>1</sup>H-NMR und UV stimmten mit Literaturangaben<sup>26b)</sup> überein.

C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> (238.3) Ber. C 80.65 H 5.92 Gef. C 80.27 H 6.10

**1,8-Dimethoxyanthracen (11c):** Das durch Reduktion von 29.6 g (0.11 mol) **6c** mit 17.8 g (0.48 mol) Natriumtetrahydridoborat in 0.55 l Methanol bei 0–5°C (4 h) erhaltene, farblose **7c** suspendierte man in 0.8 l 5 N HCl und rührte 6 h bei 80–90°C. Das mit Wasser gewaschene und getrocknete gelbe Produkt (25.4 g, im wesentlichen **8c** und **9c**) erhitzte man mit 28.7 g (0.76 mol) Natriumtetrahydridoborat in 0.5 l 2-Propanol 26 h unter Rühren und Rückfluß, goß die Lösung in Eiswasser, kristallisierte den Niederschlag aus 2 l Ethanol und sublimierte die Kristalle bei 170°C/10<sup>-5</sup> Torr. Man erhielt 17.6 g (67%) gelbe Kristalle mit Schmp. 198–199°C. — <sup>1</sup>H-NMR und UV stimmten mit Literaturangaben überein<sup>26b)</sup>.

C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> (238.3) Ber. C 80.65 H 5.92 Gef. C 80.28 H 6.07

**1,4,5,8-Tetramethoxyanthracen (11d):** Das durch Reduktion von 12.0 g (36.6 mmol) **6d** mit 15.0 g (0.366 mol) Natriumtetrahydridoborat in 110 ml Methanol bei 0–5°C erhaltene **7d** rührte man 15 min mit 40 ml (0.41 mol) Phenylhydrazin in 200 ml Essigsäure<sup>24)</sup> und erhitzte noch 15 min unter Rückfluß. Das mit Essigsäure und Ether gewaschene, getrocknete Rohprodukt (9.3 g) kristallisierte man aus 400 ml sauerstofffreiem Xylol unter Stickstoff und erhielt 7.8 g (71%) orangegelbe Kristalle mit Schmp. 298–304°C (Zers. ab 290°C), die bei 220°C/10<sup>-6</sup> Torr sublimierbar waren (Lit.<sup>24)</sup> Schmp. 305–306°C). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 4.07 (4 OMe), 6.67 (2-, 3-, 6-, 7-H), 9.16 (9-, 10-H). — UV (Acetonitril): λ<sub>max</sub> (log ε) = 415 (3.22), 392 (3.35), 368 (3.57), 350 (3.37), 263 (4.64), 234 nm (4.19).

C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub> (298.3) Ber. C 72.47 H 6.08 Gef. C 72.07 H 6.05

### Triptycenderivate

Nach Literaturangaben wurden hergestellt: **4a,9,9a,10-Tetrahydro-9,10-[1',2']benzenoanthracen-1,4-dion (12e)**, Schmp. 250°C (Zers., aus 2-Methoxyethanol, Lit.<sup>39)</sup> 250°C, Zers.). — IR (KBr): 1675 (C=O), 1609 cm<sup>-1</sup> (C=C). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.11 (4a-, 9a-H), 4.86 (9-, 10-H), 6.26 (2-, 3-H), 7.1–7.4 (Ar-H). — **9,10-Dihydro-9,10-[1',2']benzenoanthracen-1,4-diol (13e)**, Ausb. 83%, Schmp. 340–341°C (Zers., aus Essigsäure, Lit.<sup>39)</sup> 340°C, Zers.). — IR (KBr): 3240 cm<sup>-1</sup> (OH).

**4a,9,9a,10-Tetrahydro-9,10-[1',2']benzenoanthracen-1,4-dione (12).** Allgemeine Vorschrift: In Anlehnung an Literaturangaben<sup>39)</sup> erhitzte man eine Mischung aus Di- bzw. Tetra(α-methoxy)anthracen **11** und 1,4-Benzochinon in Toluol oder Xylol unter Rückfluß und kristallisierte das Rohprodukt aus 2-Methoxyethanol. Weitere Angaben siehe Tab. 1 und bei den nachstehenden Versuchen.

