

116. Einelektronen-Redox-Reaktionen von Octamethyl[4]radialen: Nachweis der Alternanz geradzahlicher Radialene¹⁾

von Hans Bock* und Günther Rohn²⁾

Chemische Institute der Johann-Wolfgang-Goethe-Universität, Niederurseler Hang,
D-6000 Frankfurt (Main) 50

(15.VII.91)

One-Electron Redox Reactions of Octamethyl[4]radialene: Proof of the Alternancy of Even-Membered Radialenes

The photoelectron spectrum of octamethyl[4]radialene (= *tetrakis(dimethylmethylidene)cyclobutane*) yields the rather low first vertical ionization of only 7.30 eV and, therefore, the molecule can be oxidized by $\text{AlCl}_3/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ to its radical cation. The ESR and ENDOR signal patterns recorded are almost identical with those of the radical anion, generated in a [2.2.2]cryptand THF solution by reduction at a potassium metal mirror. Their near congruency is in accord with the alternant π molecular properties of even-membered radialenes as predicted by HMO theory, and larger changes of the D_{2d} structure of $\text{C}_8(\text{CH}_3)_8$ during the redox reactions are presumably hindered by the steric overcrowding in persubstituted [4]radialenes.

1. Einleitung. – Radialene, $[\text{>C}=\text{CR}_2]_n$ ($n = 3, 4, 5, 6$), weisen als C-Ringe mit sternförmig angeordneten (C=C)-Bindungen eine faszinierende Topologie auf und haben Chemiker zu umfangreichen synthetischen Bemühungen [3], vielfältigen Messungen³⁾ und klärenden theoretischen Erläuterungen [7] veranlasst. Ihre neuerdings ins Auge gefasste Eignung als Donator- und Akzeptor-Liganden in organischen Metallen und Ferromagnetika [8] hat zu wiederbelebter Aktivität auch bezüglich neuer Herstellungsverfahren [3] [9] [10] geführt.

Für die π -Systeme der unsubstituierten und innerhalb der HMO-Näherung als planar unterstellten Radialen-Kohlenwasserstoffe resultieren je nach gerader oder ungerader Anzahl der Ringglieder verschiedenartige HMO-Eigenwert-Schemata [2] (*Fig. 1*). Die zugrundeliegenden Graphen weisen für die geradgliedrigen [4]- und [6]Radialene die topologische Eigenschaft der Alternanz [11] [12] auf: Hiernach sollten zu den paarweise am *Coulomb*-Standard α gespiegelten Eigenwerten $\varepsilon_j^{\text{HMO}} = \alpha \pm x_j \beta$ jeweils Eigenfunktionen ψ_j und ψ_{-j} gehören, die sich nur im Vorzeichen der Sätze nicht benachbarter, gesternter (*) oder ungesternter (○) Koeffizienten unterscheiden (*Fig. 1*).

Diese topologische Voraussage stimmt mit vielfältigen Messergebnissen überein [12]. So werden für die verschiedenartigen Einelektronen-Redox-Produkte M^{\oplus} und M^{\ominus} eines

¹⁾ 87. Mitteilung über Radikationen. 86. Mitteilung: [1].

²⁾ Teil der Dissertation [2].

³⁾ Kristallstrukturen von Me-Derivaten: $n = 3$: [4a], $n = 4$: [4b], $n = 5$: [4c], $n = 6$: [4d]. PE-Spektren von Me-Derivaten: $n = 3$: [5], $n = 6$: [2]. ESR-Spektren von Me-Derivaten: $n = 3$: [6a], $n = 6$: [2] [6b].

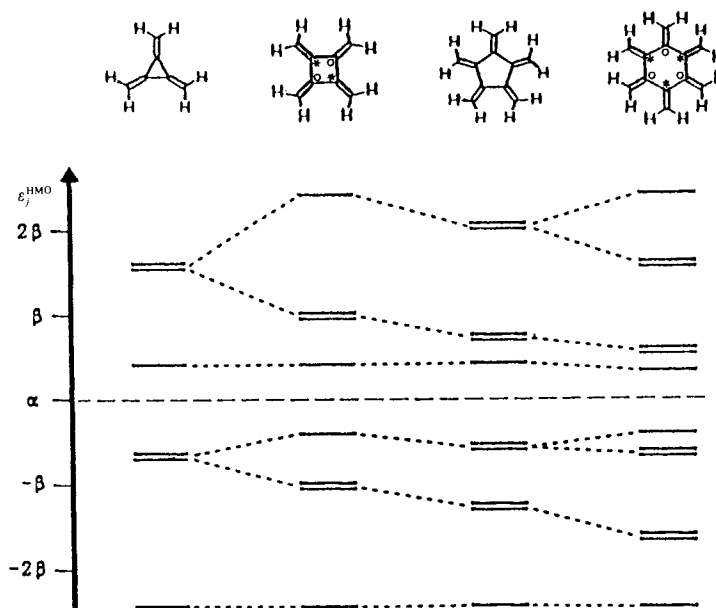


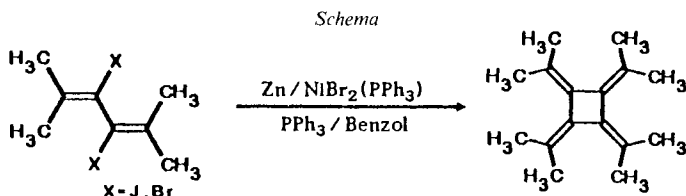
Fig. 1. HMO-Eigenwert-Schemata für Radialene (>C=CH_2) $_n$ mit Ringgrößen zwischen $n = 3$ und 6

Moleküls M mit alternierendem π -System, deren π -Spinpopulationen ρ_μ^π die *McConnell*-Näherung [13] mit $|Q_x|$ als Proportionalitätsfaktor:

$$a_x = |Q_x| \rho_\mu^\pi = |Q_x| (c_{j\mu}^{\text{HMO}})^2 \quad (1)$$

meist zufriedenstellend erfasst, unabhängig von der positiven oder negativen Ladung jeweils vergleichbar grosse Kopplungskonstanten a_x der α -Substituenten X erwartet und in der Tat gefunden: Die ESR/ENDOR-Spektren derartiger Radikationen M^{\oplus} und M^{\ominus} sind in vielen Fällen [12] [13] nahezu deckungsgleich.

