

130. [2 + 2]-Cycloadditionen und -Cycloreversionen in Radikalanionen. Eine ESR.-spektroskopische Beschreibung am Beispiel 2,2'-disubstituierter Biphenyle

von Klaus Müllen

Laboratorium für Organische Chemie der Eidg. Technischen Hochschule
CH-8092 Zürich

und Walter Huber

Institut für Physikalische Chemie der Universität Basel
Klingelbergstrasse 80, CH-4056 Basel

(29.XII.77)

[2 + 2]-Cycloadditions and -cycloreversions in radical anions.
An ESR. spectroscopic study for 2,2'-disubstituted diphenyl derivatives

Summary

The radical anions derived from the polycyclic olefins **1**, **2** and **3** are shown by ESR. spectroscopy to undergo $[\pi 2 + \pi 2]$ -cycloaddition reactions even at low temperatures. Similarly, facile cleavage by $[\sigma 2 + \sigma 2]$ -cycloreversion processes is observed for the radical anions of the corresponding cyclobutane species. This reactivity, which is in marked contrast with the thermal stability of the neutral parent compounds, is discussed taking into account the molecular geometry and the spin density distribution.

1. Einleitung. - Cyclische π -Systeme und die sich von ihnen ableitenden Radikalanionen unterscheiden sich oft grundlegend in ihren Bindungseigenschaften. So konnte gezeigt werden [1] [2], dass die Radikalanionen von [4n]-Annulenen im Gegensatz zu den Neutralverbindungen π -Bindungsdelokalisation aufweisen. Wenn aber die Erzeugung neuer Frontorbitale in gravierender Weise die Grundzustandseigenschaften beeinflusst, so liegt es nahe, dem Einfluss der Ionenbildung auf die Reaktivität nachzugehen. Besonders geeignet für Untersuchungen dieser Art erscheinen pericyclische Reaktionen, deren Ablauf bekanntlich durch die Symmetrie des obersten besetzten Molekelorbitals kontrolliert wird [3] [4]. Beim Vorliegen eines konzertierten Prozesses sollte für die Bindungsumlagerung eines Radikalanions je nach der Symmetrie der beteiligten Frontorbitale eine andere Stereochemie auftreten, als dies bei der neutralen Spezies der Fall wäre [5] [6]. Andererseits würde man erwarten, dass bei Ringöffnungen, deren stereochemischer Verlauf aus Spannungsgründen festgelegt ist, der Übergang zum

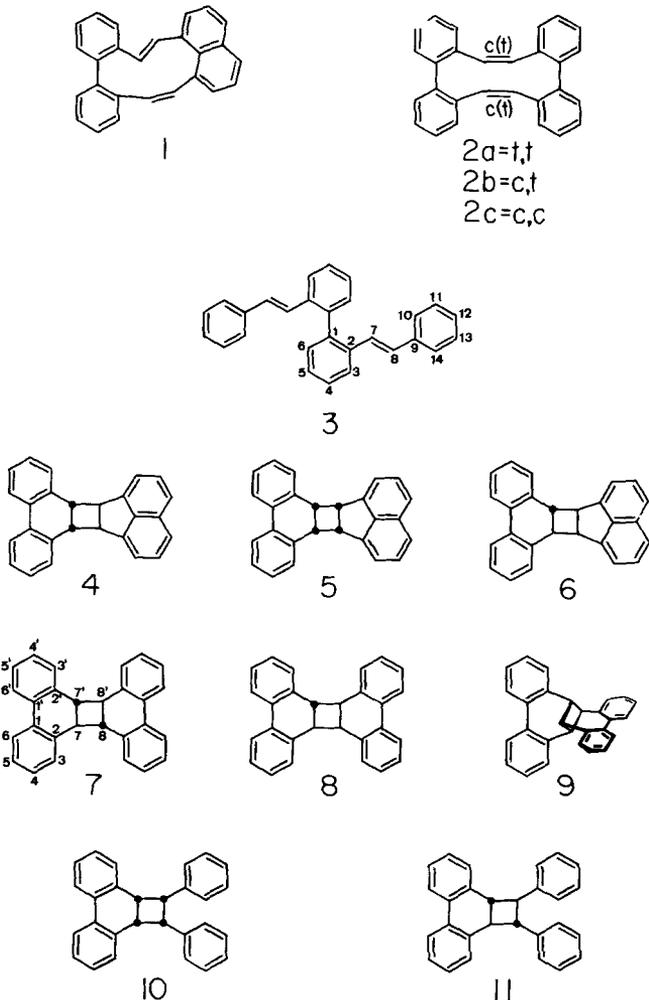
Radikalanion eine deutliche Erniedrigung der relevanten Aktivierungsenergie bewirkt [6].

Eine Überprüfung dieses Konzepts ist bisher für Ringöffnungsreaktionen des Typs $\sigma + n\pi \rightarrow (n+1)\pi$ wie auch für $[\sigma 2 + \sigma 2]$ -Cycloreversionen vorgenommen worden [5-8], d. h. für Reaktionen, bei denen die Erniedrigung der Ringspannung eine wesentliche Rolle spielt. Im Unterschied zu diesen Untersuchungen wird in der vorliegenden Arbeit erstmals der Ablauf intramolekularer $[\pi 2 + \pi 2]$ -Cycloadditionen von Radikalanionen cyclischer π -Systeme beschrieben.

Als Modellsysteme zur Beschreibung solcher Reaktionen, welche bekanntlich den Aufbau hochgespannter Polycyclen ermöglichen, dienen hier die Bis-Olefine **1** [9], **2** [10-12] und **3** [13]. Während es nicht gelingt, Phenanthren zu dimerisieren [14], ist die Darstellung der Cyclobutanderivate **7**, **8** und **9** durch intramolekulare Cycloaddition der Tetrabenzocyclododecene **2** möglich [15]. Die Vierringsysteme **4**, **5** und **6**, welche formal als Phenanthren/Acenaphthylen-Addukte anzusehen sind, erhält man in entsprechender Weise aus dem transannularen Ringschluss der olefinischen Doppelbindungen des Makrocyclus **1** [9]. Schliesslich kann das gleiche Reaktionsprinzip auch auf das Distyrylbiphenyl **3** angewendet werden [16] [17]. Gemeinsam ist den hier erwähnten Beispielen, dass der angesprochene Ringschluss sowohl auf photochemischem wie auch auf thermochemischem Wege bewirkt werden kann und dass die Reaktion jeweils einen definierten stereochemischen Verlauf unter Ausbildung spezifisch konfigurierter Cyclobutanspezies nimmt.

Die zentrale Frage angesichts der eingangs geschilderten Problematik ist nun, ob und unter welchen Bedingungen intramolekulare Cycloadditionen bei den korrespondierenden Radikalanionen **1**[•], **2**[•] und **3**[•] zu erreichen sind. Die Beschreibung einer Reaktion dieses Typs mit Hilfe der ESR.-Spektroskopie wird darauf ausgehen, die Radikalanionen der als Primärprodukte zu erwartenden Cyclobutanderivate zu identifizieren. Sollte es zudem gelingen, aus den ESR.-Kopplungskonstanten die Konfiguration der jeweiligen Vierringsysteme zu erschliessen, so wäre damit auch Information über den Mechanismus der Cycloaddition gewonnen. Für die Cyclobutanderivate wiederum ist prinzipiell das Auftreten einer $[\sigma 2 + \sigma 2]$ -Cycloreversion denkbar. Sie würde je nach Art der sich öffnenden Bindungen die Umkehrung des transannularen Ringschlusses oder eine Fragmentierung und Bildung der stabilen Phenanthren-, Acenaphthylen- bzw. Stilben-Spezies bewirken. Auch für diese Möglichkeit einer Bindungsumlagerung soll das Verhalten der Neutralverbindungen und das der Radikalanionen gegenübergestellt werden. Die angesprochenen Verbindungen **1-11** lassen sich formal als Biphenyl-Systeme beschreiben, welche in den ortho-Stellungen 2 und 2' durch Vinylgruppen bzw. durch eine Cyclobutangruppe substituiert sind. Die Charakterisierung der entsprechenden Radikalanionen erfordert daher zur Hauptsache eine Aussage über die relative räumliche Anordnung von Substituent und Biphenyl-Gerüst sowie über deren π/π - bzw. σ/π -Konjugation.

Um beiden Gesichtspunkten anhand der resultierenden ESR.-Kopplungskonstanten systematisch nachgehen zu können, wurden die bisher unbekanntenen Radikalanionen einer Reihe strukturverwandter Vergleichsverbindungen erzeugt [**15**[•], **16**[•], **17**[•], **18**[•] und **19**[•]] und ESR.-spektroskopisch beschrieben.



