

---

## 71. Radikationen von überbrückten [14] Annulenen. Untersuchungen zum Frontorbitaleinfluss auf Reaktivität und Bindungszustand

von Walter Huber

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

(10.II.84)

---

### Radical Ions of Bridged [14] Annulenes. Investigations on the Influence of Frontier Orbitals on Reactivity and Bonding

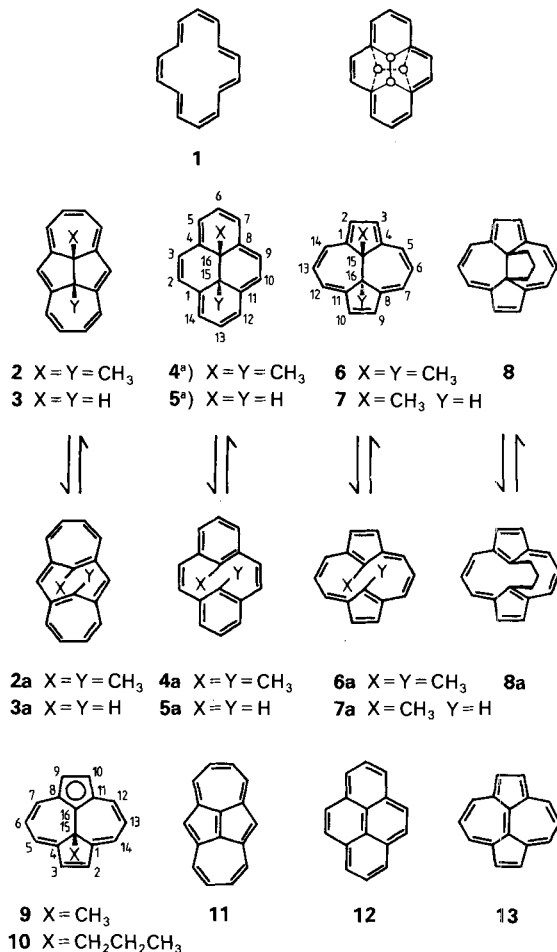
#### Summary

The radical anions and the radical cations derived from *trans*-15,16-dimethyl-1,4:8,11-ethandiyliden[14]annulene (**6**), *trans*-15-methyl-1,4:8,11-ethandiyliden[14]annulene (**7**) and *cis*-15,16-propano-1,4:8,11-ethandiyliden[14]annulene (**8**) are described. The hyperfine data of the radical anions **6**<sup>-</sup>, **7**<sup>-</sup> and **8**<sup>-</sup> resemble those of the structurally related radical anions of *trans*-10b,10c-dimethyldihdropyrene (**4**) and *trans*-10b,10c-dihdropyrene (**5**). This finding leads to the conclusion, that the change in the relative arrangement of the saturated bridge within the fourteen-membered  $\pi$ -perimeter by passing from **4** (**5**) to **6** (**7**, **8**) does not influence the energetic sequence of the lowest unoccupied molecular orbitals. The behavior of **6** and **7** towards oxidation parallels the photochemical reactivity of **4**. The hyperfine coupling constants of the radical cations derived from **6** and **7** indicate that the removal of an electron is accompanied by an isomerization of the molecular framework. The investigation of the electron transfer process by cyclic voltammetry supports these findings. The radical cations prefer the cyclophane-like structures **6a** and **7a**, in which the central  $\sigma$ -bond (C(15)–C(16) bond) is broken.

---

**Einleitung.** – Die Bemühungen um die Synthese geeigneter Modellverbindungen für die Untersuchung der  $\pi$ -Bindungsverhältnisse in monocyclisch konjugierten  $\pi$ -Systemen erwies sich auf dem Gebiete der [14] Annulene als besonders erfolgreich. Der von *Sondheimer & Gaoni* dargestellten [14] Annulen-Stammverbindung **1** [1] konnten durch *Vogel* [2] und *Boekelheide* [3] eine Fülle überbrückter Derivate vom Typ **2** (**3**) und **4** (**5**) zur Seite gestellt werden, in denen nach Wegfall der sterischen Hinderung innerer H-Atome weitgehend eingeebnete und starre Perimeter vorliegen.

Die chemischen und spektroskopischen Eigenschaften dieser substituierten [14] Annulene hängen empfindlich von der Art der Überbrückung ab. Während z. B. das *trans*-10b,10c-Dihdropyren (**5**) schon durch Luftsauerstoff zu Pyren (**12**) oxidiert wird [4], gelingt eine analoge Umwandlung des 15,16-Dihydro-1,6:8,13-ethandiyliden[14]annulens (**3**) zum Dicyclohepta[*cd,gh*]pentalen (**11**) nur mit drastischen Oxidationsmitteln [5]. Von *trans*-10b,10c-Dihdropyren (**5**) bzw. von dessen 15,16-Dimethyl-



<sup>a</sup>) Die Bezifferung von **4** und **5** entspricht nicht der systematischen Nomenklatur. Sie wurde gewählt, um einen Vergleich der spektroskopischen Daten mit denjenigen von **6**, **7** und **8** zu ermöglichen.

derivat **4** sind seit längerer Zeit als Valenztautomere das *anti*-[2.2]Metacyclophan-1,9-dien (**5a**) und das entsprechende Dimethylderivat **4a** bekannt [6]. Unter geeigneten experimentellen Bedingungen lassen sich die beiden Valenztautomeren ineinander überführen. So wandelt sich das *trans*-10b,10c-Dimethyldihydropyren (**4**) beim Bestrahlen mit sichtbarem Licht in das *anti*-8,16-Dimethyl[2.2]metacyclophan-1,9-dien (**4a**) um [7]. Umgekehrt liegt bei der Reduktion des *anti*-[2.2]metacyclophan-1,9-diens (**5a**) das entstehende Radikalanion in der Struktur des *trans*-10b,10c-Dihydropyrens (**5**) vor [8]. Von den [14] Annulenen **2** und **3** sind weder die valenztautomeren Strukturen **2a** und **3a** bekannt, noch lassen sich experimentelle Hinweise auf das Vorliegen von valenztautomeren Gleichgewichten der Form **2**⇌**2a** oder **3**⇌**3a** finden.

Aufgrund spektroskopischer Untersuchungen (Neutralverbindungen: UV [9][10], PES [11]; Radikalanionen: ESR [8][12][13]; Dianionen: NMR [14][15]) können für von-

einander abweichende Eigenschaften dieser überbrückten [14] Annulene einerseits die unterschiedliche Ringkonformation (Grad der Einebnung), andererseits aber auch die unterschiedliche, konjugative Wechselwirkung von  $\pi$ -Systemen und gesättigter Brücke verantwortlich gemacht werden.

Um derartige Untersuchungen der subtilen Wechselwirkung von  $\pi$ - und  $\sigma$ -Gerüst zu systematisieren, wurden vor kurzem durch Müllen *et al.* das *trans*-15,16-Dimethyl-1,4:8,11-ethandiyliden[14]annulen (**6**) [16], das *trans*-15-Methyl-1,4:8,11-ethandiyliden[14]annulen (**7**) [17] und das *cis*-15,16-Propano-1,4:8,11-ethandiyliden[14]annulen (**8**) [18] synthetisiert. Der entscheidende Vorteil dieser Verbindungen für vergleichende chemische und spektroskopische Untersuchungen liegt darin, dass sie über dieselbe Ringkonfiguration wie **1**, **4** und **5** verfügen und sich von **4** und **5** im wesentlichen nur