Für die geradgliedrigen Radialene scheiterte dieser elegante Nachweis der π -Alternanz an ihren oft hohen Oxidationspotentialen [14] und/oder deren Irreversibilität [2]. Wir berichten hier über das niedrige erste vertikale Ionisationspotential von Octamethyl[4]radialen und die hierdurch ermöglichte Oxidation zu seinem Radikal-Kation, dessen durch die β -Methylwasserstoffe bedingtes ESR/ENDOR-Signalmuster mit dem des entsprechenden Radikal-Anions übereinstimmt und daher die erwartete Radialen- π -Alternanz nahelegt.



Octamethyl[4]radialen wird vorteilhaft in einer ‘Eintopf-Reaktion’ [14] hergestellt (*Schema; Experimentelles*) und besitzt eine mehrfach geknickte ‘Butterfly’-Gerüststruktur von D_{2d} -Symmetrie ([4b]; vgl. auch [7b]):



2. He(I)-PE-Spektrum. – Dieses kann, da Octamethyl[4]radialen einen relativ hohen Sublimationspunkt von 426 K aufweist, nur mit Hilfe eines beheizten Einlass-Systems aufgenommen werden (*Fig. 2*).

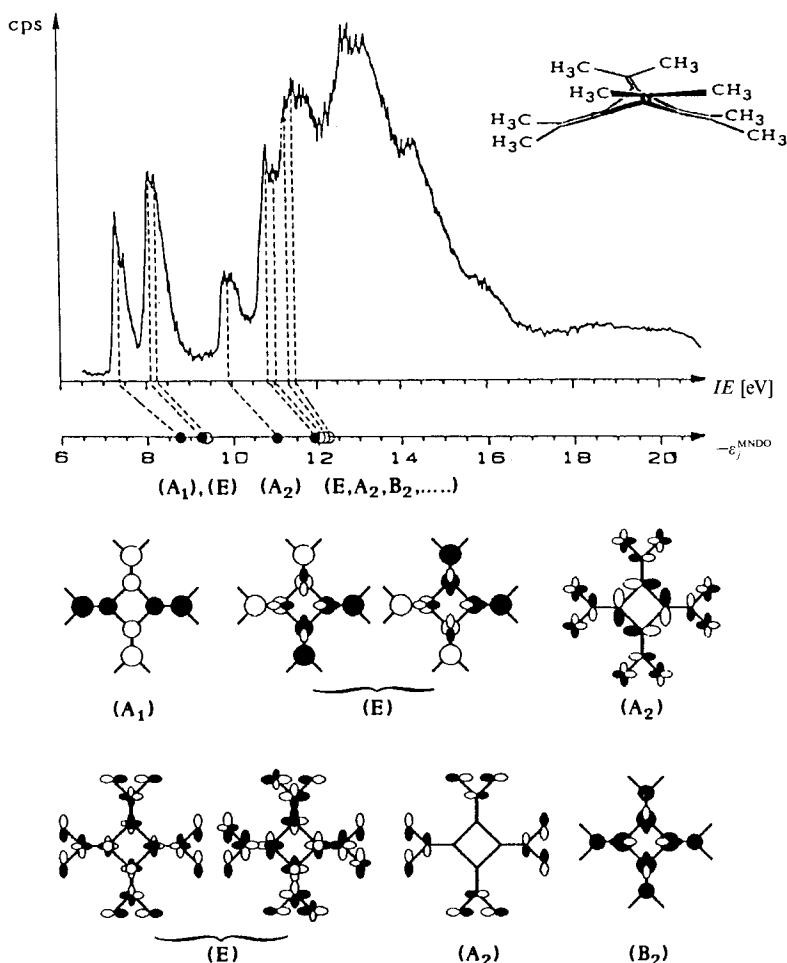


Fig. 2. He(I)-PE-Spektrum von Octamethyl[4]radialen bei 420 K mit Zuordnung seiner 8 niedrigstenergetischen Banden durch Koopmans'-Korrelation mit MNDO-Eigenwerten, berechnet für D_{2d} -Symmetrie sowie zugehörige MNDO-Orbitaldiagramme

Im He(I)-Messbereich werden für $C_8(CH_3)_8$ gemäss der Anzahl seiner np_C - und $1s_H$ -Valenzelektronen insgesamt 28 Ionisierungsbanden erwartet, von denen die meisten zu dem grossen Bandenhügel zwischen 10,5 eV und 16,5 eV überlappen. Die im vorgelagerten niederenergetischen Teil des Spektrums aufgelösten 3 Banden der relativen Intensitäten 1:2:1 werden nach *Koopmans*'-Korrelation, $IE_i^v = -\epsilon_j^{MNDO}$, mit MNDO-Eigenwerten, berechnet unter Annahme einer D_{2d} -Struktur (3) auch in der Gas-Phase, wie folgt zugeordnet (*Fig. 2*): Der Radikalkation-Grundzustand $\tilde{X}(^2A_1)$ bei 7,30 eV ist danach vom $\pi(C=C)$ -Typ. Auch die zweite Bande doppelter Intensität um 8,10 eV enthält 2π -Ionisierungen und ist bei D_{2d} -Gerüstsymmetrie dem entarteten angeregten M^{\oplus} -Zustand $\tilde{A}(^2E)$ zuzuweisen, welcher erwartungsgemäss eine (*Jahn/Teller*)-Aufspaltung von etwa 0,1 eV zeigt. Die dritte getrennte Bande bei 9,85 eV repräsentiert den ersten σ -Zustand $\tilde{B}(^2A_2)$. Die ersten vier erkennbaren Peaks des grossen Bandenhügels sollten – mit dem angesichts der hohen M^{\oplus} -Zustandsdichte angemessenen Vorbehalt – zu 3 weiteren σ -Zuständen (E , A_2) sowie dem 'vollständig bindenden' dritten π -Zustand (B_2) gehören. Die mindestens 20 restlichen Gerüstionisierungen vom $\sigma(C,C)$ - und $\sigma(C,H)$ -Typ liessen sich durch eine *Koopmans*'-Korrelation mit semiempirischen Eigenwerten bestenfalls spekulativ zuordnen.

