

12. Einelektronen-Redox-Reaktionen von Octaphenyl[4]radialen: Erzeugung und ESR/ENDOR-Charakterisierung seines Radikal-Anions und Radikal-Kations¹⁾

von Hans Bock* und Günther Rohn²⁾

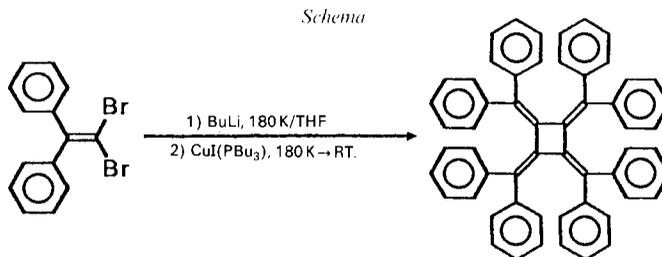
Chemische Institute der Johann-Wolfgang-Goethe-Universität, Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt (M) 50

(2. XI. 91)

One-Electron Redox Reactions of Octaphenyl[4]radialene: Generation and ESR/ENDOR Characterisation of Its Radical Anion and Radical Cation

The cyclovoltammograms of octaphenyl[4]radialene in DMF or THF at room temperature disclose each two quasireversible reduction and oxidation potentials at $-1.4\text{ V}/-1.7\text{ V}$ and $+0.7\text{ V}/+0.9\text{ V}$. Accordingly, both the radical anion and the radical cation can be generated: $\text{Ph}_8\text{C}_8^{\ominus}$ by K metal mirror reduction of a [2.2.2]cryptand containing THF solution, and $\text{Ph}_8\text{C}_8^{\oplus}$ by $\text{Ti}^{3\oplus}(\text{OOCFCF}_3)_3$ oxidation in H_2CCl_2 . Their ESR/ENDOR and General Triple spectra differ considerably in the number of resolved ^1H couplings (M^{\ominus} : 5 and M^{\oplus} : 3) as well as in their spectral widths (M^{\ominus} : $a_{1\text{H}}$ 0.090 to 0.017 mT; M^{\oplus} : $a_{1\text{H}}$ 0.066 to 0.023 mT) suggesting different changes in the D_{2d} structure of the neutral molecule ($>\text{C}=\text{C}(\text{Ph})_2)_4$ on electron uptake or extrusion.

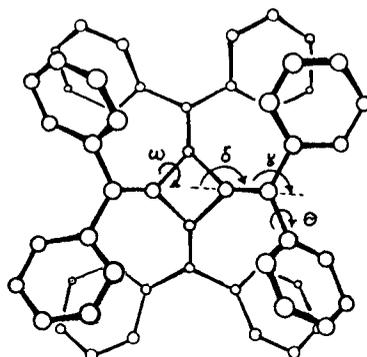
1. Einleitung. – Octaphenyl[4]radialen, ($>\text{C}=\text{C}(\text{Ph})_2)_4$) wird vorteilhaft durch eine 'Eintopf'-Cu^I-Kupplung von 2-Bromo-1,1-diphenylethenlithium hergestellt [3] (vgl. *Schema* und *Experimentelles*) und birgt bezüglich seiner Moleküleigenschaften mancher-



lei Überraschungen. So weicht die Verwunderung, wie wohl 8 Ph-Gruppen mit *van-der-Waals*-Durchmessern von über 700 pm um das relativ kompakte Radialen-Gerüst gepackt werden könnten, dem Bewundern der Anordnung in mehreren 'Ebenen' unter näherungsweise D_{2d} -Symmetrie (1) [3]. Diese Molekülstruktur wird auch von anderen [4]Radialen-Derivaten bevorzugt (*Tab. 1*) und wie ersichtlich zeigen die Standardwerten entsprechenden Bindungslängen bestenfalls geringe Substituenteneffekte. Der

¹⁾ 88. Mitteilung über Radikal-Ionen, 87. Mitteilung: [1].

²⁾ Teil der Dissertation [2].



(1)

Tab. 1. Literaturbekannte Struktur-Daten ausgewählter [4]Radialen-Derivate

[Lit.]	[3]	[4]	[5]	[6]
$d_{C-\xi}^{Ring}$ [pm]	150,4	149,5	149,4	149,0
d_{C-C} [pm]	134,7	135,5	132,9	134,0
$d_{C=C}$ [pm]	(150)	(150)	171,1	(172)
ω [°]	34,7	19,2	26,5	19,1
δ [°]	13,5	8,4	14,2	11,7
γ [°]	?	?	3,4	?

sterischen Überfüllung in der Molekül-Peripherie wird vielmehr durch Winkel-Deformationen ausgewichen [4–7]: vor allem durch die Faltung ω des Vierringes und die Knickungen $\delta > \gamma$ an den exo- und endocyclischen (C=C)-Bindungszentren [5] (vgl. [1]). Die bislang grösste Vierring-Verzerrung ist mit $\omega = 37,4^\circ$ für Tetrakis(methoxycarbonyl)-tetraphenyl[4]radialen gefunden worden [7]. Austausch nur eines Ph-Ringes $Ph_8C_8 \rightarrow Ph_7HC_8$ führt zu deutlich verringerten Winkel-Deformationen [4] (Tab. 1); die Torsionswinkel θ der Ph-Ringe variieren zwischen 20° und 70° .