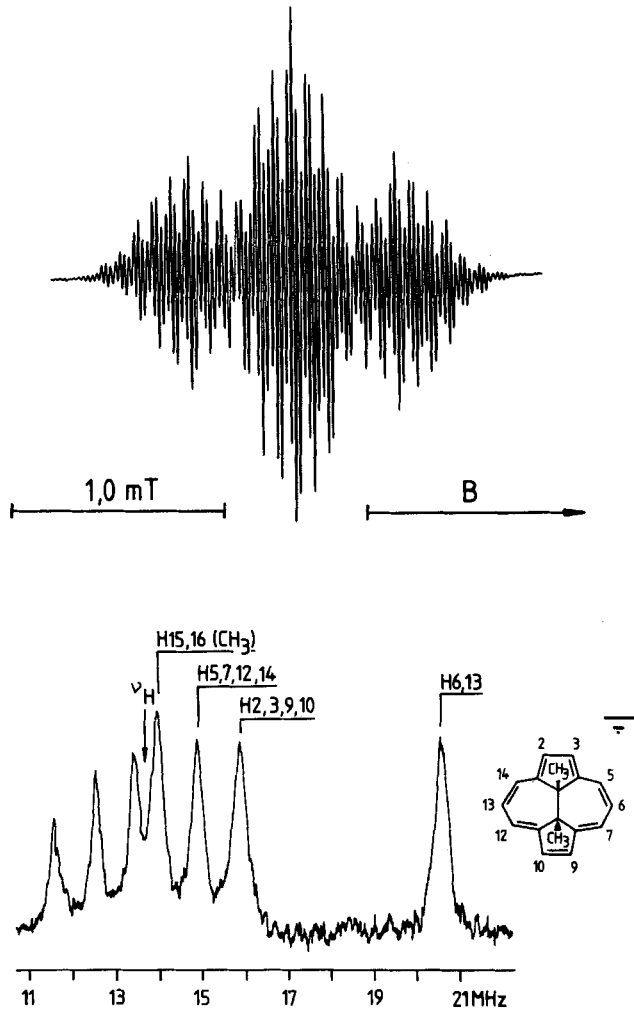


Fig. 1. ESR- (oben) und ENDOR-Spektrum (unten) des Radikalanions von *trans*-15,16-Dimethyl-1,4:8,11-ethandiyliden[14]annulen (**6**) (Lösungsmittel: DME; Gegenion: K<sup>+</sup>; Temperatur: 180 K)

durch eine Drehung der gesättigten Brücke um  $90^\circ$  unterscheiden. Aufgrund dieser strukturellen Verwandtschaft erstaunt weder die Ähnlichkeit der  $^1\text{H-NMR}$ - und der Elektronenabsorptionsspektren, noch die Ähnlichkeit der Reaktivität, z. B. in Bezug auf die elektrophile Substitution. Dieser Schluss gilt offenbar nicht für den elektronisch angeregten Zustand der Verbindungen. Im Gegensatz zu **4** bleibt in **6** beim Bestrahlen mit sichtbarem Licht die zentrale  $\sigma$ -Bindung intakt [19] und eine zu **4a** analoge Cyclophanstruktur **6a** konnte bisher für **6** nicht nachgewiesen werden.

Eng verwandt mit der photolytischen Anregung eines Moleküls ist bekannterweise die Darstellung ionischer Derivate durch Elektronentransferreaktionen. In beiden Fällen werden neue Frontorbitale unterschiedlicher Energie und Symmetrie einfach besetzt, und die Eigenschaften dieser Ionen lassen sich vielfach auf einen «quasi» angeregten Zustand zurückführen. Wir haben deshalb das *trans*-15,16-Dimethyl-1,4:8,11-ethandiyliden[14]annulen (**6**), das Monomethylderivat **7** sowie das *cis*-15,16-Propano-1,4:8,11-ethandiyliden[14]annulen (**8**) sowohl oxidiert als auch reduziert und die dabei anfallenden Produkte ESR-spektroskopisch untersucht. Für den Vergleich mit den Radikationen von **4** und **5** interessierte uns insbesondere der Charakter der besetzten MO's (HOMO, LUMO) sowie der Einfluss von Elektronentransferreaktionen auf die valenztautomeren Gleichgewichte  $6 \rightleftharpoons 6a$ ,  $7 \rightleftharpoons 7a$  und  $8 \rightleftharpoons 8a$ .

**Resultate.** – *Radikalanion des trans-15,16-Dimethyl-1,4:8,11-ethandiyliden[14]annulens (6).* Fig. 1 zeigt das ESR- und das ENDOR-Spektrum des Radikalanions  $6^-$  in 1,2-Dimethoxyethan (DME) bei 180 K. Im ENDOR-Spektrum sind vier Absorptionssignale zu erkennen, welche den  $^1\text{H}$ -Kopplungskonstanten von 0.021, 0.085, 0.157 und 0.482 mT entsprechen. Aus der Analyse des entsprechenden ESR-Spektrums ergeben sich Sätze zu sechs, vier, vier und zwei äquivalenten Protonen. Diese Multiplizitäten rechtfertigen die Zuordnung von  $a_{\text{H}\mu} = 0.021$  mT zu den sechs Protonen der beiden  $\text{CH}_3$ -Gruppen und von  $a_{\text{H}\mu} = 0.482$  mT zu den Protonen  $\text{H-C}(6,13)$ . Die Zuordnung von  $a_{\text{H}\mu} = 0.085$  mT zu  $\text{H-C}(5,7,12,14)$  und  $a_{\text{H}\mu} = 0.157$  mT zu  $\text{H-C}(2,3,9,10)$  stützt sich auf die nach dem HMO-McLachlan-Verfahren [20] berechneten Spindichten  $\rho_\mu$  (vgl. Tab. 1). Das Radikalanion  $6^-$  erweist sich im Temperaturintervall 280 K  $\geq T \geq 180$  K als beständig. Die  $^1\text{H}$ -Kopplungskonstanten zeigen keine bemerkenswerten Temperaturabhängigkeit.

Tab. 1.  $^1\text{H}$ -Kopplungskonstanten  $a_{\text{H}\mu}$  (in mT) der Radikalanionen  $4^-$  [12],  $5^-$  [8],  $6^-$ ,  $7^-$  und  $8^-$ .  $\rho_\mu$  ( $\psi_{a+}$ ) sind mittels des HMO-McLachlan-Verfahrens ( $\lambda = 1.2$ ) berechnete Spindichten für eine einfache Besetzung des Perimeterorbitals  $\psi_{a+}$

	$a_{\text{H}\mu}$ ( $4^-$ ) <sup>a)</sup>	$a_{\text{H}\mu}$ ( $5^-$ ) <sup>a)</sup>	$a_{\text{H}\mu}$ ( $6^-$ )	$a_{\text{H}\mu}$ ( $7^-$ )	$a_{\text{H}\mu}$ ( $8^-$ )	$\rho_\mu$ ( $\psi_{a+}$ )
$\mu = 2,3,9,10$	0.078 (4H)	0.068 (4H)	0.157 (4H)	0.146 (4H)	0.146 (4H)	+0.043
5,7,12,14	0.078 (4H)	0.051 (4H)	0.085 (4H)	$\left\{ \begin{array}{l} 0.092 \text{ (2H)}^b \\ 0.064 \text{ (2H)}^b \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0.121 \text{ (2H)}^b \\ 0.085 \text{ (2H)}^b \end{array} \right.$	-0.045
6,13	0.546 (2H)	0.548 (2H)	0.482 (2H)	0.482 (2H)	$\left\{ \begin{array}{l} 0.451 \text{ (1H)}^b \\ 0.421 \text{ (1H)}^b \end{array} \right.$	+0.199
15,16	0.019 (6H)	1.91 (2H)	0.021 (6H)	$\left\{ \begin{array}{l} 0.011 \text{ (3H)} \\ 2.144 \text{ (1H)} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0.146 \text{ (2H)} \\ 0.022 \text{ (2H)} \\ 0.356 \text{ (1H)} \end{array} \right.$	

<sup>a)</sup> Die Numerierung in  $4^-$  und  $5^-$  ist zum Vergleich derjenigen in  $6^-$ ,  $7^-$  und  $8^-$  angepasst.

<sup>b)</sup> Eine Unterscheidung zwischen  $\text{H-C}(5,14)$  und  $\text{H-C}(7,12)$  in  $7^-$ , oder  $\text{H-C}(5,7)$  und  $\text{H-C}(12,14)$  bzw.  $\text{H-C}(6)$  und  $\text{H-C}(13)$  in  $8^-$  ist experimentell nicht möglich.