Die vorstehend getroffene Zuordnung lässt sich durch Vergleich mit den Radikalkationenzuständen des unsubstituierten [4]Radialens ($\succ C=CH_2$)₄ stützen, dessen PE-Spektrum unter Annahme von D_{4h} -Symmetrie diskutiert wird [15]. Angemerkt sei, dass durch eine, allerdings unvollständige MNDO-Geometricoptimierung auch für das Tetramethyl-Derivat ein lokales Minimum mit planarem D_{4h} -Gerüst und ineinandergeschachtelten Me-Gruppen erzwungen werden kann, wobei die MNDO-Bildungsenthalpie um 73 kJ/mol unter die für das D_{2d} -geknickte absinkt. Gleichzeitig steigt die berechnete π -Aufspaltung von 4,3 eV auf unrealistische 4,8 eV, denn PE-spektroskopisch werden gemäss der getroffenen Zuordnung $IE_8^v - IE_7^v = 4,1$ eV beobachtet. Eine endgültige Entscheidung über die Gasphasenstruktur kann somit anhand der MNDO-Berechnungen, welche aufgrund der vorgegebenen Parametrisierung für grosse Moleküle oftmals elektronische Wechselwirkungen gegenüber sterischen Überlappungen überbewerten, nicht getroffen werden.

Für die Oxidation zum Radikal-Kation mit dem selektiven Einelektronentransfer-System $AlCl_3/H_2CCl_2$ [16–18] ist vor allem von Bedeutung, dass die achtfache Me-Substitution des unsubstituierten [4]Radialens dessen erste vertikale Ionisierungsenergie, $IE_1^v = 8,35$ eV [15], um über 1 eV auf 7,30 eV erniedrigt (*Fig. 1*).

3. Cyclovoltammogramme. – Informationen über das adiabatische Redoxverhalten von Octamethyl[4]radialen in aprotischer Lösung lassen sich durch cyclovoltametrische Untersuchungen (vgl. *Experimentelles* und *Fig. 3*) gewinnen.

Das Ergebnis der cyclovoltametrischen Messungen (*Fig. 3*) enttäuscht: Sowohl das Reduktionspotential bei $-2,6$ V als auch das Oxidationspotential bei $+1,3$ V sind unter den gewählten Aufnahmebedingungen und auch bei Vorschubgeschwindigkeiten bis 500 mV/s irreversibel. Für die beabsichtigten (ESR/ENDOR)-Experimente an den Radikalkationen von Octamethyl[4]radialen folgt aus den kinetischen Instabilitäten bei Raumtemperatur, dass Radikalkationen-Erzeugung und -Spektroskopie bei möglichst niedrigen Temperaturen durchgeführt werden müssen.

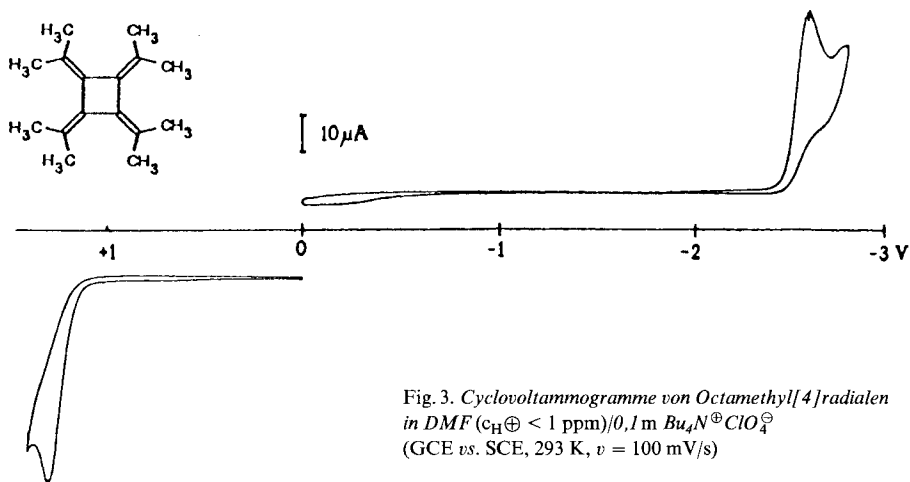


Fig. 3. Cyclovoltammogramme von Octamethyl[4]radialen in DMF ($c_{\text{H}^{\oplus}} < 1$ ppm)/0,1 m $\text{Bu}_4\text{N}^{\oplus}\text{ClO}_4^{\ominus}$ (GCE vs. SCE, 293 K, $v = 100$ mV/s)

4. ESR/ENDOR-Spektren der Radikal-Ionen. – Die Erzeugung des Radikal-Kations von Octamethyl[4]radialen gelingt erwartungsgemäss mit $\text{AlCl}_3/\text{H}_2\text{CCl}_2$, dessen zu +1,6 V abgeschätztes Oxidationspotential [16] für das betreffende Molekül eine erste vertikale Ionisierungsenergie < 8 eV voraussetzt [16–19], und das sich als O-freies System u. a. zur selektiven Einelektronenentnahme aus zahlreichen offenkettigen und cyclischen organischen Verbindungen wie Si-Derivaten [17] [18] oder auch aus Tetra(*tert*-butyl)cyclobutadien [19] bewährt hat. Das Radikal-Kation ist auch bei 180 K – möglicherweise infolge Polymerisation – nur begrenzt haltbar; nach etwa 2 h lassen sich keine ESR-Signale mehr detektieren. Das stabilere Radikal-Anion kann auf literaturüblichem Wege [6] durch Reduktion einer [2.2.2]Kryptand enthaltenden THF-Lösung an einem K-Metall-Spiegel dargestellt werden. Die ESR-Spektren von Radikal-Kation (Fig. 4) und Radikal-Anion (Fig. 5) sind nahezu deckungsgleich und auch die ^1H -ENDOR-Spektren (Fig. 6) zeigen nur geringfügige Unterschiede.

Das ESR-Spektrum des Radikal-Kations (Fig. 4, A) lässt 15 der insgesamt 25 erwarteten äquidistanten Linien für die 24 gleichwertigen Methylwasserstoffe erkennen. Die infolge der begrenzten Stabilität relativ geringe Radikalkation-Konzentration führt dazu, dass die ^{13}C -Satellitenpaare um die einzelnen ^1H -Signale erst bei etwa 10facher Verstärkung, nach *Fourier*-Transformation und ‘Zero Filling’ hinreichend aufgelöst werden (Fig. 4, A, insert). Die ermittelten ^1H - und ^{13}C -Kopplungskonstanten (Tab.), von denen erstere durch das ENDOR-Experiment (Fig. 6) bestätigt werden, erlauben eine zufriedenstellende Computersimulation des ESR-Spektrums (Fig. 4, B).

