

Scheme 1

klären, das aus (3a) und Sauerstoff entsteht; die Bildung von Anthracen könnte durch Retro-Diels-Alder-Reaktion aus einem der Radikalionen möglich sein. Nach vorläufigen Untersuchungen reagieren *cis*-1,2-Dibenzoylstyrol, 2,3-Dibenzoylbicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien und 2,3-Dibenzoylbicyclo[2.2.2]octa-2,5-dien mit Kalium ähnlich wie (1).

Eingegangen am 10. April 1980 [Z 594]

- [1] Vollständige Übersicht über die Addition von Alkalimetallen an ungesättigte Systeme: V. Kalyanaraman, M. V. George, J. Organomet. Chem. 47, 225 (1973).
- [2] A. G. Brook, H. L. Cohen, G. F. Wright, J. Org. Chem. 18, 447 (1953); J. W. B. Reesor, J. G. Smith, G. F. Wright, ibid. 19, 940 (1954); B. J. Herold, Rev. Fac. Cien. Univ. Lisboa, B 7, 155 (1959–60); Chem. Abstr. 55, 19877 (1961); Rev. Port. Quim. 3, 101 (1961); Chem. Abstr. 60, 13204 (1964).
- [3] B. J. Herold, Tetrahedron Lett. 1962, 75; J. A. Campbell, R. W. Koch, J. V. Hay, M. A. Ogliauso, J. F. Wolfe, J. Org. Chem. 39, 146 (1974).
- [4] B. J. Herold, A. F. N. Correia, J. S. Veiga, J. Am. Chem. Soc. 87, 2661 (1965); B. J. Herold, M. Celina, R. L. R. Lazana, H. M. Novais, Tetrahedron 33, 517 (1977).

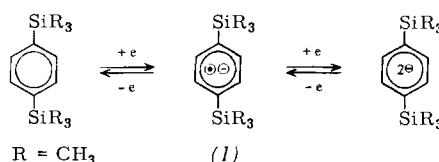
Isoelektronische Radikalionen und Redoxsysteme^{**}

Von Wolfgang Kaim[†]

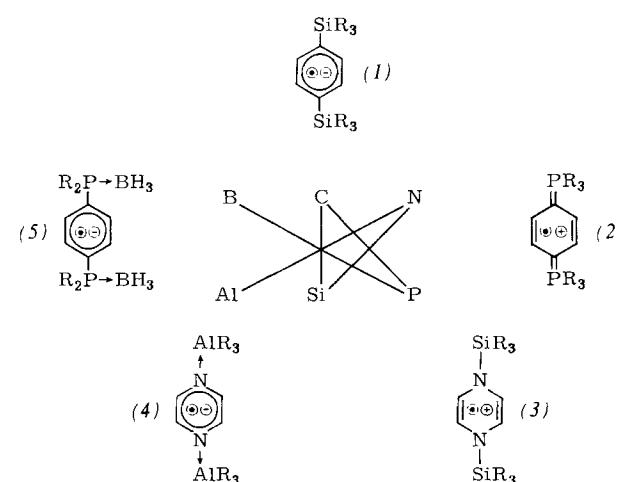
Zur Frage nach der Stabilität und Beständigkeit freier Radikale und Radikalionen sind mehrere systematische Konzepte entwickelt worden^[1]. Im folgenden wird ein zusätzlicher Weg zu beständigen open-shell-Systemen vorgestellt: Die Konstruktion isoelektronischer Radikalionen^[2] und Redoxsysteme.

Ausgangsverbindung für die vorliegende isoelektronische Reihe ist 1,4-Bis(trimethylsilyl)benzol, welches trotz seines geringen Reduktionspotentials von $-2.35 \text{ V}^{[3]}$ ein beständi-

ges Anion (1)^[3] und – mit Kalium bei tiefer Temperatur – auch ein Dianion^[4] bildet.



Durch Kombination von Elementen aus der ersten (B, C, N) und zweiten (Al, Si, P) Periode wurden vier weitere, zu (1) isoelektronische^[5] Redoxsysteme konzipiert; Schema 1 zeigt die jeweiligen paramagnetischen Zwischenstufen.



Scheme 1. Konstruktionsprinzip für fünf isoelektronische Radikalionen ($\text{R} = \text{CH}_3$). Die Radikalionen wurden wie folgt erzeugt: (1) aus 1,4-Bis(trimethylsilyl)benzol mit K in DME, (2) durch kathodische Reduktion von 1,4-Phenylenbis(trimethylphosphonium)-diodid in DMF, (3) aus 1,4-Dihydro-1,4-bis(trimethylsilyl)pyrazin mit AlCl_3 in CH_2Cl_2 [4], (4) aus Pyrazin und $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ mit K in Benzol und (5) durch Alkalimetallreduktion von 1,4-Bis(dimethylphosphino)benzol in BH_3/THF .

