

## Intramolekulare Wechselwirkungen in Radikalkationen von Di- und Tetra( $\alpha$ -methoxy)-9,10-dihydro-9,10-ethanoanthracenen<sup>1)</sup>

Helmut Quast\* und Hans-Lothar Fuchsbauer

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

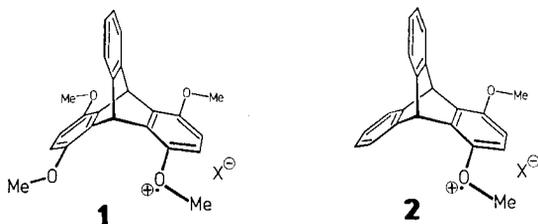
Eingegangen am 13. Februar 1986

Durch [4 + 2]-Cycloaddition von Maleinsäureanhydrid, 2-Chlorpropenoylchlorid bzw. (*E*)-Dichlorethen an 1,4-Di- (**3a**) und 1,4,5,8-Tetramethoxyanthracen (**3b**) entstehen die Dihydroethanoanthracene **4**, **5** bzw. **8**. Dem überwiegenden der Maleinsäureanhydrid-Addukte **4a** wird aufgrund des ESR-Spektrums der Radikalkationen **4a<sup>+</sup>** die *exo*-Konfiguration zugeordnet. Die Cycloaddukte **5** und **8** werden über die Ketone **6** bzw. Dihydroethanoanthracene **9** in die Dihydroethanoanthracene **10** übergeführt. Aluminiumchlorid in Nitromethan oxidiert die  $\alpha$ -Methoxydihydroethanoanthracene **4**, **6a**, **8** und **10** zu Radikalkationen, deren ESR-Spektren analysiert werden. Neben den erwarteten Protonen-Hyperfeinaufspaltungen des 1,4-Dimethoxybenzolrings beobachtet man weitreichenden Transfer von Spindichte zum unsubstituierten Benzolring [ $a(4H) = 0.008 - 0.010$  mT] sowie zu den *syn*-[**10a<sup>+</sup>**:  $a(2H) = 0.013$  mT] und *anti*-Protonen [ $a(2H) = 0.059 - 0.069$  mT] der Ethano-*brücke*. Von den Radikalkationen mit zwei 1,4-Dimethoxybenzolringen zeigen die aus **4b** und **10b** erhaltenen keine dynamischen ESR-spektroskopischen Phänomene. Dagegen wird in **8b<sup>+</sup>** das ungepaarte Elektron rasch bezüglich der Hyperfeinaufspaltungs-Zeitskala zwischen den 1,4-Dimethoxybenzolringen ausgetauscht. Die Abhängigkeit der Austauschfrequenz von der Temperatur und der Aluminiumchlorid-Konzentration weist auf Ionenpaar-Effekte hin.

### Intramolecular Interactions in Radical Cations of Di- and Tetra( $\alpha$ -methoxy)-9,10-dihydro-9,10-ethanoanthracenes<sup>1)</sup>

[4 + 2]-Cycloaddition of maleic anhydride, 2-chloropropenoyl chloride and (*E*)-dichloroethene to 1,4-di- (**3a**) and 1,4,5,8-tetramethoxyanthracene (**3b**) yields the dihydroethanoanthracenes **4**, **5**, and **8**, respectively. The predominant maleic anhydride adduct **4a** is assigned the *exo*-configuration on the basis of the ESR spectrum of the radical cations **4a<sup>+</sup>**. The cycloadducts **5** and **8** are converted to the dihydroethanoanthracenes **10** via the ketones **6** or the dihydroethanoanthracenes **9**, respectively. Aluminium chloride in nitromethane oxidizes the  $\alpha$ -methoxydihydroethanoanthracenes **4**, **6a**, **8**, and **10** to radical cations the ESR spectra of which are analyzed. Besides the expected proton hyperfine splittings of the 1,4-dimethoxybenzene moiety, one observes long-range transfer of spin density to the unsubstituted benzene ring [ $a(4H) = 0.008 - 0.010$  mT] as well as to the *syn*-[**10a<sup>+</sup>**:  $a(2H) = 0.013$  mT] and *anti*-protons [ $a(2H) = 0.059 - 0.069$  mT] of the ethano bridge. Of the radical cations possessing two 1,4-dimethoxybenzene rings, **4b** and **10b** do not exhibit dynamic ESR spectroscopic phenomena. On the other hand, the unpaired electron is exchanged rapidly (with respect to the hyperfine splitting time scale) between the 1,4-dimethoxybenzene rings of the radical cation **8b<sup>+</sup>**. The dependence of the exchange frequency on the temperature and the aluminium chloride concentration is indicative of ion-pair effects.

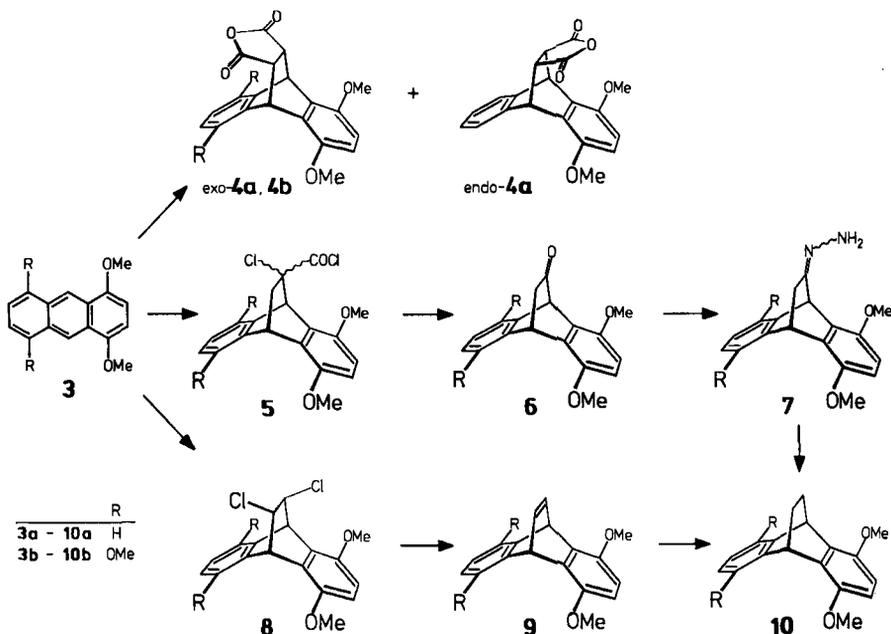
Intramolekularer Elektronenaustausch zwischen strukturgleichen, nicht-konjugierten  $\pi$ -Systemen in organischen Molekülen wurde bisher hauptsächlich bei Radikalanionen beobachtet<sup>2-6</sup>. Dagegen kennt man nur wenige organische Radikalkationen, die diesen Vorgang zeigen, zum Beispiel das Radikalkation des Triptycens<sup>7</sup> und Radikalkationen einiger Phane<sup>3</sup>. Wir fanden kürzlich Elektronenübertragung zwischen den 1,4-Dimethoxybenzolringen des Radikalkations **1** mit einer Geschwindigkeit im Bereich der ESR-Hyperfeinaufspaltungs-Zeitskala. Ferner gelang der Nachweis von Spin-Transfer vom Radikalzentrum, dem 1,4-Dimethoxybenzolring, auf die unsubstituierten Benzolringe des 1,4-Dimethoxytriptyцен-Radikalkations **2**<sup>8</sup>. Wir berichten hier über ähnliche intramolekulare Wechselwirkungen in Radikalkationen von Di- und Tetra( $\alpha$ -methoxy)-9,10-dihydro-9,10-ethanoanthracen. Dabei wurde auch der Extremfall sehr schnellen intramolekularen Elektronenaustauschs beobachtet.