Das ESR-Spektrum des Radikal-Anions (Fig. 5, A) bei 200 K zeigt 19 der insgesamt 25 Signale für die äquivalenten Methylwasserstoffe; das Intensitätsverhältnis Mittellinie zu erkennbarer Randlinie beträgt erwartungsgemäss 254:1. Die jeweils flankierenden beiden Satellitenpaare sind nach der Intensitätsabschätzung für Isotopenlinien, $W_n = \binom{N}{n} \cdot p^n(1-p)^{N-n}$, auf ^{13}C -Kopplungen ($I = 1/2$, nat. Häufigkeit $p = 1,11\%$) der jeweils 4 äquivalenten *endo*- und *exo*-(C=C)Bindungs-Zentren zurückzuführen. Im ^1H -ENDOR-Spektrum (Fig. 6) sind bei 180 K – vermutlich infolge Einfrieren der Radikal-anion-Dynamik – 2 Linienpaare um die H-Larmor-Frequenz $\nu_{\text{H}} = 14,656$ MHz aufgelöst,

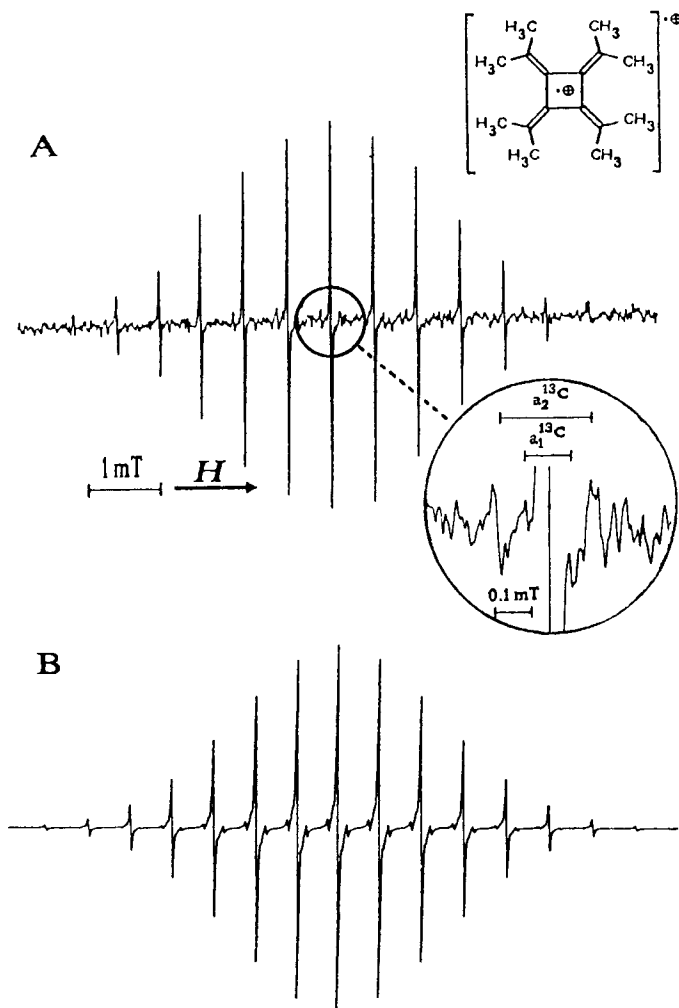


Fig. 4. ESR-Spektrum des Radikal-Kations von Octamethyl[4]radialen, erzeugt durch Oxidation mit AlCl_3 in CH_2Cl_2 bei 180 K einschliesslich vergrössertem Bereich um die Mittellinie (A) und seine Computersimulation (B)

die bei 220 K zu einer verbreiterten Linie überlappen. Die unerwartete zusätzliche Mittellinie bei ν_{H} , deren Intensität mit der Temperatur zunimmt, ist möglicherweise auf eine Gegenkation-Assoziation an das Radikal-Anion zurückzuführen, die durch abnehmende Lösungsviskosität und Ionensolvatation begünstigt wird. Oberhalb 220 K ist die Grenze erreichbarer ESR-Sättigung überschritten und es lässt sich kein ENDOR-Spektrum mehr registrieren.

Die ^1H -ENDOR und ^{13}C -ESR-Kopplungskonstanten der Radikationen M^{\oplus} und M^{\ominus} des Octamethyl[4]radialens bei 180 K (Tab.) zeigen insbesondere in den Beträgen a_{H} weitgehende Übereinstimmung und erklären die augenfällige Ähnlichkeit der durch die H-Kopplungen dominierten ESR/ENDOR-Spektren (Fig. 3–5). Zugleich belegen sie im

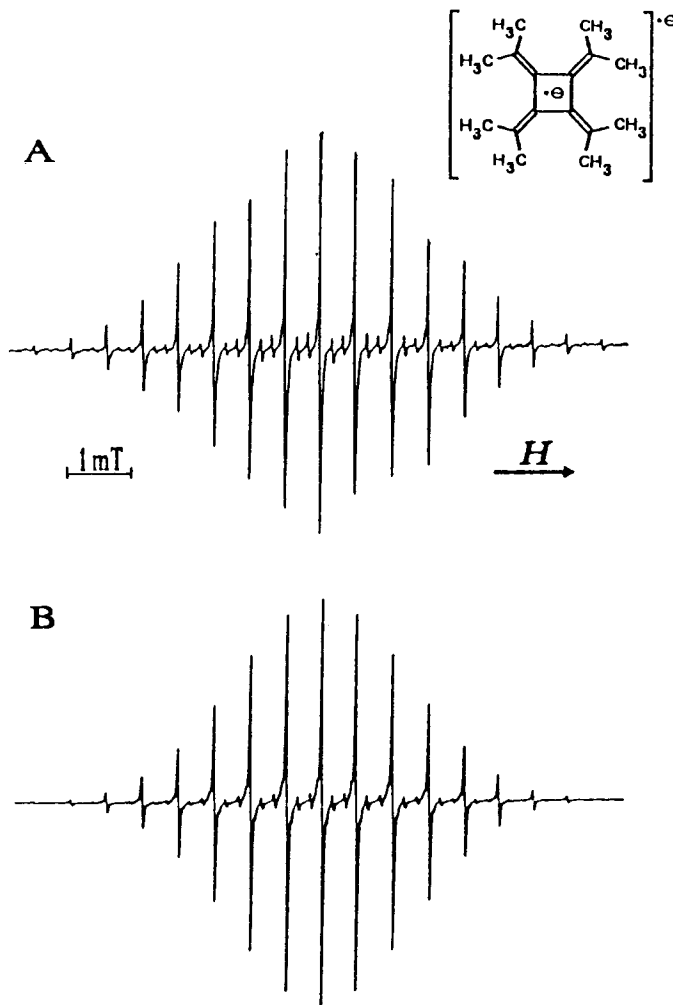


Fig. 5. ESR-Spektrum des Radikal-Anions von Octamethyl[4]radialen, erzeugt durch Reduktion mit einem K-Spiegel in THF/[2.2.2]Kryptand-Lösung bei 200 K (A) und seine Computersimulation (B)

Rahmen des als Ausgangspunkt gewählten topologischen HMO- π -Modells (Gl. 1) die Alternanz des [4]Radialen- π -Systems [11–13].

