

258. Radikaltrianionen von Isopyrenen

von Walter Huber

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Basel, Klingelbergstr. 80, CH-4056 Basel

(19.IX.83)

Radical Trianions of Isopyrenes

Summary

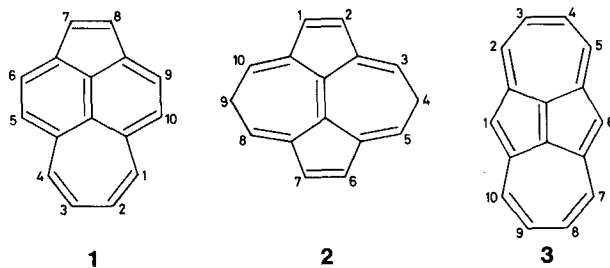
The radical trianions derived from acepleiadiylene (**1**), dicyclopenta[*ef, kl*]heptalene (**2**) and dicyclohepta[*cd, gh*]-pentalene (**3**) are described. Whereas the hyperfine data of 1^{3-} and 2^{3-} are consistent with the predictions of an HMO-*McLachlan*-procedure, the corresponding data of 3^{3-} substantially differ from the calculated values. The spin distribution in 3^{3-} is polarized by the counterions in such a way, that the hyperfine data of this radical trianion no longer reflect the D_{2h} -symmetry of the neutral compound **3** and the radical anion 3^- . In addition, the interaction of the charged organic ion 3^{3-} with the counterions influences the energy of the low-lying antibonding molecular orbitals LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) and NLUMO (next lowest unoccupied molecular orbital). The passage from a looser ion pair ($3^{3-}/3\text{Li}^+$) to a tighter ion pair ($3^{3-}/3\text{Na}^+$, $3^{3-}/3\text{K}^+$) causes a change in the orbital sequence of LUMO and NLUMO.

Einleitung. – In den letzten Jahren sind in zunehmendem Masse mehrfach geladene Kohlenwasserstoffe einer Untersuchung zugänglich gemacht worden. Vor kurzem gelang beispielsweise der Nachweis einer reversiblen Tetraanionstufe für das 9,9'-Bianthryl-10,10'-dicarbonitril [1]. NMR-spektroskopische Untersuchungen (^1H , ^{13}C) an Dianionen und Tetraanionen konjugierter Kohlenwasserstoffe [2–11] unterstreichen den Einfluss der in den Ionen zusätzlich besetzten Molekülorbitale auf die Bindungsverhältnisse und die Molekülgeometrie. Darüberhinaus zeigen diese geladenen Kohlenwasserstoffe vielfach eine gegenüber den Neutralverbindungen völlig veränderte Reaktivität [12] [13].

Die zwischen Dianionen und Tetraanionen auftretenden Trianionen wurden bisher kaum untersucht. Wir haben kürzlich anhand einer Reihe konjugierter Kohlenwasserstoffe auf die Bedeutung von Radikaltrianionen als neue Modellverbindungen für die ESR-Spektroskopie hingewiesen [14]. Die zentrale Frage in der ESR-spektroskopischen Untersuchung dieser hochgeladenen paramagnetischen Ionen zielt auf die Ermittlung der Spinverteilung. Man hat zu untersuchen, wieweit sich diese – analog zu den entsprechenden Monoanionen – durch eine Besetzung des nächst höheren Molekülorbitals deuten lässt. Aufgrund der hohen Ladung wird für diese Radikaltrianionen die Wechselwirkung mit den Gegenionen ausgeprägter sein als in den Radikalanionen. Von einer ESR-spektro-

skopischen Untersuchung ist Information über die Struktur derartiger Ionenpaare zu erwarten.

In der vorliegenden Arbeit sollen diese Problemstellungen anhand der nicht alternierenden pyren-isomeren Kohlenwasserstoffe Acepleiadylen (**1**) [15], Dicyclopenta[*ef,kl*]heptalen (**2**) [16] [17] und Dicyclohepta[*cd,gh*]pentalen (**3**) [18] angegangen werden.



Die Radikalanionen 1^- [19], 2^- [3] und 3^- [20] sind seit langem bekannt und ESR-spektroskopisch beschrieben. Von **1** wurde über die Dianionen und Tetraanionen berichtet [5] [13], so dass hier auch das paramagnetische Trianion als Zwischenprodukt der Reduktion zu erwarten ist. Von **2** und **3** sind als diamagnetische Ionen zwar nur die Dianionen untersucht worden [3]. Die Präsenz tiefliegender NLUMO's (next lowest unoccupied molecular orbital) in **2** ($E_{\text{HMO}} = \alpha - 0.445\beta$) und **3** ($E_{\text{HMO}} = \alpha - 0.479\beta$) weist jedoch darauf hin, dass die Darstellung der Trianionen 2^{3-} und 3^{3-} möglich sein sollte.

Experimentelles. – Acepleiadylen (**1**), Dicyclopenta[*ef,kl*]heptalen (**2**) und Dicyclohepta[*cd,gh*]pentalen (**3**) wurden von Prof. E. Vogel und Prof. K. Müllen (Universität Köln) für die vorliegenden Untersuchungen zur Verfügung gestellt.

Für die Darstellung der Trianionen wurde eine Lösung der Neutralsubstanz (ca. 0.02M) in Tetrahydrofuran (THF), 1,2-Dimethoxyethan (DME) sowie in Gemischen von THF/DME ca. 1:1 und DME/Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPA) ca. 5:1 mit einer aktiven Alkalimetalloberfläche (Li, Na, K) in Kontakt gebracht. Der Fortgang der Reduktion konnte ESR-spektroskopisch verfolgt werden. Nach kurzer Reduktionszeit wurden in allen Fällen die ESR-Spektren der Radikalanionen beobachtet. Weiterreduktion führte auf der Stufe der Dianionen zum Verschwinden dieser Primärspektren. Zusätzlicher Kontakt mit der Metalloberfläche bewirkte dann das Anwachsen neuer ESR-Signale, welche den Radikaltrianionen zugeordnet wurden. Der Strukturbeweis für die Trianionen beruhte einerseits auf der Analyse der ESR-Spektren (vgl. *Resultate*) andererseits zeigten die folgenden Zusatzexperimente klar, dass in etherischen Lösungsmitteln die Elektronentransferprozesse ohne eine Veränderung des Molekülgerüsts ablaufen: Reoxidation der Trianionlösung mit trockenem O_2 lieferte die Neutralverbindungen zurück, und die Reaktion einer Trianionlösung mit unreduzierter Ausgangssubstanz führte zum ESR-Spektrum des Radikalanions. Die 1H -Kopplungskonstanten der Trianionen erhielt man aus der Lage der Absorptionslinien in den ENDOR-Spektren. Die Multiplizität einzelner Sätze äquivalenter Protonen sowie die Grösse und Anzahl der auftretenden Metallkopplungskonstanten wurden durch eine Simulation der entsprechenden ESR-Spektren ermittelt. ESR- und ENDOR-Experimente wurden auf einem ESR-Gerät (E-9) und einer ENDOR-Einheit (E-1700) der Firma Varian aufgenommen.