**4a,9,9a,10-Tetrahydro-5,8-dimethoxy-9,10-[1',2']benzenoanthracen-1,4-dion, Diastereomerenmisch [12a(A) und 12a(B)]:** 4.0 mmol **11a**, 20 mmol 1,4-Benzochinon, 6 ml Toluol, 3 h. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.05 (m, 4a-, 9a-H), 3.70 [s, OMe, **12a(A)**], 3.81 [s, OMe, **12a(B)**], 5.31 (m, 9-, 10-H), 6.26 [s, 2-, 3-H, **12a(B)**], 6.29 [s, 2-, 3-H, **12a(A)**], 6.57 [s, 6-, 7-H, **12a(A)**], 6.64 [s, 6-, 7-H, **12a(B)**], 7.0–7.5 (Ar-H).

4a,9,9a,10-Tetrahydro-5,13-dimethoxy-9,10-[1',2']benzoanthracen-1,4-dion (**12b**): 8.0 mmol **11b**, 16 mmol 1,4-Benzochinon, 10 ml Xylol, 1 h. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.05 (m, 4a-, 9a-H), 3.77, 3.86 (2 OMe), 5.33 (m, 9-, 10-H), 6.29 (s, 2-, 3-H), 6.6–7.1 (Ar-H).

4a,9,9a,10-Tetrahydro-5,16-dimethoxy-9,10-[1',2']benzoanthracen-1,4-dion (**12c**): 30 mmol **11c**, 30 mmol 1,4-Benzochinon, 30 ml Xylol, 1.5 h. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.05 (m, 4a-, 9a-H), 3.80, 3.88 (2 OMe), 4.78 (m, 9-H), 5.83 (m, 10-H), 6.27 (s, 2-, 3-H), 6.6–7.2 (Ar-H).

C <sub>22</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub> (346.4)	Ber. C 76.29	H 5.24
<b>12c</b> :	Gef. C 76.58	H 5.67
<b>12b</b> :	Gef. C 74.84, 77.42	H 5.42, 5.40
<b>12a</b> :	Gef. C 76.22	H 5.51

4a,9,9a,10-Tetrahydro-5,8,13,16-tetramethoxy-9,10-[1',2']benzoanthracen-1,4-dion (**12d**): 5.0 mmol **11d**, 25 mmol 1,4-Benzochinon, 9 ml Toluol, 5 h. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.00 (4a-, 9a-H), 3.77 (2 OMe), 3.84 (2 OMe), 5.74 (9-, 10-H), 6.27 (2-, 3-H), 6.58, 6.65 (4 β-Ar-H).

C <sub>24</sub> H <sub>22</sub> O <sub>6</sub> (406.4)	Ber. C 70.93	H 5.46	Gef. C 70.41	H 5.80
--	--------------	--------	--------------	--------

*Triptycen-Hydrochinone 13. Allgemeine Vorschrift:* In einem Heißextraktor extrahierte man **12** mit einem siedenden Gemisch aus Methanol bzw. Ethanol und konz. Salzsäure und kristallisierte das gewaschene und getrocknete, farblose Rohprodukt aus Toluol. Weitere Angaben siehe Tab. 1 und 4 sowie bei den nachstehenden Versuchen.

9,10-Dihydro-5,8-dimethoxy-9,10-[1',2']benzoanthracen-1,4-diol (**13a**): 1.6 mmol **12a**, 30 ml Methanol und 10 ml konz. Salzsäure, 3 h.

9,10-Dihydro-5,13-dimethoxy-9,10-[1',2']benzoanthracen-1,4-diol (**13b**): 2.9 mmol **12b**, 150 ml Ethanol und 50 ml konz. Salzsäure, 19 h.

9,10-Dihydro-5,16-dimethoxy-9,10-[1',2']benzoanthracen-1,4-diol (**13c**): 0.30 mmol **12c**, 20 ml Methanol und 20 ml konz. Salzsäure, 16 h.

C <sub>22</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub> (346.4)	Ber. C 76.29	H 5.24
<b>13c</b> :	Gef. C 74.28, 74.19	H 5.46, 5.25
<b>13b</b> :	Gef. C 76.36	H 5.29
<b>13a</b> :	Gef. C 74.87, 74.81	H 5.19, 5.24

9,10-Dihydro-5,8,13,16-tetramethoxy-9,10-[1',2']benzoanthracen-1,4-diol (**13d**): 0.50 mmol **12d**, 30 ml Ethanol und 10 ml konz. Salzsäure, 120 h.