Eine weitere augenfällige Merkwürdigkeit des Octaphenyl[4]radialens ist seine dunkelrote Farbe, die durch eine Absorption bei $\tilde{\nu}_m = 20700 \text{ cm}^{-1}$ (in Hexan, vgl. *Experimentelles*) bedingt wird. Gegenüber dem ersten ($\pi \rightarrow \pi^*$)-Übergang des farblosen Tetramethyl-Derivates bei $\tilde{\nu}_m = 32600 \text{ cm}^{-1}$ [8] ist somit die niedrigste Elektronen-Anregungsenergie von Ph_8C_8 um $11900 \text{ cm}^{-1} \cong 1,48 \text{ eV}$ abgesenkt. Dieser Befund lässt vermuten – ein Photoelektronenspektrum konnte wegen des hohen Schmelzpunktes von 553 K auch bei 10^{-3} mbar nicht registriert werden –, dass die erste vertikale Ionisierungsenergie der Titelverbindung niedrig genug ist, um sie in Lösung zu ihrem Radikal-Kation oxidieren zu können. Zur zusätzlichen Information über die kinetischen Stabilitäten der Radikal-

Ionen $\text{Ph}_8\text{C}_8^{\oplus}$ und $\text{Ph}_8\text{C}_8^{\ominus}$ sind cyclovoltammetrische Untersuchungen in aprotischer Lösung durchgeführt worden.

2. Cyclovoltammogramme. – Die in DMF oder THF mit $0,1\text{M}$ $\text{Bu}_4\text{N}^{\oplus}\text{ClO}_4^{\ominus}$ als Leitsalz an einer Glaskohlenstoff-Elektrode (GCE) gegen eine gesättigte Kalomel-Elektrode (SCE) oder eine Ag/AgCl-Elektrode durchgeführten Messungen (vgl. *Experimentelles*) erweitern die interessanten Molekül-Eigenschaften der Titelverbindung um je zwei quasi-reversible Oxidations- und Reduktionspotentiale (*Fig. 1* und *Tab. 2*).

Wesentliches Ergebnis ist die Quasireversibilität der 4 Redoxpotentiale im Messbereich zwischen $+1\text{ V}$ und -2 V , die durch geschwindigkeitsabhängige Messungen (*Fig. 1, B*) sowie zusätzliche ‘Cyclen-Konstanz’ unter ‘steady-state’ Bedingungen [2] weiterhin

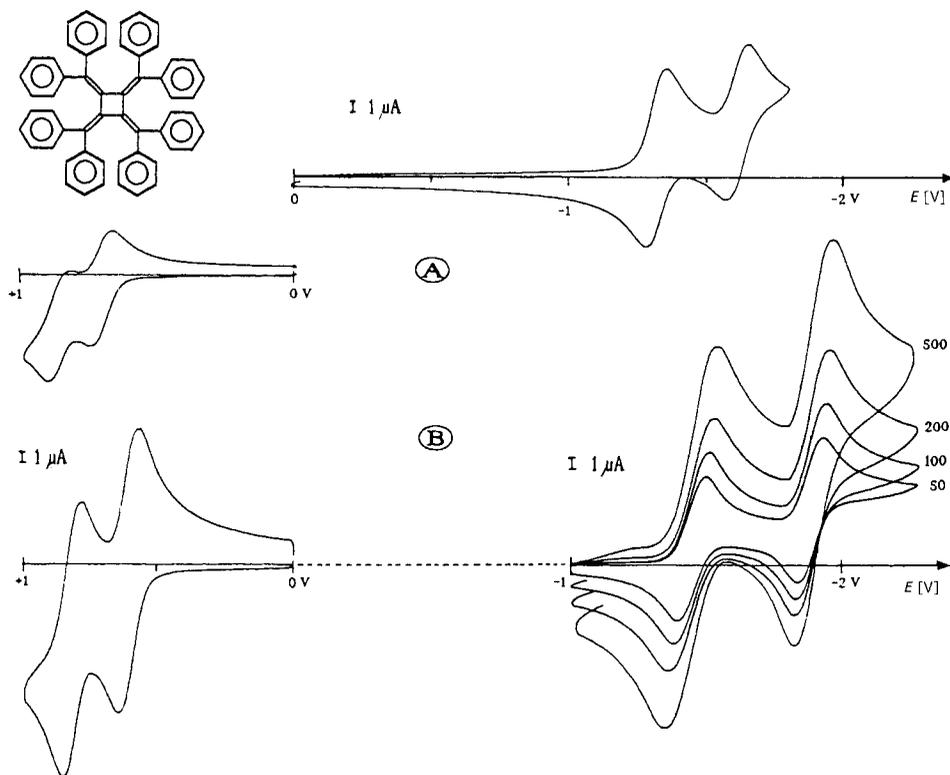


Fig. 1. Cyclovoltammogramme von Octaphenyl[4]radialen in (A) DMF/0,1M TBAP (GCE vs. SCE; $\dot{v} = 200\text{ mV/s}$) und (B) in CH_2Cl_2 oder THF/0,1M TBAP (GCE vs. Ag/AgCl; anodisch: $\dot{v} = 200\text{ mV/s}$, kathodisch: $\dot{v} = 50$ bis 500 mV/s)