Resultate. – *Radikalanionen von 1, 2 und 3.* Von den Radikalanionen 1^- [19], 2^- [3] und 3^- [20] sind für DME als Lösungsmittel seit längerer Zeit die Hyperfeindaten bekannt. Wir haben die K-Salze dieser Radikalanionen zusätzlich in MTHF untersucht. Die Hyperfeinstruktur der entsprechenden ESR-Spektren (Fig. 1) ist in diesem Lösungsmittel durch eine ^{39}K -Kopplungskonstante beeinflusst. Sie beträgt für $1^-/K^+$ 0.007 mT,

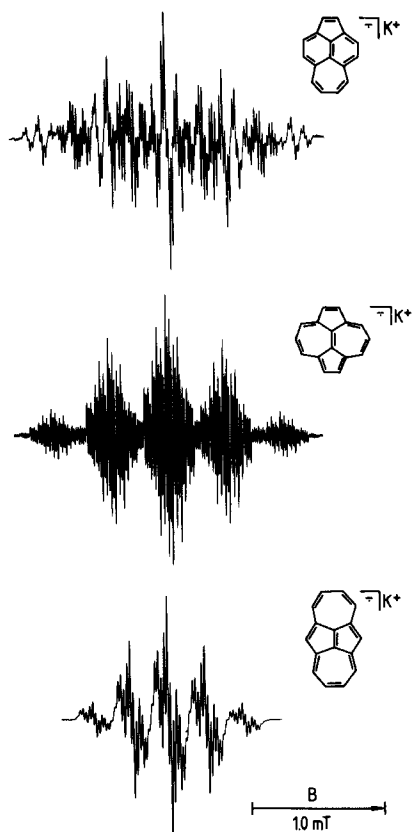


Fig. 1. ESR-Spektren der Radikal-anionen $1^{\cdot-}$ ($T = 193$ K), $2^{\cdot-}$ ($T = 213$ K) und $3^{\cdot-}$ ($T = 193$ K). Lösungsmittel: MTHF; Gegenion: K^+ .

für $2^{\cdot-}/K^+$ 0.015 mT und für $3^{\cdot-}/K^+$ 0.01 mT ($T \approx 190$ K). Die 1H -Kopplungskonstanten von $1^{\cdot-}$ (Tab. 1) und $2^{\cdot-}$ (Tab. 2) sind weit weniger von der Änderung des Lösungsmittels betroffen als diejenigen von $3^{\cdot-}$ (Tab. 3).

Radikaltrianionen von 1, 2 und 3. Die Radikaltrianionen von 1 und 2 sind als Trikaliumsalze ($1^{3\cdot-}/3K^+$, $2^{3\cdot-}/3K^+$) in THF/DME ca. 1:1 in einer für eine ESR-spektroskopische Untersuchung ausreichenden Konzentration darstellbar. In weniger gut solvatisierenden Lösungsmitteln wie THF bzw. MTHF sind diese Radikaltrianionen nur ungenügend löslich; in stärker solvatisierenden Lösungsmitteln wie DME oder DME/HMPA erweisen sie sich als unbeständig.

Im ENDOR-Spektrum von $1^{3\cdot-}/3K^+$ (Fig. 2) sind vier Absorptionslinien zu erkennen, welche 1H -Kopplungskonstanten von 0.625, 0.216, 0.068 und <0.01 mT entsprechen. Aufgrund der Analyse des ESR-Spektrums (Fig. 2) sind die Kopplungskonstanten von 0.625, 0.216 und <0.01 mT je einem Satz von zwei, diejenige von 0.068 einem Satz von vier äquivalenten Protonen zuzuschreiben. Die Hyperfeinstruktur des ESR-Spektrums ist zusätzlich durch die Kopplungskonstante (0.045 mT) zweier ^{39}K -Kerne beeinflusst.

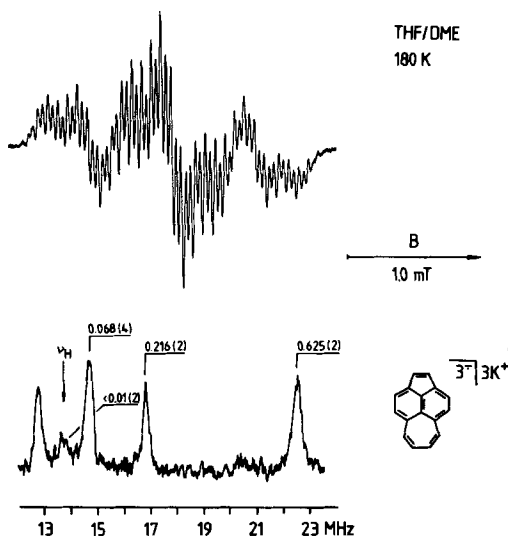


Fig. 2. ESR- (oben) und ENDOR-Spektrum (unten) von $1^{3\cdot}/3K^+$. Im ENDOR-Spektrum ist die Grösse der 1H -Kopplungskonstanten in mT und die Anzahl äquivalenter Protonen (in Klammern) angegeben. ν_H = Frequenz des freien Protons.

Aus dem ENDOR-Spektrum von $2^{3\cdot}/3K^+$ (Fig. 3) lassen sich drei unterschiedliche Kopplungskonstanten von 0.396, 0.257 und 0.10 mT entnehmen. Die Analyse des entsprechenden ESR-Spektrums (Fig. 3) zeigt, dass die beiden grösseren 1H -Kopplungskonstanten von Sätzen zu vier und die kleinste von einem Satz zu zwei äquivalenten

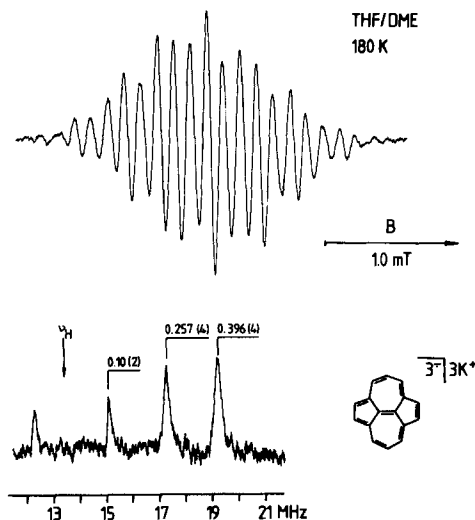


Fig. 3. ESR- (oben) und ENDOR-Spektrum (unten) von $2^{3\cdot}/3K^+$. Im ENDOR-Spektrum ist die Grösse der 1H -Kopplungskonstanten in mT und die Anzahl äquivalenter Protonen (in Klammern) angegeben. ν_H = Frequenz des freien Protons.

Protonen stammen. Die grosse Linienbreite im ESR-Spektrum muss auf unaufgelöste Kopplungskonstanten von einem oder mehreren ^{39}K -Kernen zurückgeführt werden.

Das Dicyclopentaheptalen **3** wurde in THF, DME und DME/HMPA *ca.* 5 : 1 mittels Li, Na und K über die Stufe des Radikalanions hinaus reduziert. In Fig. 4 sind die ESR- und die ENDOR-Spektren von 3^{3-} als Trilithium- ($3^{3-}/3\text{Li}^+$), Trinatrium- ($3^{3-}/3\text{Na}^+$) und Trikaliumsalz- ($3^{3-}/3\text{K}^+$) in DME als Lösungsmittel abgebildet. Die ESR-Spektren dieser Trialkalimetallsalze in THF als Lösungsmittel sind nur ungenügend aufgelöst, sodass trotz der Information aus den entsprechenden ENDOR-Spektren eine Analyse unmöglich war. Im stärker solvatisierenden Lösungsmittelgemisch (DME/HMPA) sind die Trianionen unbeständig. Für $3^{3-}/3\text{Li}^+$ kann ein protoniertes Folgeprodukt ESR-spektroskopisch nachgewiesen werden (vgl. *Anhang*). Aus dem ENDOR-Spektrum von $3^{3-}/3\text{K}^+$ können sechs ^1H -Kopplungskonstanten entnommen werden: 0.333 (2H),