C <sub>24</sub> H <sub>22</sub> O <sub>6</sub> (406.4)	Ber. C 70.93	H 5.46	Gef. C 66.96	H 5.70
--	--------------	--------	--------------	--------

*Methylierung der Triptycen-Hydrochinone 13. Allgemeine Vorschrift:* Zu Triptycen-Hydrochinon **13** und Dimethylsulfat in Tetrahydrofuran gab man unter Stickstoff eine 80proz. Suspension von Natriumhydrid in Paraffin, rührte 24 h bei 20–25°C, zerstörte überschüssiges Natriumhydrid mit Methanol und überschüssiges Dialkylsulfat mit konz. wäßriger Ammoniaklösung und goß in Wasser. Das mit Wasser gewaschene und getrocknete Rohprodukt kristallisierte man aus Essigsäure oder extrahierend aus Acetonitril. Weitere Angaben siehe Tab. 1 und 4.

9,10-Dihydro-1,4,5,8-tetramethoxy-9,10-[1',2']benzoanthracen (**4a**): 1.0 mmol **13a**, 3.5 mmol Dimethylsulfat, 40 ml Tetrahydrofuran, 3.5 mmol Natriumhydrid.

9,10-Dihydro-1,4,5,16-tetramethoxy-9,10-[1',2']benzoanthracen (**4c**): 6.0 mmol **13c**, 0.13 mol Dimethylsulfat, 200 ml Tetrahydrofuran, 13 mmol Natriumhydrid.

C <sub>24</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub> (374.4)	Ber. C 76.99	H 5.92	<b>4c</b> :	Gef. C 76.71	H 6.34
			<b>4a</b> :	Gef. C 77.20	H 6.65

Tab. 4. Spektroskopische Daten einiger Triptycen-Hydrochinone und Poly( $\alpha$ -methoxy)triptycene. Multipletts von Aromatenprotonen entsprachen dem erwarteten Spektrentyp. Literaturangaben stehen in eckigen Klammern

Verb.	9-H		<sup>1</sup> H-NMR [ppm]					70 eV MS [%]				
	10-H	$\alpha$ -ArH	$\beta$ -ArH	OMe	OH	$\tau^a)$	M	M-OH	M-OMe	M-MeOH	M-MeOH, -Me	
Triptycenhdrochinone ([D <sub>6</sub> ]-Dimethylsulfoxid)												
13a	6.16	7.35 (m, 2H)	6.32 (s, 2H) 6.60 (s, 2H) 6.93 (m, 2H)	3.77	8.77	162	100	29	57	17	14	
13b	6.15	6.6 - 7.1 (m, 6H)	6.29 (s, 2H)	3.80	8.76	165	100	53	39	43	15	
13c	5.77 6.57	6.6 - 7.1 (m, 6H)	6.30 (s, 2H)	3.80	8.74	130	100	28	54	32	21	
13d	6.52	--	6.28 (s, 2H) 6.58 (s, 4H)	3.76	8.74	100	9	10	6	9		
13e	5.90	7.40 (m, 4H)	6.43 (s, 2H) 6.93 (m, 4H)	--	8.90							
Poly( $\alpha$ -methoxy)triptycene (CDCl <sub>3</sub> ) <sup>b)</sup>												
									M-Me,			
							M	M-Me	M-OMe	-OMe	M-2OMe	
4a	6.39	7.43 (m, 2H)	6.51 (s, 4H) 6.95 (m, 2H)	3.82		175	34	2	27	58	100	
4b	6.34	7.10 (d, 2H)	6.51 (s, 2H) 6.57 (d, 2H) 6.92 (t, 2H)	3.82 3.85		105	88	12	100	27	36	
4c	5.86 6.78	7.06 (d, 2H)	6.50 (1H) <sup>c)</sup> 6.52 (1H) <sup>c)</sup> 6.59 (d, 2H) 6.92 (t, 2H)	3.80 (3H) 3.84 (3H) 3.87 (6H)		120	100	5	90	22	33	
4e	5.87	7.39 (m, 4H)	6.47 (s, 2H) 6.94 (m, 4H)	3.79								
	[5.90	6.88 - 7.52		3.79] <sup>40)</sup>								
UV	$\lambda_{\max}$ (log $\epsilon$ ) (Acetonitril)											
4a	214 (4.78)	261 <sup>d)</sup> (3.30)	268 (3.49)	274 (3.53)	295 (3.86)	302 (3.87)						
4b	217 (4.80)			284 (3.73)	292 (3.67)	301 <sup>d)</sup> (3.62)						
4c	217 (4.80)		279 <sup>d)</sup> (3.60)	285 (3.73)	292 (3.66)	302 <sup>d)</sup> (3.58)						
4d <sup>e)</sup>	216				296	303						
4e	212 (4.81)	261 (3.25)	270 (3.46)	277 (3.60)	293 (3.60)	300 <sup>d)</sup> (3.58)						