Tab. 2. Cyclovoltammetrische Halbstufenpotentiale $E_{1/2}^{\text{OxI}}$ und $E_{1/2}^{\text{OxII}}$ [V] mit Peakspitzenpotential-Differenzen ΔE [mV] von Octaphenyl[4]radialen in DMF- und THF-Lösungen mit $0,1\text{M}$ $\text{Bu}_4\text{N}^{\oplus}\text{ClO}_4^{\ominus}$ als Leitsalz (vs. SCE = Ag/AgCl + 0,04 V)

Lsgm.	E^{OxII}	ΔE	E^{OxI}	ΔE	Lsgm.	E^{RedI}	ΔE	E^{RedII}	ΔE
DMF	+0,89	80	+0,71	70	DMF	-1,33	65	-1,63	75
CH_2Cl_2	+0,84	70	+0,65	70	THF	-1,40	70	-1,82	80

belegt wird. Die stärkeren Verschiebungen der positiven Potentiale in DMF und vor allem der negativen Potentiale in THF lassen sich mit gebotenem Vorbehalt als zusätzliche Solvat-Stabilisierung der erzeugten Kationen durch CH_2Cl_2 und der Anionen durch DMF diskutieren. Angemerkt sei weiterhin, dass CV-Untersuchungen an [4]Radialenen bislang nur für das Octamethyl- [1] und das Tetra(dithiacyclopentenyl)-Derivat ([6], Struktur vgl. *Tab. 1*) literaturbekannt sind: Für $(>\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2)_4$ werden unter den Messbedingungen ausschliesslich irreversible Redoxpotentiale bei +1,3 V und –2,6 V aufgefunden [1] und für $(>\text{C}=\text{CS}_2(\text{CHR})_2)_4$ auf der Oxidationsseite je 2 reversible und irreversible [6]. Im Octaphenyl[4]radialen können somit trotz der nichtplanaren Struktur (*1*) sowohl negative wie positive Ladungen delokalisiert und damit zumindest das Radikal-Anion und das Radikal-Kation kinetisch stabilisiert werden.

3. ESR/ENDOR-Spektren des Radikal-Anions. – Octaphenyl[4]radialen kann mit Na, K oder – bevorzugt – mit K/[2.2.2]Kryptand in aprotischen Lösungsmitteln wie THF oder DME zum Radikal-Anion reduziert werden, die Lösung verfärbt sich dabei tiefdunkelrot. Die ESR-Spektren des durch Reduktion mit K/[2.2.2]Kryptand oder mit Na in THF erzeugten Radikal-Anions (*Fig. 2, A*) zeigen lediglich ein 1,8 mT breites Singulett ohne Hyperfein-Aufspaltung, während das ^1H -ENDOR-Spektrum (*Fig. 1, B*) einer mit K/[2.2.2]Kryptand bei 165 K erzeugten Probe fünf Protonenkopplungen $a_{\text{H},1} = 0,090$ mT, $a_{\text{H},2} = 0,085$ mT, $a_{\text{H},3} = 0,070$ mT, $a_{\text{H},4} = 0,037$ mT und $a_{\text{H},5} = 0,017$ mT auflöst. Das ^1H -ENDOR-Spektrum zeigt temperaturabhängige Veränderungen: Oberhalb 170 K (*Fig. 2, B*) fallen die beiden grossen Kopplungen $a_{\text{H},1} = 2_{\text{H},2} = 0,086$ mT zusammen und die kleinste Kopplung $a_{\text{H},5}$ wächst bei 240 K auf 0,023 mT an, während $a_{\text{H},3}$ und $a_{\text{H},4}$ konstant bleiben. Das relative Intensitätsverhältnis der drei grössten Kopplungen $a_{\text{H},1} : a_{\text{H},2} : a_{\text{H},3}$ beträgt nach 'Special-Triple'-Messungen im Messbereich $> 0,6$ MHz bei 165 K erwartungsgemäss 1:1:1; bei Temperaturen oberhalb 170 K führt die beobachtete Überlappung der beiden grösseren (*Fig. 2, B*) zu einem Intensitätsverhältnis von 2:1 (*Fig. 2, C*). Bei 200 K durchgeführte 'General-Triple'-Experimente (*Fig. 2, D*) weisen den beiden grösseren ^1H -Kopplungen negative und den beiden kleineren positive Vorzeichen zu. Von den bei 165 K insgesamt registrierten 5 ^1H -Kopplungen besitzen demnach die drei grösseren jeweils ein negatives und die beiden kleineren ein positives Vorzeichen. Wegen der beobachteten Differenz der *m*-Kopplungen (0,037 mT und 0,023 mT) sind die *ortho*-Kopplungen vermutlich ebenfalls unterschiedlich (0,085 mT und 0,070 mT?).