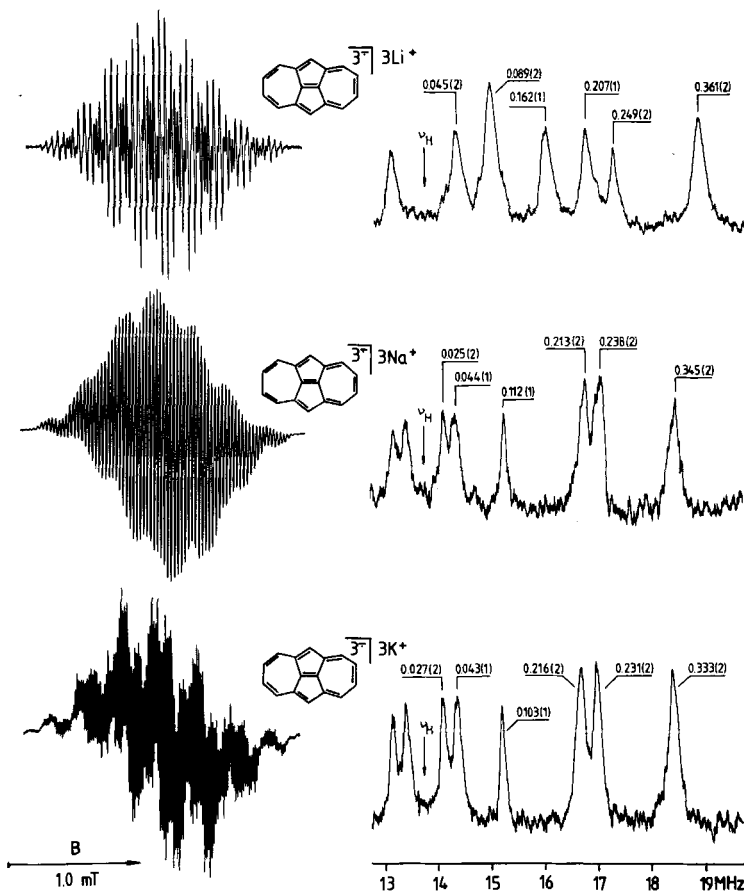


Fig. 4. ESR- (links) und ENDOR-Spektren (rechts) von $3^{3-}/3\text{M}^+$ ($\text{M}^+ = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+$; Lösungsmittel: DME; $T = 193\text{ K}$). In den ENDOR-Spektren ist die Grösse der ^1H -Kopplungskonstanten in mT und die Anzahl äquivalenter Protonen (in Klammern) angegeben. ν_{H} = Frequenz des freien Protons.

0.231 (2H), 0.216 (2H), 0.103 (1H), 0.043 (1H) und 0.027 mT (2H). Die Anzahl äquivalenter Protonen ergibt sich aus einer Analyse des entsprechenden ESR-Spektrums, dessen Hyperfeinstruktur zusätzlich durch eine Kopplungskonstante zweier ^{39}K -Kerne von 0.014 mT beeinflusst ist. Die Kopplungskonstanten von $3^{3-}/3\text{Na}^+$ sind nur geringfügig von denjenigen des Trikaliumsalzes verschieden (vgl. ENDOR-Spektrum in *Fig. 4* und *Tab. 3*). Die Hyperfeinstruktur des entsprechenden ESR-Spektrums weist zusätzlich zu diesen ^1H -Kopplungskonstanten eine Kopplungskonstante zweier ^{23}Na -Kerne von 0.028 mT auf. Auch im ENDOR-Spektrum von $3^{3-}/3\text{Li}^+$ sind Absorptionssignale von sechs Sätzen von Protonen zu erkennen. Sie entsprechen ^1H -Kopplungskonstanten von 0.361 (2H), 0.249 (2H), 0.207 (1H), 0.162 (1H), 0.089 (2H) und 0.045 (2H) mT. Im Gegensatz zu $3^{3-}/3\text{K}^+$ und $3^{3-}/3\text{Na}^+$ fehlt im ESR-Spektrum von $3^{3-}/3\text{Li}^+$ eine Aufspaltung durch die Kerne der Alkalimetallkationen (^7Li).

Diskussion. – *Einfluss der Ionenpaarung.* Die Beschreibung negativ geladener Kohlenwasserstoffe setzt erfahrungsgemäss eine Kenntnis des Solvatationszustandes der vorliegenden Ionenarten voraus [21] [22] [23]. Für paramagnetische Anionen liefert die ESR-Spektroskopie die genaueste Information über die Art und das Ausmass einer Wechselwirkung, welche der geladene Kohlenwasserstoff mit Gegenionen eingeht. Ein eindeutiger Hinweis auf das Vorliegen von Kontaktionenpaaren ist dabei das Auftreten von Hyperfeinwechselwirkungen mit den Kernen dieser Gegenionen (im allgemeinen Kerne der Alkalimetallkationen wie ^7Li , ^{23}Na , ^{39}K , ^{133}Cs). Da die Spinverteilung und die Ladungsverteilung empfindlich auf die Assoziation eines Gegenions reagieren, gelingt auch bei Abwesenheit von Metallkopplungskonstanten der Nachweis einer Wechselwirkung durch eine gezielte Untersuchung der Veränderung von ^1H -Kopplungskonstanten in Abhängigkeit von Lösungsmittel, Gegenion und Temperatur. Radikalanionen von Paracyclophanen [24] [25] [26] stellen repräsentative Beispiele für derartige Untersuchungen dar. In Kontaktionenpaaren bleibt die Spinpopulation auf eine Molekülhälfte lokalisiert und die ESR-spektroskopischen Daten spiegeln eine gegenüber der Neutralsubstanz (bzw. gegenüber dem solvensseparierten Ionenpaar) erniedrigte Symmetrie wider.

Aus den beobachteten ^{39}K -Kopplungskonstanten folgt zwingend, dass die K-Salze der Verbindungen 1–3 ($1^-/\text{K}^+$, $2^-/\text{K}^+$, $3^-/\text{K}^+$) in MTHF als Kontaktionenpaare vorliegen. Bemerkenswert für die nachfolgende Betrachtung der Trialkalimetallsalze ist der unterschiedliche Einfluss einer derartigen Assoziation auf die Spinverteilung im geladenen Kohlenwasserstoff. Für 1^- und 2^- sind die ^1H -Kopplungskonstanten im solvensseparierten Ion (DME) nur geringfügig von denjenigen im Kontaktionenpaar (MTHF) verschieden (vgl. *Tab. 1* und *2*). Hingegen sprechen die ^1H -Kopplungskonstanten von 3^- in bemerkenswerter Weise auf die Änderungen des Lösungsmittels an. In DME nehmen die Kopplungskonstanten in der Reihenfolge $a_{\text{H}3,4,8,9} > a_{\text{H}2,5,6,10} > a_{\text{H}1,6}$ ab. In MTHF ist diese Sequenz teilweise vertauscht ($a_{\text{H}3,4,8,9} > a_{\text{H}1,6} > a_{\text{H}2,5,6,10}$).

Für die Trianionen leistet die Ausbildung von Kontaktionenpaaren zweifellos einen Beitrag zu deren Beständigkeit. Für $1^{3-}/3\text{K}^+$, $3^{3-}/3\text{Na}^+$ und $3^{3-}/3\text{K}^+$ belegt die Beobachtung von ^{39}K - bzw. ^{23}Na -Kopplungskonstanten eindeutig die Existenz von Assoziaten. Der spektroskopische Nachweis von jeweils nur zwei äquivalenten Alkalimetallkernen schliesst eine zusätzliche, schwächere Wechselwirkung mit einem dritten Alkalimetallkation nicht aus. Im ESR-Spektrum von $2^{3-}/3\text{K}^+$ bedingen kleine, nicht

aufgelöste ^{39}K -Kopplungskonstanten eine ungewöhnlich grosse Linienbreite. Das Fehlen einer ^7Li -Kopplungskonstante im ESR-Spektrum von $3^{3-}/3\text{Li}^+$ schliesst, wie wir nachfolgend anhand der Spinverteilung noch zeigen werden, das Vorliegen von Kontaktpaaren nicht aus.