[†] Dr. W. Kaim

Institut für Anorganische Chemie der Universität
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50

[**] Diese Arbeit wurde vom Verband der Chemischen Industrie durch ein Liebig-Stipendium unterstützt.

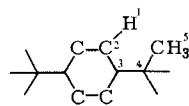


Tabelle 1. ESR-Kopplungskonstanten [mT] und g-Faktoren der Radikalionen (1)–(5).

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
a_1	0.179	0.195	0.313	0.262
a_2	[a]	[a]	[a]	0.22
a_3	0.9	[a]	0.664	0.677
a_4	0.535	1.310	0.279	0.221
a_5	0.027	0.030	<0.005	<0.005
g	2.0029	2.0028	2.0033	2.0035

[a] Nicht beobachtet. [b] Überlagerung von Boran- und Methyl-Kopplungskonstanten.

Sämtliche Radikalionen (1)–(5) sind bei Raumtemperatur beständig und können ESR-spektroskopisch identifiziert werden (Tabelle 1). Als repräsentatives Beispiel zeigt Abbildung 1 das Spektrum der N—Al-Verbindung^[6] (4).

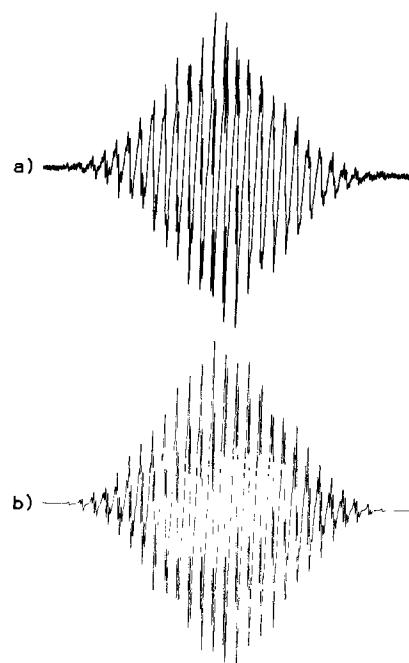


Abb. 1. a) ESR-Spektrum des Radikalions (4); b) Computer-Simulation.

Die ESR-Parameter (Tabelle 1) der fünf isoelektronischen Radikalionen spiegeln die Strukturunterschiede wider: Die Pyrazin-Derivate (3) und (4) haben größere Ringprotonen- und kleinere Methylprotonen-Kopplungskonstanten sowie höhere g-Faktoren als die Benzol-Derivate (1), (2) und (5).

Die Kationen (2) und (3) sind als Einelektronen-Oxidationsprodukte extrem elektronenreicher Neutralverbindungen aufzufassen^[8], können aber auch durch Reduktion der entsprechenden Dikationen erzeugt werden. Die Anionen (4) und (5) sind dagegen erste Beispiele eines neuartigen Typs paramagnetischer Donor-Acceptor-Komplexe^[9]; die Stärke der Komplexbindung wird durch die Elektroneneinlagerung wesentlich beeinflußt^[8].

Eingegangen am 8. Mai 1980 [Z 599]

[1] a) D. Griller, K. U. Ingold, Acc. Chem. Res. 9, 13 (1976); b) H. Bock, W. Kaim, Tetrahedron Lett. 1977, 2343; J. Organomet. Chem. 135, C14 (1977); c) K. Deuchert, S. Hüning, Angew. Chem. 90, 927 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 875 (1978); d) H. G. Viehe, R. Merényi, L. Stella, Z. Janousek, Angew. Chem. 91, 982 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 917 (1979).

[2] Paare von isoelektronischen Radikalen oder Radikalionen wurden bereits in einigen Fällen untersucht; vgl. z. B. J. E. Leffler, G. B. Watts, T. Tanigaki, E. Dolan, D. S. Miller, J. Am. Chem. Soc. 92, 6825 (1970); H. Bock, W. Kaim, P. L. Timms, P. Hawker, Chem. Ber. 113, 3196 (1980).

[3] a) H. Alt, H. Bock, F. Gerson, J. Heinzer, Angew. Chem. 79, 933 (1967); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 6, 941 (1967); b) A. L. Allred, L. W. Bush, J. Am. Chem. Soc. 90, 3352 (1968).