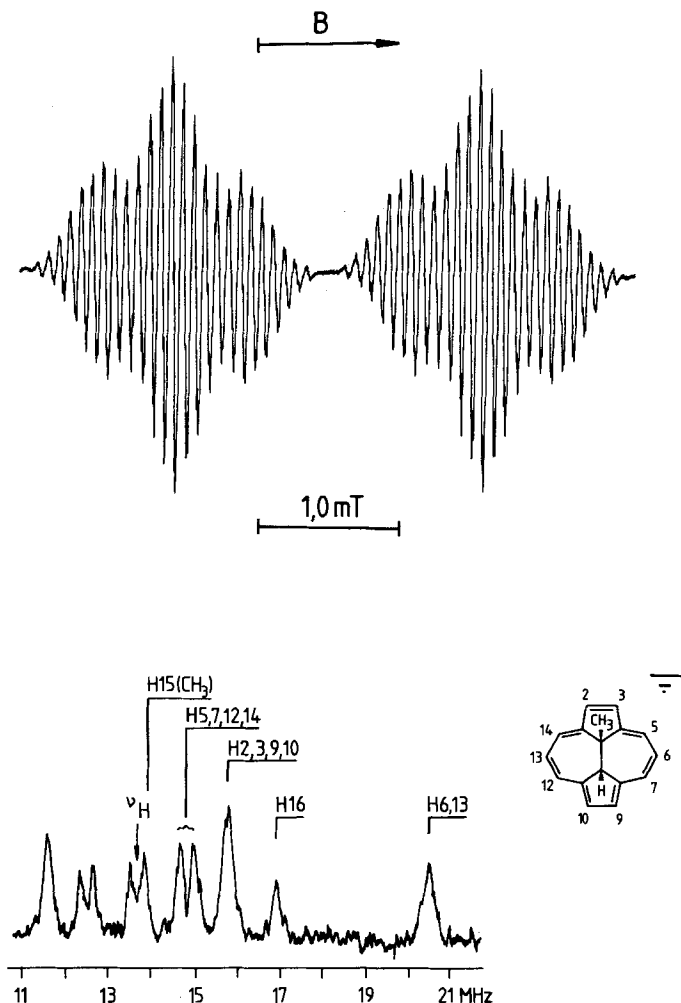


Fig. 2. ESR- (oben) und ENDOR-Spektrum (unten) des Radikalanions von *trans*-15-Methyl-1,4:8,11-ethandiyliden[14]annulen (7) (Lösungsmittel: DME; Gegenion: K<sup>+</sup>; Temperatur: 180 K)

Radikalanion des *trans*-15-Methyl-1,4:8,11-ethandiyliden[14]annulens (7). Der Ersatz einer CH<sub>3</sub>-Gruppe an C(16) durch ein H-Atom beim Übergang von 6<sup>•-</sup> zu 7<sup>•-</sup> hat eine starke Veränderung des ESR-Spektrums zur Folge (Fig. 2). Die Zunahme der Gesamtbreite um 2.11 mT ist auf die <sup>1</sup>H-Kopplungskonstante  $a_{H16} = 2.144$  mT des einzelnen Protons in der gesättigten Brücke zurückzuführen. Da die Hälfte dieser Kopplungskonstante ( $a_{H16} = 30.24$  MHz) grösser ist als die Frequenz des freien Protons ( $\nu_H \approx 13.5$  MHz) erscheint im entsprechenden ENDOR-Spektrum eine Absorptionslinie bei 16.74 MHz ( $\nu_{H16}[\text{MHz}] = 1/2 a_{H16}[\text{MHz}] - \nu_H[\text{MHz}]$ ). Die dazugehörige Absorptionslinie ( $\nu_{H16}[\text{MHz}] = 1/2 a_{H16}[\text{MHz}] + \nu_H[\text{MHz}]$ ) bei 43.74 MHz liegt ausserhalb des zugänglichen Messbereiches. Das ESR-Spektrum ist aufgrund dieser grossen Kopplungskonstante eines einzelnen Protons in zwei Teile separiert. Das Aufspaltungsmu-

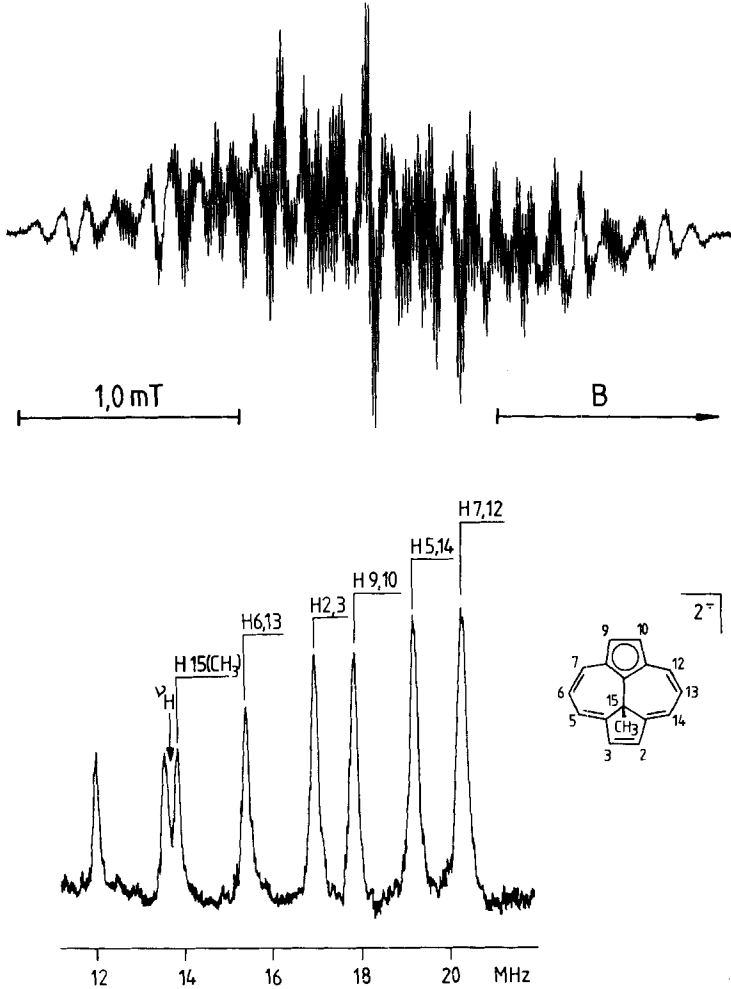


Fig. 3. ESR- (oben) und ENDOR-Spektrum (unten) des Radikaldianions  $9^{\ominus}$   
(Lösungsmittel: DME; Gegenion:  $K^+$ ;  $T = 220$  K)

Tab. 2.  $^1H$ - und  $^{39}K$ -Kopplungskonstanten (in mT) von  $9^{\ominus}$  sowie nach dem HMO-McLachlan-Verfahren ( $\alpha_{\mu} = \alpha$ ,  $\beta_{\mu\nu} = \beta$ ,  $\lambda = 1.2$ ) berechnete Spindichten

	$\mu = 2,3$	5,14	6,13	7,12	9,10	$CH_3$	$a_{^{39}K}$
$a_{H\mu} (9^{\ominus})$	0.232 (2H)	0.393 (2H)	0.118 (2H)	0.467 (2H)	0.293 (2H)	0.015 (3H)	0.012 ( $2^{39}K$ )
$\rho_{\mu}$	0.092	0.185	-0.058	0.195	0.098		

ster innerhalb einer Hälfte kommt durch die Kopplungskonstanten von 0.011(3H), 0.064(2H), 0.092(2H), 0.146(4H) und 0.482(2H) mT zustande. Diese durch das ENDOR-Spektrum bestätigten Kopplungskonstanten entsprechen in ihrer Grössenordnung im wesentlichen denjenigen in  $6^{\ominus}$ . Für die in Tab. 1 getroffene Zuordnung der