Wie in den Radikalanionen (1^- , 2^- , 3^-) hat auch in den Radikaltrianionen (1^{3-} , 2^{3-} , 3^{3-}) die Assoziation der Alkalikationen einen unterschiedlichen Einfluss auf die Spinverteilung. Dies wird schon durch einen qualitativen Vergleich der entsprechenden ESR-Daten offensichtlich. Für das Trianion 1^{3-} bzw. 2^{3-} beobachtet man wie für das Radikalanion (1^- bzw. 2^-) drei Sätze äquivalenter Protonen. Die Hyperfeindaten spiegeln trotz einer Assoziation von Gegenionen eine gegenüber der Neutralverbindung unveränderte Symmetrie wider. Im Gegensatz dazu ist der Übergang vom Radikalanion 3^- zum Trianion 3^{3-} durch eine Zunahme der Anzahl unterschiedlicher Kopplungskonstanten von drei auf sechs gekennzeichnet. Dass es sich bei diesen ^1H -Kopplungskonstanten um die Hyperfeindaten von 3^{3-} und nicht um diejenigen eines Folgeproduktes handelt, schliessen wir aus unseren Reoxidations- und Komproportionierungsexperimenten (vgl. *Experimentelles*). Zudem lassen sich diese Daten (vgl. *Spinverteilung*) mit theoretischen Erwartungswerten für 3^{3-} korrelieren. Sie unterscheiden sich wesentlich von denjenigen der protonierten Form ($3\text{-H}^{2-}/2\text{Li}^+$) des Trianions 3^{3-} , welche in DME/HMPA als Folgeprodukt der Reduktion entsteht. Die Assoziation der Gegenionen induziert in 3^{3-} – und dies gilt nun auch für das Li-Salz – eine Polarisation der Spinverteilung, wodurch die ursprüngliche D_{2h} -Symmetrie der Neutralverbindung verloren geht. Eine vergleichbare Polarisation von Ladung wurde kürzlich für das Dianion des Tetraphenylens beschrieben [4].

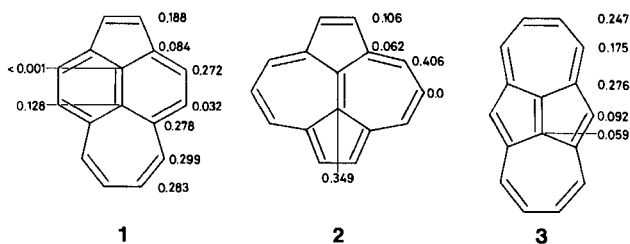


Fig. 5. Nach dem HMO-Verfahren berechnete Zunahme der π -Ladungsdichte (Δq_{μ}) beim Übergang von den Neutralverbindungen **1**, **2** und **3** zu den entsprechenden Radikaltrianionen 1^{3-} , 2^{3-} und 3^{3-} .

Wir erklären obige Unterschiede durch die Art der Ladungsverteilung in den Trianionen, welche aus elektrostatischen Gründen die relative Lage der Kationen zum geladenen Kohlenwasserstoff bestimmt. Diese Ladungsverteilung ist schon auf der Stufe der Dianionen für diese Reihe strukturverwandter Polycyclen sehr verschieden. Dies folgt aus der NMR-spektroskopischen Untersuchung von 1^{2-} , 2^{2-} und 3^{2-} [5] [3] und aus Abfangreaktionen mit elektrophilen Reagenzien [13] [12]. Für die Trianionen kann eine Aussage über die Ladungsverteilung auf HMO-Berechnungen abgestützt werden. Die Ergebnisse einer derartigen Rechnung sind in Fig. 5 zusammengefasst. Auffallend ist die ausgeprägte Inhomogenität dieser Ladungsverteilung. Im Trianion 1^{3-} ist ein Grossteil der negativen Überschussladung im Siebenringfragment lokalisiert. In 2^{3-} kommt es zu

einer ausgeprägten Ladungshäufung im Heptalengrundgerüst. Aufgrund elektrostatischer Argumente ist der Schluss gerechtfertigt, dass sich die Trianionen 1^{3-} und 2^{3-} hauptsächlich über diese Fragmente durch eine Wechselwirkung mit den Gegenionen stabilisieren. In 1^{3-} sollten deshalb die zwei im ESR-Spektrum nachgewiesenen Kaliumkationen oberhalb und unterhalb des Siebenrings angeordnet sein. Bei einer entsprechenden Anordnung von Gegenionen in 2^{3-} (z.B. oberhalb und unterhalb der zentralen Doppelbindung) liegen die Kaliumkationen in der Knotenebene des einfach besetzten Molekülorbitals (vgl. *Spinverteilung*) wodurch deren geringer Betrag (im ESR-Spektrum sind die Kopplungskonstanten der ^{39}K -Kerne nicht aufgelöst) erklärt würde.

Bei den beiden tiefstliegenden, antibindenden Molekülorbitalen von **3** handelt es sich um annähernd reine Perimeterorbitale (vgl. *Fig. 6*). Als Folge davon ist in 3^{3-} die Überschussladung mehr oder weniger homogen auf die Zentren des Perimeters verteilt, während die zentrale Doppelbindung fast keine negative Ladung aufnimmt. Die Wechselwirkung von 3^{3-} mit den Gegenionen erfolgt im Gegensatz zu 1^{3-} bzw. 2^{3-} ausschliesslich über periphere Zentren und bewirkt bei Abwesenheit einer schnellen Fluktuation eine gegenüber der Neutralverbindung verringerte Symmetrie. Aufgrund der im ESR-Spektrum beobachteten Metallkopplungskonstanten liegt der Schluss nahe, dass $3^{3-}/3\text{K}^+$ und $3^{3-}/3\text{Na}^+$ zur Hauptsache eine Wechselwirkung mit zwei Alkalimetallkationen eingehen. Die sechs unterschiedlichen ^1H -Kopplungskonstanten in diesen Trialkalimetallsalzen sprechen für eine C_{2v} -Symmetrie dieser Assoziat. Letztere ist nur durch eine «syn-Anordnung» dieser äquivalenten Kationen realisierbar, wobei die berechnete Ladungsverteilung (vgl. *Fig. 5*) für deren Lokalisierung zwischen C(2a) und C(3) bzw. C(10a) und C(9) spricht. Aufgrund der Anzahl beobachteter ^1H -Kopplungskonstanten muss für das Trilithiumsalz ($3^{3-}/3\text{Li}^+$) eine vergleichbare Struktur des Ionenpaares angenommen werden. Die nachfolgende Diskussion der Spinverteilung zeigt jedoch deutlich, dass die Wechselwirkung von 3^{3-} mit den Lithiumkationen weniger ausgeprägt ist als mit den Kalium- bzw. Natriumkationen.

Spinverteilung. Erfahrungsgemäss wird die Energiesequenz der tiefstliegenden, antibindenden Molekülorbitale in planaren, polycyclischen π -Systemen durch das HMO-Modell [27] zuverlässig beschrieben. Darüberhinaus liefert es in Verbindung mit dem *McLachlan*-Verfahren [28] und der *McConnell*-Beziehung [29] eine Voraussage für die Spinverteilung und die Grösse der ^1H -Kopplungskonstanten in den entsprechenden Radikalanionen. Die Anwendbarkeit dieser Modellrechnungen auf höher geladene paramagnetische Systeme wurde bisher wenig überprüft. Dieser Problembereich wird deshalb zwangsläufig zur zentralen Fragestellung bei der nachfolgenden Interpretation der ^1H -Kopplungskonstanten von 1^{3-} , 2^{3-} und 3^{3-} . Für die drei Systeme dient als Grundlage der Diskussion ein HMO-*McLachlan*-Verfahren, welches für die Radikalanionen 1^- [19], 2^- [3] und 3^- [20] befriedigende Resultate liefert ($\alpha_\mu = \alpha$, $\beta_{\mu\nu} = \beta$, $\lambda = 1.2$). In *Fig. 6* sind die beiden untersten, antibindenden Molekülorbitale (LUMO: «lowest unoccupied molecular orbital»; NLUMO: «Next lowest unoccupied molecular orbital») von **1**, **2** und **3** schematisch dargestellt. Sie sind bezüglich einer auf dem π -System senkrecht stehenden und entlang der zentralen Doppelbindung verlaufenden Spiegelebene als symmetrisch (ψ_s) bzw. antisymmetrisch (ψ_a) charakterisiert.