4. ESR/ENDOR-Spektren des Radikal-Kations. – Octaphenyl[4]radialen kann nicht wie das Octamethyl-Derivat mit AlCl_3 in H_2CCl_2 zum Radikal-Kation oxidiert werden, da das Oxidationspotential [9]: +1,6 V dieses sauerstofffreien und selektiven Einelektronentransfer-Systems [1] jenseits des zweiten Oxidationspotentials von $(>\text{C}=\text{C}(\text{Ph})_2)_4$ (*Tab. 1*: $E_{1/2}^{\text{Ox II}} = +0,9$ V) liegt und eine Umsetzung daher zumindest sein Dikation [10] oder dessen Folgeprodukte erzeugen müsste. Gleiches gilt für Oxidationsversuche mit $\text{SbCl}_5/\text{H}_2\text{CCl}_2$ oder $\text{NO}^{\oplus}\text{BF}_4^{\ominus}$, bei denen sich ESR-spektroskopisch ebenfalls keine paramagnetische Spezies detektieren lässt. Bei der Suche nach einem selektiven Oxidationsmittel, dessen Potential zwischen den beiden Oxidationsstufen von Octaphenyl[4]radialen (*Tab. 1*: $E_{1/2}^{\text{Ox I}} = +0,7$ V und $E_{1/2}^{\text{Ox II}} = 0,9$ V) liegt, fiel die Wahl auf Thallium(III)-trifluoroacetat ($E_{1/2}^{\text{Red}}(\text{Tl}^{\oplus 3}/\text{Tl}) = +0,72$ V [11]), welches sich auch bei der selektiven Oxidation von Tetrakis(dithiapentenyl)[4]radialen $(>\text{C}=\text{CS}_2(\text{CHR})_2)_4$ (2) bewährt [12]. Octaphenyl[4]radialen wird von $\text{Tl}^{\oplus 3}(\ominus\text{OCCF}_3)_3$ in H_2CCl_2 zu seinem violetten Radikal-Kation oxidiert, welches bei Temperaturen unterhalb 230 K mehrere Tage stabil ist. Bei

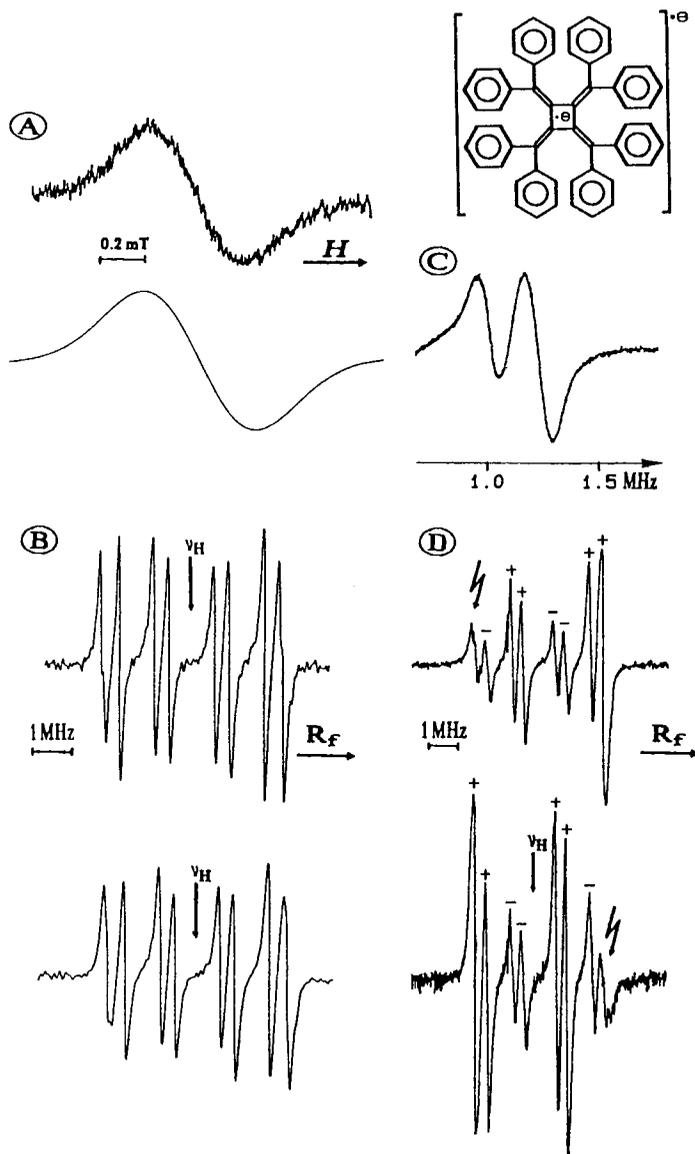


Fig. 2. Radikal-Anion von Octaphenyl[4]radialen, erzeugt mit Na/THF (A) oder mit K/[2.2.2]Kryptand in THF (B–D): A) ESR-Spektrum bei 200 K und seine Computersimulation, B) ¹H-ENDOR-Spektren bei 170 K und 240 K, C) 'Special-Triple'-ENDOR-Spektrum bei 240 K und D) General-Triple-Spektren bei 200 K (↗ eingestrahelte Frequenz)

Raumtemperatur erfolgt auch mit einem Unterschuss an Thallium-tris(trifluoracetat) die Weiteroxidation zu einer diamagnetischen grünen Lösung, welche vermutlich das Dikation enthält.