Kopplungskonstanten haben deshalb in  $7^-$  dieselben Argumente Gültigkeit wie in  $6^-$ . Das Radikalanion  $7^-$  ist im Gegensatz zu  $6^-$  sehr unbeständig. Schon bei tiefer Temperatur ( $T \leq 200$  K) nimmt die Intensität des ESR-Spektrums rasch ab. Die Nachreduktion der Probe über dem Kaliumspiegel führt zu einem neuen ESR-Spektrum (Fig. 3) mit einer Gesamtbreite von 3.01 mT. Die Aufnahme eines ENDOR-Spektrums (Fig. 3) sowie eine Analyse des ESR-Spektrums ergibt fünf  $^1\text{H}$ -Kopplungskonstanten:  $a_{\text{H}_\mu} = 0.015(3\text{H}), 0.118(2\text{H}), 0.232(2\text{H}), 0.293(2\text{H}), 0.393(2\text{H})$  und  $0.467$  mT(2H). Zusätzlich wird die Feinstruktur des ESR-Spektrums durch die Kopplungskonstante zweier  $^{39}\text{K}$ -Kerne ( $a_{^{39}\text{K}} = 0.012$  mT) beeinflusst. Aufgrund des Vergleichs mit berechneten Spindichten (Tab. 2) ordnen wir diese Hyperfeindaten dem Radikaldianion  $9^-$  zu, welches durch eine Deprotonierung an C(16) aus dem Radikalanion  $7^-$  entsteht.

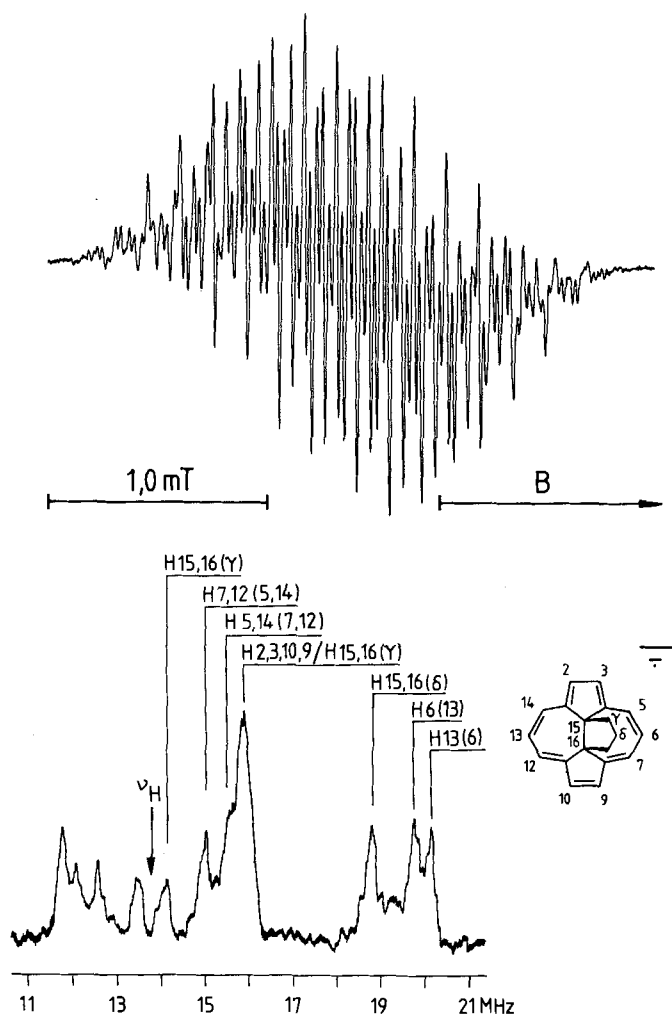


Fig. 4. ESR- (oben) und ENDOR-Spektrum (unten) des Radikalanions von *cis*-15,16-Propano-1,4:8,11-ethandiyliden[14]annulens (**8**) (Lösungsmittel: DME; Gegenion:  $\text{K}^+$ ;  $T = 190$  K)

*Radikalanion des cis-15,16-Propano-1,4:8,11-ethandiyliden[14]annulens (8)*. Im ENDOR-Spektrum von  $8^-$  (Fig. 4) sind die Absorptionslinien von 7 unterschiedlichen Protonen zu erkennen. Eine auf der Information dieses ENDOR-Spektrums basierende Analyse des entsprechenden ESR-Spektrums ergibt  $^1\text{H}$ -Kopplungskonstanten von 0.022(2H), 0.085(2H), 0.121(2H), 0.146(6H), 0.356(1H), 0.421(1H) und 0.451 mT(1H). Die Anzahl unterschiedlicher  $^1\text{H}$ -Kopplungskonstanten erklären wir durch die  $C_s$ -Symmetrie des Molekülgerüsts (vgl. *Diskussion*). Die in *Tab. 1* vorgenommene Zuordnung der  $^1\text{H}$ -Kopplungskonstanten beruht auf dem Vergleich mit dem Radikalanion des *trans-15,16-Dimethyl-1,4:8,11-ethandiyliden[14]annulens (6)*. Das Radikalanion  $8^-$  ist bei höherer Temperatur unbeständig. Das ESR- und das ENDOR-Spektrum des Folgeproduktes, welches man durch eine Nachreduktion der Probe erhält, entsprechen im wesentlichen denjenigen von  $9^-$ . Der Schluss liegt nahe, dass  $8^-$  bei höherer Temperatur unter Spaltung des Fünfringes in  $10^-$  übergeht.

*Radikalkation des trans-15,16-Dimethyl-1,4:8,11-ethandiyliden[14]annulens (6)*. Das bei der Oxidation von **6** mit  $\text{AlCl}_3$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  entstehende Radikalkation ist bis zu einer Temperatur von 273 K beständig. Die Analyse des ESR-Spektrums (Fig. 5) – ein entsprechendes ENDOR-Spektrum wurde nicht beobachtet – ergibt zwei Sätze zu vier ( $a_{\text{H}\mu} = 0.155, 0.251$  mT), einen Satz zu zwei ( $a_{\text{H}\mu} = 0.402$  mT) und einen Satz zu sechs ( $a_{\text{H}\mu} = 0.097$  mT) äquivalenten Protonen. Die Zuordnung von  $a_{\text{H}\mu} = 0.402$  mT zu  $\text{H}-\text{C}(6,13)$  und  $a_{\text{H}\mu} = 0.097$  mT zu den Protonen der  $\text{CH}_3$ -Gruppen an C(15) und C(16) ist aufgrund der beobachteten Multiplizität zwingend. Die restlichen Kopplungskonstanten ( $a_{\text{H}\mu} = 0.155$  mT bzw. 0.251 mT) werden aufgrund einer Korrelation mit berechneten Spindichten den Protonen  $\text{H}-\text{C}(2,3,9,10)$  bzw.  $\text{H}-\text{C}(5,7,12,14)$  zugeordnet (vgl. *Diskussion*). Eine elektrolytische Oxidation von **6** (Lösungsmittel:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ; Leitsalz:  $\text{But}_4\text{N}^+\text{ClO}_4^-$ ;  $T = 180$  K) im Hohlraumresonator des Spektrometers liefert ein ESR-Spektrum, welches mit demjenigen in Fig. 5 identisch ist.

*Radikalkation des trans-15-Methyl-1,4:8,11-ethandiyliden[14]annulens (7)*. Im Gegensatz zum Radikalanion  $7^-$  ist das bei der Oxidation von **7** entstehende Radikalkation bis zu einer Temperatur von 273 K beständig. Die Analyse des ESR-Spektrums (Fig. 5) ergibt fünf Sätze zu zwei äquivalenten Protonen ( $a_{\text{H}\mu} = 0.129, 0.138, 0.144, 0.167, 0.513$  mT) einen Satz mit drei äquivalenten Protonen ( $a_{\text{H}\mu} = 0.084$  mT) und ein einzelnes Proton ( $a_{\text{H}\mu} = 0.015$  mT). Experimentell gesichert ist in diesem Radikalkation nur die Zuordnung von  $a_{\text{H}\mu} = 0.084$  mT bzw.  $a_{\text{H}\mu} = 0.015$  mT zu den Protonen der  $\text{CH}_3$ -Gruppe an C(15) bzw. zu dem einzelnen Proton an C(16). Die Zuordnung der restlichen Kopplungskonstanten beruht auf einem Vergleich mit denjenigen des Radikalkations von **6**.