2. Experimentelles. - 2.1. *Synthesen.* Der Makrocyclus **1** wurde nach *Sondheimer* [9] durch *Wittig*-Reaktion aus dem 2,2'-Biphenyldicarboxaldehyd (**A**) und dem sich von 1,8-Bis(triphenylphosphoniomethyl)naphthalin (**B**) ableitenden Bis-Ylid hergestellt. Das Tetrabenzo[*a,c,g,i*]cyclododecen (**2a**) war auf analogem Wege zugänglich, wenn man an Stelle von **B** 2,2'-Bis(triphenylphosphoniomethyl)biphenyl (**C**) einsetzte [11]. Während die Verbindung **1** nur in Form des Isomeren mit einer *cis*- und einer *trans*-konfigurierten Doppelbindung existiert [9], sind im Falle von **2** die *trans,trans*- (**2a**), *cis,trans*- (**2b**) und *cis,cis*-Stereoisomeren (**2c**) bekannt [10-12]. In der vorliegenden Arbeit werden **2a**, **2b** und **2c** untersucht. Das *trans,trans*-Distyrylbiphenyl (**3**) wurde nach der Methode von *Hall* [13] durch *Wittig*-Reaktion des Bis-Ylids von **C** mit 2 Mol-Äquiv. Benzaldehyd synthetisiert. Durch die Thermolyse von **1** gewann man **4** und **5**, die Photolyse lieferte das Stereoisomere **6** [9]. Aus dem Olefin **2a** erhielt man auf photolytischem bzw. thermolytischem Wege die Systeme **7** bzw. **9**, während die Thermolyse von **2b** das Stereoisomere **8** ergab [15]. In analoger Weise führten Thermolyse bzw. Photolyse von **3** zu den Dimerisierungsprodukten **10** bzw. **11** [16-17]. Die Herstellung von **17** gelang nach *Vogel* [18] durch Photodimerisierung von Phenanthren und Maleinsäureanhydrid sowie nachfolgende Verseifung und Decarboxylierung des Addukts. Die Verbindung **17** ihrerseits diente als Ausgangsprodukt für

die Synthese des 1,2,3,4-Dibenzocyclooctatetraens (**19**) [18] durch thermisch induzierte Ringöffnung des Cyclobutenfragments und von **16** durch Hydrierung über Pd/C [19].

2.2. *Herstellung und Charakterisierung der Radikalanionen.* - Die Herstellung der zu untersuchenden Radikalanionen erfolgte, wenn nicht anders erwähnt, durch Reduktion mit Kalium in Dimethoxyäthan (DME). Hierbei wurde die Messlösung bei tiefer Temperatur mit dem Metall in Kontakt gebracht, oder es wurde mit einer Lösung solvatisierter Elektronen (erzeugt durch Stehenlassen von DME über Kalium bei -80°) reduziert. Bei einigen Beispielen zeigte sich, dass mit Hilfe der zweiten Methode selbst dann noch das Primärprodukt der Reduktion zugänglich war, wenn durch direkten Metallkontakt bereits Folgereaktionen induziert wurden [20]. Elektrochemische Reduktionen wurden in DME unter Verwendung von Tetra-*n*-butylammoniumperchlorat als Leitsalz durchgeführt. Die Charakterisierung der gebildeten Radikalanionen erfolgte durch Aufnahme der ESR.-Spektren. In einigen Fällen wurden zur Vereinfachung der Analyse die entsprechenden ENDOR.-Spektren herangezogen.

3. **Resultate.** - 3.1. *Die Vergleichsverbindungen $12^{\cdot-}$ - $21^{\cdot-}$.* Die Beschreibung der Bindungsumlagerungen in $1^{\cdot-}$ - $3^{\cdot-}$ einerseits und in $4^{\cdot-}$ - $11^{\cdot-}$ andererseits machte es, wie noch gezeigt wird, notwendig, die ESR.-Spektren des Phenanthren-, Acenaphthylen- bzw. *trans*-Stilben-Radikalanions, $12^{\cdot-}$ [21], $13^{\cdot-}$ [8] bzw. $14^{\cdot-}$ [22], zum Vergleich heranzuziehen. Dazu wurden $12^{\cdot-}$, $13^{\cdot-}$ und $14^{\cdot-}$ unter den Bedingungen erzeugt und ESR.-spektroskopisch vermessen, die auch bei den übrigen Reduktionsexperimenten vorlagen. Die resultierenden ESR.-Kopplungskonstanten sind in der *Tabelle* angegeben. Bemerkenswert ist dabei vor allem die starke Temperaturabhängigkeit der Parameter von $12^{\cdot-}$. Die bei Raumtemperatur gemessenen Werte stimmen mit den bereits in der Literatur bekannten überein [21].

Die ESR.-Spektren der Radikalanionen $16^{\cdot-}$, $17^{\cdot-}$ und $18^{\cdot-}$ [23] lassen sich aufgrund der Kopplungskonstanten simulieren, die in der *Tabelle* angegeben sind. Wie aus der *Tabelle* und aus *Figur 1* zu

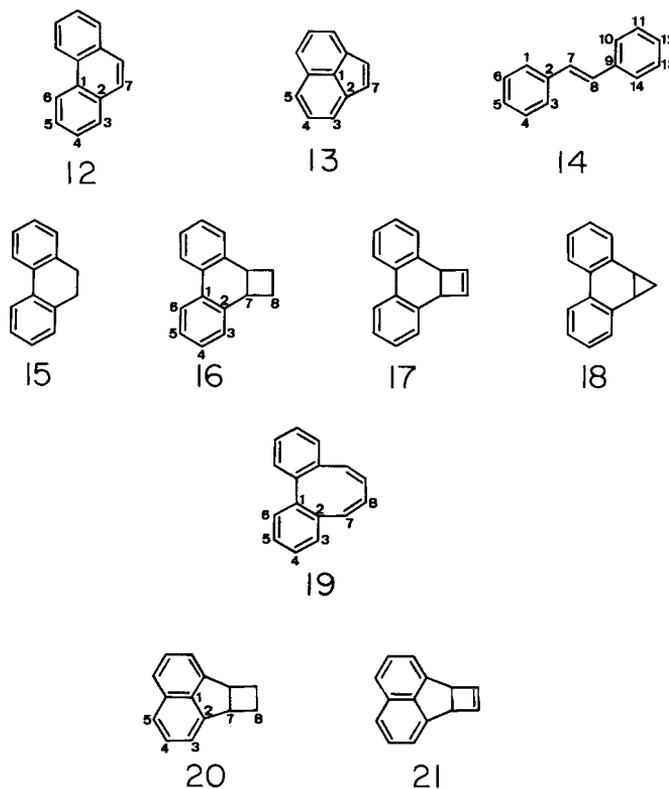


Tabelle. ESR.-Kopplungskonstanten (a) in Gauss^{a)}b)

Radikalanion	a ₃	a ₄	a ₅	a ₆	a ₇	a ₈
12 ^{-c)}	3.60	0.30	2.88	0.75	4.38	
12 ⁻	3.87	0.52	2.98	0.59	4.63	
13 ⁻	4.51	0.45	5.64		3.09	
15 ⁻	0.17	5.46	0.73	3.44	2.71	
					0.30	
16 ⁻	0.06	5.40	0.58	3.04	1.25	
17 ⁻	< 0.07	5.45	0.65	3.19	0.65	
18 ⁻		5.40	0.77	3.50	0.20	
19 ⁻	0.98	0.65	1.64	0.58	3.90	1.92
X ⁻	0.19	5.42	0.69	3.27	2.61	
Y ⁻	0.13	5.30	0.72	3.36	0.72	0.29
7 ^{-d)}	0.13	5.39	0.77	3.42	2.29	
9 ^{-e)}		2.67 (4H)		1.46 (4H)		a = 0.29 (8H) ^{g)}
9 ^{-f)}		5.15		3.15		a = 0.4, a = 0.25 ^{h)}
6 ⁻		~ 5.3	~ 0.8	~ 3.4	~ 2.3	
20 ⁻ⁱ⁾	1.17	2.42	4.24		5.80	0.57
						0.14
21 ⁻ⁱ⁾	1.48	1.94	4.39		8.87	0.12
	a ₃ (a ₁₀)	a ₄ (a ₁₁)	a ₅ (a ₁₂)	a ₆ (a ₁₃)	a ₇ (a ₈)	a ₁ (a ₁₄)
14 ^{-k)}	1.93	0.29	3.98	0.82	4.49	3.02
3 ^{-l)}	1.25	0.25	1.82	0.33	2.96	1.46
	(1.03)	(0.25)	(1.64)	(0.33)	(2.13)	

a) Wenn nicht anders vermerkt, erfolgte die Aufnahme der ESR.-Spektren bei -90° .

b) Die Numerierung der Zentren (siehe auch Formelschema) erfolgt derart, dass die Kopplungskonstanten entsprechender Zentren direkt vergleichbar sind. Aus diesem Grund werden beispielsweise Phenanthren (12) und Distyrylbiphenyl (3) als Biphenyl-Derivate betrachtet. Die Numerierung von *trans*-Stilben (14) erfolgt dann analog zu 3.

c) Gemessen bei 0° .

d) Gemessen bei -40° .

e) Reduktion mit Kalium in DME.

f) Elektrochemische Reduktion in DME mit Tetra-*n*-butylammoniumperchlorat als Leitsalz.

g) Kopplungskonstanten nicht zugeordnet.

h) Kopplungskonstanten nicht zugeordnet.

i) Siehe [6].

k) Siehe [22].

l) Eine Differenzierung von a₃ und a₁₀, a₄ und a₁₁ usw. war nicht möglich.

erschen ist, entsprechen diese Kopplungskonstanten weitgehend denjenigen, die für das Dihydrophenanthren-Radikalanion 15⁻ gemessen worden sind.