Im Radikalanion von **1** ist in Übereinstimmung mit der HMO-Rechnung das Molekülorbital ψ_a einfach besetzt [19]. Anhand von ^{13}C -NMR-Spektren sowie anhand von

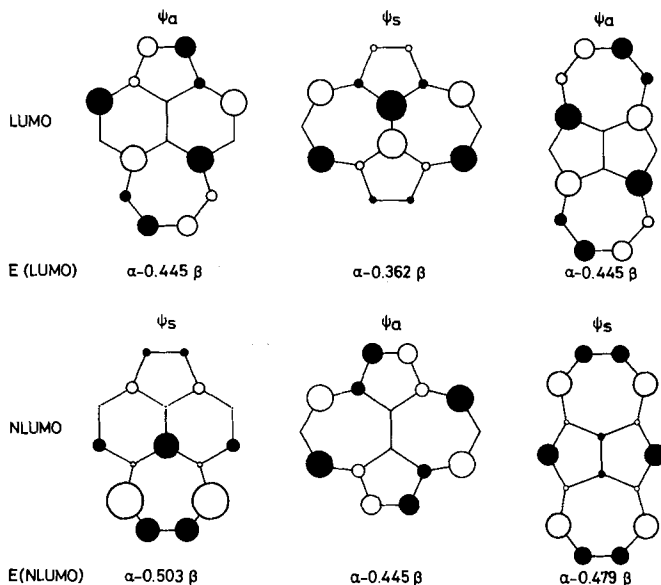


Fig. 6. *LUMO's* («lowest unoccupied molecular orbital») und *NLUMO's* («next lowest unoccupied molecular orbital») für die Verbindungen **1**, **2** und **3**

Abfangexperimenten wird eindeutig belegt, dass beim Übergang zum Dianion $\mathbf{1}^{2-}$ das zusätzliche Elektron mit entgegengesetztem Spin in dasselbe Orbital ψ_a eingefüllt wird [5] [13]. Konsequenterweise erwartet man im Trianion deshalb eine einfache Besetzung von ψ_s . Diese Voraussage wird durch die Korrelation der beobachteten ^1H -Kopplungskonstanten mit den für die einfache Besetzung von ψ_s berechneten Spinpopulationen (q_μ : NLUMO) überzeugend bestätigt (vgl. Tab. 1). Wie für das Radikalanion $\mathbf{1}^-$ besteht auch für das Radikaltrianion $\mathbf{1}^{3-}$ ein linearer Zusammenhang zwischen berechneten Spinpopulationen (q_μ) und beobachteten Kopplungskonstanten ($a_{\text{H}\mu}$), welcher durch die

Tabelle 1. Protonen- ($a_{\text{H}\mu}$) und Alkalimetall-Kopplungskonstanten (a_{M^+} , in mT) für das Radikalanion ($\mathbf{1}^-$) bzw. das Radikaltrianion ($\mathbf{1}^{3-}$) des Acepleiadylens (**1**). Mittels des HMO-McLachlan-Verfahrens [28] berechnete Spinpopulationen (q_μ : LUMO, q_μ : NLUMO) sowie die Proportionalitätsfaktoren ($Q_{\text{C-H}}$) aus der McConnell-Beziehung [29].

	1,4 ^{a)}	2,3 ^{a)}	5,10 ^{a)}	6,9 ^{a)}	7,8 ^{a)}	a_{M^+}	g	$Q_{\text{C-H}}$
$\mathbf{1}^-/\text{K}^+$ (MTHF)	0.089	0.279	0.026	0.426	0.230	0.007 ($1 \times {}^{39}\text{K}$)	2.0027	2.29 ^{b)}
$\mathbf{1}^-/\text{Na}^+$ (DME) [19]	0.08	0.276	0.0205	0.404	0.244			
$\mathbf{1}^{3-}/3\text{K}^+$ (THF/DME)	0.625	0.216	0.068	0.068	<0.01 ^{c)}	0.045 ($2 \times {}^{39}\text{K}$)	2.0028	2.19 ^{d)}
q_μ : LUMO	-0.003	0.107	-0.057	0.195	0.096			
q_μ : NLUMO	0.306	0.080	0.040	-0.024	0.000			

^{a)} Positionen.

^{b)} $a_{\text{H}\mu}$ ($\mathbf{1}^-$) korreliert mit q_μ (LUMO).

^{c)} Kopplungskonstante nicht aufgelöst im ESR-Spektrum.

^{d)} $a_{\text{H}\mu}$ ($\mathbf{1}^{3-}$) korreliert mit q_μ (NLUMO).

McConnell-Beziehung widergegeben wird [29]. Der Proportionalitätsfaktor (Q_{C-H}) entspricht mit 2.19 mT im wesentlichen einem Wert wie er aus der Behandlung von Radikalanionen resultiert.

Analoge Überlegungen wie für **1** gelten auch für **2**. Die ESR-spektroskopischen Befunde am Radikalanion 2^- und die ^{13}C -NMR-Spektren des Dianions [30] zeigen klar, dass es sich beim LUMO von **2** um das Orbital ψ_s handelt. Die einfache Besetzung von ψ_a im Radikaltrianion 2^{3-} wird schon beim qualitativen Vergleich der ESR-Spektren von 2^- und 2^{3-} offenkundig. Das LUMO (ψ_s) von **2** ist in seinem Knotenverhalten vergleichbar mit dem LUMO im bicyclischen homologen Heptalen [31]. Bezeichnend sind die grossen Koeffizienten an der zentralen Doppelbindung. Als Folge davon ist in 2^- ein Grossteil der Spindichte auf nicht-protontragende Zentren lokalisiert und das ESR-Spektrum weist eine geringe Gesamtbreite von 2.11 mT auf. Im Orbital ψ_a ist demgegenüber die zentrale Doppelbindung durch zirkulare Knotenebenen von der Peripherie separiert. Es stellt ein Perimeterorbital dar, in welchem wir die Spindichte bevorzugt an protontragenden Zentren erwarten. Die Besetzung von ψ_a in 2^{3-} macht sich deshalb durch eine grössere Gesamtbreite des ESR-Spektrums (2.81 mT) bemerkbar. Diese qualitativen Argumente werden durch die für das Radikaltrianion beobachteten ^1H -Kopplungskonstanten gestützt. Aufgrund der im ESR-Spektrum auftretenden Multiplizität ist die Kopplungskonstante von 0.10 mT zweifelsfrei den Protonen H-C(4) und H-C(9) zuzuordnen. Da ψ_a wie ψ_s eine Knotenebene durch die beiden Zentren C(4) und C(9) aufweist, überrascht die Ähnlichkeit dieser ^1H -Kopplungskonstante mit der entsprechenden im Radikalanion (0.094 mT) nicht. Sie ist ein Hinweis für das Vorliegen einer vergleichbaren π - π - [29] und π - σ -Spinpolarisation [30] in Radikalanion und Radikaltrianion. Die Unterscheidung von H-C(3), H-C(5), H-C(8), H-C(10) (0.396 mT) und H-C(1), H-C(2), H-C(6), H-C(7) (0.257 mT) beruht auf dem Vergleich der beobachteten ^1H -Kopplungskonstanten mit berechneten Spinpopulationen (ρ_μ : NLUMO).

Tabelle 2. Protonen- ($a_{\text{H}\mu}$) und Alkalimetall-Kopplungskonstanten (a_{M^+} , in mT) für das Radikalanion 2^- und das Radikaltrianion 2^{3-} des Dicycloheptapentalens **2**. Mittels des HMO-McLachlan-Verfahrens [28] berechnete Spinpopulationen (ρ_μ : LUMO, ρ_μ : NLUMO) sowie die Proportionalitätsfaktoren (Q_{C-H}) aus der *McConnell*-Beziehung [29].

	1,2,7,6 ^{a)}	3,5,8,10 ^{a)}	4,9 ^{a)}	a_{M^+}	g-Faktor	Q_{C-H}
$2^-/K^+$ (MTHF)	0.063	0.426	0.095	0.015 ($\times 3^9\text{K}$)	2.0026	2.38 ^{b)}
$2^-/K^+$ (DME) [3]	0.064	0.423	0.094			
$2^{3-}/3K^+$ (THF/DME)	0.257	0.396	0.100		2.0028	2.29 ^{c)}
ρ_μ : LUMO	-0.005	0.193	-0.054			
ρ_μ : NLUMO	0.099	0.180	-0.056			

^{a)} Positionen.