[4] H. Bock, W. Kaim, J. Am. Chem. Soc. 102, 4429 (1980).

[5] Auf die zu $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ isoelektronische Gruppe $-\text{P}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{BH}_3$ wurde kürzlich hingewiesen: H. Schmidbauer, E. Weiß, Angew. Chem. 91, 847 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 781 (1979).

[6] Organoaluminium-Radikale sind zwar diskutiert [7], aber ESR-spektroskopisch nicht eindeutig charakterisiert worden; ein kürzlich vorgestelltes „ $\text{KAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ “-Radikalion läßt sich mit hoher Wahrscheinlichkeit als Biphenyl-Radikal anion identifizieren: H. Hoberg, S. Krause, E. Ziegler, J. Organomet. Chem. 184, 1 (1980).

[7] R. Köster, P. Binger, Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 7, 263 (1965), zit. Lit.; vgl. auch E. Ziegler, G. Fuchs, H. Lehmkühl, Z. Anorg. Allg. Chem. 355, 145 (1967).

[8] W. Kaim, unveröffentlichte Ergebnisse.

[9] Komplexe von Radikalien mit Lewis-Säuren: B. M. Hoffman, T. B. Eames, J. Am. Chem. Soc. 91, 5169 (1969).

Radikalkationensalze einfacher Arene – eine neue Familie „organischer Metalle“^[**]

Von *Christoph Kröhnke, Volker Enkelmann und Gerhard Wegner^[*]*

Am Beispiel der Charge-Transfer-Komplexe von Tetracyanochinodimethan (TCNQ) und Tetrathiofulvalen (TTF) sind allgemeine Prinzipien erarbeitet worden, die das Auftreten metallischer Leitfähigkeit mit Strukturparametern korrelieren^[1a,b]. Gemeinsames Strukturprinzip elektrisch leitfähiger Molekülkristalle sind getrennte Donor- und Acceptorstapel mit gleichem Abstand der Moleküle innerhalb der Stapel^[1c], aber nur teilweisem Ladungsaustausch^[1d]. Zur Synthese der meisten bisher bekannten „organischen Metalle“ werden die Ladungen durch eine Redoxreaktion in Lösung erzeugt; die Kristallisation schließt sich an^[1d]. Die geringe Stabilität der intermedial in Lösung auftretenden Radikalionen hat bisher die Zahl der möglichen Strukturen auf Paare aus Heterocyclen (z. B. TTF, Phthalocyanine^[1e]) und heteroatomhaltigen Verbindungen (z. B. TCNQ) beschränkt.

Stabile Radikalkationen von Arenen können durch anodische Oxidation erzeugt und in Gegenwart geeigneter Anionen als Radikalkationensalze $[\text{Aren}_2]^{\circ\oplus}\text{X}^\ominus$ in schwarzglänzenden Kristallen auf der Anode abgeschieden werden, wie Fritz et al. am Beispiel von $[\text{Naphthalin}_2]^{\circ\oplus}\text{PF}_6^\ominus$ (1a) zeigten^[2]. Kristalle dieser Art sind eine neue Klasse organischer Metalle.

Wir haben die entsprechenden Komplexe der Radikalkationen von Triphenylen, Pyren, Perylen, Fluoranthen etc. mit den Anionen BF_4^\ominus , ClO_4^\ominus , PF_6^\ominus , AsF_6^\ominus und SbF_6^\ominus synthetisiert und ihre Leitfähigkeit untersucht (siehe auch Tabelle 1). Alle diese Komplexe weisen gemeinsame Bauprinzipien auf. Die Arene sind mit kurzen Abständen von 320–335 pm zwischen den Molekülebenen in Stapeln gepackt. In den Kanälen zwischen den Stapeln befinden sich die Anionen. Verschiedene große Anionen lassen sich ohne wesentliche Veränderung der Struktur einbauen. Alle organischen Moleküle innerhalb eines Stapels sind kristallographisch identisch, d.h. das Radikalkation ist nicht lokalisiert.

Auf eine ausgeprägte Wechselwirkung und auf einen schnellen Ladungsaustausch zwischen den Molekülen innerhalb eines Stapels deuten auch die extrem anisotropen ESR-

[*] Prof. Dr. G. Wegner, Dr. C. Kröhnke, Dr. V. Enkelmann
Institut für Makromolekulare Chemie der Universität
Stefan-Meier-Straße 31, D-7800 Freiburg

[**] Diese Arbeit wurde durch die Stiftung Volkswagenwerk unterstützt.