Obwohl die Analyse des ESR.-Spektrums von 15⁻ (Li, DME, -60°) bereits beschrieben wurde [24], haben wir zum Zwecke des besseren Vergleichs das Radikalanion 15⁻ unter den hier vorliegenden Standardbedingungen erneut charakterisiert. Die Ähnlichkeit der ESR.-Kopplungskonstanten von 15⁻ einerseits und derjenigen der bisher unbekanntenen Derivate 16⁻, 17⁻ und 18⁻ andererseits ist so ausgeprägt (s.o.), dass die Zuordnung der Protonen des Biphenyl-Teils jeweils in Analogie zu 15⁻ getroffen werden kann. Während die Zuordnung von a₄ ~ 5.4 G, a₅ ~ 0.7 G und a₆ ~ 3.2 G in 16⁻, 17⁻ und 18⁻ zweifelsfrei ist, ergeben sich Mehrdeutigkeiten in bezug auf a₃, a₇ sowie a₈. Es liegt nahe, die kleine Kopplung von a = 0.06 G in 16⁻ der Stellung 3 des Biphenyl-Gerüsts zuzuschreiben, jedoch ist aufgrund experimenteller Information eine Zuordnung zu Stellung 8 nicht auszuschliessen. Aus der Linienbreite des ESR.-Spektrums von 17⁻ folgt, dass a₃ und a₈ kleiner als 0.07 G sind. Unter den

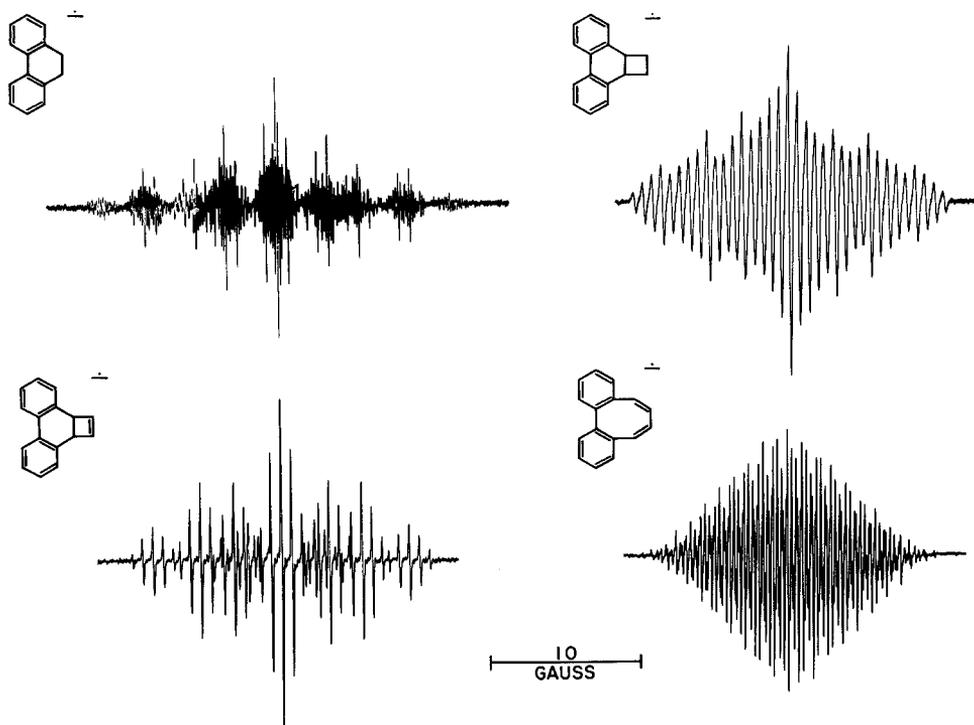


Fig. 1. ESR.-Spektren der Radikalanionen $15^{\cdot-}$ (oben links), $16^{\cdot-}$ (oben rechts), $17^{\cdot-}$ (unten links) und $19^{\cdot-}$ (unten rechts) (Lösungsmittel: DME; Gegenion: K^+ ; -90°)

geschilderten Annahmen ergibt sich der Betrag für die Kopplungskonstante a_7 zwangsläufig. Festzuhalten ist, dass sowohl H-C(7) als auch H-C(8) nur eine geringe Kopplung mit dem ungepaarten Elektron erkennen lassen.

Im Falle des Radikalanions $19^{\cdot-}$ weichen die ESR.-Kopplungskonstanten stark von denjenigen der Vergleichssysteme $16^{\cdot-}$ - $18^{\cdot-}$ ab. Obwohl man für die Neutralverbindung 19 - analog zu 1 und 2 - eine beträchtliche Verdrillung um die formalen Einfachbindungen 2-7 bzw. 2'-7' erwartet, kommt es also im Radikalanion $19^{\cdot-}$ zu einer ausgeprägten Wechselwirkung zwischen Butadien- und Biphenyl-Fragment. Wie wir an anderer Stelle durch Korrelation der experimentell bestimmten mit den nach dem *McLachlan*-Verfahren [25] berechneten Spindichten nachgewiesen haben, ist $19^{\cdot-}$ als typisches «Cyclooctatetraen-Radikal» mit eingeebnetem π -System anzusehen [26].

Die ESR.-Spektren von $16^{\cdot-}$, $17^{\cdot-}$ und $18^{\cdot-}$ bleiben bei Erhöhung der Temperatur von -90° auf 25° unverändert. Selbst bei 50° nimmt die Intensität der ESR.-Signale von $17^{\cdot-}$ nur langsam ab, ohne dass dabei Signale eines Sekundärradikals erkennbar wären. Das Verhalten des Biphenyl-Derivats $17^{\cdot-}$ unterscheidet sich somit stark von dem seines Naphthalin-Analogons $21^{\cdot-}$ [6]. Wie *Nelsen & Gillespie* [6] fanden, erleidet $21^{\cdot-}$ bereits wenig oberhalb von -110° Folgereaktionen. Den Gründen für diese Abweichung wird weiter unten nachgegangen.

3.2. Die Polycyclen 1 , 2 und 3 . Die Reduktion von 1 mittels solvatisierter Elektronen bei -80° liefert als einziges ESR.-spektroskopisch nachweisbares Produkt das Acenaphthylen-Radikalanion $13^{\cdot-}$. Dieser Befund folgt aus dem Vergleich

des Spektrums mit demjenigen, das unter gleichen Bedingungen nach der Reduktion von **13** erhalten wird. Bemerkenswerterweise gelingt es nach direktem Kontakt der Lösung von **1** mit Kalium oberhalb von -80° , als Primärprodukt das Phenanthren-Radikal $\mathbf{12}^{\cdot-}$ nachzuweisen. Schliesslich ist die Identifizierung der entsprechenden Neutralformen möglich, wenn man **1** (in abs. Tetrahydrofuran) einige Stunden bei -20° mit einem Kaliumspiegel in Kontakt bringt und anschliessend mit Sauerstoff reoxydiert.

In dem Versuch, das Primärradikal $\mathbf{1}^{\cdot+}$ oder das Radikalanion des erwarteten Cyclobutanderivats zu identifizieren, wurde **1** schliesslich bei -115° mit Kalium in einem Gemisch von 2-Methyltetrahydrofuran und DME reduziert; es bildete sich augenblicklich eine schwarz-violett gefärbte Lösung, in deren ESR.-Spektrum (-115°) wiederum nur Signale von $\mathbf{13}^{\cdot+}$ erkennbar waren. Bei der Reduktion mittels Kalium-Kontakt verhält sich Verbindung **2b** insofern analog zu **1**, als sie dem ESR.-Spektrum zufolge das Phenanthren-Radikal liefert. Verbindung **2a** zeigt nach verlängertem Metallkontakt das ESR.-Spektrum eines Folgeradikals $\mathbf{X}^{\cdot-}$, dessen Kopplungskonstanten (siehe *Tabelle*) eine bemerkenswerte Ähnlichkeit mit denjenigen der Vergleichsverbindungen vom Dihydrophenanthren-Typ aufweisen.