*Radikalkation des cis-15,16-Propano-1,4:8,11-ethandiyliden[14]annulens (8)*. Bei der Oxidation von **9** beobachtet man ein unaufgelöstes ESR-Signal mit einer Gesamtbreite von ca. 2.2 mT. Eine Analyse dieses Spektrums war nicht möglich.

*Cyclische Voltammetrie am trans-15,16-Dimethyl-1,4:8,11-ethandiyliden[14]annulens (6)*. Die Kontrolle der Reduktion von **6** durch die cyclische Voltammetrie (DMF; 0.1 m  $\text{But}_4\text{N}^+\text{ClO}_4^-$ ; Pt-Elektrode; SCE als Referenz) zeigt eine kathodische Stromspitze bei  $E_{\text{pc}}^1 \approx -1.8$  V. Die Rückoxidation ist reversibel ( $\geq 99\%$ ) und führt zu einer anodischen Stromspitze bei  $E_{\text{pa}}^1 \approx -1.73$  V. Die Untersuchung der Oxidation (gleiche Bedingungen wie oben) liefert ein komplexes, cyclisches Voltammogramm. Letzteres zeigt eine anodische Stromspitze bei  $E_{\text{pa}}^2 \approx +1.03$  V. Bei schneller Durchlaufgeschwindigkeit



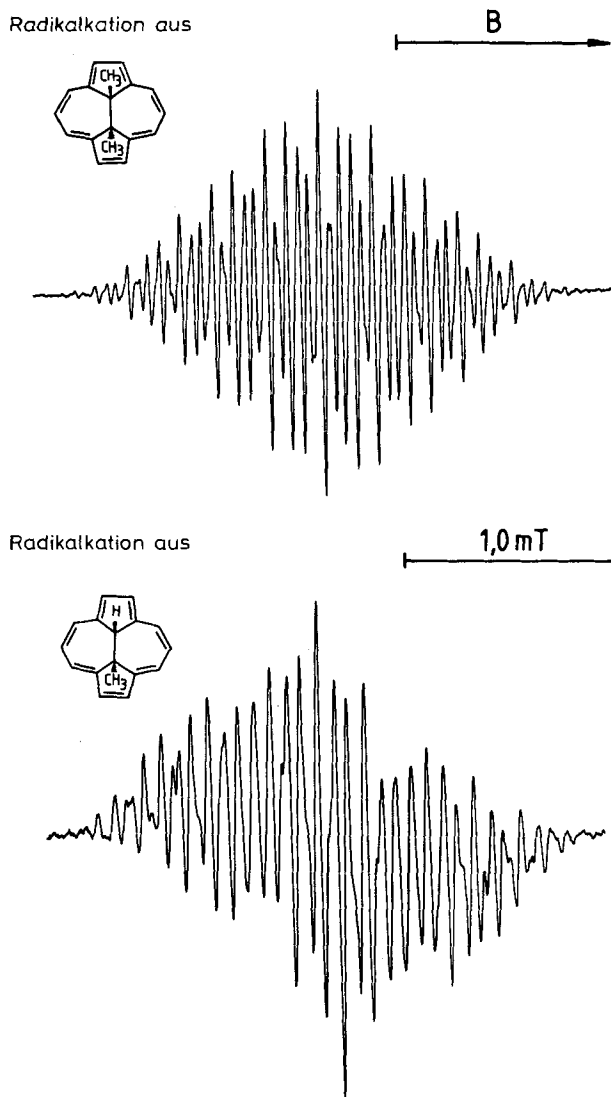


Fig. 5. ESR-Spektren der Radikalkationen aus *trans*-15,16-Dimethyl-1,4:8,11-ethandiyliden[14]annulen (6) und aus *trans*-15-Methyl-1,4:8,11-ethandiyliden-1,4:8,11-ethandiyliden[14]annulens (7)

( $\geq 10$  V/s) und tiefer Temperatur ( $T \leq 210$  K) beobachtet man im Rücklauf eine gut ausgebildete kathodische Welle ( $E_{pc}^2 \approx +0.94$  V). Das Verhältnis von Reduktions- und Oxidationsstrom ( $I_{red}/I_{ox} = 0.98$ ) nimmt bei Verlangsamung der Messgeschwindigkeit oder bei Erhöhung der Messtemperatur ( $T = 273$  K) drastisch ab. Im cyclischen Voltammogramm baut sich dann eine zusätzliche Reduktionsstufe ( $E_{pc}^3 \approx -0.37$  V) und eine dazugehörige Oxidationsstufe ( $E_{pa} \approx -0.25$  V) auf.

**Diskussion.** – Die Untersuchung der Elektronentransferprozesse mittels cyclischer Voltammetrie zeigt einen drastischen Unterschied in der Beständigkeit der entstehen-

den Primärprodukte. Die Aufnahme eines Elektrons durch das Annullen stellt auch bei Raumtemperatur einen reversiblen Prozess dar. Obwohl die Bedingungen des voltammetrischen Experimentes nicht streng mit denjenigen der Reduktion mittels Alkalimetallen zu vergleichen sind, scheint es gerechtfertigt, für die Interpretationen der Hyperfeindaten der Radikalanionen von gegenüber den Neutralverbindungen unveränderten Molekülgerüsten auszugehen. Dies gilt nicht für die entsprechenden Radikalkationen. Die Oxidation von **6** ist nur bei tiefer Temperatur und hoher Messgeschwindigkeit als reversibler Elektronentransferprozess anzusehen. Das entstehende Primärradikal geht offensichtlich sehr leicht Folgereaktionen ein. Man wird deshalb die Hyperfeindaten der Oxidationsprodukte auch im Hinblick auf mögliche Folgeprodukte zu diskutieren haben.

Als geeigneter Ausgangspunkt für die Beschreibung der Radikalanionen von **6**, **7** und **8** bietet sich ein Vergleich ihrer Hyperfeindaten mit denen der strukturverwandten, paramagnetischen Derivate von **4** und **5** an. Die aus diesem Vergleich resultierenden Aussagen sollen in der Folge auf der Basis von MO-theoretischen Betrachtungen interpretiert werden.

*Die Radikalanionen von 6, 7 und 8.* Die Hyperfeindaten des Radikalanions  $6^-$  stimmen im wesentlichen mit denjenigen von  $4^-$  [12] überein. Die Unterschiede sind auf eine in  $6^-$  stärker ausgeprägte Abweichung des Perimeters von der Planarität zurückzuführen, welche für die entsprechenden Neutralsubstanzen durch die Röntgenstrukturdaten und die Analyse der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren belegt ist. Aus der Ähnlichkeit der  $^1\text{H}$ -Kopplungskonstanten von  $4^-$  und  $6^-$  lässt sich zwanglos schliessen, dass die unterschiedliche Anordnung der gesättigten Brücke in den beiden Radikalanionen keinen Einfluss auf die energetische Sequenz der tiefstliegenden, antibindenden Molekülorbitale (LUMO) hat.

In *Fig. 6* sind die innerhalb der HMO-Näherung entarteten LUMO's eines 14gliedrigen  $\pi$ -Perimeters schematisch dargestellt, wobei der Perimeter in der Form gezeichnet ist, wie er in **4**, **5**, **6**, **7** und **8** vorliegt. Die Hyperfeindaten von  $6^-$  bzw.  $4^-$  lassen sich nur durch eine einfache Besetzung eines Perimeterorbitals vom Typ  $\psi_{a+}$  befriedigend erklären. Bezeichnend dafür sind die  $^1\text{H}$ -Kopplungskonstanten  $a_{16,13}$  (0.482 mT in  $6^-$ , bzw. 0.546 mT in  $4^-$ ), welche auf die grossen LCAO-Koeffizienten des einfach besetzten MO's ( $\psi_{a+}$ ) an C(6,13) zurückzuführen sind.