<sup>a)</sup> Tiegeltemperatur (°C). — <sup>b)</sup> 400-MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektren. — <sup>c)</sup> AB-Spektrum. — <sup>d)</sup> Schulter. — <sup>e)</sup> Wegen zu geringer Löslichkeit von **4d** waren <sup>1</sup>H-NMR-Signale auch bei 400 MHz nicht zu beobachten. Aus dem gleichen Grund wurde nur ein qualitatives UV-Spektrum erhalten.

*9,10-Dihydro-1,4,5,8,13,16-hexamethoxy-9,10-[1',2']benzenoanthracen (4d)*: 0.20 mmol **13d**, 0.80 mmol Dimethylsulfat, 20 ml Tetrahydrofuran, 0.80 mmol Natriumhydrid.

$C_{26}H_{26}O_6$  (434.5) Ber. C 71.87 H 6.03 Gef. C 70.29 H 6.57

*9,10-Dihydro-1,4-dimethoxy-9,10-[1',2']benzenoanthracen (4e)*: 18 mmol **13e**, 0.30 mol Dimethylsulfat, 250 ml Tetrahydrofuran, 40 mmol Natriumhydrid. Nach Zugabe der wäßrigen Ammoniaklösung destillierte man das Lösungsmittel i. Vak. ab, gab Wasser zu dem Rückstand, filtrierte und kristallisierte das gewaschene und getrocknete Rohprodukt aus 50 ml Xylol.

*9,10-Dihydro-1,4-dimethoxy-5,16-di-[D<sub>3</sub>]methoxy-9,10-[1',2']benzenoanthracen ([D<sub>6</sub>]-4c)*: Man erhitzte eine Mischung von 70 mg (0.20 mmol) [D<sub>6</sub>]-**13c**, 69 mg (0.50 mmol) Kaliumcarbonat und 75 mg (0.60 mmol) Dimethylsulfat in 20 ml Aceton 14 h unter Rückfluß, gab 20 ml Wasser zu, filtrierte, kristallisierte das gewaschene und getrocknete Rohprodukt extrahierend aus 20 ml Acetonitril und erhielt 60 mg (79%) farblose Kristalle mit Schmp. > 350°C. — MS (Tiegeltemp. 200°C);  $m/z$  = 380 (100%, M), 349 (38, M — OMe), 346 (22, M — OCD<sub>3</sub>), 331 (10), 315 (14), 300 (4), 288 (5), 272 (4), 256 (4); massenspektrometrische Deuteriumanalyse: 0.4% [D<sub>3</sub>]-**4c**, 0.5 [D<sub>4</sub>]-**4c**, 5.1 [D<sub>5</sub>]-**4c**, 94.0 [D<sub>6</sub>]-**4c**. Deuterierungsgrad 98.8%.

*9,10-Dihydro-1,4,5,13-tetramethoxy-9,10-[1',2']benzenoanthracen (4b)*: Zu 0.35 g (1.0 mmol) fein gepulvertem **13b** und 0.18 g (3.2 mmol) Kaliumhydroxid in 3 ml Wasser, das sorgfältig von Sauerstoff befreit und mit Stickstoff gesättigt war, tropfte man unter Stickstoff und Rühren langsam 0.25 g (2.0 mmol) Dimethylsulfat, so daß die Innentemp. 40°C nicht überstieg. Man rührte 1 h bei 20–25°C, erhitzte 4 h unter Rückfluß, gab 20 ml Wasser zu und kristallisierte das gewaschene und getrocknete Rohprodukt zweimal extrahierend aus 70 ml Acetonitril. Weitere Angaben siehe Tab. 1 und 4.