Nach Reduktion von **3** durch direkten Metallkontakt bei -80° gelingt die Aufnahme eines ESR.-Spektrums, das weder den erwarteten Spaltprodukten Phenanthren- oder *trans*-Stilben-Radikalanion zukommt, noch eine Ähnlichkeit mit den Spektren der «Dihydrophenanthren-Systeme» aufweist. Vielmehr sind die resultierenden ^1H -Hyperfeinkopplungskonstanten (siehe *Tabelle*) ungefähr halb so gross wie diejenigen von $\mathbf{14}^{\cdot-}$. Aufgrund dieser Beobachtung folgern wir einerseits, dass dieses Spektrum dem Primärradikal $\mathbf{3}^{\cdot+}$ mit gegenüber der Neutralverbindung unverändertem Molekelgerüst zuzuschreiben ist, und andererseits, dass man sich $\mathbf{3}^{\cdot+}$ als aus zwei in Wechselwirkung stehenden Stilben-Einheiten aufgebaut denken muss. Auf diesen Strukturvorschlag wird in Abschnitt 4 weiter eingegangen.

Bringt man eine Lösung von **3** bei *ca.* -50° in Metallkontakt, so resultiert das ESR.-Spektrum eines Folgeradikals $\mathbf{Y}^{\cdot-}$, das aufgrund seiner Kopplungskonstanten zwanglos als Dihydrophenanthren-Derivat identifiziert werden kann. Das Radikalanion $\mathbf{Y}^{\cdot-}$ ist bei -10° für längere Zeit stabil. Wird die Messlösung langsam weiter erwärmt, so erscheinen die Signale des Phenanthren-Radikalanions; bei Raumtemperatur schliesslich ist nur noch das ESR.-Spektrum des *trans*-Stilben-Radikalanions nachweisbar¹⁾.

Die Existenz der «Dihydrophenanthren-ähnlichen» Kopplungskonstanten von $\mathbf{Y}^{\cdot-}$ und die Identifizierung der Fragmentierungsprodukte $\mathbf{12}^{\cdot-}$ und $\mathbf{14}^{\cdot-}$ lassen den Schluss zu, dass das Radikalanion $\mathbf{Y}^{\cdot-}$ das Produkt der Cycloaddition von $\mathbf{3}^{\cdot+}$ darstellt.

3.3. *Die Cyclobutanabkömmlinge 4-10.* Der Nachweis der Fragmente Phenanthren und Acenaphthylen im Zuge der Reduktion von **1** belegt zwar eindeutig das Vorliegen eines Bindungsschlusses durch transannulare Wechselwirkung der zentralen Doppelbindungen, jedoch gelingt es nicht, eine als Intermediär-

1) Die Fragmentierung von $\mathbf{Y}^{\cdot-}$ sowie das Erscheinen der Folgespektren hängen empfindlich von den Versuchsbedingungen, insbesondere von der Geschwindigkeit des Erwärmens, ab.

produkt erwartete Cyclobutanspezies zu identifizieren. Aus diesem Grunde wurde die Stabilität der authentischen Verbindungen **4** und **6** unter den Bedingungen der Metallreduktion überprüft. Nach Kontakt der Messlösung mit Kalium bei -80° konnte ESR.-spektroskopisch in beiden Fällen ausschliesslich das Phenanthren-Radikal nachgewiesen werden. Beim Erwärmen der Lösung (ohne weiteren Metallkontakt) auf Raumtemperatur erschienen hingegen nur noch die Signale des Acenaphthylen-Radikals. Diese Resultate zeigen klar, dass die Radikale 4^{\pm} und 6^{\pm} bereits bei tiefen Temperaturen eine $[\sigma 2 + \sigma 2]$ -Cycloreversion unter Bildung der stabilen Fragmente 12^{\pm} und 13^{\pm} erleiden; sie erklären aber auch, warum bei der Reduktion des Olefins **1** nur die genannten Fragmente nachzuweisen sind. Nach kurzzeitiger Reduktion von **6** mit solvatisierten Elektronen bei -80° gelingt die Aufnahme eines Spektrums, das dem Primärradikal 6^{\pm} zugeschrieben werden kann. Diese Annahme basiert auf dem Vergleich der resultierenden ESR.-Kopplungskonstanten mit denjenigen der Bezugsverbindungen 15^{\pm} - 18^{\pm} . Die Kopplungskonstanten des Radikalanions 6^{\pm} lassen weiterhin erkennen (siehe *Tabelle*), dass das ungepaarte Elektron im Biphenyl-Gerüst lokalisiert bleibt.

Der Metallkontakt einer Lösung von **8** bei Temperaturen wenig oberhalb von -80° führt, wie am Auftreten des Phenanthren-Radikals zu erkennen ist, zur Fragmentierung.

Wie im Abschnitt 4 gezeigt wird, besitzt die Charakterisierung der Radikal-anionen 7^{\pm} und 9^{\pm} besondere Aussagekraft sowohl für die stereochemische

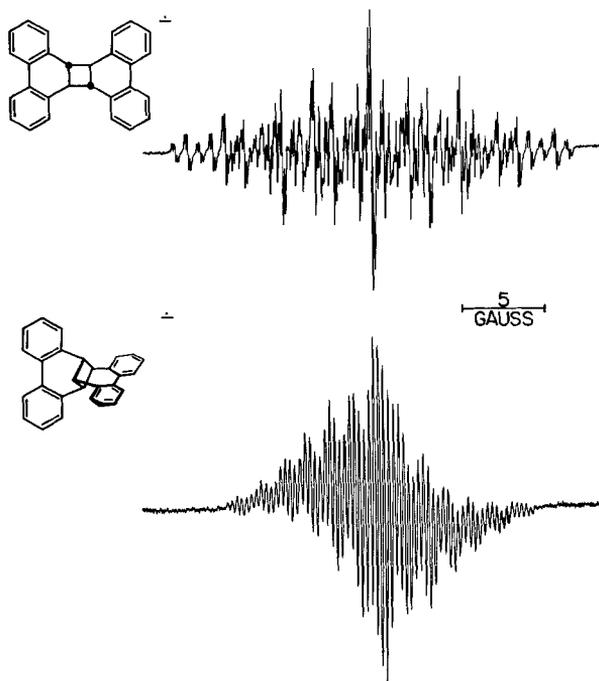


Fig. 2. ESR.-Spektren der Radikal-anionen 7^{\pm} (oben) (Lösungsmittel: DME; Gegenion: K^+ ; -40°) und 9^{\pm} (unten) (Lösungsmittel: DME; Gegenion: K^+ ; -90°)

Interpretation der ESR.-Kopplungskonstanten als auch für die Aufklärung der Spindichteverteilung in den hier behandelten 2,2'-disubstituierten Biphenylen. Beide Verbindungen lassen sich bei -80° zu ihren Radikalanionen reduzieren. Die ESR.-Kopplungskonstanten von 7^- (siehe *Tabelle* und Fig. 2) deuten auf das Vorliegen eines «Dihydrophenanthren-Spektrums» hin und beweisen zugleich, dass das ungepaarte Elektron in einem der Biphenyl-Fragmente lokalisiert bleibt. Diese Annahme stützt sich auf die Beobachtung von Kopplungskonstanten, die jeweils Gruppen von 2 äquivalenten Protonen zuzuordnen sind. Im Radikalanion 9^- hingegen misst man Kopplungskonstanten für Gruppen von jeweils 4 Protonen, so dass hier auf das Vorliegen einer die ganze Molekel umfassenden Spindichteverteilung geschlossen werden kann. Reduziert man **9** elektrochemisch bei -80° in DME, so beobachtet man ein ESR.-Spektrum vom Dihydrophenanthren-Typ. Es ergibt sich daher zwangsläufig der Schluss, dass die Spindichte unter diesen Bedingungen (gleiches Lösungsmittel, unterschiedliches Gegen-Ion) in einer der Biphenyl-Gruppen von 9^- lokalisiert bleibt. Wird die Elektrolyse von **9** bei erhöhter Temperatur oder erhöhter Spannung durchgeführt, so beobachtet man Zerfall in das Biphenyl-Radikal. Dieses Verhalten unterscheidet sich von der Fragmentierung der 1,2-disubstituierten Cyclobutansysteme und liefert eine Bestätigung der für **9** aufgrund NMR.-spektroskopischer Daten getroffenen Strukturzuordnung [15].