Genauere Betrachtung der ¹H-Kopplungskonstanten zeigt, dass die des Radikal-Kations geringfügig grösser ist als die des Radikal-Anions. Dieser auch für andere cyclische π -Systeme bekannte Befund [20] lässt sich über eine erweiterte *McConnell*-Beziehung (Gl. 3) erfassen, in welcher die unterschiedlichen Ladungsdichten an jeweils gleichen Zentren der Radikal-Kationen und Radikal-Anionen durch einen Zusatzterm $K\varepsilon_0$ berücksichtigt werden [21]:

$$a_H = |Q + K\varepsilon_0\rho_u^\pi \quad (3)$$

Mit den für cyclische π -Systeme üblichen Werten $|Q| = 3,12$ mT und $|K| = 1,7$ mT

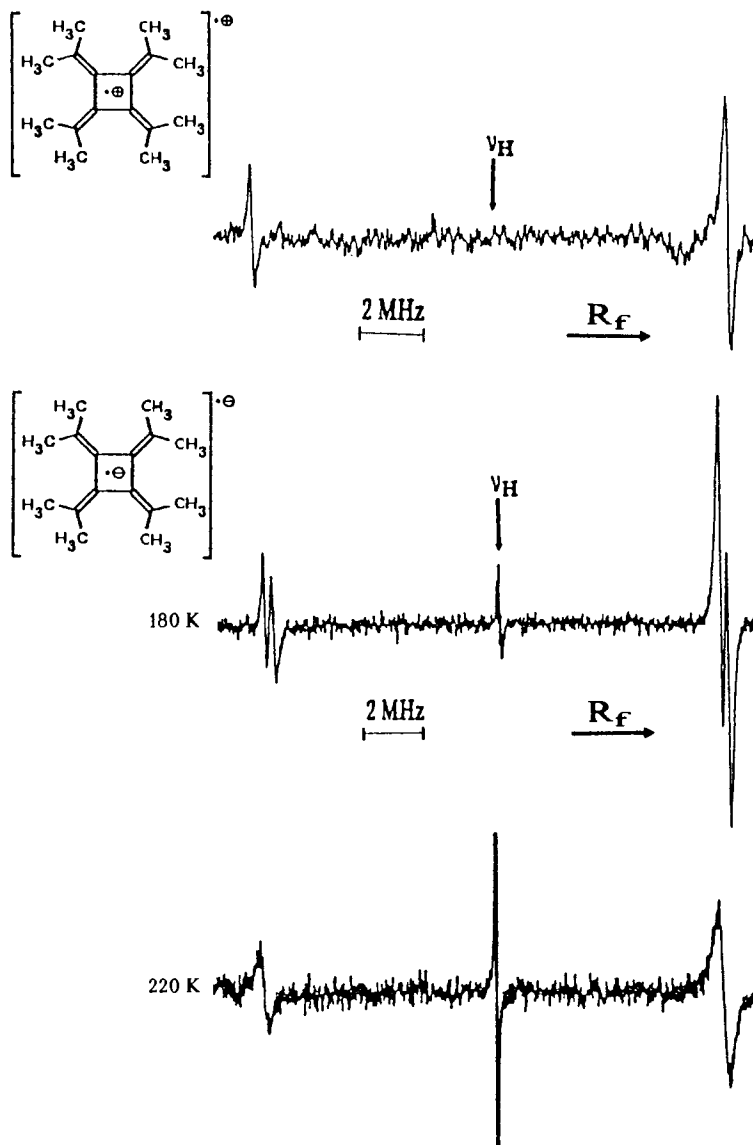


Fig. 6. ^1H -ENDOR-Spektren der Radikal-Ionen von Octamethyl[4]radialen. M^{\oplus} in CH_2Cl_2 bei 180 K und M^{\ominus} in THF bei 180 K und 220 K.

Tab. ESR/ENDOR-Kopplungskonstanten a_x [mT] für Radikal-Kation und Radikal-Anion von Octamethyl[4]radialen

a_x (mT)	$a_{1\text{H}}$	$a_{13\text{C(Ring)}}$	$a_{13\text{C(CH}_3)}$
M^{\oplus}	0,590	0,12	0,28
M^{\ominus}	0,588	0,16	0,37
	0,567		

ergeben sich für die ^1H -Kopplungskonstanten a_{H}^{\oplus} und a_{H}^{\ominus} der verschiedenartigen Radikalionen von Octamethyl[4]radialen nach $\beta = \beta_0 \cos \omega$ [11] unterschiedliche Abhängigkeiten vom Viering-Twistwinkel ω (Fig. 7).

Ein Vergleich der experimentellen Kopplungskonstanten (Tab.) mit den innerhalb der HMO- π -Näherung berechneten (Fig. 7) spricht für unterschiedliche Vierring-Twistwinkel in M^{\oplus} und M^{\ominus} , die zwischen 30° und 40° liegen sollten. Hingewiesen sei auch darauf, dass sich bei sonst beibehaltenem HMO-Parametersatz für $\omega = 30^\circ$ die berechneten Kopplungskonstanten durch Optimierung der Proportionalitätsfaktoren $|Q| = 3,05$ mT und $|K| = 1,2$ mT den ^1H -ENDOR-Messwerten (Tab.) auf $a_{\text{H}}^{\oplus} = 0,591$ mT und $a_{\text{H}}^{\ominus} = 0,566$ mT anpassen lassen.