$C_{24}H_{22}O_4$  (374.4) Ber. C 76.99 H 5.92 Gef. C 76.23 H 6.19

*1,4-Diethoxy-9,10-dihydro-9,10-[1',2']benzenoanthracen (14)*: Nach voranstehender Vorschrift erhielt man aus 1.56 g (5.45 mmol) **13e**, 356 mg (5.45 mmol) Zinkstaub, 0.76 g (13.5 mmol) Kaliumhydroxid in 7 ml Wasser und 1.4 ml (11 mmol) Diethylsulfat nach Kristallisation aus 30 ml Xylol 1.07 g (57%) farblose Kristalle mit Schmp. 242–244°C. — IR (KBr): 1262  $cm^{-1}$  (C—OEt). — MS (Tiegeltemp. 150°C);  $m/z$  = 342 (0.4%, M<sup>+</sup>), 314 (100, M — C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), 297 (22, M — OEt), 285 (32, M — C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> — Et), 269 (59, M — C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> — OEt), 257 (14), 239 (21), 228 (11). — <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.43 (t,  $J$  = 7.0 Hz), 3.99 (q, 2 OEt), 5.87 (s, 9-, 10-H), 6.48 (s; 2-, 3-H), 6.95, 7.40 (AA'BB'-Spektrum, 8 Ar-H).

$C_{24}H_{22}O_2$  (342.4) Ber. C 84.18 H 6.48 Gef. C 83.17 H 5.72

*Erzeugung der Radikalkationen 4<sup>+</sup>*: Unter nachgereinigtem Argon<sup>53</sup> gab man zu 0.003–0.007 mmol **4** im seitlichen Schenkel eines ESR-Probenröhrchens 0.03–0.07 mmol Aluminiumchlorid, schmolz die Öffnung des seitlichen Schenkels zu, kondensierte bei 10<sup>-5</sup> Torr 1 ml Nitromethan, das zuvor sorgfältig entgast worden war, auf die festen Substanzen und schmolz die Apparatur unter Hochvakuum zu.

<sup>1)</sup> Die Ergebnisse sind Teil der Dissertation von H.-L. Fuchsbauer, Univ. Würzburg 1982.

<sup>2) 2a)</sup> R. Foster, Organic Charge-Transfer-Complexes, 1. Aufl., Academic Press, New York 1969; R. Hoffmann, Acc. Chem. Res. **4**, 1 (1971); M. N. Paddon-Row, ebenda **15**, 245 (1982); E. M. Kosower, ebenda **15**, 259 (1982); R. Gleiter, Angew. Chem. **86**, 770 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **13**, 696 (1974); Top. Curr. Chem. **86**, 197 (1979); H. Dürr und R. Gleiter, Angew. Chem. **90**, 591 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 559 (1978); F. C. De Schryver, N. Boens und J. Put, Adv. Photochem. **10**, 359 (1977); H.-D. Martin und B.