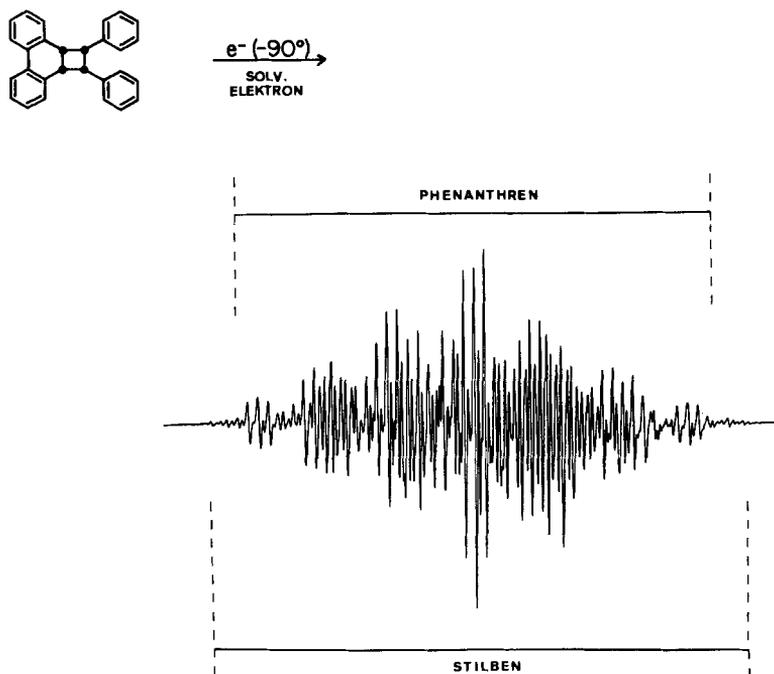


Fig. 3. ESR.-Spektrum, aufgenommen nach Reduktion von **10** (erkennbar sind sowohl die Signale des Phenanthren- als auch des *trans*-Stilben-Radikalanions) (Lösungsmittel: DME; Gegenion: K^+ ; -90°)

Die Radikalanionen 7^- und 9^- (K^+ , DME) sind selbst bei -20° noch stabil. Für die Spektren von 7^- beobachtet man innerhalb des Temperaturintervalls -90° bis -20° eine reversible Änderung der Linienform. Auf dieses Phänomen wird an anderer Stelle eingegangen [28].

Nach Reduktion des Cyclobutanderivats **10** durch solvatisierte Elektronen bei -80° gelingt die Aufnahme eines ESR.-Spektrums, in dem die Signale der Radikalanionen sowohl von Phenanthren als auch von *trans*-Stilben erkennbar sind (siehe Fig. 3). Erwärmt man die Messlösung auf -20° , so verbleiben nur noch die Signale des *trans*-Stilben-Radikalions²⁾. Wird durch direkten Metallkontakt reduziert, identifiziert man ESR.-spektroskopisch bei tiefer Temperatur allein das Phenanthren-Radikal; selbst wenn dieses Experiment bei -115° durchgeführt wird, ist die Erfassung des Primärradikals 10^- nicht möglich. In Analogie zum Verhalten von 4^- und 6^- muss also auf eine äusserst leicht verlaufende Cyclo-reversion bei 10^- geschlossen werden.

4. Diskussion. - 4.1. *Vergleich der Neutralverbindungen 1-3 mit ihren Radikalanionen.* Die auf die Reduktion von **1** folgende Identifizierung der Spaltprodukte Phenanthren und Acenaphthylen in Form ihrer Radikalanionen lässt keinen Zweifel daran, dass bereits unterhalb von -80° eine Bindungsbildung zwischen den Stellungen 7 und 7' bzw. 8 und 8' erfolgt ist und dass dann ein Bindungsbruch zwischen den Stellungen 7 und 8 bzw. 7' und 8' eintritt. Stellt der erste Prozess eine $[\pi_2 + \pi_2]$ -Cycloaddition dar, so kann man den zweiten als $[\sigma_2 + \sigma_2]$ -Cycloreversion bezeichnen. Des weiteren ist kein Hinweis zu erkennen, dass diese Umlagerungen von Folgereaktionen, wie etwa der Protonierung der Radikalanionen, begleitet wären. Zwar gelingt es nicht, das Radikalanion des intermediär auftretenden Cyclobutanderivats zu erfassen, dessen Instabilität wird jedoch durch die bei der Reduktion von **4** bzw. **6** auftretende Fragmentierung belegt. Aus den Reaktionsbedingungen ergibt sich, dass die Halbwertszeit für die Umlagerung des Primärradikals 1^- oder des Radikalions der Cyclobutanzwischenstufe selbst bei -110° kürzer ist als 30 Sekunden.

Dem steht gegenüber, dass 1) die Halbwertszeit für die thermische Cycloaddition der Neutralverbindung bei $+200^\circ$ ca. 30 Minuten beträgt [9] und dass 2) das Thermolyseprodukt unter diesen Bedingungen stabil ist.

Die Beobachtung entsprechender Fragmentierungsreaktionen lässt analoge Schlussfolgerungen auch für die Verbindungen $2b^-$ und 8^- als berechtigt erscheinen.

Obwohl die Cycloaddition wie auch der nachfolgende Zerfall des gebildeten Cyclobutanderivats im Zuge der Reduktion von **3** bereits unterhalb von Raumtemperatur erfolgen und somit ebenfalls eine markante Beschleunigung gegenüber den vergleichbaren Reaktionen der Neutralverbindungen erkennen lassen, weicht das Verhalten des Radikalions 3^- in bemerkenswerter Weise von demjenigen des Radikalions 1^- ab; es gelingt im Falle von **3**, sowohl das Primärradikal 3^- (siehe Fig. 4) als auch das Sekundärradikal Y^- zu fassen.

2) Gemäss der Struktur von **10** würde man das Radikalanion des *cis*-Stilbens als Fragmentierungsprodukt erwarten. Letzteres wandelt sich aber schon bei tiefen Temperaturen in das *trans*-Isomere um [22].

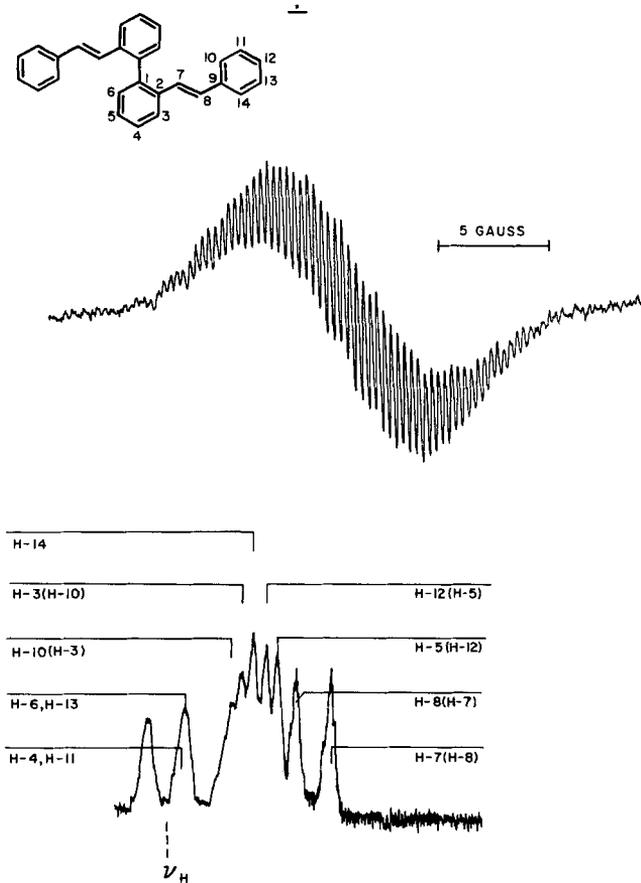


Fig. 4. ESR.-Spektrum (oben) und ENDOR-Spektrum (unten) des Radikalanions 3^- . Beide Spektren wurden von derselben Probe aufgenommen (Lösungsmittel: DME; Gegenion: K^+ ; -90°)

Zwar ist die Molekelgeometrie von 3 nicht bekannt, jedoch lassen Modellbetrachtungen klar erkennen, dass die beteiligten π -Fragmente beträchtlich gegeneinander verdreht sind. Dies gilt selbst dann noch, wenn man, wie in dem Formelschema angedeutet, für 3 eine Vorzugskonformation annimmt, in der sich die beiden Styryl-Einheiten auf verschiedenen Seiten des Biphenyl-Teils befinden. Vereinfachend betrachtet lassen sich für die Bindungsverhältnisse in 3 zwei Grenzfälle unterscheiden: der eines durch Substitution gestörten, nur gering bezüglich der 1,1'-Bindung verdrehten Biphenyl-Systems und der zweier gekoppelter Stilben-Einheiten. Verwendet man die sich im entsprechenden Radikalanion einstellende Spindichteverteilung als Sonde für die Ermittlung der vorherrschenden Konjugation, so fällt die Entscheidung eindeutig zugunsten des zweiten Modells. Die beobachteten ESR.-Kopplungskonstanten sind, wie bereits in Abschnitt 3 dargelegt, ungefähr halb so gross wie diejenigen im *trans*-Stilben-Radikalanion;

die Zuordnung der Parameter von 3^{\pm} wurde daher auch in Analogie zu 14^{\pm} getroffen. Offen bleibt jedoch die Identifizierung der Benzolringe innerhalb des gestörten Stilben-Gerüsts. Die Wechselwirkung zwischen den Stilben-Einheiten, die zur gleichmässigen Verteilung der Spindichte führt, kann über die 1,1'-Einfachbindung des verdrehten Biphenyl-Systems erfolgen. Der Strukturvorschlag für 3^{\pm} , welcher sich mit Beobachtungen an verwandten Stilben-Derivaten deckt [22], lässt sich auf einfache Weise verständlich machen, wenn man die in den alternativen Bindungsmodellen zu erwartenden π -Energien im Rahmen eines HMO-Verfahrens miteinander vergleicht.