Im hochaufgelösten ESR-Spektrum des Radikal-Kations von Octaphenyl[4]radialen (Fig. 3, A) sind 45 äquidistante Linien mit einem Abstand von jeweils 0,022 mT zu erkennen; die Linienbreite beträgt ca. 0,01 mT und die Gesamtbreite ca. 1 mT. Das

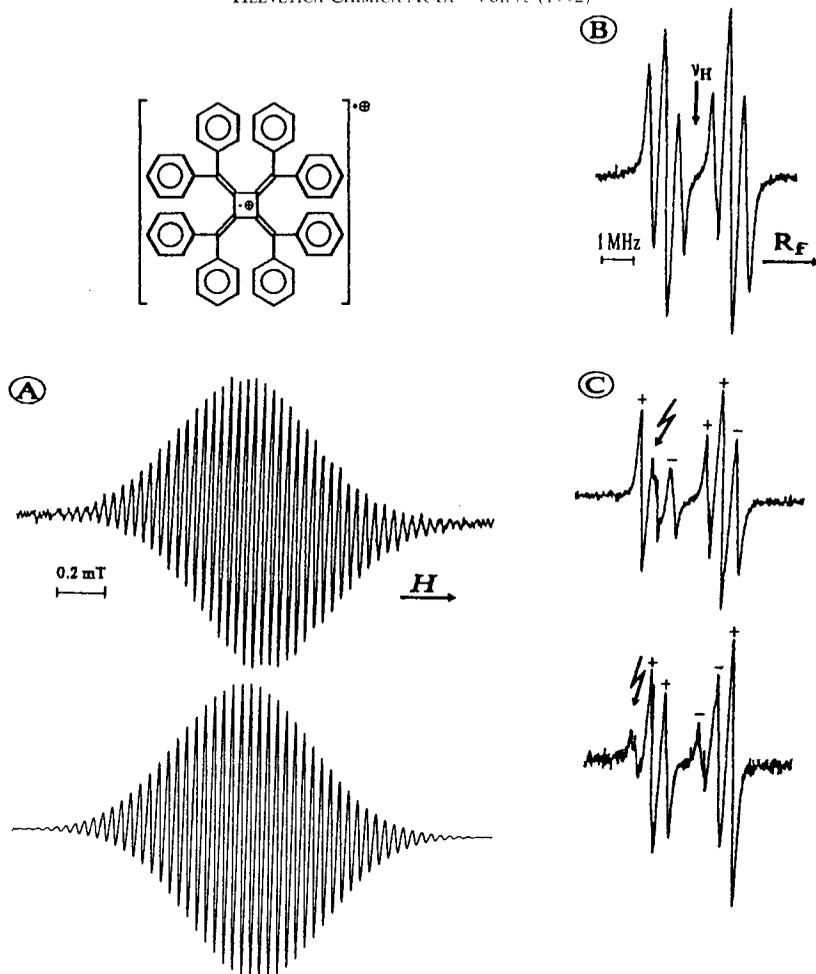


Fig. 3. Radikal-Kation von Octaphenyl[4]radialen, erzeugt durch Oxidation mit $Tl^{3+}(\text{OOC}CF_3)_3$ in H_2CCl_2 :
 A) ESR-Spektrum bei 230 K und seine Computersimulation, B) 1H -ENDOR-Spektrum bei 180 K sowie
 C) General-Triple-Spektren bei 180 K

1H -ENDOR-Spektrum (Fig. 3, B) zeigt bei 180 K – im Gegensatz zu dem des Radikal-anions (Fig. 2, B) – nur drei 1H -Linienpaare um die Larmor-Frequenz ν_H ; deren Kopplungskonstanten zu $a_{H,1} = 0,066$ mT, $a_{H,2} = 0,045$ mT und $a_{H,3} = 0,023$ mT abgelesen werden. Da das Verhältnis ihrer Beträge angenähert 3:2:1 beträgt, lässt sich die mit ihnen mögliche Simulation des ESR-Spektrums (Fig. 3, A) zwanglos erläutern: Ein 17tett der jeweils 16 äquivalenten *m*- oder *o*-Ph-Wasserstoffe von insgesamt 1,056 mT Breite sollte nach aussen jeweils von 8 Linien eines 17tetts der verbleibenden *m*- oder *o*-Ph-Wasserstoffe und deren Aussenlinie wiederum von 4 Linien des Nonetts der 8 äquivalenten Wasserstoffe in den *p*-Positionen verbreitert werden, wobei die intensitätsschwachen Randlinien-Signale im Rauschpegel verschwinden. Nach den 'General-Triple'-Experimenten (Fig. 3, C) besitzen die grösste 1H -Kopplung $a_{H,1}$ ein positives und die beiden kleineren $a_{H,2}$ und $a_{H,3}$ jeweils ein negatives Vorzeichen. Einer Zuordnung $a_{H,m} > a_{H,o} > a_{H,p}$

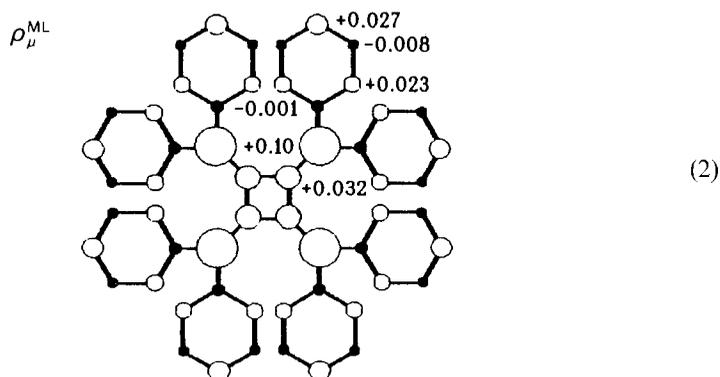
liegt zugleich die Annahme zugrunde, dass insbesondere bei Oxidation zum Radikal-Kation stärkere Strukturänderungen [10] auftreten sollten. Infolge der hierdurch möglicherweise erhöhten Auslenkung der Ph-Ringe verbunden mit verstärkten π/σ -Wechselwirkungen könnte sich die übliche Sequenz der Kopplungskonstanten $|a_p| > |a_o| \gg |a_m|$ z. B. im Benzyl-Radikal [13] in die beim sterisch überfüllten α,α -Di(*tert*-butyl)benzyl-Radikal [13] beobachtete $|a_p| \ll |a_o| < |a_m|$ umkehren. Hiervon ausgehend lässt sich das ESR-Spektrum des Octaphenylradialen-Radikal-Kations zufriedenstellend simulieren (Fig. 3, A).