- Mayer, *Angew. Chem.* **95**, 281 (1983); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **22**, 283 (1983); I. Murata, *Pure Appl. Chem.* **55**, 323 (1983); K. Nakasuji, H. Yamochi, I. Murata, K. Yamamura und S. Inagaki, *J. Org. Chem.* **48**, 2384 (1983). — <sup>2b)</sup> E. Heilbronner und Z. Yang, *Top. Curr. Chem.* **115**, 1 (1983). — <sup>2c)</sup> F. Gerson, *Top. Curr. Chem.* **115**, 57 (1983). — <sup>2d)</sup> F. W. King, *Chem. Rev.* **76**, 157 (1976).
- <sup>3)</sup> <sup>3a)</sup> P. D. Bartlett und E. S. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 1005 (1950); C. F. Wilcox jr., *J. Chem. Phys.* **33**, 1874 (1960); C. F. Wilcox jr., S. Winstein und W. G. McMillan, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 5450 (1960); W. Theilacker, K. Albrecht und H. Uffmann, *Chem. Ber.* **98**, 428 (1965). — <sup>3b)</sup> E. Haselbach, L. Neuhaus, R. P. Johnson, K. N. Houk und M. N. Paddon-Row, *Helv. Chim. Acta* **65**, 1743 (1982); H.-D. Martin, B. Mayer, R. Gleiter, W. Schäfer und F. Vögtle, *Chem. Ber.* **116**, 2546 (1983); T. Kobayashi, T. Kubota und K. Ezumi, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 2172 (1983).
- <sup>4)</sup> M. S. de Groot und J. H. van der Waals, *Mol. Phys.* **6**, 545 (1963); P. Kotis, *Ann. Phys. (Paris)* **4**, 459 (1969) [*Chem. Abstr.* **73**, 93433p (1970)].
- <sup>5)</sup> H. Birnbaum, R. C. Cookson und N. Lewin, *J. Chem. Soc.* **1961**, 1224; K. Yamamura, K. Nakasuji, I. Murata und S. Inagaki, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 396.
- <sup>6)</sup> K. Yamamura, T. Nakazawa und I. Murata, *Angew. Chem.* **92**, 565 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 543 (1980); S. Inagaki, K. Yamamura, K. Nakasuji, T. Nakazawa und I. Murata, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 2093 (1981).
- <sup>7)</sup> T. Nakazawa und I. Murata, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 1996 (1977); T. Nakazawa, N. Abe, K. Kubo und I. Murata, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 4995.
- <sup>8)</sup> R. M. Dessau, *J. Chem. Phys.* **54**, 5430 (1971).
- <sup>9)</sup> <sup>9a)</sup> J. Eloranta und H. Joela, *Suom. Kemistil.* **42B**, 416 (1969) [*Chem. Abstr.* **72**, 30824a (1970)]. — <sup>9b)</sup> J. Eloranta und H. Joela, *Suom. Kemistil.* **43B**, 266 (1970) [*Chem. Abstr.* **73**, 104117s (1970)]; H. Joela, ebenda **44B**, 139 (1971) [*Chem. Abstr.* **75**, 4901r (1971)]; **46B**, 1 (1973) [*Chem. Abstr.* **78**, 104199y (1973)].
- <sup>10)</sup> F. Tanaka und N. Mataga, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **46**, 2591 (1973).
- <sup>11)</sup> T.-W. Chiu, K'o Hsueh Tung Pao **1960**, 574 [*Chem. Abstr.* **56**, 13690d (1962)]; L. M. Stock und J. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 3909 (1965); A. I. Brodskii, L. L. Gordienko, A. G. Chukhlantseva, A. A. Balandin, R. Y. Alieva, E. I. Klabunovskii und L. V. Antik, *Zh. Strukt. Khim.* **11**, 604 (1970) [*Chem. Abstr.* **73**, 135841c (1970)].
- <sup>12)</sup> E. G. Janzen und J. L. Gerlock, *J. Org. Chem.* **32**, 820 (1967).
- <sup>13)</sup> S. Terabe und R. Konaka, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 4976 (1973).
- <sup>14)</sup> H. Iwamura und K. Makino, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, 720; E. Lipczynska-Kochany und H. Iwamura, *Chem. Lett.* **1982**, 1075.
- <sup>15)</sup> H. Iwamura, T. Oosumi und F. Toda, *Koen Yoshishu-Hibenzenkei Hokozoku Kagaku Toronkai [oyobi] Kozo Yuki Kagaku Toronkai*, 12th 241 (1979) [*Chem. Abstr.* **92**, 198151r (1980)].
- <sup>16)</sup> G. A. Russell, N. K. Suleman, H. Iwamura und O. W. Webster, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 1560 (1981).
- <sup>17)</sup> Y. Lepage, *Ann. Chim. (Paris)* **13**, 1137 (1959) [*Chem. Abstr.* **54**, 13081a (1960)].
- <sup>18)</sup> B. Lampe, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **42**, 1413 (1909).
- <sup>19)</sup> A. Etienne und Y. Lepage, *C. R. Acad. Sci.* **240**, 1233 (1955).
- <sup>20)</sup> <sup>20a)</sup> T. R. Criswell und B. H. Klanderman, *J. Org. Chem.* **39**, 770 (1974). — <sup>20b)</sup> K. Zahn und P. Ochwat, *Liebigs Ann. Chem.* **462**, 72 (1928). — <sup>20c)</sup> P. N. Preston, T. Winwick und J. O. Morley, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 89.
- <sup>21)</sup> N. Shyamasundar und P. Caluwe, *J. Org. Chem.* **46**, 809 (1981).
- <sup>22)</sup> N. Shyamasundar und P. Caluwe, *J. Org. Chem.* **46**, 1552 (1981).
- <sup>23)</sup> K. Zahn und H. Koch, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **71**, 172 (1938).
- <sup>24)</sup> Y. Lepage, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1961**, 1759.
- <sup>25)</sup> J. W. Cook und P. L. Pauson, *J. Chem. Soc.* **1949**, 2726.
- <sup>26)</sup> <sup>26a)</sup> W. Kelly und J. S. Shannon, *Aust. J. Chem.* **13**, 103 (1960). — <sup>26b)</sup> D. W. Cameron und P. E. Schütz, *J. Chem. Soc. C* **1967**, 2121. — <sup>26c)</sup> A. Sugimoto, T. Aoki, H. Inoue und E. Imoto, *Chem. Lett.* **1974**, 95.
- <sup>27)</sup> C. Dufraisse und L. Velluz, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1942**, 171.
- <sup>28)</sup> G. F. Attree und A. G. Perkin, *J. Chem. Soc.* **1931**, 144.
- <sup>29)</sup> L. A. Wiles, *J. Chem. Soc.* **1952**, 1358.
- <sup>30)</sup> <sup>30a)</sup> J. H. Bowie und P. Y. White, *J. Chem. Soc. B* **1969**, 89. — <sup>30b)</sup> D. G. Davies und P. Hodge, *J. Chem. Soc. C* **1971**, 3158.
- <sup>31)</sup> <sup>31a)</sup> O. A. Oesterle und E. R. Haugseth, *Arch. Pharm. Ber. Dtsch. Pharm. Ges.* **253**, 335 (1915). — <sup>31b)</sup> H. Brockmann, R. Neeff und E. Mühlmann, *Chem. Ber.* **83**, 467 (1950).