^{b)} $a_{\text{H}\mu}$ (2^-) korreliert mit ρ_μ (LUMO).

^{c)} $a_{\text{H}\mu}$ (2^{3-}) korreliert mit ρ_μ (NLUMO).

In Analogie zu **1** bzw. **2** sollten auch die beiden tiefstliegenden Molekülorbitale des Dicycloheptapentalens **3** (Fig. 6) eine Interpretation der Hyperfeindaten von 3^- und 3^{3-} ermöglichen. Im Radikalanion ist in Übereinstimmung mit der Voraussage des HMO-Modells das Orbital ψ_a einfach besetzt [18] (vgl. Tab. 3). Charakteristisch dafür

sind hier die kleinen Kopplungskonstanten der Protonen H–C(1) und H–C(6), welche auf die Knotenebene des einfach besetzten Molekülorbitals durch die entsprechenden Zentren C(1) und C(6) zurückzuführen sind. Das nächst höhere antibindende Orbital ψ_s in **3** (vgl. Fig. 6) besitzt im Gegensatz dazu an den Zentren C(1) und C(6) grosse LCAO-Koeffizienten. Die Voraussage der HMO-Rechnung – die Besetzung von ψ_s im Trianion 3^{3-} – kann deshalb allein durch die Grösse der Kopplungskonstante $a_{H1,6}$ eindeutig überprüft werden.

Eine Zuordnung der Kopplungskonstanten ist jedoch für 3^{3-} aufgrund der beobachteten Symmetrierniedrigung erschwert. Es soll vorerst von der plausiblen Annahme ausgegangen werden, dass die Assoziation von Gegenionen (Li^+ , Na^+ , K^+) im wesentlichen nur eine Polarisierung von Ladungs- bzw. Spindichte im dreifach negativ geladenen Kohlenwasserstoff bedingt. Der Mittelwert von zwei Kopplungskonstanten ($\bar{a}_{H\mu\nu} = 1/2(a_{H\mu} + a_{H\nu})$), welche zweien in der Neutralverbindung und im Radikal anion noch äquivalenten Protonen (H_μ, H_ν) zugeordnet werden, sollte dann ein adäquates Mass für die entsprechende Kopplungskonstante in einem unter experimentellen Bedingungen nicht realisierbaren, ungestörten Trianion sein und mit der für diese Position berechneten Spinpopulation (ρ_μ : NLUMO) korrelieren. Diese Argumentation leitet sich aus den Erfahrungen mit den Radikal anionen von Cyclophanen ab [24] [25] [26].

Tabelle 3. Protonen ($a_{H\mu}$), Alkalimetallkopplungskonstanten (a_{M^+}) und g-Faktoren für das Radikal anion 3^- bzw. das Radikaltrianion 3^{3-} des Dicyclohepta[ef, kl]pentalens (**3**). Mittels des HMO-McLachlan-Verfahrens [28] berechnete Spinpopulationen (ρ_μ : LUMO; ρ_μ : NLUMO) und Proportionalitätsfaktoren (Q_{C-H}) aus der McConnell-Beziehung [29].

	1,6 ^{a)}	2,5,7,10 ^{a)}	3,4,8,9 ^{a)}	a_{M^+}	g-Faktor Q_{C-H}	
$3^-/K^+$ (MTHF)	0.073 (2) ^{b)}	0.023 (4)	0.277 (4)	0.01 $1 \times {}^{39}K$	2.0027	2.47 ^{c)}
$3^-/K^+$ (DME)	0.029 (2)	0.054 (4)	0.267 (4)		2.0024	2.47 ^{c)}
$3^{3-}/3Li^+$ (DME)	0.207 (1) 0.162 (1)	0.361 (2) 0.249 (2)	0.089 (2) 0.045 (2)		2.0027	1.98 ^{d)}
	0.185 ^{e)}	0.305 ^{e)}	0.067 ^{e)}			
$3^{3-}/3Na^+$ (DME)	0.112 (1) 0.044 (1)	0.213 (2) 0.025 (2)	0.345 (2) 0.238 (2)	0.028 ($2 \times {}^{23}Na$)	2.0027	3.42 ^{f)}
	0.078 ^{e)}	0.119 ^{e)}	0.292 ^{e)}			
$3^{3-}/3K^+$ (DME)	0.103 (1) 0.043 (1)	0.216 (2) 0.027 (2)	0.333 (2) 0.231 (2)	0.014 ($2 \times {}^{39}K$)	2.0027	3.23 ^{f)}
	0.073 ^{e)}	0.122 ^{e)}	0.282 ^{e)}			
ρ_μ : LUMO	0.054	-0.002	0.107			
ρ_μ : NLUMO	0.126	0.164	0.040			

^{a)} Positionen.

^{b)} Anzahl äquivalenter Protonen in Klammern.

^{c)} $a_{H\mu}$ (3^-) korreliert mit ρ_μ : LUMO.

^{d)} $a_{H\mu}$ (3^{3-}) korreliert mit ρ_μ : NLUMO.

^{e)} Mittelwert $\bar{a}_{H\mu\nu}$ aus den oberen zwei Kopplungskonstanten.

^{f)} $a_{H\mu}$ (3^{3-}) korreliert mit ρ_μ : LUMO.

Für $3^{3-}/3Li^+$ beobachten wir, neben vier Sätzen zu zwei äquivalenten Protonen, zwei einzelne Protonen mit Kopplungskonstanten von 0.207 und 0.162 mT. Bei diesen beiden Protonen handelt es sich zweifelsfrei um H–C(1) und H–C(6). Eine Unterscheidung zwischen diesen beiden Positionen ist experimentell nicht möglich. Der Mittelwert $\bar{a}_{H1,6}$

(0.185 mT) korreliert gut mit der mittels des HMO-*McLachlan*-Verfahrens für ψ_s berechneten Spinpopulation (q_μ : NLUMO) an C(1) and C(6). Die vier restlichen Kopplungskonstanten lassen sich paarweise so zuordnen, dass ihr Mittelwert jeweils mit den für die entsprechenden Zentren berechneten Spinpopulationen korreliert (vgl. *Tab. 3*). Sieht man also von der durch die Ionenpaarbildung bedingten Symmetrierniedrigung ab, so lassen sich die Hyperfeindaten von $3^{3-}/3\text{Li}^+$ überraschend gut mit den theoretischen Voraussagen in Einklang bringen.

Obwohl wir aufgrund von Symmetriekriterien für $3^{3-}/3\text{Na}^+$ und $3^{3-}/3\text{K}^+$ eine analoge Ionenpaarstruktur wie für $3^{3-}/3\text{Li}^+$ postuliert haben, sind die ^1H -Kopplungskonstanten des Trinatrium- bzw. Trikaliumsalzes keineswegs vergleichbar mit denjenigen des Trilithiumsalzes. Dies betrifft besonders die beiden Protonen H-C(1) und H-C(6), deren Kopplungskonstanten in der vorangegangenen Argumentation als Hinweis für die Besetzung des symmetrischen Orbitals ψ_s gedient haben. Diesen Protonen müssen die in den ESR-Spektren von $3^{3-}/3\text{Na}^+$ bzw. $3^{3-}/3\text{K}^+$ einzeln vorkommenden ^1H -Kopplungskonstanten von 0.112 und 0.044 bzw. 0.103 und 0.043 mT zugeordnet werden. Der Mittelwert dieser Kopplungskonstanten (0.078 bzw. 0.073 mT) – Mass für die Spinpopulation in einem hypothetisch ungestörten Trianion – ist um den Faktor 2.5 kleiner als für $3^{3-}/3\text{Li}^+$ (0.185 mT). Es fällt schwer, diese Abnahme der ^1H -Kopplungskonstanten ($a_{\text{H1}}, a_{\text{H6}}$) auf eine durch die Gegenionen bewirkte Polarisierung der Spindichte zurückzuführen. Die bemerkenswerte Ähnlichkeit dieser Mittelwerte mit der entsprechenden ^1H -Kopplungskonstante von 0.073 mT im Radikalanion 3^- (K^+/MTHF) legt vielmehr die Annahme nahe, dass in $3^{3-}/3\text{Na}^+$ und $3^{3-}/3\text{K}^+$ ein Orbital vom Typ ψ_a einfach besetzt ist. Aufgrund einer derartigen Annahme lassen sich die vier restlichen ^1H -Kopplungskonstanten dieser Trianionen paarweise so zuordnen, dass ihre Mittelwerte $\bar{a}_{\text{H}\mu}$ ebenfalls mit den entsprechenden ^1H -Kopplungskonstanten in 3^- (K^+/MTHF) vergleichbar sind (*Tab. 3*).