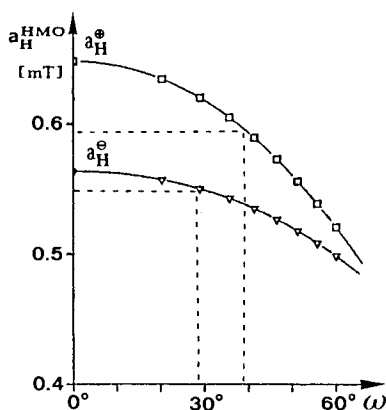


Fig. 7. Abhängigkeit der ^1H -Kopplungskonstanten vom Twistwinkel ω der Octamethyl[4]radialen-Radikalionen innerhalb der HMO-Näherung (vgl. Text)

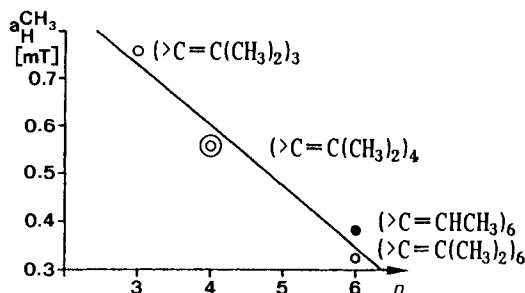
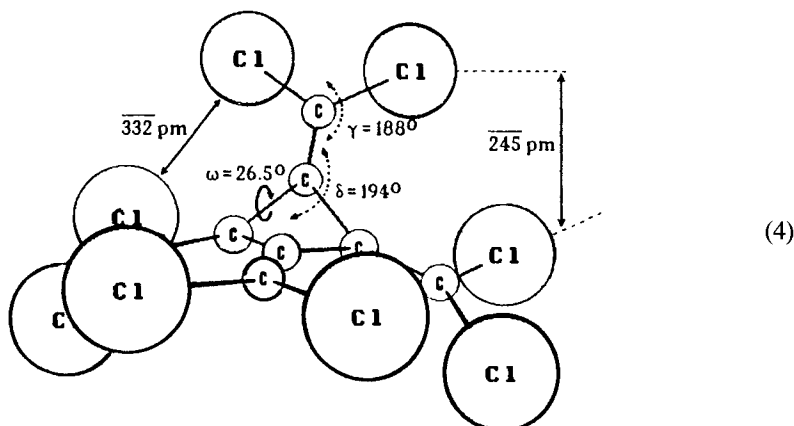


Fig. 8. Korrelation der ^1H -Kopplungskonstanten von Radikal-Anionen Me-substituierter Radialene mit der Ringgrösse n

Die ^1H -Kopplungskonstante des Radikal-Anions (Tab.: $a_{\text{H}}^{\ominus} = 0,579$ mT) fügt sich des weiteren in eine angenähert lineare Beziehung ein, nach der die Kopplungskonstanten $a_{\text{H}}^{\text{CH}_3}$ methylierter Radialen-Radikal-Anionen [6] mit zunehmender Molekülgrösse erwartungsgemäss sinken (Fig. 8).

Die Beträge der ^1H -Kopplungen liefern zugleich einen Hinweis darauf, dass die Spindichte an den peripheren π_c -Zentren relativ gross sein sollte. Diese Annahme lässt sich näherungsweise durch (HMO/McLachlan)-Berechnungen mit einem optimierten Parametersatz ($h_c = 0$, $h_{\text{C}(\text{CH}_3)} = -0,1$, $h_{(\text{CH}_3)} = -0,5$, $k_{\text{CC}(\text{Ring})} = 0,8$, $k_{\text{CC}(\text{CH}_3)} = 0,7$, $k_{\text{C}(\text{CH}_3)} = 2,5$) stützen, welche für Octamethyl[4]radialen-Radikalanion als C-Spindichten $\rho_{\text{C}(\text{CH}_3)} \sim 0,22 > \rho_{\text{CC}(\text{Ring})} \sim 0,003$ liefern.

5. Zur sterischen Überfüllung in substituierten [4]Radialenen. – Zunächst sei die Einkristallstruktur des zum Octamethyl-Derivat iso(valenz)elektronischen Octachloro-[4]radialens [22] vorgestellt, das auch bezüglich der Raumerfüllung durch die Substituenten (Bindungslängen $d_{(\text{C}=\text{C})} \approx 153$ ppm und $d_{(\text{C}=\text{C})\text{Cl}} \approx 172$ pm; van-der-Waals-Radien $r_{\text{CH}_3} \approx 200$ pm und $r_{\text{Cl}} 180$ pm [23]) in etwa vergleichbar ist und eindrucksvoll die sterische Überfüllung in der Molekülperipherie demonstriert. Anhand eines mit den Strukturdaten [22] gezeichneten schematischen Computerdiagramms sollen die durch sterische Überfüllung bedingten Gerüstdeformationen näher erläutert werden.



Vorausgeschickt sei, dass alle Bindungslängen (d_{C-C} , $d_{C=Cl}$, d_{C-Cl}) sowie auch der Bindungswinkel \sphericalangle CClCl Standardwerten entsprechen und gemäss der Gesamtsymmetrie D_{2d} keine Verdrehungen um die (C=C)-Bindungen beobachtet werden. Unter diesen Voraussetzungen lassen sich für ein D_{4h} -planares Octachloro[4]radialen fiktive (Cl ··· Cl)-Kontaktabstände von 270 pm berechnen, die weit innerhalb des damals bekannten unteren Grenzwertes von 330 pm [22] liegen würden; unterdessen sind kürzere Abstände von z. B. 305 pm in Octachloronaphthalin [24] ermittelt worden. Die Kristallstruktur des Octachloro[4]radialens weist demgegenüber ausserhalb dieser Grenzen liegende 332 pm aus; die Ebenen der 4 oberhalb und der 4 unterhalb des Vierringes befindlichen Cl-Substituenten sind voneinander 245 pm entfernt [22]. Diese Entspannung $D_{4h} \rightarrow D_{2d}$ der sterischen Überfüllung wird durch 3 Winkeldeformationen ermöglicht: Der Vierring knickt sich um einen Diederwinkel $\omega(\text{CC}-\text{CC}) = 26.5^\circ$ und die CCl_2 -Gruppen werden durch zusätzliche Knickungen an den (C=C)-Bindungszentren um $\delta = 194^\circ$ sowie $\gamma = 183^\circ$ noch weiter abwechselnd nach oben und unten ausgelenkt.