- <sup>32)</sup> O. Fischer und H. Ziegler, J. Prakt. Chem. **86**, 297 (1912).
- <sup>33)</sup> <sup>33a)</sup> Bayer AG, D. R. P. 156762 (8. Sept. 1903) [Chem. Zentralbl. **1905** I, 313]. –  
<sup>33b)</sup> Farbwerke Hoechst, D. R. P. 77818 (8. Nov. 1904) [Chem. Zentralbl. **1906** I, 1070].
- <sup>34)</sup> O. A. Oesterle, Arch. Pharm. Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **243**, 434 (1905).
- <sup>35)</sup> H. Quast, W. Risler und G. Döllscher, Synthesis **1972**, 558; B. A. Stoochnoff und N. L. Benoiton, Tetrahedron Lett. **1973**, 21.
- <sup>36)</sup> O. Bayer in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. VII/3c, S. 270, Thieme, Stuttgart 1979.
- <sup>37)</sup> C. Liebermann, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **12**, 182 (1879).
- <sup>38)</sup> J. Grundy, B. G. James und G. Pattenden, Tetrahedron Lett. **1972**, 757.
- <sup>39)</sup> E. Clar, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **64**, 1676 (1931).
- <sup>40)</sup> B. H. Klanderman und T. R. Criswell, J. Org. Chem. **34**, 3426 (1969).
- <sup>41)</sup> Zusammenfassungen: G. Vincow in Radical Ions, Herausgeber E. T. Kaiser und L. Kevan, 1. Aufl., S. 151, Interscience, New York 1968; A. S. Morkovnik und O. Y. Okhlobystin, Khim. Geterotsykl. Soedin. **1980**, 1011 [Chem. Abstr. **93**, 237984g (1980)]; K.-D. Asmus, Acc. Chem. Res. **12**, 436 (1979); W.-K. Musker, ebenda **13**, 200 (1980); H. Bock und W. Kaim, ebenda **15**, 9 (1982); T. Shida, E. Haselbach und T. Bally, ebenda **17**, 180 (1984); V. D. Parker, ebenda **17**, 243 (1984); Adv. Phys. Org. Chem. **19**, 131 (1983); O. Hammerich und V. D. Parker, Sulfur Reports **1**, 317 (1981); Adv. Phys. Org. Chem. **20**, 55 (1984); L. Ebersson, ebenda **18**, 79 (1982); H. Köppel, L. S. Cederbaum, W. Domcke und S. S. Shaik, Angew. Chem. **95**, 221 (1983); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **22**, 210 (1983); M. C. R. Symons, Chem. Soc. Rev. **13**, 393 (1984); K. Yoshida, Electrooxidation in Organic Chemistry. The Role of Cation Radicals as Synthetic Intermediates, 1. Aufl., Wiley, New York 1984.
- <sup>42)</sup> A. J. Bard, A. Ledwith und H. J. Shine, Adv. Phys. Org. Chem. **13**, 155 (1976).
- <sup>43)</sup> S. F. Nelsen, Acc. Chem. Res. **14**, 131 (1981); S. F. Nelsen und S. C. Blackstock, J. Am. Chem. Soc. **107**, 7189 (1985).
- <sup>44)</sup> P. D. Sullivan und J. R. Bolton, J. Am. Chem. Soc. **90**, 5366 (1968).
- <sup>45)</sup> A. Nishinaga, H. Hayashi und T. Matsuura, Chem. Lett. **1973**, 141.
- <sup>46)</sup> W. F. Forbes, P. D. Sullivan und H. M. Wang, J. Am. Chem. Soc. **89**, 2705 (1967).
- <sup>47)</sup> A. Carrington und A. D. McLachlan, Introduction to Magnetic Resonance, 2. Aufl., Kap. 12, Chapman und Hall, London 1979; J. E. Wertz und J. R. Bolton, Electron Spin Resonance, 1. Aufl., McGraw-Hill, New York 1972; K. Scheffler und H. B. Stegmann, Elektronenspinresonanz, 1. Aufl., Springer, Berlin 1970; A. Hudson und G. R. Luckhurst, Chem. Rev. **69**, 191 (1969).