### Di- und Tetra( $\alpha$ -methoxy)-9,10-dihydro-9,10-ethanoanthracene

Für die Synthese der Vorstufen der Radikalkationen kam nur die [4 + 2]-Cycloaddition von Acetylen-, Ethylen- oder Keten-Äquivalenten<sup>9,10</sup> an die  $\alpha$ -Methoxyanthracene **3** in Frage. Während jedoch 1,4-Dimethoxyanthracen (**3a**) gegenüber Dehydrobenzol etwa genauso reaktiv wie unsubstituiertes Anthracen ist<sup>11</sup>, beobachteten wir eine deutlich herabgesetzte Reaktivität der  $\alpha$ -Methoxyanthracene gegenüber Acetylen-, Ethylen- und Keten-Äquivalenten. Darüberhinaus zersetzten sich die  $\alpha$ -Methoxyanthracene und ihre Produkte, insbesondere die Tetramethoxyverbindungen, leicht bei hohen Temperaturen. Damit schied die ohnehin schon schwierige [4 + 2]-Cycloaddition von Ethylen an Anthracen<sup>12,13</sup> aus. Das mit Anthracen bei 130°C glatt zu Dibenzobarrelen reagierende Phenylvinylsulfoxid<sup>14</sup> setzte sich mit **3b** weder in sechs Tagen in siedendem Chlorbenzol noch ohne Solvens in drei Monaten bei 140°C um. Maleinsäureanhydrid und das reaktivste Keten-Äquivalent,  $\alpha$ -Chlorpropenoylchlorid<sup>15</sup>, reagierten mit **3** deutlich langsamer als mit Anthracen. Die in Tab. 1 angegebenen Reaktionstemperaturen und -zeiten entsprechen einem Kompromiss zwischen den gegensätzlichen Anforderungen, die durch die geringe Reaktivität der Methoxyanthracene **3** einerseits und die Zersetzlichkeit der [4 + 2]-Cycloaddukte andererseits gestellt werden. Eine Optimierung der Bedingungen benötigte insbesondere die Cycloaddition von (*E*)-1,2-Dichlorethen, die mit Anthracen glatt bei 200°C abläuft<sup>16</sup>, mit der aber im Falle von **3b** schon oberhalb 150°C undefinierte Zersetzungsreaktionen konkurrierten.

Erwartungsgemäß entstand aus 1,4-Dimethoxyanthracen (**3a**) und Maleinsäureanhydrid ein Gemisch von zwei diastereomeren Cycloaddukten **4a**, laut  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum im Verhältnis 7:3. Zwar erlaubten die  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Daten keine Zuordnung der *endo*- und *exo*-Konfiguration, doch erhielt man aus dem Gemisch zwei Radikalkationen **4a<sup>•+</sup>** im Verhältnis 8:2, deren Konfiguration aus dem ESR-Spektrum hervorging (siehe unten). Danach war das überwiegende Radikalkation *exo-4a<sup>•+</sup>* und damit sehr wahrscheinlich das in größerer Menge gebildete [4 + 2]-Cycloaddukt *exo-4a*.



Die [4 + 2]-Cycloaddukte **5** und **8** ergaben nach bekannten Methoden die gewünschten Dihydroethanoanthracene **10**, doch benötigten einige Umsetzungen wesentlich mehr Zeit als in Abwesenheit der Methoxygruppen. So war zum Beispiel die Curtius-Umlagerung der aus den Säurechloriden **5** erhaltenen Azide in siedendem 1,2-Dimethoxyethan erst nach Tagen vollständig. Auch die reduktive Dechlorierung von **8** mit Natrium in siedendem 2-Propanol<sup>(6)</sup> zu den Dihydroethanoanthracenen **9** verlief sehr zögernd und erforderte einen hohen Reagenzüberschuß. Die Dechlorierung von **8** mit Zink in siedendem Ethanol<sup>(6)</sup> gelang besser, wenn man das Zink/Kupfer-Paar<sup>(7)</sup> an Stelle von reinem Zink verwendete. Andere Dechlorierungsmethoden<sup>(8)</sup> hatten keinen Erfolg. Für die Wolff-Kishner-Reduktion der Ketone **6** bewährte sich die Umsetzung der isolierten Hydrazone **7** mit Kalium-*tert*-butylat in Dimethylsulfoxid bei tiefer Temperatur<sup>(9)</sup>. Reagenzien, Reaktionsbedingungen und Ausbeuten sind in Tab. 1 zusammengestellt. Mit den hier beschriebenen Modifikationen dürften sich die Sequenzen **3**→**5**→**10** und **3**→**8**→**10** auch für die Synthese anderer 9,10-Dihydro-9,10-ethanoanthracene aus substituierten, wenig reaktiven Anthracenen eignen.

Tab. 1. Reagenzien, Bedingungen und Ausbeuten der [4 + 2]-Cycloaddition der Di- und Tetra( $\alpha$ -methoxy)anthracene **3** ( $\rightarrow$  **4**, **5**, **8**) sowie der Umsetzungen der [4 + 2]-Cycloaddukte **5**, **8** und ihrer Produkte. Schmelzpunkte und zur Kristallisation verwendete Lösungsmittel (in Klammern; D = 1,2-Dimethoxyethan, M = 2-Methoxyethanol)

Verb.	Reagenz	Solvens	Temp. [°C]	Dauer [h]	Ausb. [%]	Schmp. [°C]	IR[cm <sup>-1</sup> ](KBr)	
							C=O	C-OMe
<b>4a</b>	MSA <sup>a)</sup>	MePh	111	1	56 <sup>b)</sup>	259-263 <sup>c)</sup> (MePh)	1864 1781	1260
<b>4b</b>	MSA	MeCN	81	72	66	>280 (Zers.) (M)	1862 1782	1266
<b>5a</b>	H <sub>2</sub> C=CCl-COCl	MeCN	81	32	d)			
<b>5b</b>	H <sub>2</sub> C=CCl-COCl	MeCN	81	72	d)			
<b>8a</b>	(E)-ClCH=CHCl	-	150	720	88	208-209 (MeCN)		1263
<b>8b</b>	(E)-ClCH=CHCl	-	135	820	52	245-246 (MeCN)		1270
<b>6a</b>	1. NaN <sub>3</sub> 2. HOAc/H <sub>2</sub> O	D D	93	124	49 <sup>e)</sup> 2	149-150 (EtOH)	1735	1262
<b>6b</b>	1. NaN <sub>3</sub> 2. HOAc/H <sub>2</sub> O	D D	93	48	20 <sup>e)</sup> 2	265-266 (HOAc)	1728	1269
<b>7a</b>	N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	EtOH	78	22	95	155(Zers.)(EtOH)		1260
<b>7b</b>	N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	EtOH	78	22	96	210(Zers.)(EtOH)		1265
<b>9a</b>	Na Zn/Cu	iPrOH EtOH	82	6-8 290	88 77	188-189 (EtOH)		1267
<b>9b</b>	Na Zn/Cu	iPrOH EtOH	82	6-8 290	59 53	265-266 (MePh)		1258
<b>10a<sup>f)</sup></b>	tBuOK	DMSO	80	1	59	160 (EtOH)		1258
<b>9<sup>g)</sup></b>	H <sub>2</sub> /Pd(C)	EtOAc	20	0.7	76			
<b>10b<sup>f)</sup></b>	tBuOK	DMSO	80	1	75	243-244 (MePh)		1263
<b>9<sup>g)</sup></b>	H <sub>2</sub> /Pd(C)	EtOAc	20	0.7	84			

<sup>a)</sup> MSA = Maleinsäureanhydrid. — <sup>b)</sup> Gemisch von zwei Diastereomeren im Verhältnis 7:3 (<sup>1</sup>H-NMR). — <sup>c)</sup> Diastereomergemisch *exo-4a*:*endo-4a* = 8:2 (aus dem ESR-Spektrum der Radikalkationen *exo-4a<sup>+</sup>* und *endo-4a<sup>+</sup>*). — <sup>d)</sup> **5** wurde unmittelbar durch Curtius-Abbau in das Keton **6** übergeführt. — <sup>e)</sup> Ausbeute bezogen auf Anthracen **3**. — <sup>f)</sup> Aus **6**. — <sup>g)</sup> Aus **9**.

Die Strukturen aller neuen Verbindungen gingen aus den <sup>1</sup>H-NMR- (Tab. 3) und 70-eV-Massenspektren (Tab. 4) hervor. Beim Elektronenstoß-induzierten Zerfall der Dihydroethanoanthracene **4**, **6–8**, **10**, nicht jedoch der Dihydroethanoanthracene **9**, kam der Basispeak durch Verlust der 9,10-Brücke zustande. Die weitere Fragmentierung entsprach der zugrundeliegenden  $\alpha$ -Methoxyanthracene **3**. Bei den Dihydroethanoanthracenen **9** gaben die Molekül-Ionen die intensivsten Peaks und zeigten keine Abspaltung von Acetylen.