Die zweite bei der Reduktion von **3** zu beobachtende Besonderheit besteht im Auftreten eines Sekundärradikals Y^{\pm} , welches aufgrund seiner Kopplungskonstanten und aufgrund seines Zerfalls in das Phenanthren- bzw. Stilben-Radikalanion als das Produkt der Cycloaddition von 3^{\pm} anzusehen ist (siehe unten).

Die Reduktion von **2a** führt zu einem Radikalanion X^{\pm} , dessen ESR.-Kopplungskonstanten ebenso wie die von Y^{\pm} auf das Vorliegen einer Dihydrophenanthren-Spezies hindeuten (siehe *Tabelle*). Die Bedeutung, welche X^{\pm} und Y^{\pm} für die mechanistische Beschreibung der vorliegenden Bindungsumlagerungen haben, lässt eine eingehende Analyse ihrer ESR.-Spektren als geboten erscheinen. Dies soll, wie bereits begründet, im Zusammenhang mit der Charakterisierung der Radikalanionen 6^{\pm} und 7^{\pm} sowie 16^{\pm} - 18^{\pm} geschehen.

4.2. *Molekelgeometrie und Konjugation in den Radikalanionen der Cyclobutan-derivate.* Aufgrund der Nicht-Planarität des Dihydrophenanthrens sind die Protonen innerhalb einer Methylengruppe (7-Stellung) nicht äquivalent. In Analogie zu den Radikalanionen einer Vielzahl substituierter π -Systeme ordnet man von den beiden Kopplungskonstanten (a_{CH_2}) die grössere (kleinere) denjenigen Protonen zu, die in bezug auf das π -System axial (äquatorial) angeordnet sind [24]. Wird die 7,7'-Bindung des Dihydrophenanthrens Teil eines Vierrings, so nehmen, wie Modellbetrachtungen zeigen, die betreffenden Wasserstoffatome H-C(7) und H-C(7') bei *cis*-Konfiguration eine quasi-äquatoriale und bei *trans*-Konfiguration eine quasi-axiale Lage ein. Dies erklärt, warum man für H-C(7) und H-C(7') bei den *cis*-2,2'-Biphenylylen-cyclobutan-radikalanionen 17^{\pm} und 18^{\pm} eine relativ kleine Kopplung und bei den *trans*-2,2'-Biphenylylen-cyclobutan-radikalanionen 6^{\pm} und 7^{\pm} eine grosse Kopplung misst. Da nun die Wasserstoffatome H-C(7) und H-C(7') in X^{\pm} durch eine grosse und in Y^{\pm} durch eine kleine Kopplungskonstante ausgezeichnet sind, bietet sich aus der Kenntnis der Vergleichsverbindungen der Schluss an, dass diese Kerne im ersten Fall *trans*- und im zweiten Fall *cis*-Anordnung aufweisen.

Obwohl man also das sich aus 3^{\pm} bildende Radikalanion Y^{\pm} als Cyclobutan-derivat ansehen kann, das in der Konfiguration des Dihydrophenanthren-Gerüsts der Verbindung **10** gleicht, so ist doch ein endgültiger Strukturbeweis für Y^{\pm} ESR.-spektroskopisch nicht zu führen. Dies beruht insbesondere darauf, dass aus den sehr kleinen Kopplungskonstanten a_8 keine Information über die relative Anordnung der Wasserstoffatome bzw. Phenyl-Gruppen zu gewinnen ist.

Das Radikalanion Y^{\pm} ist thermisch relativ stabil, während die Reduktion von **10** bereits bei tiefen Temperaturen zur Fragmentierung führt; der vermeintliche

Widerspruch zwischen beiden Befunden lässt sich durch die auch im Falle von 6^+ mögliche Beobachtung erklären, dass die Nachweisbarkeit der betreffenden Radikalanionen entscheidend von der Art ihrer Darstellung abhängt.

In diesem Zusammenhang sollte nochmals auf eine Besonderheit der Metallreduktion von **4** und **6** eingegangen werden. Beim Zerfall der Primärradikale 4^+ und 6^+ wird zunächst das Phenanthren-Radikal und nicht, wie nach einem Vergleich der Reduktionspotentiale erwartet, das Acenaphthylen-Radikal gebildet. Diese Beobachtung ist mit dem ESR.-Spektrum von 6^+ vereinbar, denn das ungepaarte Elektron des Radikalanions hält sich innerhalb des Biphenyl-Fragments auf (siehe *Tabelle* und Abschnitt 3.3). Bei höherer Temperatur wird dann offenbar ein Elektron vom Phenanthren-Radikal auf das Acenaphthylen übertragen.

Die zweite zentrale Frage, die sich einer ESR.-spektroskopischen Beschreibung der Dihydrophenanthren-Analoga stellt, betrifft die konjugative Wechselwirkung zwischen dem Biphenyl- π -Fragment und dem Cyclobutan- bzw. Cyclopropanring. Die Kenntnis einer möglichen Spin-Delokalisation aus dem π - in das σ -Gerüst gewinnt besondere Bedeutung angesichts der Tatsache (s.o.), dass durch Ionenbildung die $[\sigma_2 + \sigma_2]$ -Cycloreversion unter Spaltung des Vierrings stark erleichtert werden kann. Die Kopplungsparameter zeigen nun, dass die Spindichte in Stellung 8 jeweils sehr klein ist; der Effekt sowohl einer möglichen Hyperkonjugation als auch einer direkten Spin-Delokalisation ist demnach als gering einzuschätzen. Dass das einfach besetzte MO ein reines π -Orbital repräsentiert, folgt ebenfalls aus dem ESR.-Spektrum des bis(2,2'-Biphenylylen)cyclobutan-radikalanions 7^+ : wenn es nämlich zu einer ausgeprägten σ/π -Wechselwirkung käme, sollte man, anders als beobachtet, eine Verteilung der Spindichte über beide Biphenyl-Fragmente erwarten. Erwähnt sei an dieser Stelle, dass derartige Fragestellungen für die bindenden MO's in **15** bzw. **18** kürzlich anhand ihrer PE.-Spektren diskutiert worden sind [28]. Nun ist in der Tat bekannt, dass die Wechselwirkung zwischen antibindenden π -Orbitalen und den Cyclopropan- bzw. Cyclobutanorbitalen vom *Walsh*-Typ wegen ihrer grossen Energiedifferenzen sehr gering bleibt [29-31]. Im speziellen Fall des Radikalanions 7^+ kommt hinzu, dass die σ -Orbitale orthogonal zu den p_π -Orbitalen des Biphenyl-Teils angeordnet sind. Diese Einschränkung gilt allerdings nicht mehr im 1,3-disubstituierten Cyclobutanderivat **9**, welches eine für die σ/π -Wechselwirkung optimale Anordnung der relevanten Fragmente aufweist [32]. So ist es auf den ersten Blick auch höchst bezeichnend, dass die Spindichte in 9^+ (K^+ , DME) als über beide Biphenyle verteilt erscheint. Liegt hingegen das Tetra-*n*-butylammonium-Ion als Gegen-Ion des Radikals vor - dies ist bei der elektrochemischen Reduktion der Fall - so beobachtet man Lokalisation der Spindichte in einer Molekelhälfte. Die vermeintliche Delokalisation von Spindichte im System $K^+/9^+$ wird folglich durch einen schnellen Austauschprozess vorgetäuscht, dessen Geschwindigkeit der Lebensdauer des betreffenden Ionenpaares umgekehrt proportional ist. Das Kaliumion kann durch das Lösungsmittel weit besser solvatisiert werden als das Ammonium-Ion, so dass das Ionenpaar im ersteren Fall eine schwächere Assoziation besitzt und daher kurzlebiger ist.

Eine σ/π -Wechselwirkung kann also auch im Falle des Radikalanions 9^+ nicht nachgewiesen werden.