- <sup>48)</sup> M. Szwarc und J. Jagur-Grodzinski in Ions and Ion Pairs in Organic Reactions, Herausgeber M. Szwarc, 1. Aufl., Bd. 2, Kap. 1, Wiley, New York 1974.
- <sup>49)</sup> H. E. Zimmerman und J. R. Dodd, J. Am. Chem. Soc. **92**, 6507 (1970); K. Shimada und M. Szwarc, Chem. Phys. Lett. **28**, 540 (1974); F. Gerson, R. Gleiter, G. Moshuk und A. S. Dreiding, J. Am. Chem. Soc. **94**, 2919 (1972); F. Gerson, B. Kowert und B. M. Peake, ebenda **96**, 118 (1974); P. Fürderer, F. Gerson, J. Heinzer, S. Mazur, H. Ohya-Nishiguchi und A. H. Schroeder, ebenda **101**, 2275 (1979); S. Mazur, V. M. Dixit und F. Gerson, ebenda **102**, 5343 (1980); W. Huber, H. Unterberg und K. Müllen, Angew. Chem. **95**, 239 (1983); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **22**, 242 (1983).
- <sup>50)</sup> D. B. Brown (Herausgeber), Mixed-Valence Compounds, 1. Aufl., D. Reidel, Dordrecht, Holland, 1980; P. Day, Int. Rev. Phys. Chem. **1**, 149 (1981).
- <sup>51)</sup> I. J. Ocasio und P. D. Sullivan, J. Am. Chem. Soc. **101**, 295 (1979); J. Phys. Chem. **84**, 3028 (1980); E. E. Bancroft, J. E. Pemberton und H. N. Blount, ebenda **84**, 2557 (1980); V. A. Krylov, V. G. Koshechko und V. D. Pokhodenko, Zh. Fiz. Khim. **56**, 2538 (1982) [Chem. Abstr. **98**, 88732x (1983)].
- <sup>52)</sup> H. Quast und H.-L. Fuchsbauer, Chem. Ber., im Druck.
- <sup>53)</sup> D. Scheutzwow, S. Stindl und P. Kraus, Computer-Programm ESRAL zur Analyse, Simulation und Optimierung von ESR-Spektren, Universität Würzburg 1979. ESRAL basiert auf dem Programm HYFRA II: E. Ziegler und E. G. Hoffmann, Fortran-Programm HYFRA II, Programm-Bibliothek des Deutschen Rechenzentrums, Darmstadt.
- <sup>54)</sup> O. Bayer in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. VII/3c, S. 15, Thieme, Stuttgart 1979. Wir danken Herrn Dr. J. Stawitz, Fa. Bayer AG, für wertvolle Hinweise.
- <sup>55)</sup> F. W. Parrett und M. Shin Sun, J. Chem. Educ. **54**, 448 (1977).
- <sup>56)</sup> J. A. Riddick und W. B. Bunger, Organic Solvents (Techniques of Chemistry, Bd. 2, Herausgeber A. Weissberger), 3. Aufl., S. 391, Wiley-Interscience, New York 1970.

- <sup>57)</sup> F. Grimm, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **6**, 506 (1873).  
<sup>58)</sup> C. Liebermann und K. Boeck, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **11**, 1613 (1878).  
<sup>59)</sup> C. A. Naylor und J. H. Gardner, J. Am. Chem. Soc. **53**, 4109 (1931).  
<sup>60)</sup> D. B. Bruce und R. H. Thomson, J. Chem. Soc. **1952**, 2759.  
<sup>61)</sup> T. R. Criswell und B. H. Klanderma, J. Org. Chem. **39**, 770 (1974).  
<sup>62)</sup> F. Gobert, S. Combrisson, N. Platzer und M. Ricard, Org. Magn. Reson. **8**, 293 (1976).  
<sup>63)</sup> H. Quast und M. Heuschmann, Liebigs Ann. Chem. **1981**, 967.

[192/85]