### Radikalkationen 9,10-ethano-überbrückter 9,10-Dihydro-1,4-dimethoxyanthracene

Da bei den Radikalkationen **4a<sup>+</sup>**, **8a<sup>+</sup>**, **10a<sup>+</sup>** mit nur *einem* 1,4-Dimethoxybenzolring keine intramolekulare Elektronenübertragung stattfindet, können sie als Modelle der Radikalkationen mit *zwei* Radikalzentren **4b<sup>+</sup>**, **8b<sup>+</sup>**, **10b<sup>+</sup>** für

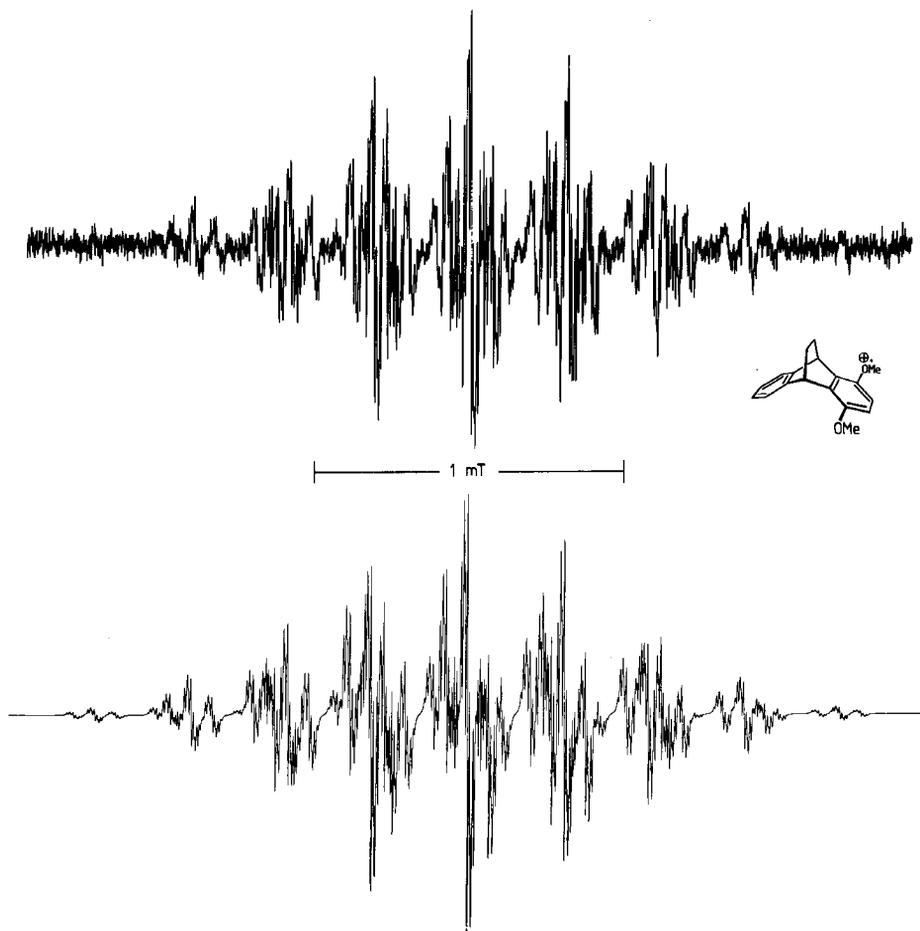


Abb. 1a

Abb. 1a und 1b. Experimentelle und mit den Parametern von Tab. 2 simulierte (darunter) ESR-Spektren des Radikalkations  $10a^{+\bullet}$  mit 0.0045 mT und 0.011 mT Linienbreite

den Grenzfall des langsamen Elektronenaustauschs dienen. Die Radikalkationen wurden in Nitromethan mit Aluminiumchlorid erzeugt, da im allgemeinen unter diesen Bedingungen die Radikalkonzentrationen höher, die ESR-Spektren besser aufgelöst und die Linienbreiten geringer sind als zum Beispiel in konzentrierter Schwefelsäure<sup>20)</sup> oder in Nitrobenzol/Aluminiumchlorid<sup>8)</sup>. Die Radikalkationen zersetzten sich bei Raumtemperatur langsam unter Braunfärbung und bildeten diamagnetische Produkte, konnten aber auch bei tiefer Temperatur ( $-38^{\circ}\text{C}$ ) keinen Tag lang unzersetzt aufbewahrt werden. Die ESR-Spektren wurden meist unter verschiedenen Bedingungen gemessen, die maximale Auflösung oder höchste Empfindlichkeit anstrebten, um kleine Hyperfeinaufspaltungen bzw. die schwa-

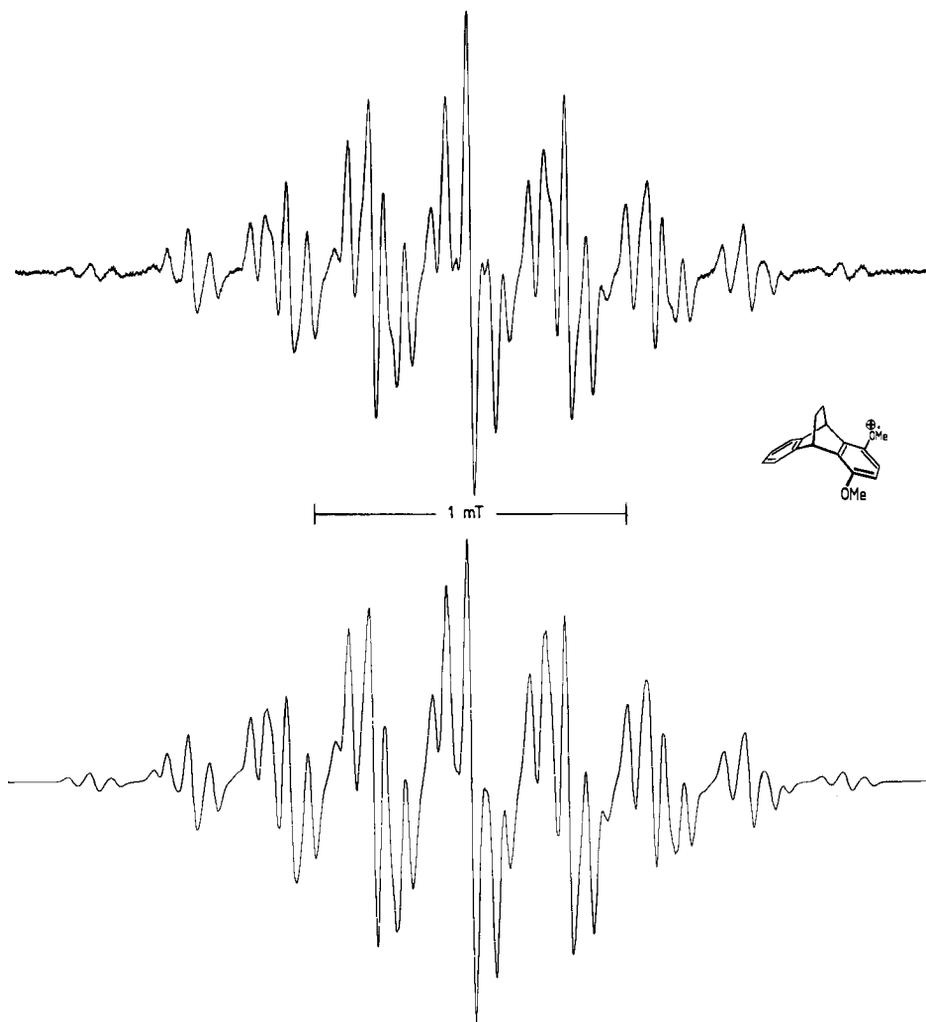


Abb. 1b

chen äußeren Linien des Spektrums sichtbar zu machen. Auf diese Weise gelang es in einigen Fällen, noch Hyperfeinaufspaltungen von 0.01 mT aufzulösen (**10a**<sup>+</sup>, Abb. 1; **4a**<sup>+</sup>, Abb. 2). Alle ESR-Spektren ließen sich analysieren und mit den in Tab. 2 angegebenen Parametern simulieren.

Wegen des Platzbedarfs der Brückenkopfprotonen der Dihydroethanoanthracene können die Methoxygruppen wie im Falle der  $\alpha$ -Methoxytrityphenyl-Radikalkationen **1** und **2**<sup>9)</sup> und des 1,4-Dimethoxy-2,3-dimethylbenzol-Radikalkations<sup>21)</sup> nur die *cis*-Konformation einnehmen. Dynamische Effekte durch Ro-

Tab. 2. Hyperfeinkopplungskonstanten und Linienbreiten [mT] in den ESR-Spektren der Radikalkationen einiger Di- und Tetra( $\alpha$ -methoxy)-9,10-dihydro-9,10-ethanoanthracene in Nitromethan/Aluminiumchlorid. Zum Vergleich sind die Hyperfeinkopplungskonstanten des *p*-Semichinon-Radikalanions **11** (in Acetonitril)<sup>13)</sup>, des *cis*-1,4-Dimethoxybenzol-Radikalkations **12**<sup>22)</sup> und des 1,4-Dimethoxytrypten-Radikalkations **2**<sup>8)</sup> angegeben