4.3. *Stereochemische Aspekte der Bindungsumlagerungen.* Der stereochemische Verlauf der durch Erwärmen bzw. durch Lichteinwirkung induzierten Cycloadditionen in der Neutralverbindung **1** hat dazu Anlass gegeben, diese Reaktionen als konzertierte Prozesse zu beschreiben. Tatsächlich stimmt die Konfiguration des Photolyseprodukts **6** mit dem für eine $[\pi 2_s + \pi 2_s]$ -Cycloaddition vorausgesagten Ablauf überein [33]. Die beiden Thermolyseprodukte **4** und **5** kann man sich entsprechend durch eine konzertierte Cycloaddition des Typs $\pi 2_s + \pi 2_a$ entstanden denken. Dass diese Interpretation jedoch nicht zwingend ist, folgt bereits aus der Thermolyse des zu **1** analogen Makrocyclus **2b**. Das sich bildende Cyclobutanderivat **8** weist hier nämlich eine Konfiguration auf, die derjenigen des Photolyseprodukts von **1** entspricht. Ein konzertierter Mehrzentrenprozess erscheint auch im Hinblick auf die hohen Temperaturen der Thermolyse als wenig plausibel. Man wird daher auf das Vorliegen biradikalischer Prozesse schliessen, wobei hinzuzufügen ist, dass dies nicht notwendig im Widerspruch zu der Beobachtung einer stereospezifischen Produktbildung steht [17] [34].

Wie gezeigt wurde, erleichtert der Übergang von den Polycyclen zu den entsprechenden Radikalanionen sehr stark sowohl die $[2+2]$ -Cycloaddition als auch die Cycloreversion. Der Versuch einer mechanistischen Beschreibung der Umwandlung der Radikalanionen sieht sich aber mit dem gleichen Dilemma wie im Falle der Neutralverbindungen konfrontiert. Die Umlagerung von $3^{\cdot-}$ nimmt bemerkenswerterweise einen stereospezifischen Verlauf, denn in Gestalt von $Y^{\cdot-}$ ist nur eine Dihydrophenanthren-Spezies mit *cis*-Konfiguration der Wasserstoffatome H-C(7) und H-C(7') nachweisbar (siehe Fig. 5). Die Photolyse von **3**

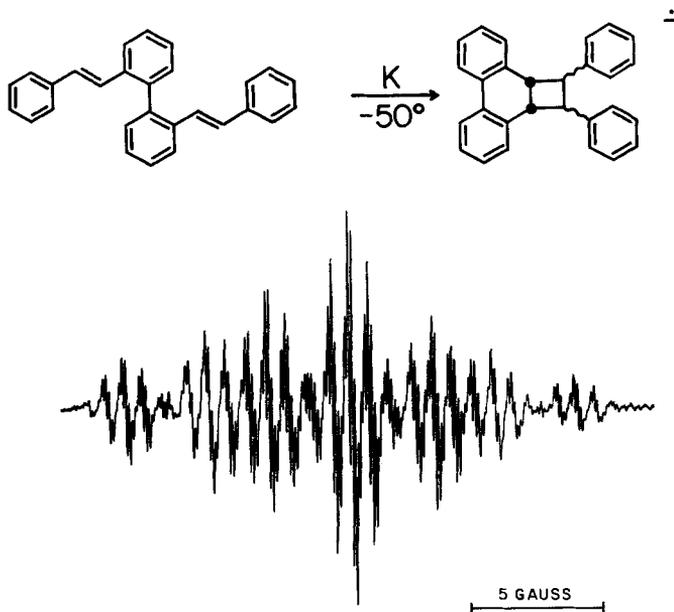


Fig. 5. ESR.-Spektrum des Radikalanions $Y^{\cdot-}$, gebildet bei Reduktion des Distyrylbiphenyls **3** (Lösungsmittel: DME; Gegenion: K^+ ; -50°)

liefert demgegenüber ein Biphenylylen-cyclobutan mit *trans*-ständigen Wasserstoffatomen H-C(7) und H-C(7). Ein derartiger Befund erscheint bedeutsam, da man, einen konzertierten Ablauf vorausgesetzt, für die Reaktionen des Radikalanions eine Analogie zur photochemischen Umformung der Neutralverbindung erwarten kann.

Für das Radikalanion $3^{\dot{-}}$ beobachtet man ein ähnliches Verhalten wie bei den makrocyclischen Radikalanionen $1^{\dot{-}}$ und $2^{\dot{-}}$, obwohl Modellbetrachtungen für $3^{\dot{-}}$ einen deutlich grösseren Abstand der olefinischen Doppelbindungen erwarten lassen. Die räumliche Nachbarschaft der zentralen Doppelbindungen, wie sie in **1** und **2** durch die Existenz des Makrocyclus erzwungen ist, erscheint demnach nicht als notwendige Voraussetzung einer leicht verlaufenden Cycloaddition. Trotzdem ist anzumerken, dass die jeweiligen Spaltprodukte im Falle von $3^{\dot{-}}$ erst bei deutlich höheren Temperaturen als im Falle von $1^{\dot{-}}$ auftreten und dass sich das Intermediärprodukt $Y^{\dot{-}}$ nicht durch Thermolyse von $3^{\dot{-}}$ bilden lässt. Der Ablauf der Cycloaddition, soweit ESR.-spektroskopisch verfolgbar, ist daher offensichtlich an den Kontakt der Lösung mit dem Metall gebunden.

4.4. *Reaktivität und Spindichteverteilung.* Während die Primärradikale $1^{\dot{-}}$ und $2^{\dot{-}}$ nicht fassbar sind, zeigt sich am Beispiel von $3^{\dot{-}}$, dass die in Reaktion tretenden Doppelbindungen eine beträchtliche Spindichte aufweisen. Andererseits erleiden die Radikalanionen der Cyclobutenderivate in deutlichem Unterschied zu den Neutralverbindungen bereits unterhalb von Raumtemperatur eine Fragmentierung, obwohl in den beteiligten Cyclobutanringen keine ausgeprägte Spindichte nachzuweisen ist. Um dem Zusammenhang von Spindichte und möglicher Reaktivität weiter nachzugehen, sei abschliessend auf das Paar der Valenzisomeren **17** und **19** eingegangen. Zwischen beiden, dem Cyclobuten- und dem Butadien-Abkömmling, ist eine pericyclische Umlagerung des Typs $[\sigma^2 + \pi 2] \rightarrow [\pi 2 + \pi 2]$ denkbar; in der Tat konnte gezeigt werden, dass Ringschluss und Ringöffnung auf photolytischem bzw. thermolytischem Wege herbeizuführen sind [18]. Die thermische Öffnung des Cyclobutenrings von **17** im Zuge eines Synchronprozesses würde einen konrotatorischen Verlauf bedingen, wie er jedoch aus Spannungsgründen ausgeschlossen ist. Diese Überlegung sowie die ausserordentlich hohe Thermolysetemperatur (350°) sprechen auch hier für das Vorliegen eines biradikalischen Prozesses. Das ESR.-Spektrum des entsprechenden Radikalanions $17^{\dot{-}}$ lässt bei Raumtemperatur noch keine Anzeichen einer Umlagerung erkennen. Die Stabilität von $17^{\dot{-}}$ steht somit, wie bereits erwähnt, in frappierendem Gegensatz zu derjenigen der völlig analogen Cyclobutenspezies $21^{\dot{-}}$ [6]. Denn das Radikalanion $21^{\dot{-}}$ geht bereits wenig oberhalb von -110° eine Öffnung des Cyclobutenrings ein. Die ESR.-spektroskopische Charakterisierung von $21^{\dot{-}}$, die von *Nelson & Gillespie* vorgenommen wurde [6] (siehe *Tabelle*), lässt erkennen, dass es hier zu einer direkten, d. h. durch den Raum erfolgenden Delokalisation von Spindichte in das Vinyl-Fragment des Cyclobutenringes kommt. Dafür spricht, wie die Autoren ausführen, neben der für H-C(8) gemessenen Kopplung die gegenüber der Situation im gesättigten Polycyclus $20^{\dot{-}}$ ausserordentlich grosse Kopplung für H-C(7). Dass beide Effekte in dem Biphenyl-Analagon $17^{\dot{-}}$ nicht zu beobachten sind, könnte den Schlüssel zur Erklärung der unterschiedlichen Reaktivität von $17^{\dot{-}}$ und $21^{\dot{-}}$ liefern. Die Delokalisation von Spindichte aus dem Naphthalin

in das Vinyl-Fragment von 21^{\ominus} lässt sich auf die symmetrieerlaubte Wechselwirkung des tiefsten antibindenden Naphthalin-MO's mit dem Vinyl- π^* -Orbital zurückführen. Eine analoge Wechselwirkung ist in 17^{\ominus} aufgrund folgender Argumente auszuschliessen: die experimentell gemessene Spindichteverteilung in 17^{\ominus} ist zwanglos unter der Annahme erklärbar, dass das einfach besetzte MO dem tiefsten antibindenden Biphenyl-MO entspricht. Da dieses π -Orbital aber symmetrisch in bezug auf die durch die Mitte der 1,1'-Bindung verlaufende Symmetrieebene ist, wird es mit dem antisymmetrischen π^* -Orbital der Vinyl-Gruppe keine Wechselwirkung eingehen können. Dass die Ringöffnung des Radikalanions 17^{\ominus} nicht zu beobachten ist, obwohl diese Reaktion wie diejenige der Vergleichsverbindung 21^{\ominus} vom Freiwerden einer beträchtlichen Ringspannung profitiert, kann deshalb dem Fehlen einer Spin-Delokalisation aus dem Biphenyl- in das Vinyl- π -Fragment zugeschrieben werden.