5. Diskussion der ESR/ENDOR-Daten. – Die teils temperaturabhängigen Messergebnisse für die Radikal-Ionen M^{\ominus} und M^{\oplus} von Octaphenyl[4]radialen fasst Tab. 3 zusammen.

Tab. 3. ^1H -ENDOR-Kopplungskonstanten $a_{\text{H},\mu}$ [mT] des Radikal-Anions sowie des Radikal-Kations von Octaphenyl[4]radialen in THF/[2.2.2]Kryptand- sowie in CH_2Cl_2 -Lösung bei den angegebenen Messtemperaturen

$M^{\ominus/\oplus}$	T	$a_{\text{H},1}^{(o)}$	$a_{\text{H},2}^{(o)}$	$a_{\text{H},3}^{(o)}$	$a_{\text{H},4}^{(m)}$	$a_{\text{H},5}^{(m)}$
M^{\ominus}	165 K	-0,090	-0,085	-0,070	+0,037	+0,017
	240 K	-0,086	-0,086	-0,070	+0,037	+0,023
M^{\oplus}	180 K	-0,045	-0,023			+0,066

Die Zuordnung der unterschiedlich grossen ^1H -Kopplungskonstanten zu den einzelnen Ph-Positionen muss näherungsweise anhand von HMO-Berechnungen erfolgen, da eine Geometrie-Optimierung der an ihrer Peripherie sterisch überfüllten (I) Radikal-Ionen $\text{Ph}_8\text{C}_8^{\ominus/\oplus}$ mit insgesamt 282 Freiheitsgraden und zahlreichen lokalen Gesamtenergie-Minima z. B. mit semiempirischen 'open-shell'-Rechenverfahren trotz beträchtlichen Aufwandes kein zuverlässiges Resultat erwarten lässt. Für die HMO/McLachlan-Rechnungen wird ein spezieller Parametersatz verwendet, welcher die aus der Struktur des Neutramoleküls (I) entnehmbaren Winkel-Deformationen sowie die unterschiedlichen C,C-Bindungslängen wie folgt berücksichtigt: Angenommen werden $h_c = 0$ für alle C-Zentren, $k_{\text{CC}} = 1$ für alle Phenyl-CC-Bindungen, $k_{\text{CC}1} = 0,6$ für die Bindungen im gefalteten Cyclobutan-Ring, $k_{\text{CC}2} = 1,1$ für die exocyclischen (C=C)-Bindungen sowie $k_{\text{CC}3} = 0,8$ für die Bindungen zu den Ph-Ringen. Hiermit resultieren für die im Rahmen der Näherung als alternierend angenommenen [1] Radikal-Ionen von Octaphenyl[4]radialen als Spindichten:



Ein Test der berechneten Spindichten mit dem für Radikal-Anionen gebräuchlichen *McConnell*-Faktor $|Q| \approx 3,0$ mT [14] liefert für die *p*-, *o*- und *m*-Ph-Wasserstoffe als Näherungs-Kopplungskonstanten $a_{H,p} = 0,81$ mT, $a_{H,o} = 0,069$ mT sowie $a_{H,m} = 0,024$ mT und damit eine in Anbetracht des verwendeten π -Modells zufriedenstellende Wiedergabe der ^1H -ENDOR-Messdaten für $\text{Ph}_8\text{C}_8^{\ominus}$ (Tab. 3).

Schwieriger zu diskutieren sind die unterschiedlichen ^1H -Kopplungen des Radikal-Kations $\text{Ph}_8\text{C}_8^{\oplus}$ (Tab. 3). Ein Vergleich mit den Radikal-Ionen von Octamethyl[4]radialen [1] ergibt, dass deren ^1H -Kopplungskonstanten bei 180 K, $a_{H_i}^{\ominus} = 0,588/0,567$ mT und $a_{H_i}^{\oplus} = 0,590$ mT, zwar für das Radikal-Anion ($>\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$) $_4^{\ominus}$ ebenfalls aufgespalten sind, jedoch insgesamt weniger stark differieren. Zu ihrer Interpretation wurde eine modifizierte *McConnell*-Beziehung, $a_{H_i} = |Q + K\varepsilon_o|\rho_{\mu}^{\pi}$, herangezogen, mit der sich für eine Variation des Vierring-Faltungswinkels ω über die Störung $\beta = \beta_o \cdot \cos \omega$ Übereinstimmung zwischen experimentellen und berechneten ^1H -Kopplungskonstanten dann erzielen liess, wenn unterschiedliche Faltungswinkel für das Radikal-Anion ($\omega \approx 28^\circ$) und das Radikal-Kation ($\omega \approx 39^\circ$) postuliert werden [1]. Übertragen dieser qualitativen Abschätzungen auf die hier untersuchten Radikal-Ionen des Octaphenyl[4]radialens würde die ESR/ENDOR-Messdaten wie folgt plausibel erklären: Im Radikal-Anion mit relativ kleinerer Änderung des Faltungswinkels ω könnte die nach wie vor beträchtliche sterische Überfüllung in der Molekülperipherie (*I*) bestimmte Vorzugslagen der Ph-Ringe erzwingen und/oder deren Rotation behindern, so dass die beobachteten Aufspaltungen der *o*- und *m*- ^1H -Kopplungen resultieren würden. Im Radikal-Kation mit grösserer Aufweitung des Faltungswinkels ω wären infolge geringer π -Spindichten geringere ^1H -Kopplungskonstanten zu erwarten (vgl. Tab. 3), die zudem wegen weniger behinderter Rotation der Ph-Ringe oder deren gleichartiger Verdrillung relativ zu den (C=C)-Bindungsebenen entartet sein könnten und wegen der möglicherweise verstärkten σ/π -Wechselwirkungen in der veränderten Reihenfolge $|a_m| > |a_o| > |a_p|$ (vgl. Kap. 4) zuzuordnen sind [13].