Die einfache Besetzung eines Orbitals vom Typ ψ_a in 3^{3-} ist nur realisierbar, wenn beim Übergang von $3^{3-}/3\text{Li}^+$ zu $3^{3-}/3\text{Na}^+$ (oder $3^{3-}/3\text{K}^+$) eine Umkehr der energetischen Sequenz der relevanten Molekülorbitale ψ_s und ψ_a erfolgt. Für ein derartiges Verhalten, welches sich innerhalb der einfachen HMO-Näherung nicht mehr nachvollziehen lässt, gibt es unseres Wissens keinen Präzedenzfall. Es muss auf die geringe Energiedifferenz von ψ_s und ψ_a (vgl. *Fig. 6*) zurückgeführt werden, die, wie nachfolgend gezeigt wird, sehr empfindlich auf eine inhomogene Ladungsverteilung anspricht.

Die « ω -Technik» ist ein Verfahren, welches einer solchen Ladungsverteilung innerhalb eines π -Systems Rechnung trägt [32]. Dem Verfahren liegt die Vorstellung zugrunde, dass als Folge unterschiedlicher Ladungsdichten an den einzelnen π -Zentren die *Coulomb*-Integrale α_μ nicht mehr alle gleich sind. Es berücksichtigt deshalb innerhalb einer HMO-Rechnung einen effektiven Wert von α_μ (α_{eff}), welcher nach *Gleichung 1* in einem linearen Zusammenhang mit der am Zentrum μ auftretenden Ladungsdichte q_μ steht.

$$\alpha_{\text{eff}} = \alpha + (1 - q_\mu)\omega\beta \quad (1)$$

Wir haben dieses Verfahren auf das Trianion des Dicycloheptapentalens **3** angewendet. *Fig. 7* stellt graphisch die Abhängigkeit der Energien von ψ_a ($E(\psi_a)$) und ψ_s ($E(\psi_s)$) vom Parameter ω dar. Dabei ist q_μ die HMO-Ladungsdichte in 3^{3-} und ω variiert zwischen 0 und dem von Streitwieser vorgeschlagenen Wert 1.4. Bereits für $\omega = 0.9$ tritt ein Wechsel

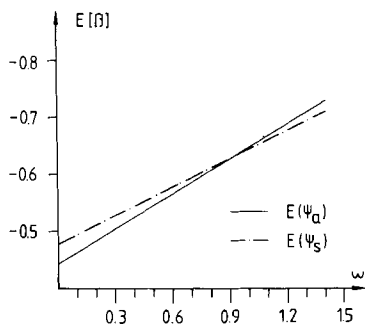
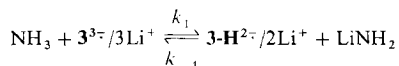


Fig. 7. Abhängigkeit der Orbitalenergien von $\psi_a(E(\psi_a))$ bzw. $\psi_b(E(\psi_b))$ vom Parameter ω

in der Orbitalsequenz ein. Es ist deshalb anzunehmen, dass eine erhöhte Inhomogenität der Ladungsverteilung bei Ausbildung engerer Kontaktionenpaare, d. h. beim Übergang von $3^{3-}/3\text{Li}^+$ zu $3^{3-}/3\text{Na}^+$ bzw. $3^{3-}/3\text{K}^+$ einen solchen Wechsel bewirkt. Die Untersuchungen von diamagnetischen Ionen mittels der ^{13}C -NMR-Spektroskopie belegen, dass eine Inhomogenität der Ladungsverteilung innerhalb des π -Systems beim Übergang von solvensseparierten Ionen zu Kontaktionenpaaren zunimmt [33].

Zusammenfassung. – Die Hyperfeindaten der Radikaltrianionen 1^{3-} und 2^{3-} stehen in Einklang mit den Voraussagen von Rechenmodellen, welche auch für die entsprechenden Radikalanionen (1^- , 2^-) Gültigkeit haben. In 3^{3-} spricht sowohl die Spinverteilung als auch die Energie der tiefstliegenden, antibindenden Molekülorbitale empfindlich auf die Assoziation von Gegenionen an. Der Übergang von einem schwächer ausgebildeten Ionenpaar ($3^{3-}/3\text{Li}^+$) zu einem engen Kontaktionenpaar ($3^{3-}/3\text{Na}^+$, $3^{3-}/3\text{K}^+$) bedingt eine Änderung in der Orbitalsequenz von LUMO und NLUMO. Mittels der « ω -Technik» wird gezeigt, dass die Orbitalenergien von LUMO und NLUMO unterschiedlich von einer durch die Gegenionen induzierten Polarisation der Ladungsdichte abhängen.

Anhang. – Hochgeladene Kohlenwasserstoffe sind extrem basisch und deshalb in Bezug auf eine Protonierung instabil. Für $3^{3-}/3\text{Li}^+$ ist im Lösungsmittelgemisch DME/HMPA eine protonierte Form $3\text{-H}^{2-}/2\text{Li}^+$ stabil und ESR-spektroskopisch charakterisierbar. Das ENDOR-Spektrum von $3\text{-H}^{2-}/2\text{Li}^+$ (Fig. 8: oben links) zeigt vier Absorptionslinien. Die Simulation des entsprechenden ESR-Spektrums (Fig. 8: oben rechts) ergibt zwei Sätze zu vier ($a_{\text{H}\mu} = 0.022$ bzw. $a_{\text{H}\mu} = 0.225$ mT) und einen Satz zu zwei äquivalenten Protonen ($a_{\text{H}\mu} = 0.321$ mT) sowie ein einzelnes Proton ($a_{\text{H}\mu} = 0.117$ mT). Die folgenden Gründe sprechen für das Vorliegen eines protonierten Folgeproduktes von $3^{3-}/3\text{Li}^+$: Die Gesamtzahl der beobachteten Protonen (11H) ist um eines grösser als in der Stammverbindung (10H). Wird $3^{3-}/3\text{Li}^+$ in DME erzeugt, welches geringe Mengen NH_3 enthält, so beobachtet man bei 193 K ein ENDOR-Spektrum (Fig. 8 unten links) welches zehn Absorptionslinien enthält. Von diesen sind aufgrund ihrer Lage vier (in Fig. 8 mit * markiert) dem Protonierungsprodukt ($3\text{-H}^{2-}/2\text{Li}^+$) und die restlichen sechs dem Trilithiumsalz ($3^{3-}/3\text{Li}^+$) zuzuordnen. Mit zunehmender Temperatur nehmen die Absorptionssignale von $3\text{-H}^{2-}/2\text{Li}^+$ in ihrer Intensität ab und verschwinden oberhalb 220 K im Rauschen der Grundlinie. Diese temperaturabhängige Veränderung des ENDOR-Spektrums ist völlig reversibel. Aufgrund dieser ENDOR-Experimente schliessen wir auf das Vorliegen des unten formulierten Gleichgewichtes zwischen Trilithiumsalz ($3^{3-}/3\text{Li}^+$) und dessen protonierter Form ($3\text{-H}^{2-}/2\text{Li}^+$).