Wie lässt sich diese relative Stabilisierung von  $\psi_{a+}$  gegenüber  $\psi_{a-}$  in den beiden Radikalanionen  $4^-$  und  $6^-$  auf der Grundlage von MO-theoretischen Überlegungen verstehen? Die Aufhebung der Entartung von  $\psi_{a+}$  und  $\psi_{a-}$  resultiert im wesentlichen aus den durch die Verzerrung des idealen 14gliedrigen Perimeters ( $D_{14h}$ -Symmetrie) ermöglichten transannularen Wechselwirkungen sowie aus der Substitution des  $\pi$ -Systems durch die gesättigte Brücke. Innerhalb einer Störungsrechnung können diese strukturellen Veränderungen durch homokonjugative, hyperkonjugative und induktive Effekte simuliert werden. Die Anwendung von derartigen störungstheoretischen Überlegungen auf überbrückte  $\pi$ -Perimeter wurde mehrfach diskutiert [8–13]. Die entscheidenden Schlussfolgerungen sind in *Fig. 6* schematisch dargestellt. Bemerkenswert für den Vergleich von  $4^-$  und  $6^-$  ist, dass jede dieser Störungen unabhängig von der Art der Überbrückung in **4** und **6** jeweils den gleichen relativen Einfluss auf die Energien von  $\psi_{a+}$  ( $E_{a+}$ ) und  $\psi_{a-}$  ( $E_{a-}$ ) hat. Dieses Resultat lässt sich aus dem Knotenverhalten der beiden Orbitale sehr leicht verstehen. Es ist deshalb auch einsichtig, weshalb in  $4^-$  und

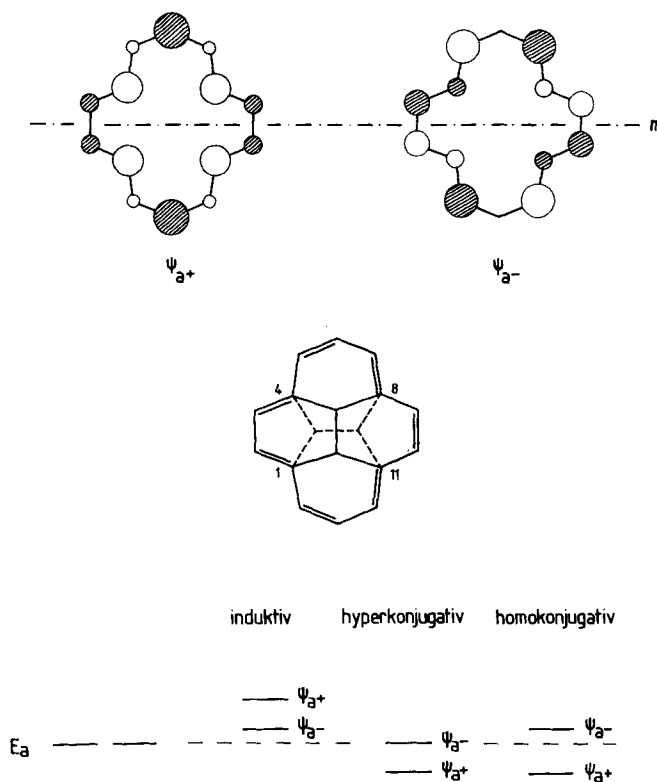


Fig. 6. Schematische Darstellung der LUMO's eines 14gliedrigen Perimeters (oben). Einfluss von homokonjugativem, hyperkonjugativem und induktivem Effekt auf die LUMO's ( $\psi_{a+}$ ,  $\psi_{a-}$ ) eines 14gliedrigen Perimeters (unten).

$6^-$  dasselbe Perimeterorbital einfach besetzt wird. Dass es sich dabei um  $\psi_{a+}$  handelt, deutet darauf hin, dass der hyperkonjugative und/oder homokonjugative Effekt den induktiven Effekt der gesättigten Brücke überkompensieren.

Der Nachweis einer Homokonjugation in den Radikalanionen  $4^-$  und  $6^-$ , welche am ehesten über die räumlich benachbarten C-Zentren 1,4,8 und 11 zu formulieren wäre, kann aufgrund der Hyperfeindaten nicht erbracht werden. Demgegenüber sprechen innerhalb dieser Reihe von Radikalanionen die Hyperfeindaten von  $5^-$  und  $7^-$  zweifelsfrei für eine hyperkonjugative Wechselwirkung von Perimeterorbitalen und  $\sigma$ -Orbitalen der gesättigten Brücke. Beim Übergang von  $6^-$  zu  $7^-$  werden als Folge der Substitution einer  $\text{CH}_3$ -Gruppe durch ein H-Atom die Kopplungskonstanten der Perimeterprotonen nur unwesentlich verändert. Diese Beobachtung spricht auch hier für eine Spindichteverteilung, welche sich von einer einfachen Besetzung des MO's  $\psi_{a+}$  ableitet. Für das einzelne Proton an C(16) beobachtet man jedoch eine ungewöhnlich grosse Kopplungskonstante von 2.144 mT. Auffallend ist die Ähnlichkeit dieser Kopplungskonstante mit den entsprechenden Kopplungskonstanten in  $5^-$  (19.1 mT) [8]. Ihre Werte weisen in beiden Fällen auf das Vorliegen einer ausgeprägten Hyperfeinwechselwirkung der  $\sigma$ -MO's mit dem einfach besetzten  $\pi$ -MO ( $\psi_{a+}$ ) hin. Aus Symmetrie- und

Abstandsgründen kommen für diese hyperkonjugative Wechselwirkung nur die  $\sigma$ -Orbitale in Frage, welche in den Verbindungen **4-8** jeweils den Substituenten R (R = CH<sub>3</sub>, H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-) mit den C-Zentren C(15) bzw. C(16) verbinden [8][12]. Die enge Verwandtschaft von **7<sup>-</sup>** und **5<sup>-</sup>** wird durch einen zusätzlichen Befund bestätigt. Die Unbeständigkeit beider Radikalanionen resultiert aus einer unter den reduktiven Bedingungen leicht verlaufenden Deprotonierung an C(15) (C(16)). Für **5<sup>-</sup>** führt diese Reaktion zum Radikalanion des Pyrens (**12**) [8], für **6<sup>-</sup>** zum Radikaldianion **9<sup>-</sup>**.

Der Übergang von der *trans*-Überbrückung in **6<sup>-</sup>** und **7<sup>-</sup>** zur *cis*-Überbrückung in **8<sup>-</sup>** bewirkt keine tiefgreifende Veränderung in der Spindichteverteilung. Die Kopplungskonstanten der Perimeterprotonen spiegeln auch in **8<sup>-</sup>** eine einfache Besetzung des Perimeterorbitals  $\psi_{a+}$  wider. Die C<sub>s</sub>-Symmetrie des Radikalanions führen wir auf eine im Vergleich zur Hyperfeinzeitskala langsam verlaufenden Inversion des überbrückenden Fünfringes zurück. Bemerkenswert an den Hyperfeindaten der Brückenprotonen ist die Kopplungskonstante von 0.356 mT, welche für das weit entfernte  $\delta$ -Proton überraschend gross ist. Wir erklären sie durch die Koplanarität der C-H <sub>$\delta$ , $\delta$ q-Bindung mit der C(1)-C(15)- bzw. C(11)-C(16)-Bindung. Eine derartige Anordnung bedingt, wie an paramagnetischen Derivaten des Adamantans gezeigt worden ist [21][22], eine ausgeprägte Überlappung des C-H <sub>$\delta$ , $\delta$ q-Bindung mit den 2p<sub>z</sub>-AO's an C(1) und C(11).</sub></sub>

*Die Radikalkationen von 6 und 7.* Die im cyclischen Voltammogramm von **6** beobachtete Irreversibilität der Oxidation erlaubt keine zweifelsfreie Zuordnung der nach der Oxidation von **6** und **7** beobachteten Hyperfeindaten zu Radikalkationen mit gegenüber der Neutralverbindung unveränderten Molekülgerüsten. Weitere ESR-spektroskopische Beobachtungen weisen in die gleiche Richtung.