Bekannt ist, dass die Verdrillung der Molekülhälften zueinander im substituierten Ethen-Dikation $(\text{R}_2\text{N})_2^{\oplus}\text{C}=\text{C}^{\oplus}(\text{NR}_2)_2$ mit $\omega < 76^\circ$ [10] grösser ist als die im entsprechenden Tetraphenylethen-Dianion mit $\omega = 56^\circ$ [15], wobei jedoch die Strukturbeeinflussung durch die Substituenten sowie durch Kontaktionenpaar-Bindungen zu berücksichtigen sind. Von den gewonnenen Erfahrungen mit empfindlichen Redoxprodukten organischer Verbindungen [16] [17] und den beiden jeweils quasireversiblen Halbstufen-Reduktions- und -Oxidationspotentialen von Octaphenyl[4]radialen (Tab. 1) ausgehend, wird unterdessen die präparative Herstellung seines Dianions und Dikations sowie deren Einkristallzüchtung versucht. Ziel ist es, gegebenenfalls durch Strukturbestimmung weitere Anhaltspunkte für mögliche Deformationen der Titelverbindung bei Redox-Reaktionen in Lösung zu erhalten.

Die Untersuchungen wurden von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, dem *Fonds der Chemischen Industrie*, dem Land Hessen und der *A. Messer-Stiftung* gefördert. Dem kompetenten Referee, Prof. Dr. *Fabian Gerson*, danken wir für seine sachkundigen Anmerkungen.

Experimentelles. – *Allgemeines.* CH_2Cl_2 wurde durch mehrstündiges Kochen unter Rückfluss über P_2O_{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. $\text{Bu}_4\text{N}^{\oplus}\text{ClO}_4^{\ominus}$ (*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 Inertgas aufbewahrt. $\text{Ti}^{\oplus 3}(\ominus\text{OOC}\text{CF}_3)_3$ (*Merck*) wurde aus THF umkristallisiert und durch eintägiges Ausheizen bei $420\text{ K}/10^{-4}$ mbar von noch anhaftendem Lsgm. befreit.

Herstellung von Octaphenyl[4]radialen. 1,1-Dibromo-2,2-diphenylethen [18]: Zu 100 g (0,55 mol) 1,1-Diphenylethen in 600 ml Eisessig werden 61,1 ml (1,18 mol) Br_2 bei RT. so getropft, dass die Braun-Färbung jeweils verschwindet. Nach 2 h Rühren wird 10 min unter Rückfluss gekocht, der erkaltete Ansatz mit Et_2O extrahiert; die org. Phase mit NaHCO_3 gewaschen und getrocknet (Na_2SO_4). Nach Abziehen von Et_2O hinterbleibt ein weisses Pulver, das aus EtOH umkristallisiert und bei 10^{-4} mbar getrocknet wird; Ausbeute 121,7 g (67%) mit F.p. = 355 K ([18]: 357–358 K).

Cu[P(Bu₃)I] [19]: CuI_2 (19,4 g; 0,1 mol) wird in 300 ml ges. wässr. KI-Lsg. gelöst mit 30,3 g (0,1 mol) Bu_3P versetzt und 20 min kräftig geschüttelt. Nach 5 h Rühren bei RT. wird der ausgefallene gelbe Niederschlag abgenutscht, mehrmals aus MeOH umkristallisiert und bei 10^{-4} mbar getrocknet; Ausbeute 37 g (93%) mit F.p. = 346 K ([19]: 348 K).

Octaphenyl[4]radialen [3]. Die Produktausbeute hängt, da gleichzeitig Tetraphenylbutatrien entsteht, von der Einhaltung optimierter Umsetzungsbedingungen ab. Zu 25 g (73 mmol) 1,1-Dibromo-2,2-diphenylethen in 500 ml THF werden unter Ar bei 180 K 23,3 ml (36,8 mmol) einer 1,6M BuLi -Lsg. in Hexan getropft. Nach 1 h Rühren bei 180 K werden portionsweise 7,3 g (18 mmol) $\text{Cu}[\text{P}(\text{Bu}_3)\text{I}]$ eingetragen und 1 h bei gleicher Temp. gerührt. Die auf RT. erwärmte Mischung wird mit 100 ml verd. HCl versetzt und die wässr. Phase mehrmals mit Et_2O ausgeschüttelt. Die vereinigten Extrakte werden mit NaHCO_3 -Lsg. gewaschen, getrocknet (Na_2SO_4) und einrotiert. Das hinterbleibende rote Öl wird in H_2CCl_2 aufgenommen und bis zur Fällung des Nebenproduktes Tetraphenylbutatrien mit Hexan versetzt. Das Filtrat wird an Silicagel (Eluens: Hexan) chromatographisch gereinigt und das Lsgm. abgezogen. Es werden 3,5 g (25%) tiefrote Nadeln mit F.p. = 453–454 K ([3]: 450–451 K) erhalten. UV (Hexan): ν_{max} 22700, 28600, 33800. MS (70 eV): 712 (100, M^{\oplus}). Anal. ber. für $\text{C}_{56}\text{H}_{40}$: C 94,4, H 5,6; gef.: C 94,1, H 5,8.