Verb.	Radikalzentrum		übrige Aryl-H	Ethanobrücke		Linien- breite
	2OCH <sub>3</sub>	2-H 3-H		H <sub>anti</sub> <sup>a)</sup> (2H)	H <sub>syn</sub> <sup>a)</sup> (2H)	
<b>11</b> <sup>13)</sup>	-	0.268		0.054	0.009	
Radikalkationen mit einem 1,4-Dimethoxybenzolring						
<b>12</b> <sup>b)</sup>	0.3289	0.2635( <i>cis</i> )	0.1859(2H, <i>trans</i> )	-	-	
<b>2</b> <sup>8)</sup>	0.322	0.264	0.011 (8H)			0.0030
<i>exo</i> - <b>4a</b> <sup>+</sup>	0.335	0.257	0.010 (4H)	-		0.0060
<i>endo</i> - <b>4a</b> <sup>+</sup>	0.335	0.257	0.010 (4H)	0.059	-	0.0060
<b>6a</b> <sup>+</sup>	0.339	0.259				0.025
<b>8a</b> <sup>+</sup>	0.329	0.258				0.015
<b>10a</b> <sup>+</sup>	0.312	0.272	0.008 (4H)	0.069	0.013	0.0045
Radikalkationen mit zwei 1,4-Dimethoxybenzolringen						
<b>4b</b> <sup>+,c)</sup>	0.329 (6H)	0.259 (2H)				0.025
<b>8b</b> <sup>+,d)</sup>	0.164(12H)	0.127 (4H)	-	0.037(2H)		0.023
<b>10b</b> <sup>+,e)</sup>	0.320 (6H)	0.260 (2H)		0.067		0.024

a) Stellung relativ zum Radikalzentrum (1,4-Dimethoxybenzolring). — b) Bei  $-46^\circ\text{C}$ <sup>22)</sup>. — c) Oder **4b**<sup>2+2+</sup>. — d) Bezüglich der Hyperfeinaufspaltungs-Zeitskala rascher Elektronenaustausch zwischen den 1,4-Dimethoxybenzolringen. — e) Oder **10b**<sup>2+2+</sup>.

tation der Methoxygruppen treten daher nicht auf. Das ist besonders wichtig für Radikalkationen mit zwei 1,4-Dimethoxybenzolringen, bei denen Elektronentransfer dynamische Phänomene bewirken kann. Eine Bestätigung der *cis*-Konformation der Methoxygruppen aller hier untersuchten Radikalkationen liefert der Vergleich der Hyperfeinkopplungskonstanten der beiden Arylprotonen des Radikalzentrums (0.257–0.272 mT, Tab. 2) mit der Konstanten der *cis*-Protonen (0.2635 mT) des 1,4-Dimethoxybenzol-Radikalkations **12**. Dessen *trans*-Protonen bewirken eine wesentlich kleinere Hyperfeinaufspaltung (0.1859 mT)<sup>22)</sup>.

Die Hyperfeinaufspaltungen der Methylprotonen aller 1,4-Dimethoxybenzol-Radikalkationen (0.312–0.339 mT, Tab. 2) liegen in einem engen Bereich. Bemerkenswert ist der hier erstmals für Dihydroethanoanthracen-Radikationen nachgewiesene Transfer von Spindichte vom Radikalzentrum auf den unsubstituierten Benzolring. Die Hyperfeinkopplungskonstanten von dessen Protonen sind mit 0.008–0.010 mT etwa genauso groß wie beim 1,4-Dimethoxytrypten-Radikalkation **2**<sup>8)</sup>. Dieser weitreichende Spintransfer war weder bei dem Semichinon-Radikalanion **11**<sup>13)</sup>, noch bei den Radikalanionen der nitrierten Dihydroanthracene **13**<sup>4)</sup> zu beobachten. Die relativ große Linienbreite (0.025 mT) im ESR-Spektrum des Radikalkations **6a**<sup>+</sup> dürfte auf die Unsymmetrie der Spindichteverteilung infolge der Carbonylgruppe zurückzuführen sein, die geringfügige Unterschiede in den Hyperfeinaufspaltungen bewirkt. Ein ähnlicher Effekt einer formal

homokonjugierten Carbonylgruppe wurde bei isomeren Radikalanionen von *m*-Nitrobenzobicyclo[2.2.2]octenonen gefunden<sup>4)</sup>.

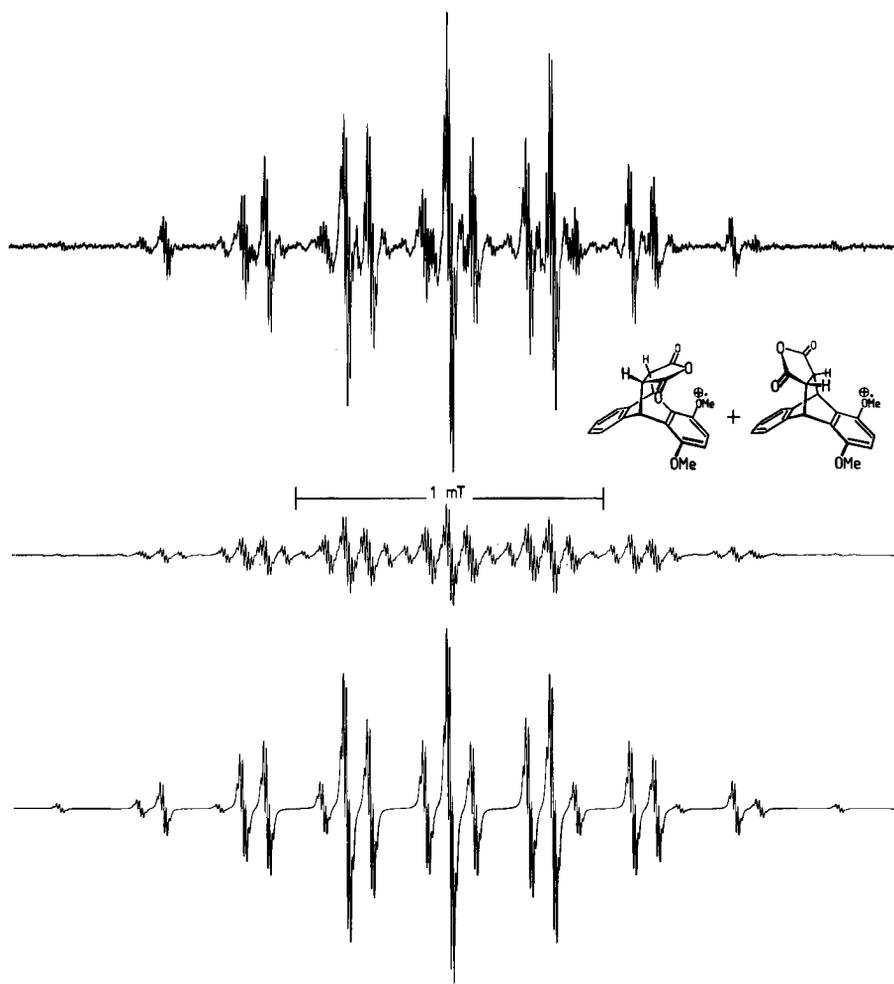


Abb. 2. Experimentelles ESR-Spektrum des Gemisches der diastereomeren Radikalkationen  $4a^{+\cdot}$  (oben) und mit den Parametern von Tab. 2 simulierte ESR-Spektren der Radikalkationen *endo*- $4a^{+\cdot}$  (Mitte) und *xo*- $4a^{+\cdot}$  (unten)

Interessant ist die Ähnlichkeit der Hyperfeinaufspaltungsparameter des Radikalkations  $10a^{+\cdot}$  und des analogen Semichinon-Radikalanions  $11^{13)}$ , wengleich bei diesem eine weitreichende Kopplung mit den Arylprotonen fehlt. Im Radikalkation  $10a^{+\cdot}$  wird nur geringfügig mehr Spindichte auf die Ethanobrücke übertragen als in 11. Die Zuordnung der Hyperfeinaufspaltungen folgte der vielfach bestätigten Regel<sup>13,23)</sup>, daß die zum Radikalzentrum *anti*-ständigen Protonen

das ESR-Signal stärker aufspalten, was mit deren W-Anordnung zu den  $p_z$ -Orbitalen des Radikalzentrums zusammenhängt. Das ließ sich ausnutzen, um die Konfiguration der beiden  $[4 + 2]$ -Cycloaddukte **4a** von Maleinsäureanhydrid an 1,4-Dimethoxyanthracen (**3a**) zuzuordnen. Nach dem ESR-Spektrum des Gemischs der beiden Radikalkationen *exo*-**4a**<sup>••</sup> und *endo*-**4a**<sup>••</sup> (Abb. 2) überwiegt nämlich das Radikalkation, bei dem eine Hyperfeinaufspaltung durch Brückenprotonen fehlt, während das in geringerer Menge vorliegende Radikalkation eine solche [ $a(2H) = 0.059$  mT] zeigt. Mit der Annahme ähnlicher Löslichkeit und Redoxpotentiale für beide Diastereomere **4a** läßt sich somit dem überwiegenden die *exo*-Konfiguration zuordnen.

Da die  $g$ -Faktoren der Radikalkationen von 1,4-Dialkoxybenzol-Derivaten sich nur sehr wenig unterscheiden<sup>22)</sup>, haben wir uns damit begnügt, nur von einem der hier beschriebenen Radikalkationen den  $g$ -Faktor zu bestimmen. Der für **8a**<sup>••</sup> ermittelte  $g$ -Faktor (2.00351) war in der Tat sehr ähnlich dem des *cis*-1,4-Dimethoxybenzol-Radikalkations **12** (2.00368)<sup>22)</sup>.