Die erste betrifft die unerwartete Stabilität der Oxidationsprodukte. Die Intensität der ESR-Spektren der bei der Oxidation von **6** und **7** mit AlCl<sub>3</sub> anfallenden Radikalkationen ändert sich auch bei hoher Temperatur (T  $\leq$  270 K) nicht. Dieser Befund steht im Gegensatz zur voltammetrischen Beobachtung eines sehr instabilen Primärproduktes der Oxidation. Die zweite Beobachtung betrifft die auffallend grossen <sup>1</sup>H-Kopplungskonstanten (0.097 mT) der CH<sub>3</sub>-Protonen ( $\gamma$ -Protonen in **6<sup>+</sup>**). Diese Kopplungskonstante ist um einen Faktor 10 grösser als die entsprechende im strukturverwandten Radikalkation **4<sup>+</sup>** (0.009 mT) [12]. Im Gegensatz zu den Radikalanionen **6<sup>-</sup>** und **7<sup>-</sup>** ist für ein Radikalkation **6<sup>+</sup>** mit einer Annulenstruktur kein bzw. ein nur geringer Spintransfer aus dem  $\pi$ -System in die gesättigte Brücke zu erwarten. Aus der schematischen Darstellung der beiden obersten besetzten MO's (HOMO) eines 14 $\pi$ -Perimeters (Fig. 7) geht klar hervor, dass  $\psi_{b-}$  nicht das geeignete Knotenverhalten (die gesättigte Brücke liegt in einer Knotenebene von  $\psi_{b-}$ ) für eine hyperkonjugative Wechselwirkung besitzt und  $\psi_{b+}$  an den relevanten Brückenkopffzentren nur kleine MO-Koeffizienten aufweist. Auch die Befunde am Oxidationsprodukt der Verbindung **7** sprechen gegen das Vorliegen eines Radikalkations **7<sup>+</sup>** mit einem im Vergleich zur Neutralverbindung intakten C-Gerüst. Für die entsprechenden Radikalanionen (**6<sup>-</sup>**, **7<sup>-</sup>**) wurde gezeigt, dass beim Ersatz einer CH<sub>3</sub>-Gruppe in der Brücke durch ein H-Atom (Übergang von **6<sup>-</sup>** zu **7<sup>-</sup>**) dieses Proton als Folge der Hyperkonjugation eine sehr grosse Kopplungskonstante (2.144 mT) aufweist. Völlig anders wirkt sich diese Veränderung des Substitutionsmusters auf die Kopplungskonstante der Radikalkationen aus. Im Oxidationsprodukt von **7** besitzt das Proton an C(16) eine wesentlich kleinere Kopplungskonstante (0.015 mT) als die CH<sub>3</sub>-Protonen an C(15) (0.084 mT) bzw. die CH<sub>3</sub>-Protonen im Oxidationspro-

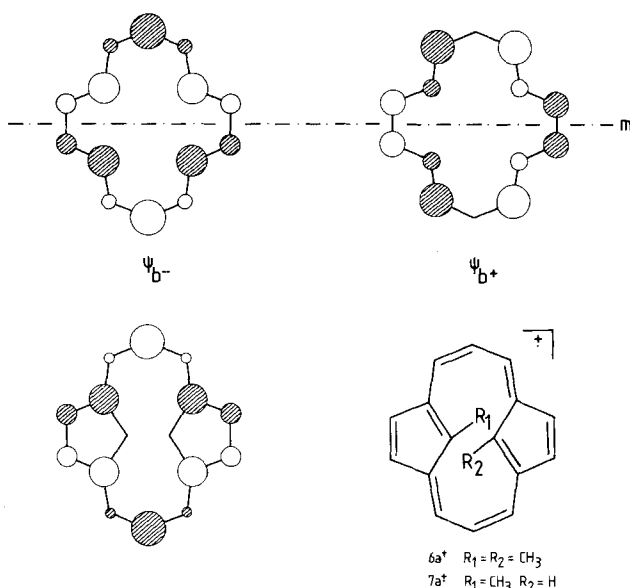


Fig. 7. Schematische Darstellung der HOMO's eines 14gliedrigen Perimeters (oben). Schematische Darstellung des einfach besetzten Molekülorbitals in  $6a^+$  und  $7a^+$  (unten).

Tab. 3.  $^1H$ -Kopplungskonstanten (in mT) der Radikalkationen  $4^+$  [12],  $6a^+$  und  $7a^+$ .  $\rho_\mu$  sind die für die offene Cyclophanstruktur berechneten Spindichten.

	$a_{H\mu}(4^+)$	$a_{H\mu}(6a^+)$	$a_{H\mu}(7a^+)$	$\rho_\mu$	$a_{H\mu}^b)$
$\mu^a) = 2,3,9,10$	0.150 (4H)	0.155 (4H)	$\begin{cases} 0.167 (2H) \\ 0.144 (2H) \end{cases}$	0.051	0.128
5,7,12,14	0.103 (4H)	0.251 (4H)	$\begin{cases} 0.138 (2H) \\ 0.129 (2H) \end{cases}$	-0.034	0.085
6,13	0.478 (2H)	0.402 (2H)	0.513 (2H)	0.250	0.625
15,16	0.009 (6H)	0.097 (6H)	$\begin{cases} 0.084 (3H) \\ 0.015 (1H) \end{cases}$	-0.043	0.108

<sup>a)</sup> Die Numerierung in  $4^+$ ,  $6a^+$  und  $7a^+$  ist dieselbe wie in den Radikalanionen  $4^-$ ,  $6^-$  und  $7^-$ .

<sup>b)</sup> Mittels der McConnell-Beziehung ( $Q = 2.5$  mT) aus den Spindichten ( $\rho_\mu$ ) berechnete  $^1H$ -Kopplungskonstanten für die  $\alpha$ -Protonen in einem planaren Radikalkation  $6a^+$ .

dukt von **6** (0.097 mT). Dieses Verhalten von  $^1H$ -Kopplungskonstanten ( $a_{H(CH_3)} > a_{H(H)}$ ) beim Ersatz einer  $CH_3$ -Gruppe durch ein Proton wird erfahrungsgemäss [23] beobachtet, wenn diese Substitution nicht an einer Methyl- ( $sp^3$ -hybridisiertes C-Atom), sondern an einer direkt am  $\pi$ -System beteiligten Methingruppe ( $sp^2$ -hybridisiertes C-Atom) erfolgt. Demzufolge sind in den Oxidationsprodukten von **6** und **7** die Zentren C(15) bzw. C(16) im Gegensatz zu den Neutralverbindungen und den entsprechenden Radikalanionen  $sp^2$ -hybridisiert, d. h., die Annulenstrukturen **6** und **7** gehen bei der Oxidation in die valenztautomeren Cyclophanstrukturen  $6a^+$  und  $7a^+$  über.