5. Schlussbemerkung. - In der vorliegenden Arbeit gelingt am Beispiel der Polycyclen **1**, **2** und **3** der Nachweis, dass die $[\pi_2 + \pi_2]$ -Cycloaddition der Radikalanionen wesentlich schneller abläuft als die der Neutralverbindungen³⁾. Die gleiche qualitative Schlussfolgerung lässt sich für die $[\sigma_2 + \sigma_2]$ -Cycloreversion der gebildeten Cyclobutanspezies ziehen. Der Versuch, die Reaktionen der Neutralformen und der entsprechenden Radikalanionen auf der Basis einer eingehenden kinetischen Analyse zu vergleichen, scheitert an mehreren Tatsachen:

1) die Primärradikale 1^{\ominus} und 2^{\ominus} lagern derart schnell um, dass sie sich auch bei tiefen Temperaturen einem ESR.-spektroskopischen Nachweis entziehen,

2) der Ablauf der Bindungsumlagerungen hängt empfindlich von den jeweiligen Reaktionsbedingungen ab. Diese Situation wurde am Beispiel der Reduktion von **3** ausführlich beschrieben. In Ergänzung dazu sei abschliessend erwähnt, dass durch Reduktion von **17** und **18** bei Raumtemperatur Folgereaktionen induziert und ESR.-spektroskopisch nachgewiesen werden, die während der Thermolyse der (bei tiefer Temperatur gebildeten) Primärradikale 17^{\ominus} und 18^{\ominus} [35] nicht erkennbar sind.

Den Herren Prof. J.F.M. Oth und Prof. F. Gerson danken wir für die freundliche Unterstützung dieser Arbeit. Herrn Dr. J. Heinzer gilt unser Dank für die Überlassung des Computer-Programms ESRCON zur Simulation der ESR.-Spektren. Schliesslich danken wir Herrn Prof. G. Wittig für Proben von **2b** und **8**, Herrn Prof. H. Kessler für eine Probe von **18** sowie den Herren Dr. W.H. Laarhoven und Dr. W. Kemp für Proben von **3**.

Dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekte 2.747/0.77 und 2.711/0.77) sei für die finanzielle Förderung dieser Arbeit gedankt.

³⁾ Die vorliegenden Resultate lassen grundsätzlich die Möglichkeit offen, dass trotz der kurzen Kontaktdauer von Messlösung und Alkalimetall nicht die Radikalanionen, sondern die entsprechenden Dianionen, z.B. $1^{\ominus\ominus}$, $3^{\ominus\ominus}$ oder $6^{\ominus\ominus}$, die Bindungsumlagerungen eingehen. Eine bevorzugte Bildung der Dianionen (durch Weiterreduktion der Radikalanionen bzw. durch deren Disproportionierung) erscheint jedoch innerhalb des stark verdrillten π -Systems **1** oder innerhalb der angesprochenen Dihydrophenanthren-Derivate als wenig wahrscheinlich. Ebenso wenig ist die Annahme plausibel, dass die auf die Reduktion von **3** folgende Bildung des Radikalanions Y^{\ominus} über ein Dianion $3^{\ominus\ominus}$ erfolgt: der Ringschluss von $3^{\ominus\ominus}$ würde zu $Y^{\ominus\ominus}$ führen, dem Dianion eines Dihydrophenanthren-Systems, aus dem dann durch Elektronentransfer das Radikalanion Y^{\ominus} gebildet werden müsste.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] K. Müllen, *Helv.* 57, 2399 (1974).
- [2] J. F. M. Oth, H. Baumann, J.-M. Gilles & G. Schröder, *J. Amer. chem. Soc.* 94, 3498 (1972).
- [3] R. B. Woodward & R. Hoffmann, 'The Conservation of Orbital Symmetry', Verlag Chemie, Weinheim, und Academic Press, New York 1970.
- [4] M. J. S. Dewar, *Angew. Chem.* 83, 859 (1971); *Angew. Chem. Internat. Ed.* 10, 761 (1971).
- [5] N. L. Bauld, J. Cessac, C. S. Chang, F. R. Farr & R. Holloway, *J. Amer. chem. Soc.* 98, 4561 (1976).
- [6] S. F. Nelsen & J. P. Gillespie, *J. Amer. chem. Soc.* 95, 2940 (1973); *J. org. Chemistry* 38, 3592 (1973).
- [7] J. R. Dodd, R. F. Winton, R. M. Pagni, C. R. Watson jr. & J. Bloor, *J. Amer. chem. Soc.* 96, 7846 (1974).
- [8] F. Gerson & B. Weidmann, *Helv.* 49, 1837 (1966).
- [9] R. H. Mitchell & F. Sondheimer, *Tetrahedron Letters* 1968, 2873.
- [10] G. Wittig & G. Skipka, *Liebigs Ann. Chem.* 767, 59 (1973); *H. Irngartinger, Chem. Ber.* 106, 2786 (1973); *H. Irngartinger, Chem. Ber.* 106, 2796 (1973).
- [11] K. Grohmann, P. D. Howes, R. H. Mitchell, A. Monahan & F. Sondheimer, *J. org. Chemistry* 38, 808 (1973).
- [12] I. Agranat, M. A. Kraus, E. D. Bergmann, P. J. Roberts & O. Kennard, *Tetrahedron Letters* 1973, 1265; P. J. Roberts & O. Kennard, *J. chem. Soc. Perkin II* 1973, 1984.
- [13] D. M. Hall, M. Leslie & E. Turner, *J. chem. Soc.* 1950, 711.
- [14] E. A. Chandross & H. T. Thomas, *J. Amer. chem. Soc.* 94, 2421 (1972).
- [15] G. Wittig & G. Skipka, *Liebigs Ann. Chem.* 1975, 1157.
- [16] C. D. Tulloch & W. Kemp, *J. chem. Soc.* 1971, 2824.
- [17] W. H. Laarhoven & T. J. H. M. Cuppen, *J. chem. Soc. Perkin I* 1972, 2074.
- [18] E. Vogel, W. Frass & J. Wolpers, *Angew. Chem.* 75, 979 (1963).
- [19] J. Wolpers, Dissertation, Universität Köln 1963.
- [20] C. Elschenbroich, F. Gerson & V. Boekelheide, *Helv.* 58, 1245 (1975).
- [21] S. H. Glarum & L. C. Snyder, *J. chem. Physics* 36, 2989 (1962).
- [22] F. Gerson, persönliche Mitteilung; C. Wydler, Dissertation, Universität Basel 1976.
- [23] E. Müller, H. Kessler & H. Suhr, *Tetrahedron Letters* 1965, 423.
- [24] J. van der Kooij, C. Gooijer, N. H. Velthorst & C. McLean, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* 90, 732 (1971).
- [25] A. D. McLachlan, *Mol. Physics* 3, 233 (1966).
- [26] K. Müllen, *Helv.* 61, 1296 (1978).
- [27] K. Müllen, in Vorbereitung.
- [28] K. Shudo, T. Kobayashi & C. Utsonomiya, *Tetrahedron* 33, 1721 (1977).
- [29] R. C. Haddon, *Tetrahedron Letters* 1974, 4303.
- [30] R. Hoffmann & R. B. Davidson, *J. Amer. chem. Soc.* 93, 5699 (1971).
- [31] F. Gerson, K. Müllen & E. Vogel, *Helv.* 54, 1046 (1971).
- [32] P. Bischof, R. Gleiter & R. Haider, *Angew. Chem.* 89, 122 (1977); *Angew. Chem. Internat. Ed.* 16, 110 (1977).
- [33] G. Maier, «Valenzisomerisierungen», Verlag Chemie, Weinheim 1972, S. 157.
- [34] R. Hoffmann, S. Swaminathan, B. G. Odell & R. Gleiter, *J. Amer. chem. Soc.* 92, 7001 (1970).
- [35] L. L. Miller & L. J. Jacoby, *J. Amer. chem. Soc.* 91, 1130 (1969).