### Radikalkationen 9,10-ethano-überbrückter 9,10-Dihydro-1,4,5,8-tetramethoxyanthracene

Von den Dihydroethanoanthracenen **4a**, **8a** und **10a** mit nur *einem* potentiellen Radikalzentrum unterscheiden sich die Dihydroethanoanthracene mit *zwei* 1,4-Dimethoxybenzolringen dadurch, daß in ihren Monoradikalkationen **4b**<sup>••</sup>, **8b**<sup>••</sup> und **10b**<sup>••</sup> intramolekularer Elektronenaustausch möglich ist. Ferner können *beide* 1,4-Dimethoxybenzolringe oxidiert werden, wodurch die Diradikaldikationen **4b**<sup>2+2•</sup>, **8b**<sup>2+2•</sup> bzw. **10b**<sup>2+2•</sup> entstehen.

Das ESR-Spektrum der aus **10b** mit Aluminiumchlorid in Nitromethan erhaltenen paramagnetischen Spezies bestand aus 36 Linien mit einer Linienbreite von 0.024 mT (Abb. 3). Eine Variation der Konzentration an **10b** von  $6 \times 10^{-4}$  bis  $6 \times 10^{-3}$  M brachte keine weitere Aufspaltung. Bei einer Konzentration von  $8 \times 10^{-3}$  M wurde die Auflösung schlechter. An der Hyperfeinaufspaltung waren sechs Methylprotonen, die beiden Arylprotonen des Radikalzentrums und die beiden *anti*-ständigen Protonen der Ethanobrücke beteiligt, und das ESR-Spektrum ließ sich mit Parametern simulieren (Tab. 2), die sich nur wenig von den Hyperfeinkopplungskonstanten des Radikalkations **10a**<sup>••</sup> unterschieden. Das ist aber kein Beweis dafür, daß tatsächlich das Monoradikalkation **10b**<sup>••</sup> vorlag, bei dem – wenn überhaupt – nur langsamer Elektronenaustausch stattfindet. Die Daten sind nämlich ebenso gut mit einem Diradikaldikation **10b**<sup>2+2•</sup> vereinbar, das als doppeltes Dublettradikal erscheint, weil die Kopplung zwischen den Elektronenspins null oder sehr viel kleiner als die kleinste Protonen-Hyperfeinaufspaltung ist. In diesem wären die ungepaarten Elektronen unabhängig voneinander, und jedes Elektron zeigte nur Wechselwirkung mit einem der äquivalenten Protonensätze. Durch Reduktion des Triptycen-di-1,4-chinons erhielten *Russell et al.* ein ganz analoges Diradikaldianion, das als doppeltes Dublettradikal mit zwei unabhängigen Hälften vorlag und die gleiche Hyperfeinaufspaltung wie das Triptycensemichinin zeigte<sup>9)</sup>. Im ESR-Spektrum vielleicht zu unterscheiden wären **10b**<sup>••</sup>

und das doppelte Dublettradikal  $10b^{2+2\cdot}$  anhand weitreichender Hyperfeinaufspaltungen. Die Linienbreite des ESR-Spektrums ließ jedoch den Nachweis sehr kleiner Hyperfeinaufspaltungen nicht zu. Das gleiche galt für das ESR-Spektrum (21 verbreiterte Linien) der paramagnetischen Spezies, die aus dem Maleinsäureanhydrid-Addukt **4b** entstand. Gewiß ist in diesen beiden Fällen nur, daß Elektronenaustausch – wenn überhaupt – nur langsam eintritt, da sichere Anzeichen dynamischer Phänomene in den ESR-Spektren fehlten.

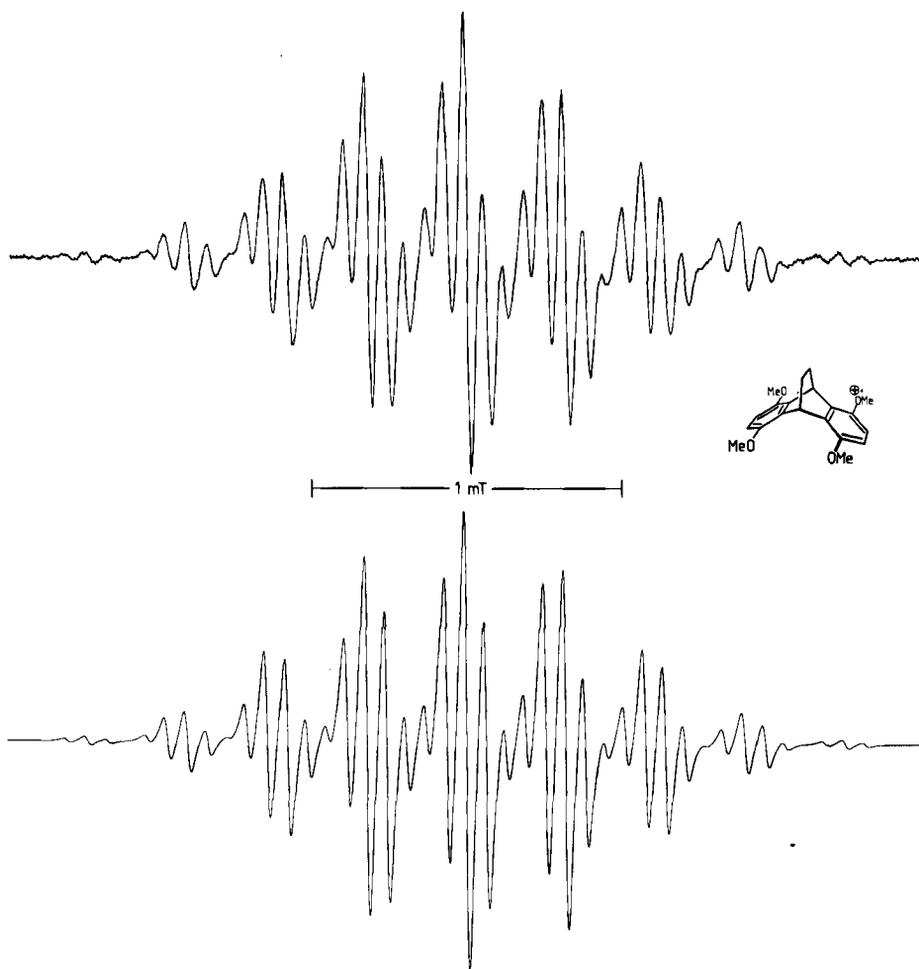


Abb. 3. Experimentelles (oben) und mit den Parametern von Tab. 2 simuliertes (unten) ESR-Spektrum des Tetramethoxy-Radikalkations  $10b^{+ \cdot}$

Das ESR-Spektrum des Radikalkations  $8b^{+ \cdot}$  zeigte ein ganz anderes Bild. Bei Raumtemperatur waren alle strukturell äquivalenten Protonen auch ESR-spektroskopisch äquivalent (Abb. 4, Mitte und unten). So beobachtete man Hyperfein-