Cyclovoltammogramme. Als Potentiostat diente die Gerätekombination *M 173/M 276* mit dem Funktionsgenerator *M 175* von *EG & Princeton Applied Research*. Als Referenzelektrode wurde eine ges. Kalomel-Elektrode (SCE) oder eine Ag/AgCl-Elektrode verwendet; sie waren jeweils 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 Radikationen. Die Reduktionen mit Alkalimetallen erfolgten in einer mehrarmigen, an eine Hochvakuum-Apparatur angeschlossenen Glasapparatur, welche die Messkapillare enthielt. Nach Einbringen von 2 mg Substanz und ca. 10 mg Alkalimetall wurden die einzelnen Stutzen jeweils nach Evakuieren abgeschmolzen. Durch mehrfache Destillation bei 10^{-4} mbar wurde zunächst ein Spiegel des betreffenden Alkalimetalls erzeugt und danach aus der angeschlossenen Hochvakuum-Apparatur ca. 1 ml Lsgm. einkondensiert. Die Radikal-Anionen entstanden bei den jeweils angegebenen Temp. durch Kontakt der Substanz-Lsg. mit dem Metall-Spiegel. Das Radikal-Kation ist analog durch Einbringen des Oxidationsmittels $\text{Ti}^{\oplus 3}(\ominus\text{OOC}\text{CF}_3)_3$ und Mischen der Lsg. bei tiefer Temp. zugänglich.

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 *RI*-Verstärker *ENI A 300* Frequenzen im Bereich 0,3 bis 35 MHz. Ein 'Field/Frequency-Look' 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 Steuer-Einheit *ESP 300* gestattet die digitale Akkumulation von Spektren.

HMO/McLachlan-Rechnungen wurden auf der *VAX 11/750* des Arbeitskreises durchgeführt.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H. Bock, G. Rohn, *Helv. Chim. Acta* **1991**, *74*, 1221.
[2] Dissertation G. Rohn, Universität Frankfurt, 1990.
[3] M. Iyoda, H. Otani, M. Oda, Y. Kai, Y. Baba, N. Kasai, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 5371.
[4] M. Hart, D. L. Ward, K. Tanaka, F. Toda, *Tetrahedron Lett* **1982**, *23*, 2125.
[5] F. P. van Remoortere, F. P. Boer, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 3355, vgl. [1].
[6] T. Sugimoto, H. Awaji, Y. Misaki, Z.-I. Yoshida, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5792.
[7] F. W. Nader, C.-D. Wacker, H. Irngartinger, U. Huber-Patz, R. Jahn, H. Rodewald, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 877; *ibid. Int. Ed.* **1985**, *24*, 859; M. Iyoda, S. Tanaka, M. Nose, M. Oda, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 1058.
[8] M. Iyoda, S. Tanaka, H. Otani, M. Nose, M. Oda, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8494 und dort zit. Lit.
[9] H. Bock, U. Lechner-Knoblauch, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *294*, 295.
[10] Vgl. z. B. H. Bock, R. Ruppert, D. Fenske, H. Goesmann, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1715; *ibid. Int. Ed.* **1989**, *28*, 1684.
[11] R. O. Uhler, H. Shechter, G. V. D. Thiers, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 3397.
[12] T. Sugimoto, Y. Misaki, T. Kajita, T. Nagatomi, Z. I. Yoshida, J. Yamauchi, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1129; *ibid. Int. Ed.* **1988**, *27*, 1087.
[13] K. Schreiner, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1974**, *86*, 131; *ibid. Int. Ed.* **1974**, *13*, 144; vgl. auch J. A. Pople, D. L. Beveridge, *J. Chem. Phys.* **1968**, *49*, 4725.
[14] Vgl. z. B. F. Gerson, 'Hochauflösende ESR-Spektroskopie', Verlag Chemie, Weinheim, 1967.
[15] H. Bock, K. Ruppert, D. Fenske, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1717; *ibid. Int. Ed.* **1989**, *28*, 1685.
[16] H. Bock, H.-F. Herrmann, D. Fenske, H. Goesmann, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1125; *ibid. Int. Ed.* **1988**, *27*, 1067.
[17] H. Bock, K. Ruppert, Z. Havlas, D. Fenske, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1095; *ibid. Int. Ed.* **1990**, *28*, 1042.
[18] R. E. Buckles, E. A. Hausman, N. G. Wheeler, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 2494.
[19] 'GMELIN's Handbuch der Anorganischen Chemie', 8. Aufl., Bd. Cu(60), Teil B, Verlag Chemie, Weinheim, 1958, S. 413.