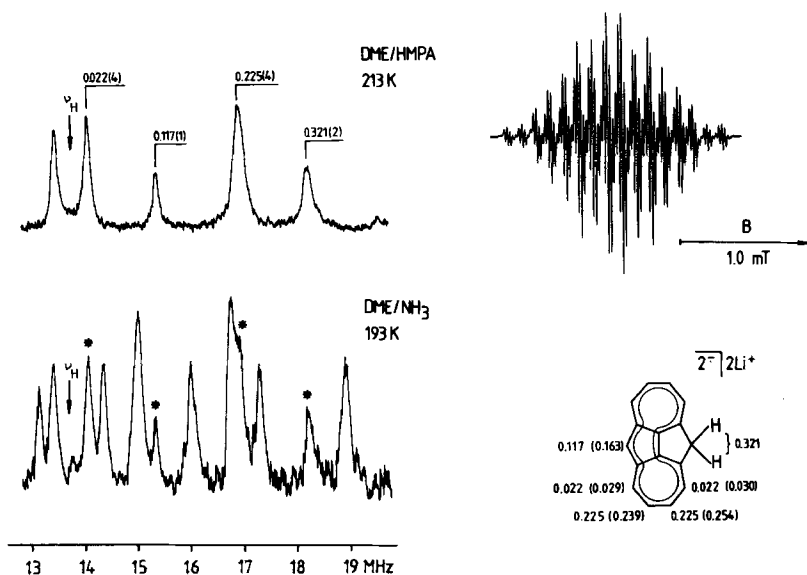


Fig. 8. ESR- und ENDOR-Spektrum von $3\text{-H}^{3-}/2\text{Li}^+$ ($g = 2.0026$) in DME/HMPA (oben). Überlagerung der ENDOR-Spektren von $3\text{-H}^{2-}/2\text{Li}^+$ (Absorptionssignale mit * markiert) und von $3^{3-}/3\text{Li}^+$ in DME/NH₃ (unten links). Strukturvorschlag mit experimentellen und berechneten (in Klammern) ¹H-Kopplungskonstanten (in mT) für $3\text{-H}^{2-}/2\text{Li}^+$ (unten rechts).

Dabei ist die Geschwindigkeit der Protonierung von $3^{3-}/3\text{Li}^+$ (k_1) bzw. Deprotonierung von $3\text{-H}^{2-}/2\text{Li}^+$ (k_{-1}) offenbar langsam in Bezug auf die Hyperfeinzeitskala. Der pK_a -Wert von $3\text{-H}^{2-}/2\text{Li}^+$ liegt unter den experimentellen Bedingungen in der Größenordnung desjenigen von NH₃ ($pK_a(\text{NH}_3) \approx 35$ [34]). Die Temperaturabhängigkeit erklären wir durch temperaturbedingte Veränderungen in der Ionenpaarstruktur von $3^{3-}/3\text{Li}^+$. Die Zunahme der Lösungsmittelpolarität mit abnehmender Temperatur hat eine Lockerung der Ionenpaare zur Folge und bedingt dadurch eine höhere Basizität des dreifach negativ geladenen Kohlenwasserstoffes. Unser Strukturvorschlag für $3\text{-H}^{2-}/2\text{Li}^+$ (Fig. 8: unten rechts) beruht auf dem Vergleich von beobachteten und berechneten Kopplungskonstanten. Die gute Korrelation dieser Werte lässt den Schluss zu, dass das Trilithiumsalz ($3^{3-}/3\text{Li}^+$) an der Position 1 protoniert wird. In derselben Position wird übrigens auch die Neutralverbindung **3** durch 50 proz. H₂SO₄ protoniert [18].

Der Autor dankt Prof. E. Vogel bzw. Prof. K. Müllen für die Substanzproben von **3** bzw. **1** und **2** sowie Prof. F. Gerson für hilfreiche Diskussionen. Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung sowie von Ciba-Geigy AG, Sandoz AG und F. Hoffmann-La Roche & Cie. AG, Basel, finanziell unterstützt.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] J. Heinze, *Angew. Chem.* 93, 186 (1981); *Angew. Chem. Int. Ed.* 20, 202 (1981).
- [2] T. J. Katz, M. Yoshida & L. C. Siew, *J. Am. Chem. Soc.* 87, 4516 (1965).
- [3] K. Müllen, *Helv. Chim. Acta* 61, 1296, 2307 (1978).
- [4] W. Huber, A. May & K. Müllen, *Chem. Ber.* 114, 1318 (1981).
- [5] B. C. Becker, W. Huber & K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* 102, 7803 (1980).
- [6] A. Minsky, J. Klein & M. Rabinowitz, *J. Am. Chem. Soc.* 103, 4586 (1981).
- [7] K. Müllen, J. F. M. Oth, H.-W. Engels & E. Vogel, *Angew. Chem.* 91, 251 (1979); *Angew. Chem. Int. Ed.* 18, 229 (1979).

- [8] *W. Huber, K. Müllen & O. Wennerström*, *Angew. Chem.* 92, 636 (1980); *Angew. Chem. Int. Ed.* 19, 624 (1980).
- [9] *W. Huber, K. Müllen, R. Busch, W. Grimme & J. Heinze*, *Angew. Chem.* 94, 294 (1982); *Angew. Chem. Int. Ed.* 21, 301 (1982).
- [10] *K. Müllen, W. Huber, T. Meul, M. Nakagawa & M. Iyode*, *J. Am. Chem. Soc.* 104, 5403 (1982).
- [11] *A. Minsky, A. Y. Meyer, R. Poupkov & M. Rabinowitz*, *J. Am. Chem. Soc.* 105, 2164 (1983).
- [12] *W. Huber, J. Lex, T. Meul & K. Müllen*, *Angew. Chem.* 93, 401 (1981); *Angew. Chem. Int. Ed.* 20, 391 (1981).
- [13] *B. Ch. Becker, W. Huber, Ch. Schnieders & K. Müllen*, *Chem. Ber.* 116, 1573 (1983).
- [14] *W. Huber*, *Tetrahedron Lett.* 1983, 3595.
- [15] *V. Boekelheide & G. K. Vick*, *J. Am. Chem. Soc.* 78, 653 (1956).
- [16] *Ch. Jutz & E. Schweiger*, *Synthesis* 1974, 193.
- [17] *A. G. Anderson, A. A. McDonald & A. F. Montana*, *J. Am. Chem. Soc.* 90, 2993 (1968).
- [18] *H. Reel & E. Vogel*, *Angew. Chem.* 84, 1064 (1972); *Angew. Chem. Int. Ed.* 11, 1013 (1972).
- [19] *F. Gerson & J. Heinzer*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1965, 488.
- [20] *K. Müllen & H. Reel*, *Helv. Chim. Acta* 56, 363 (1973).
- [21] *K. Müllen, W. Huber, T. Meul, M. Nakagawa & M. Iyode*, *Tetrahedron* 39, 1575 (1983).
- [22] *T. E. Hogen-Esch*, *Adv. Phys. Org. Chem.* 15, 153 (1977).
- [23] *C. Gooijer & N. H. Vetthorst*, *Org. Magn. Reson.* 12, 684 (1979).
- [24] *F. Gerson, W. B. Martin, Jr., & Ch. Wydler*, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 1318 (1976).
- [25] *F. Gerson, W. B. Martin, Jr., & Ch. Wydler*, *Helv. Chim. Acta* 59, 1365 (1976).
- [26] *F. Gerson, J. Lopez & V. Boekelheide*, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* 1981, 1298.
- [27] *E. Heilbronner & H. Bock*, 'Das HMO-Modell und seine Anwendung', Verlag Chemie, Weinheim, 1970.
- [28] *A. D. McLachlan*, *Mol. Phys.* 3, 233 (1960).
- [29] *H. H. McConnell*, *J. Chem. Phys.* 24, 632 (1956).
- [30] *W. Huber, W. Irmen, J. Lex & K. Müllen*, *Tetrahedron Lett.* 1982, 3889.
- [31] *K. Müllen*, *Helv. Chim. Acta* 57, 2399 (1974).
- [32] *A. Streitwieser, Jr.*, 'Molecular Orbital Theory for Organic Chemists', John Wiley & Sons, Inc., New York, 1961.
- [33] *U. Edlund*, *Org. Magn. Reson.* 9, 593 (1977).
- [34] *D. J. Cram*, 'Fundamentals of Carbanion Chemistry', Academic Press, New York-London, 1965.