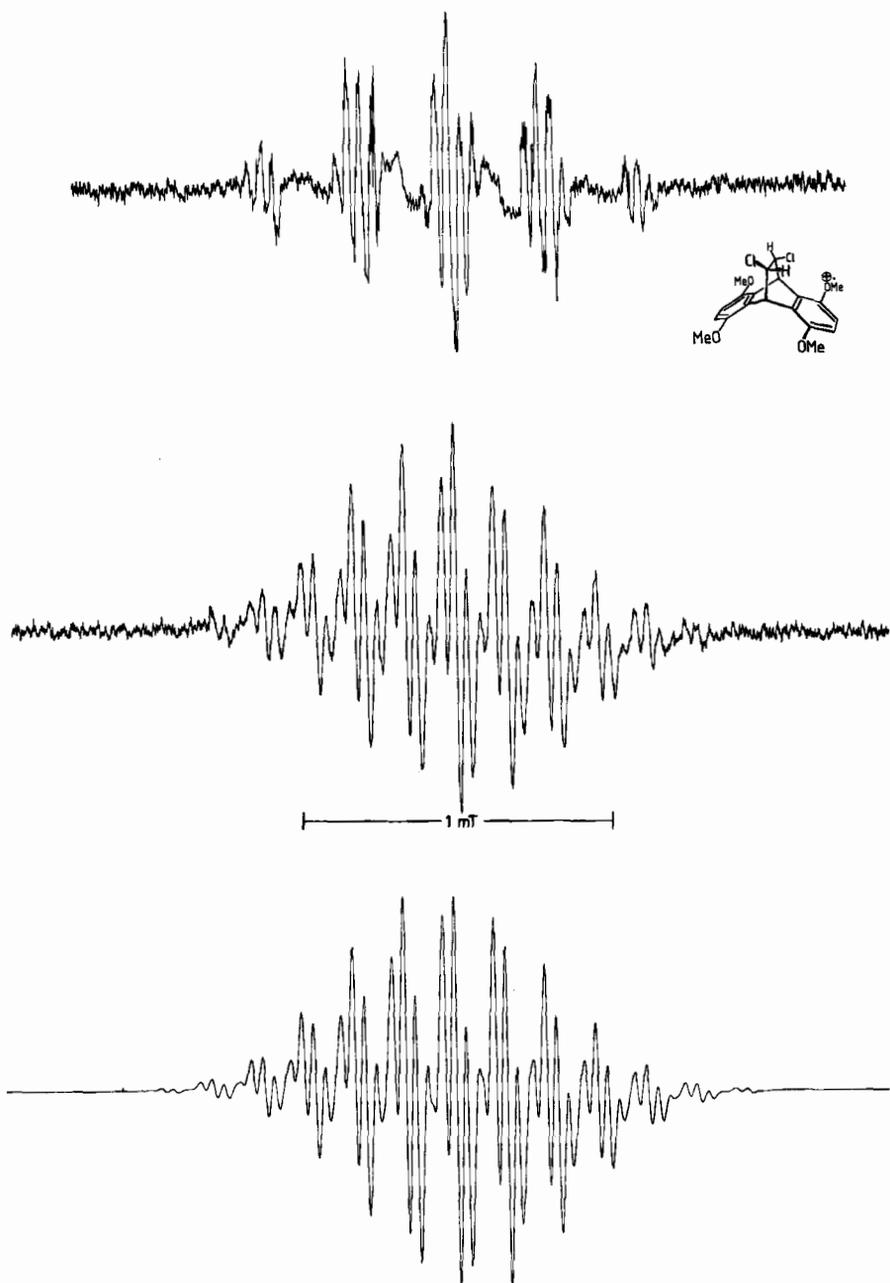
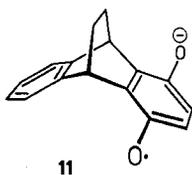


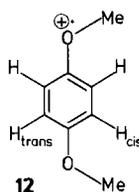
Abb. 4. Experimentelle ESR-Spektren des Tetramethoxy-Radikalkations  $8b^{++}$  bei  $-25^{\circ}\text{C}$  (oben) und  $20^{\circ}\text{C}$  (Mitte) sowie mit den Parametern von Tab. 2 für den Grenzfall raschen Austauschs simuliertes ESR-Spektrum (unten)

aufspaltung durch drei Sätze von zwölf, vier bzw. vier äquivalenten Protonen, die den Methylgruppen, den Benzolringen bzw. der Ethanobrücke zugeordnet werden müssen. Die Hyperfeinkopplungskonstanten lagen nahe den Durchschnittswerten der Kopplungskonstanten der entsprechenden nichtäquivalenten Protonen des Radikalkations **10a**<sup>++</sup> (Tab. 2). Beim Abkühlen auf  $-25^{\circ}\text{C}$  änderte sich das ESR-Spektrum drastisch (Abb. 4, oben): Manche Linien verbreiterten sich, andere wiederum spalteten sich durch Hyperfeinkopplungen von 0.007 und 0.012 mT auf. Weiteres Abkühlen auf  $-55^{\circ}\text{C}$  änderte das ESR-Spektrum nur noch wenig. Diese Ergebnisse lassen keinen Zweifel daran, daß Elektronenaustausch zwischen den beiden 1,4-Dimethoxybenzolringen von **8b**<sup>++</sup> stattfindet, der bei Raumtemperatur sehr rasch bezüglich der Hyperfeinaufspaltungs-Zeitskala und bei  $-25^{\circ}\text{C}$  in ihrem Bereich erfolgt.

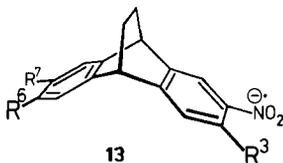
Analoge intramolekulare Elektronenaustausch-Vorgänge zwischen äquivalenten, nicht-konjugierten Seiten von Radikalanionen sind an die Wanderung des Gegenions von einer Seite zur anderen gekoppelt, weshalb Ionenpaar-Phänomene eine wesentliche Rolle spielen<sup>2-6</sup>). Darin dürfte auch die Ursache liegen für die Unterschiede in den Austauschgeschwindigkeiten der Radikalanionen der Di- und Tetranitrodihydroethanoanthracene **13b-d**<sup>4</sup>). Wir nehmen an, daß Ionenpaar-Phänomene auch für den intramolekularen Elektronenaustausch der hier untersuchten Radikalkationen<sup>24</sup>) eine wesentliche Rolle spielen. So erhielten wir bei höherer Aluminiumchlorid-Konzentration aus **8b** eine weniger haltbare paramagnetische Spezies, deren ESR-Spektrum bei  $20^{\circ}\text{C}$  bis auf die sehr kleinen Hyperfeinaufspaltungen übereinstimmte mit dem Tieftemperatur-ESR-Spektrum von Abb. 4. Hohe Aluminiumchlorid-Konzentration führt somit zu einer Verzögerung des intramolekularen Elektronentransfers im Radikalkation **8b**<sup>++</sup>.



11



12



13

	R <sup>3</sup>	R <sup>6</sup>	R <sup>7</sup>	Austausch- frequenz [MHz] <sup>4)</sup>
13a	H	H	H	-
13b	H	NO <sub>2</sub>	H	≤ 1.8
13c	H	H	NO <sub>2</sub>	9.5 ≤ v <sub>exch</sub> ≤ 28.2
13d	NO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	≥ 9

Wir danken Frau Dr. G. Lange für die Massenspektren und Herrn Dr. W. von der Saal für Hochfeld-NMR-Spektren. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie schulden wir Dank für finanzielle Unterstützung.

## Experimenteller Teil

Allgemeine Vorbemerkungen, 1,4-Di- (**3a**) und 1,4,5,8-Tetramethoxyanthracen (**3b**) sowie Erzeugung der Radikalkationen siehe Lit.<sup>9</sup>. Weitere Angaben siehe Tab. 1, 3 und 4.

*9,10-Dihydro-1,4-dimethoxy-9,10-ethanoanthracen-11,12-dicarbonsäure-anhydrid* (*exo*- und *endo*-**4a**): Man erhitzte 238 mg (1.0 mmol) **3a** mit 196 mg (2.0 mmol) Maleinsäureanhydrid in 2 ml Toluol 1 h unter Rückfluß. Die farblosen Kristalle (240 mg) wusch man mehrmals mit Ether und kristallisierte sie aus 8 ml Toluol.

$C_{20}H_{16}O_5$  (336.3) Ber. C 71.42 H 4.80 Gef. C 71.10 H 5.11

*9,10-Dihydro-1,4,5,8-tetramethoxy-9,10-ethanoanthracen-11,12-dicarbonsäure-anhydrid* (**4b**): Man erhitzte 298 mg (1.0 mmol) **3b** mit 491 mg (5.0 mmol) Maleinsäureanhydrid in 3 ml Acetonitril 72 h unter Rückfluß, wusch die farblosen Kristalle mit Ether und kristallisierte sie aus 90 ml 2-Methoxyethanol.

$C_{22}H_{20}O_7$  (396.4) Ber. C 66.06 H 5.09 Gef. C 65.00 H 5.10

*trans-11,12-Dichlor-9,10-dihydro-1,4-dimethoxy-9,10-ethanoanthracen* (**8a**): Man erhitzte 1.19 g (5.0 mmol) **3a** in 100 ml (*E*)-1,2-Dichlorethen 30 d in einem zugeschmolzenen Rohr auf 150°C, destillierte das überschüssige Reagenz i. Vak. ab, chromatographierte den Rückstand an einer (40 × 2.5 cm)-Kieselgelsäule mit Dichlormethan und kristallisierte das Produkt aus 43 ml Acetonitril.

$C_{18}H_{16}Cl_2O_2$  (335.2) Ber. C 64.49 H 4.81 Cl 21.15 Gef. C 64.06 H 4.67 Cl 21.25

*trans-11,12-Dichlor-9,10-dihydro-1,4,5,8-tetramethoxy-9,10-ethanoanthracen* (**8b**): Nach voranstehender Vorschrift erhielt man aus 1.48 g (5.0 mmol) **3b** in 100 ml (*E*)-1,2-Dichlorethen nach 34 d bei 135°C und Chromatographie an einer (40 × 4 cm)-Kieselgelsäule mit Dichlormethan 1.04 g blaßgelbe Kristalle, die aus 50 ml Acetonitril kristallisiert wurden.