Für die hier beschriebenen Untersuchungen an Octamethyl[4]radialen lassen sich folgende Gesichtspunkte gewinnen: Trotz einer bei Me-Gruppen möglichen Verzahnung (vgl. z. B. die Struktur von $(\text{R}_3\text{Si})_3\text{Si}-\text{Si}(\text{SiR}_3)_3$ [25]) sollte $[\text{>C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2]_4$ auch in der Gas-Phase die durch Interpretation der UV-Spektren nahegelegte [7b] und im Kristall nachgewiesene [4b] D_{2d} -Struktur (2) besitzen. Vollständig geometrieoptimierte Berechnungen für das 40 Zentren-Molekül mit 114 Freiheitsgraden wären zeitaufwendig und bei Verwendung semiempirischer Verfahren parameterabhängig. Für die Radikationen $\text{C}_{16}\text{H}_{24}^{\cdot\oplus/\ominus}$ sollte jedoch – trotz der bei Redox-Reaktionen häufig beobachteten drastischen Strukturveränderungen [12] [17] [18] [26] [27] – wegen der für das vergleichbare Octachloro-Derivat diskutierten sterischen Überfüllung (4) und der hierdurch bedingten beträchtlichen Winkeländerungen die Annahme berechtigt sein, dass Einelektronentransfer-Reaktionen nicht zu einem planaren D_{4h} -Gerüst führen können. Die registrierten (ESR/ENDOR)-Spektren (Fig. 3–5) sind hiervon ausgehend interpretiert worden, so die im ^1H -ENDOR-Spektrum bei 180 K auftretenden ^1H -Signal-Aufspaltungen (Fig. 5) durch ein Einfrieren der Radikalanion-Dynamik. Trotzdem wäre eine Züchtung von Einkristallen der Radikalanion-Salze und deren Strukturbestimmung bei tiefer Temperatur [28], die vielfach zu überraschenden und neuartigen Erkenntnissen führt [26–29], auch für Octamethyl[4]radialen wünschenswert. Erste Bemühungen scheiterten jedoch an der

nur geringen Stabilität der Radikalanion-Lösungen in THF und insbesondere der Radikalkation-Lösungen in CH_2Cl_2 .

Die Untersuchungen wurden von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, dem *Fonds der Chemischen Industrie*, dem Land Hessen und der *A. Messer-Stiftung* gefördert. Herrn Dr. *Th. Bally*, Universität Fribourg, danken wir für stimulierende Hinweise anlässlich eines Vortrages an der Universität Frankfurt.

Experimentelles. – *Allgemeines.* CH_2Cl_2 wurde durch mehrstündiges Kochen unter Rückfluss über P_4O_{10} getrocknet und unter Ar destilliert. THF (*Aldrich*) wurde 2mal unter Ar über geschmolzenem K destilliert und unter Ar aufbewahrt. DMF wurde mit aktiviertem Molekularsieb (4 Å) vorgetrocknet und über H_2O -freiem CuSO_4 bei 20 mbar Druck – eingestellt durch Zuleiten getrockneten Ar – destilliert. AlCl_3 (*Merck*) wurde 2mal unter 10^{-2} mbar Druck sublimiert und unter Ar aufbewahrt. $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{ClO}_4^-$ (*Fluka*) wurde mehrfach aus EtOH umkristallisiert und bei $330\text{ K}/10^{-4}$ mbar getrocknet. [2.2.2]Kryptand (*Merck*) wurde 7 Tage bei $320\text{ K}/10^{-4}$ mbar getrocknet und unter Inert-Gas aufbewahrt.

Herstellung von Octamethyl[4]radialen (= Tetrakis(dimethylmethylen)cyclobutane). 3,4-Dibromo-2,5-dimethylhexa-2,5-dien [30]: 14 g (0,1 mol) 2,5-Dimethylhex-3-in-2,5-diol wurden mit 90 ml 40% HBr bei 330 K innerhalb von 5 h umgesetzt. Umkristallisation aus Et_2O und Sublimation ergaben 13,4 g (50% d. Th.) 3,4-Dibromo-2,5-dimethylhexa-2,5-dien mit F.p. 312 K ([30]: 312 K). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1,73 (s, 2 CH_3); 1,9 (s, 2 CH_3).

3,4-Diido-2,5-dimethylhexa-2,5-dien [31]: 14 g (0,1 mol) 2,5-Dimethylhex-3-in-2,5-diol wurden mit 120 ml 45% I umgesetzt und anschliessend aus Petrol-ether umkristallisiert. Ausbeute: 19,2 (53% d. Th.) 3,4-Diido-2,5-dimethylhexa-2,5-dien mit F.p. 348 K ([31]: 348 K). MS (70 eV) 364 (M), 349 ($[M-\text{CH}_3]^+$), 108 ($[M-\text{I}_2]^+$).

Octamethyl[4]radialen [14]: Zu einer Mischung aus 13 g (0,05 mol) 3,4-Diido-2,5-dimethylhexa-2,5-dien, 16,25 g (0,25 mol) Zn-Staub und 19 g (0,025 mol) $\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2$ in 100 ml abs. Benzol wurden 13 g (0,025 mol) Ph_3P in 100 ml abs. Benzol bei 320 K zugetropft. Nach weiteren 16 h bei 320 K wurde der Feststoff abgetrennt, mit Petrol-ether extrahiert, die vereinigten org. Phasen getrocknet (Na_2SO_4) und an Silicagel (Eluens: Petrol-ether) chromatographiert: Ausbeute: 0,8 g (7,4% d. Th.) mit F.p. 426 K (subl.) ([14]: 426 K). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1,80 (s). MS (70 eV): 216 (M^+).

PE-Spektrum. Registriert mit einem Spektrometer *Leybold Heraeus UPG 200* unter Verwendung eines beheizten Einlass-Systems; Eichung mit $\text{Xe}(^2\text{P}_{3/2}) = 12,13\text{ eV}$ und $\text{Ar}(^2\text{P}_{3/2}) = 15,76\text{ eV}$.

Cyclovoltammogramme. Als Potentiostat diente die Gerätekombination *M173/M276* mit dem Funktionsgenerator *M175* von *EG&G Princeton Applied Research*. Als Referenzelektrode wurde eine ges. Kalomel-Elektrode (*SCE*) verwendet; sie war über eine mit *Vycor-R-Tips* (*EG&G*) begrenzte Leitsalz-Brücke mit der Mess-Lsg. verbunden. Das Einfüllen der Mess-Lsg. erfolgte unter getrocknetem Ar.

Erzeugung der Radikal-Ionen erfolgte nach Kühlung auf die jeweils angegebene Temp. durch Kontakt der Substanz-Lsg. mit dem betreffenden Redox-Agens. *Radikal-Kation:* Die Oxidation von Octamethyl[4]radialen wurde in einer mehrarmigen, an eine Hochvakuum-Apparatur angeschlossenen Glas-Apparatur durchgeführt, welche die Mess-Kapillare enthält. Nach Einbringen von 2 mg Substanz und ca. 10 mg AlCl_3 wurden die einzelnen Stutzen jeweils nach Evakuieren abgeschmolzen und danach aus der angeschlossenen Hochvakuum-Apparatur etwa 1 ml H_2CCl_2 einkondensiert. *Radikal-Anion:* Die Reduktion zum Radikal-Anion erfolgte in THF-Lsg. an einem, durch mehrfache Destillation bei 10^{-4} mbar erzeugten K-Metallspiegel.