Die Interpretation der restlichen Kopplungskonstanten vermag diesen Strukturvorschlag für die Radikalkationen von **6** und **7** ( $6a^+$  und  $7a^+$ ) zu stützen. Auffallend ist die ausgeprägte Abhängigkeit dieser Kopplungskonstanten vom Substitutionsmuster

an C(15,16). So sind z. B. diejenigen von H–C(6,13) bzw. H–C(5,7,12,14) im Oxidationsprodukt von **6** (**6a**<sup>+</sup>) sehr viel kleiner ( $a_{\text{H6,13}} = 0.402$  mT) bzw. grösser ( $a_{\text{H5,7,12,14}} = 0.251$  mT) als die Kopplungskonstanten der entsprechenden Protonen im Oxidationsprodukt von **7** ( $a_{\text{H6,13}}(\mathbf{7a}^+) = 0.513$  mT,  $a_{\text{H5,7,12,14}}(\mathbf{7a}^+) = 0.138$  bzw.  $0.129$  mT). Diese drastischen Änderungen sind ein klarer Hinweis auf das flexible Molekülgerüst in den Radikalkationen, welches beim Übergang von den Annulenstrukturen **6** und **7** zu den Cyclophanstrukturen **6a** und **7a** entsteht. Im Radikalkation **6a**<sup>+</sup> besteht aufgrund der beiden CH<sub>3</sub>-Gruppen eine stärkere sterische Hinderung an C(15,16) als in **7a**<sup>+</sup>. Als Folge davon sind innerhalb der Molekülfragmente C(5,6,7) und C(12,13,14) die Abweichungen von der Planarität in **6a**<sup>+</sup> ausgeprägter als in **7a**<sup>+</sup>. In der Tat (vgl. Tab. 3) weichen in **6a**<sup>+</sup> die Kopplungskonstanten der Protonen H–C(6,13) und H–C(5,6,12,14) stärker von den Erwartungswerten ab als in **7a**<sup>+</sup>. Es ist erwähnenswert, dass in den Radikalanionen **6**<sup>−</sup> und **7**<sup>−</sup> eine analoge Abhängigkeit der <sup>1</sup>H-Kopplungskonstanten vom Substitutionsmuster an C(15,16) nicht beobachtet wird (z. B.  $a_{\text{H6,13}}(\mathbf{6}^-) = a_{\text{H6,13}}(\mathbf{7}^-) = 0.482$  mT), da in der Annulenstruktur die Substitution innerhalb der gesättigten Brücke nur geringen Einfluss auf die Planarität des 14π-Perimeters hat.

Die Ergebnisse der voltammetrischen Untersuchung der Oxidation von **6** stimmen mit dieser Interpretation der Hyperfeindaten überein. Der primäre Elektronentransfer ( $E_{\text{pa}}^2 \simeq +0.103$  V) erzeugt ein instabiles Primärradikal **6**<sup>+</sup>. Dieses Radikalkation lagert sich durch die Spaltung der zentralen  $\sigma$ -Bindung in die thermodynamisch stabilere Form **6a**<sup>+</sup> um. Der schnelle Verlauf dieser Reaktion könnte aus dem Symmetrieverhalten der bei diesem Prozess beteiligten Frontorbitale verstanden werden (vgl. Fig. 7). Im instabilen Primärradikalkation **6**<sup>+</sup> erwartet man in Analogie zum Radikalkation **4**<sup>+</sup> [12] eine einfache Besetzung des Perimeterorbitals  $\psi_{b-}$ . Dieses Orbital zeigt dasselbe Knotenverhalten wie das einfach besetzte Orbital in **6a**<sup>+</sup>. Der Schluss drängt sich auf, dass es sich bei der unter oxidativen Bedingungen verlaufenden Spaltung um einen symmetrieerlaubten Prozess mit geringer Aktivierungsenergie handelt. Der Energiegewinn der Umwandlung (**6**<sup>+</sup> → **6a**<sup>+</sup>) – die Reduktion von **6a**<sup>+</sup> zur Neutralverbindung erfolgt bei einem extrem tiefen Potential von  $E_{\text{pc}}^3 \simeq -0.37$  V – kann auf eine geringere Spannungsenergie in der offenen Cyclophanstruktur **6a**<sup>+</sup> zurückgeführt werden.

**Zusammenfassung.** – Die ESR-spektroskopischen Daten der Radikalanionen **6**<sup>−</sup>, **7**<sup>−</sup> und **8**<sup>−</sup> sind weitgehend analog zu denen von **4**<sup>−</sup> und **5**<sup>−</sup>. Die relative Anordnung der «Ethano»-Brücke innerhalb des [14]gliedrigen Perimeters – in **6**<sup>−</sup>, **7**<sup>−</sup> und **8**<sup>−</sup> ist diese relativ zu **4**<sup>−</sup> und **5**<sup>−</sup> um 90° verdreht – hat demzufolge keinen Einfluss auf die Sequenz der tiefsten antibindenden Molekülorbitale. Dieser Befund kann MO-theoretisch durch das Knotenverhalten der Orbitale verstanden werden. Eine derart enge Verwandtschaft besteht innerhalb der Radikalkationen nicht. Während **4**<sup>+</sup> eindeutig als Radikalkation mit einer Annulenstruktur beschrieben wird, sind aufgrund der Hyperfeindaten den Radikalkationen von **6** und **7** die valenztautomeren Strukturen **6a** und **7a** zuzuweisen.

Der Autor dankt Prof. F. Gerson (Universität Basel) für hilfreiche Diskussionen und Dipl. Chem. W. Irmen (Universität Köln) für Substanzproben. 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] *F. Sondheimer & Y. Gaoni*, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 5765 (1960); *Y. Gaoni, A. Melera, F. Sondheimer & R. Wolovsky*, *Proc. Chem. Soc.* 1964, 397.
- [2] *E. Vogel*, *Chimia* **22**, 21 (1968); *idem*, *Pure Appl. Chem.* **28**, 355 (1971); *idem*, *Israel J. Chem.* **20**, 215 (1980).
- [3] *V. Boekelheide & J. B. Phillips*, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 1695 (1967); *V. Boekelheide*, *Pure Appl. Chem.* **44**, 751 (1975).
- [4] *R. H. Mitchell & V. Boekelheide*, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 3510 (1970); *idem*, *ibid.* **96**, 1547 (1974).
- [5] *H. Reel & E. Vogel*, *Angew. Chem.* **84**, 1064 (1972); *Angew. Chem. Int. Ed.* **11**, 1013 (1972).
- [6] *V. Boekelheide & J. B. Phillips*, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 1545 (1963).
- [7] *H.-R. Blattmann, D. Meuche, E. Heilbronner, R. J. Molyneux & V. Boekelheide*, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 130 (1965).
- [8] *Ch. Elschenbroich, F. Gerson & V. Boekelheide*, *Helv. Chim. Acta* **58**, 1245 (1975).
- [9] *H.-R. Blattmann, V. Boekelheide, E. Heilbronner & J.-P. Weber*, *Helv. Chim. Acta* **50**, 68 (1967).
- [10] *J. Kolc, J. Michl & E. Vogel*, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 3935 (1976).
- [11] *C. Batich, E. Heilbronner & E. Vogel*, *Helv. Chim. Acta* **57**, 2288 (1974).
- [12] *F. Gerson, E. Heilbronner & V. Boekelheide*, *Helv. Chim. Acta* **47**, 1123 (1964).
- [13] *F. Gerson, K. Müllen & E. Vogel*, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 2924 (1972).
- [14] *T. Meul*, Dissertation Köln, 1982.
- [15] *R. M. Mitchell, C. E. Klopfenstein & V. Boekelheide*, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 4931 (1969).
- [16] *W. Huber, J. Lex, T. Meul & K. Müllen*, *Angew. Chem.* **93**, 401 (1981); *Angew. Chem. Int. Ed.* **20**, 391 (1981).
- [17] *K. Müllen, W. Irmen & W. Huber*, in Vorbereitung.
- [18] *W. Huber, W. Irmen, J. Lex & K. Müllen*, *Tetrahedron Lett.* 1982, 3889.
- [19] *J. Wirz*, persönliche Mitteilung.
- [20] *A. D. Mclachlan*, *Mol. Phys.* **3**, 233 (1960).
- [21] *F. Gerson, J. Lopez, R. Akaba & S. F. Nelsen*, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 6716 (1981).
- [22] *R. V. Lloyd & M. T. Rogers*, *Chem. Phys. Lett.* **17**, 428 (1972).
- [23] Vgl. z. B., *F. Gerson*, 'Hochauflösende ESR-Spektroskopie, dargestellt anhand aromatischer Radikationen', Verlag Chemie, Weinheim, 1967.