$C_{20}H_{22}Cl_2O_4$  (395.1) Ber. C 60.80 H 5.10 Cl 17.95 Gef. C 60.79 H 5.35 Cl 18.41

*9,10-Dihydro-1,4-dimethoxy-9,10-ethanoanthracen-11-on* (**6a**): Man erhitzte 1.00 g (4.2 mmol) **3a** mit 1.06 g (8.4 mmol) 2-Chlorpropenoylchlorid<sup>25</sup> in 6 ml Acetonitril 32 h unter Rückfluß (DC-Kontrolle, Kieselgel/Dichlormethan) und destillierte Lösungsmittel und überschüssiges Reagenz i. Vak. ab. Den Rückstand rührte man in 15 ml 1,2-Dimethoxyethan mit 410 mg (6.3 mmol) Natriumazid 2 h bei 20–25°C und 124 h unter Rückfluß, gab in der Kälte 2.4 ml Essigsäure und 1.2 ml Wasser zu und kochte erneut 2 h unter Rückfluß. Man destillierte das Lösungsmittel i. Vak. ab, nahm den Rückstand in 20 ml Dichlormethan auf, wusch mit Wasser, gesättigter, wäßriger Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser, trocknete mit Natriumsulfat, filtrierte über 15 g Kieselgel und destillierte das Lösungsmittel i. Vak. ab. Man erhielt 774 mg (66%) Kristalle, die aus 5 ml Ethanol kristallisiert wurden.

$C_{18}H_{16}O_3$  (280.3) Ber. C 77.13 H 5.75 Gef. C 77.08 H 6.03

*9,10-Dihydro-1,4,5,8-tetramethoxy-9,10-ethanoanthracen-11-on* (**6b**): Man erhitzte 1.00 g (3.35 mmol) **3b** mit 1.69 g (13.4 mmol) 2-Chlorpropenoylchlorid<sup>25</sup> in 6 ml Acetonitril 3 d unter Rückfluß, filtrierte die aus der schwarzen Lösung ausgeschiedenen farblosen Kristalle (**5b**) unter Stickstoff und wusch mit 2 ml Acetonitril. Man rührte **5b** mit 260 mg (4.0 mmol) Natriumazid in 20 ml 1,2-Dimethoxyethan 3 h bei 20–25°C und 48 h unter Rückfluß, gab in der Kälte 2.4 ml Essigsäure und 1.2 ml Wasser zu und erhitzte 2 h auf 80°C. Man destillierte das Lösungsmittel i. Vak. ab, gab 100 ml Wasser zu und filtrierte, chromatographierte das braune Rohprodukt an einer (65 × 3 cm)-Kieselgelsäule mit Dichlormethan und erhielt 276 mg, die aus 11 ml Essigsäure kristallisiert wurden.

$C_{20}H_{20}O_5$  (340.4) Ber. C 70.58 H 5.92 Gef. C 69.34 H 5.82

Tab. 3. Chemische Verschiebungen (ppm) und Kopplungskonstanten (Hz) in den 90-MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Spektren einiger 9,10-Dihydro-9,10-ethanoanthracene in  $[\text{D}]\text{Chloroform}$ . Wenn nicht anders angegeben, handelt es sich um Singulets

Verb.	9-H 10-H	11-H 12-H	$\alpha$ -ArH	$\beta$ -ArH	OMe
4a <sup>a)</sup>	5.30 <sup>b)</sup>	3.45 <sup>b)</sup>	7.1 - 7.5 (m)	6.68 6.69	3.79 3.81
4b <sup>c)</sup>	5.80 <sup>b)</sup>	3.40 <sup>b)</sup>	-	6.66 6.70	3.82 3.83
6a	5.01 (t) 5.26	2.25 (d, J = 3 Hz)	7.2 - 7.6 (m)	6.67	3.80 3.83
6b	5.46 (t) 5.69	2.18 (d, J = 3 Hz)	-	6.68	3.80 3.83
8a	4.90 <sup>b)</sup>	4.13 <sup>b)</sup>	7.1 - 7.5 (m)	6.71	3.80 3.82
8b	5.38 <sup>b)</sup>	4.10 <sup>b)</sup>	-	6.68	3.81 3.82
9a	5.43 <sup>b)</sup>	6.99 <sup>b)</sup>	7.29 <sup>d)</sup>	6.91 <sup>d)</sup> 6.48	3.79
9b	6.03 <sup>b)</sup>	6.99 <sup>b)</sup>	-	6.51	3.83
10a	4.80 (mc)	1.63 (mc)	7.28 <sup>d)</sup>	7.06 <sup>d)</sup> 6.59	3.81
10b	5.27 (mc)	1.59 (mc)	-	6.61	3.82

a) *exo/endo*-Diastereomeren-Gemisch. — b) mc, Teil eines AA'XX'-Spektrums. — c) 400-MHz-Spektrum. — d) mc, Teil eines AA'BB'-Spektrums.

Tab. 4. Relative Intensitäten (%) in den 70-eV-Massenspektren einiger 9,10-Dihydrodi- und tetra( $\alpha$ -methoxy)-9,10-ethanoanthracene. Der Basispeak entspricht in allen Spektren dem Molekül-Ion der Anthracene **3a** ( $m/z = 238$ ) bzw. **3b** ( $m/z = 298$ )

Verb.	Tiegel- temp. [°C]	M	$m/z =$				
			223 3a-Me	208 3a-2Me	195 3a-Me-CO	180 3a-2Me-CO	152 3a-2Me-2CO
4a <sup>a)</sup>	165	35	80	12	10	16	26
6a	80	5	68	7	10	10	14
7a	120	22	54	5	7	7	9
8a	100	17	55	6	6	8	11
10a	80	56	83	11	11	12	18
			$m/z =$				
			283 3b-Me	268 3b-2Me	253 3b-3Me	225 3b-3Me-CO	
4b	175	22	53	19	30	7	
6b	170	2	41	16	26	6	
7b	170	14	38	14	21	4	
8b <sup>b)</sup>	130	13	47	17	23	6	
10b	130	37	52	19	28		

a)  $m/z = 264$  (2%, M - CO<sub>2</sub> - CO), 249 (2, M - CO<sub>2</sub> - CO - Me). — b)  $m/z = 324$  (29%, M - 2Cl), 309 (14, M - 2Cl - Me).

**9,10-Dihydro-1,4-dimethoxy-9,10-ethanoanthracen-11-on-hydrizon (7a):** In einem Heiextraktor extrahierte man 280 mg (1.0 mmol) **6a** mit einer Mischung aus 50 ml Ethanol und 8 ml (165 mmol) Hydrazinhydrat 22 h, destillierte Lösungsmittel und überschüssiges Reagenz bis auf 5 ml i. Vak. ab, kühlte 2 h auf 0°C und erhielt farblose Kristalle, die aus 5 ml Ethanol kristallisiert wurden.

$C_{18}H_{18}N_2O_2$  (294.4) Ber. C 73.45 H 6.16 N 9.52 Gef. C 73.27 H 6.12 N 9.39

**9,10-Dihydro-1,4,5,8-tetramethoxy-9,10-ethanoanthracen-11-on-hydrizon (7b):** Nach voranstehender Vorschrift erhielt man aus **6b** farblose Kristalle.

$C_{20}H_{22}N_2O_4$  (354.4) Ber. C 67.78 H 6.26 N 7.90 Gef. C 67.32 H 6.46 N 7.53

**9,10-Dihydro-1,4-dimethoxy-9,10-ethenoanthracen (9a)**

a) In Anlehnung an Lit.<sup>16)</sup> gab man zu einer Lösung von 201 mg (0.60 mmol) **8a** in 40 ml siedendem, trockenem 2-Propanol in 1 h portionsweise 320 mg (13.9 mmol) Natrium, ließ abreagieren (1–2 h) und wiederholte das Verfahren noch zweimal. Man gab langsam 200 ml Wasser zu, kühlte auf 0°C und kristallisierte die mit Wasser gewaschenen und getrockneten Kristalle aus 12 ml Ethanol. – MS (70 eV, Tiegeltemp. 90°C):  $m/z$  = 264 (100%, M), 249 (39, M – Me), 233 (50, M – OMe), 218 (14, M – Me – OMe), 189 (16), 152 (16).

$C_{18}H_{16}O_2$  (264.3) Ber. C 81.79 H 6.10 Gef. C 81.88 H 6.10

b) In Anlehnung an Lit.<sup>16)</sup> erhitzte man 201 mg (0.60 mmol) **8a** mit 10 g Zink/Kupfer<sup>17)</sup> in 50 ml Ethanol 12 d unter Rückfluß, filtrierte, destillierte das Lösungsmittel i. Vak. ab und kristallisierte den Rückstand aus 12 ml Ethanol.