(*ESR/ENDOR*)-Messungen wurden mit einem Spektrometer *Bruker ER 220 D* durchgeführt. ESR-Messungen erfolgten bei etwa 9,1 GHz entsprechend einer Feldstärke von 345 mT bei 12,5 kHz Feldmodulation. Für ENDOR-Messungen ermöglichten Signalgeneratoren *Wavetec 5000* zusammen mit dem R_1 -Verstärker *ENI A 300* Frequenzen im Bereich 0,3 bis 35 MHz. Ein 'field/frequency-lock' korrigierte Feld- und Frequenz-Schwankungen relativ zum g-Faktor der Standardprobe Diphenylpicrylhydrazyl-Radikal. Die Konstanz der Messtemp. ($\pm 1^\circ$) regelte die Temperatureinheit *Bruker ER 4111 VT*. Die Rechner- und Steuereinheit *ESP 300* gestattet die digitale Akkumulation von Spektren.

MNDO-Berechnungen mit der freundlicherweise von *M. J. S. Dewar*, Universität Austin/Texas, zur Verfügung gestellten Programmversion 4.10. sowie *HMO/McLachlan*-Berechnungen wurden auf der *VAX 11/750* des Arbeitskreises durchgeführt.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H. Bock, I. Göbel, Z. Havlas, S. Liedle, H. Oberhammer, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 193; *ibid. Int. Ed.* **1990**, *29*, 187.
- [2] G. Rohn, Dissertation, Universität Frankfurt, 1990.
- [3] M. Iyoda, S. Tanaka, H. Otani, M. Nose, M. Oda, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8494 und zit. Lit. Für einen nach Ringgröße geordneten Literaturüberblick vgl. auch [2].
- [4] a) H. Dietrich, *Acta Crystallogr., Sect. B* **1970**, *26*, 44; b) G. Wilke, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 200; *ibid. Int. Ed.* **1988**, *27*, 196; c) M. Iyoda, H. Otani, M. Oda, Y. Kai, Y. Baba, N. Kasai, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1784; d) W. Marsh, J. D. Dunitz, *Helv. Chim. Acta* **1975**, *58*, 707 sowie b).
- [5] T. Bally, E. Haselbach, *Helv. Chim. Acta* **1975**, *58*, 321.
- [6] a) F. Gerson, E. Heilbronner, G. Köbrich, *Helv. Chim. Acta* **1965**, *48*, 1525; b) F. Gerson, *ibid.* **1964**, *47*, 1941.
- [7] a) M. J. S. Dewar, J. Gleicher, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 692; b) E. Heilbronner, *Theor. Chim. Acta* **1966**, *4*, 64; c) L. J. Schaad, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 305; d) J. Aihara, *ibid.* **1976**, *98*, 2750.
- [8] Vgl. z. B. J. S. Miller, A. J. Epstein, W. M. Reiff, *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 114.
- [9] Vgl. z. B. T. Sugimoto, Y. Misaki, T. Kajita, T. Nagatomi, Z. I. Yoshida, J. Yamauchi, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1129; *ibid. Int. Ed.* **1988**, *27*, 1087.
- [10] Vgl. z. B. M. Iyoda, Y. Kuwatani, M. Oda, Y. Kai, N. Kanehisa, N. Kasai, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1077, *ibid. Int. Ed.* **1990**, *29*, 1062.
- [11] Vgl. z. B. E. Heilbronner, H. Bock, 'Das HMO-Modell und seine Anwendung', Bd. 1, 2. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim, 1978, S. 120f.; englische Übersetzung: Wiley, London, 1976, p. 140; japanische Übersetzung: Hirokawa, Tokyo, 1972, p. 118, chinesische Übersetzung: Kirin Univ. Press, 1986, p. 104.
- [12] Vgl. z. B. H. Bock, 'Molekülzustände und Molekülorbitale', *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 631; *ibid. Int. Ed.* **1977**, *16*, 613 und zit. Lit.
- [13] Vgl. z. B. F. Gerson, 'Hochauflösende ESR-Spektroskopie', Verlag Chemie, Weinheim, 1967.
- [14] M. Iyoda, S. Tanaka, M. Nose, M. Oda, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 1058.
- [15] T. Bally, U. Buser, E. Haselbach, *Helv. Chim. Acta* **1978**, *61*, 38.
- [16] H. Bock, U. Lechner-Knoblauch, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *294*, 295.
- [17] H. Bock, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1659; *ibid. Int. Ed.* **1989**, *28*, 1627.
- [18] H. Bock, W. Kaim, *Acc. Chem. Res.* **1982**, *15*, 9.
- [19] H. Bock, B. Roth, G. Maier, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 172.
- [20] Vgl. z. B. Scheffler, H. B. Stegmann, 'Elektronenspinresonanz', Springer-Verlag, Berlin, 1970.
- [21] J. P. Colpa, J. R. Bolton, *J. Chem. Phys.* **1963**, *39*, 273.
- [22] F. P. van Remoortere, F. P. Boer, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 3355.
- [23] Vgl. z. B. E. Heilbronner, H. Bock, 'Das HMO-Modell und seine Anwendung', Bd. 3, Verlag Chemie, Weinheim, 1970, S. 249f.
- [24] F. H. Herbstein, *Acta Crystallogr., Sect. B* **1979**, *35*, 1661.
- [25] Vgl. z. B. die Struktur von $[(H_3C)_3Si]_3Si-Si-[Si(CH_3)_3]_3$, H. Bock, J. Meuret, K. Ruppert, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- [26] H. Bock, K. Ruppert, D. Fenske, H. Goesmann, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1715; *ibid. Int. Ed.* **1989**, *28*, 1684.
- [27] H. Bock, K. Ruppert, D. Fenske, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1717; *ibid. Int. Ed.* **1989**, *28*, 1685.
- [28] H. Bock, H.-F. Hermann, D. Fenske, H. Goesmann, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1125; *ibid. Int. Ed.* **1988**, *27*, 1067.
- [29] H. Bock, K. Ruppert, Z. Havlas, D. Fenske, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1095; *ibid. Int. Ed.* **1990**, *28*, 1042.
- [30] W. Kretinsky, *Chem. Ber.* **1926**, *59*, 1930.
- [31] Y. S. Zalkind, B. Rubin, A. Kruglov, *J. Russ. Phys. Chem. Soc.* **1926**, *58*, 1044.