**9,10-Dihydro-1,4,5,8-tetramethoxy-9,10-ethenoanthracen (9b)**

a) Nach voranstehender Vorschrift a) erhielt man aus 99 mg (0.25 mmol) **8b** und insgesamt 414 mg (18 mmol) Natrium in 50 ml 2-Propanol ein Gemisch aus **8b** und **9b** (2:8, <sup>1</sup>H-NMR), das nach Kristallisation aus 5 ml Toluol 48 mg (59%) farblose Kristalle mit Schmp. 262–263°C ergab. – MS (70 eV, Tiegeltemp. 110°C):  $m/z$  = 324 (100%, M), 309 (40, M – Me), 293 (47, M – OMe), 278 (19, M – Me – OMe), 263 (14, M – 2 Me – OMe), 253 (11, M – 3 Me – C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>), 235 (7).

$C_{20}H_{20}O_4$  (324.4) Ber. C 74.06 H 6.22 Gef. C 74.02 H 6.22

b) Nach voranstehender Vorschrift b) erhielt man aus 198 mg (0.50 mmol) **8b** und 10 g Zink/Kupfer<sup>17)</sup> in 100 ml Ethanol nach Kristallisation aus 5 ml Toluol farblose Kristalle.

**9,10-Dihydro-1,4-dimethoxy-9,10-ethanoanthracen (10a)**

a) Zu einer Lösung von 400 mg (3.6 mmol) frisch sublimiertem Kalium-*tert*-butylat in 2 ml trockenem Dimethylsulfoxid<sup>19)</sup> unter Stickstoff gab man unter Rhren in 4 h 147 mg (0.50 mmol) **7a**, erhitzte noch 1 h auf 80°C, gab 25 ml Wasser zu und kristallisierte das mit Wasser gewaschene und getrocknete Rohprodukt (128 mg) aus 3 ml Ethanol unter Verwendung von Aktivkohle.

b) In einer Mikrohydrierapparatur (Fa. O. Fritz, Hofheim a. T.) hydrierte man 100 mg (0.38 mmol) **9a** in 10 ml Essigsäure-ethylester bei ca. 1–1.5 bar H<sub>2</sub> in Gegenwart von 20 mg 10proz. Pd/C. Man filtrierte, destillierte das Lösungsmittel i. Vak. ab, kristallisierte das Rohprodukt (101 mg) aus 2 ml Ethanol und erhielt farblose Nadeln.

$C_{18}H_{18}O_2$  (266.3) Ber. C 81.17 H 6.81 Gef. C 81.27 H 6.96

**9,10-Dihydro-1,4,5,8-tetramethoxy-9,10-ethanoanthracen (10b)**

a) Nach voranstehender Vorschrift a) erhielt man aus 120 mg (0.34 mmol) **7b** und 400 mg (3.6 mmol) Kalium-*tert*-butylat in 2 ml Dimethylsulfoxid<sup>19)</sup> nach Kristallisation des Rohprodukts (95 mg) aus 3 ml Toluol unter Verwendung von Aktivkohle farblose Nadeln.

b) Nach voranstehender Vorschrift b) erhielt man durch Hydrierung von 20 mg (0.06 mmol) **9b** in 25 ml Essigsäure-ethylester in Gegenwart von 5 mg 10proz. Pd/C und Kristallisation des Rohprodukts (22 mg) aus 0.8 ml Toluol farblose Nadeln.

$C_{20}H_{22}O_4$  (326.4) Ber. C 73.60 H 6.79 Gef. C 73.65 H 6.86

CAS-Registry-Nummern

**3a**: 13076-29-4 / **3b**: 93878-10-5 / (*endo*)-**4a**: 101833-86-7 / (*exo*)-**4a**: 101759-51-7 / (*endo*)-**4a**<sup>+</sup>: 101833-88-9 / (*exo*)-**4a**<sup>+</sup>: 101833-87-8 / **4b**: 101759-52-8 / **4b**<sup>+</sup>: 101759-67-5 / **5a**: 101759-63-1 / **5b**: 101759-64-2 / **6a**: 101759-55-1 / **6a**<sup>+</sup>: 101759-65-3 / **6b**: 101759-56-2 / **7a**: 101759-57-3 / **7b**: 101759-58-4 / **8a**: 101759-53-9 / **8a**<sup>+</sup>: 101833-89-0 / **8b**: 101759-54-0 / **8b**<sup>+</sup>: 101833-90-3 / **9a**: 101759-59-5 / **9b**: 101759-60-8 / **10a**: 101759-61-9 / **10a**<sup>+</sup>: 101759-66-4 / **10b**: 101759-62-0 / **10b**<sup>+</sup>: 101759-68-6 / (*E*)-ClCH=CHCl: 156-60-5 / CH<sub>2</sub>=CClCOCl: 21369-76-6 / Maleinsäureanhydrid: 108-31-6

- <sup>1)</sup> Die Ergebnisse sind Teil der Dissertation von *H.-L. Fuchsbauer*, Univ. Würzburg 1982.
- <sup>2)</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>3)</sup> *F. Gerson*, *Top. Curr. Chem.* **115**, 57 (1983).
- <sup>4)</sup> *S. Terabe* und *R. Konaka*, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 4976 (1973).
- <sup>5)</sup> *G. A. Russell*, *N. K. Suleman*, *H. Iwamura* und *O. W. Webster*, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 1560 (1981).
- <sup>6)</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>7)</sup> *R. M. Dessau*, *J. Chem. Phys.* **54**, 5430 (1971).
- <sup>8)</sup> *H. Quast* und *H.-L. Fuchsbauer*, *Chem. Ber.* **119**, 1016 (1986).
- <sup>9)</sup> *S. Ranganathan*, *D. Ranganathan* und *A. K. Mehrotra*, *Synthesis* **1977**, 289.
- <sup>10)</sup> *O. De Lucchi* und *G. Modena*, *Tetrahedron* **40**, 2585 (1984).
- <sup>11)</sup> *B. H. Klanderman* und *T. R. Criswell*, *J. Org. Chem.* **34**, 3426 (1969).
- <sup>12)</sup> *C. L. Thomas*, US-Pat. 2406645 (27. Aug. 1946) [*Chem. Abstr.* **41**, 487c (1947)]; *M. Wilhelm* und *P. Schmidt*, *Helv. Chim. Acta* **52**, 1385 (1969); *E. J. Grubbs*, *R. Fitzgerald*, *R. E. Phillips* und *R. Petty*, *Tetrahedron* **27**, 935 (1971); *J. Paul* und *K. Schlögl*, *Monatsh. Chem.* **104**, 263 (1973).
- <sup>13)</sup> *D. Kosman* und *L. M. Stock*, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 2011 (1969).
- <sup>14)</sup> *L. A. Paquette*, *R. E. Moerck*, *B. Harirchian* und *P. D. Magnus*, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 1597 (1978); *L. A. Paquette* und *R. V. C. Carr*, *Org. Synth.* **64**, 157 (1985).
- <sup>15)</sup> *E. J. Corey*, *T. Ravindranathan* und *S. Terashima*, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 4326 (1971).
- <sup>16)</sup> *S. J. Cristol* und *N. L. Hause*, *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 2193 (1952); *S. J. Cristol* und *R. K. Bly*, ebenda **82**, 6155 (1960); *H. P. Figeys* und *A. Dralants*, *Tetrahedron* **28**, 3031 (1972).
- <sup>17)</sup> *R. D. Smith* und *H. E. Simmons*, *Org. Synth.*, *Coll. Vol. V*, 855 (1973).
- <sup>18)</sup> *P. Bruck*, *D. Thompson* und *S. Winstein*, *Chem. Ind. (London)* **1960**, 405; *P. G. Gassman* und *P. G. Pape*, *J. Org. Chem.* **29**, 160 (1964); *R. Breslow* und *G. Ryan*, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 3073 (1967); *H. Nozaki*, *T. Shirafuji* und *Y. Yamamoto*, *Tetrahedron* **25**, 3461 (1969).
- <sup>19)</sup> *D. J. Cram*, *M. R. V. Sahyun* und *G. R. Knox*, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 1734 (1962).
- <sup>20)</sup> *A. J. Bard*, *A. Ledwith* und *H. J. Shine*, *Adv. Phys. Org. Chem.* **13**, 155 (1976).
- <sup>21)</sup> *P. D. Sullivan* und *J. R. Bolton*, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 5366 (1968).
- <sup>22)</sup> *W. F. Forbes*, *P. D. Sullivan* und *H. M. Wang*, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 2705 (1967).
- <sup>23)</sup> Zusammenfassungen: *G. A. Russell* in *Radical Ions*, Hrsg. *E. T. Kaiser* und *L. Kevan*, 1. Aufl., S. 138, Interscience, New York 1968; *F. W. King*, *Chem. Rev.* **76**, 157 (1976).
- <sup>24)</sup> Ionenpaar-Phänomene bei Radikalkationen: *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)], und Lit.<sup>20)</sup>
- <sup>25)</sup> *C. S. Marvel*, *J. Dec*, *H. G. Cooke jr.* und *J. C. Cowan*, *J. Am. Chem. Soc.* **62**, 3495 (1940).