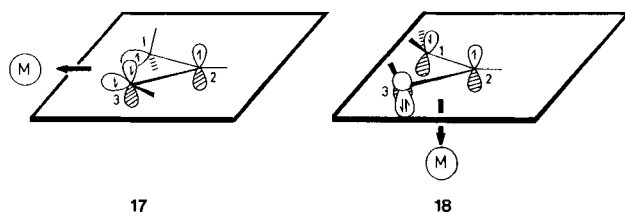
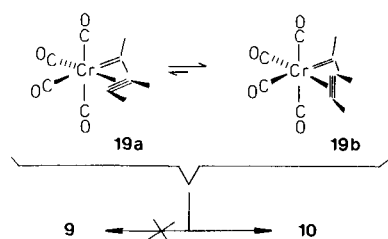


Analoge Berechnungen für  $\text{Cp}_2\text{Ti}$ ,  $(\text{PH}_3)_2\text{Pt}$  und  $\text{Fe}(\text{CO})_3$  als Metallfragmente reproduzieren die bei **6**, **7** und **13** experimentell gefundenen Grundzustandsgeometrien korrekt: planare Metallacyclobuten-Strukturen bei  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{C}_3\text{H}_4)]$  und  $[(\text{PH}_3)_2\text{Pt}(\text{C}_3\text{H}_4)]$ ,  $\eta^3$ -Vinylcarbenotyp bei  $[(\text{CO})_3\text{Fe}(\text{C}_3\text{H}_4)]$ . In der Reihe  $d^2$ - $\text{ML}_6$  ( $\text{Cp}_2\text{Ti}$  in **6**),  $d^4$ - $\text{ML}_5$  ( $[\text{Cp}^*\text{ReCl}_2]$  in **11** und  $[\text{W}(\text{CO})_2\text{Br}_2(4\text{-picolin})]$  in **12**),  $d^6$ - $\text{ML}_4$  ( $\text{Cr}(\text{CO})_4$  in **10**),  $d^8$ - $\text{ML}_4$  ( $[\text{Ir}(\text{PMe}_3)_3\text{Br}]$  in **8**) und  $d^{10}$ - $\text{ML}_2$  ( $(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}$  in **7**) paßt also der organische Ligand seine Koordinationsweise der Symmetrie und Besetzung der Valenzorbitale (dem isolobalen Charakter) des jeweiligen Metallbausteins an und fungiert als Zweielektronendonator **17** („in-plane“) oder als Vierelektronendonator **18** („out-of-plane“). Die Details, der realen



Strukturen **11–13** (C–C- und M–C-Bindungslängen, Gewicht von **15a** vs. **15b**, Ausmaß der Rückbindung etc.) hängen vom spezifischen Fragment  $\text{ML}_n$  und der Substitution im  $\text{C}_3$ -System ab. Die wesentlich niedrigere Gesamtenergie von **10** gegenüber **9** bedeutet für die Dötz-Reaktion, daß Alkin-Carbenkomplexe **4** nicht über Chromacyclobutene **5** reagieren. Modellrechnungen an **19**, dessen  $\eta^2$ - $\text{C}_2\text{H}_2$ -Ligand mit ca. 5 kcal mol<sup>-1</sup> wie Ethen<sup>[21]</sup> die Konformation **19b** bevorzugt, ergeben in der Tat für die „in-plane“-Alkin-Carben-Verknüpfung **19a** → **9** ( $\text{C}_s$ -Symmetrie) ein um ca.



23 kcal mol<sup>-1</sup> über **19a** liegendes Energiemaximum für **9**, ganz im Gegensatz zum exothermen Ablauf bei  $\text{Cp}_2\text{Ti}$  als Metallfragment<sup>[11b]</sup>, wobei in beiden Fällen kein Symmetrieverbot existiert. Vorläufige Berechnungen einer direkten Umlagerung von **19b** zu **10** ( $\text{C}_1$ -Symmetrie) lassen aber bereits ohne volle Optimierung des Reaktionswegs die Aktivierungsbarriere fast völlig verschwinden. Dies legt nahe, daß über **3**<sup>[22]</sup> gebildete Alkin-Carbenkomplexe **4**, sofern sie überhaupt als diskrete Zwischenstufen auftreten<sup>[23]</sup>, direkt zu  $\eta^3$ -Vinylcarbenkomplexen umlagern. Damit würden sowohl die Regioselektivität des Alkineinbaus als auch die Chemo-selektivität der Gesamtreaktion (via *exo/endo* bzw. *cis/trans*-Position der Substituenten an C1 von Intermediaten des Typs **10** und **16**) festgelegt, ohne daß Chromacyclobutene **5** und ihre elektrocyclische Ringöffnung<sup>[9]</sup> überhaupt eine Rolle spielen. Die Konsequenzen der geschilderten Befunde für ein mechanistisches Verständnis der Dötz-Reaktion oder der Alkinpolymerisation mit Fischer-Carbenkomplexen von Wolfram<sup>[24]</sup>, wobei Zwischenstufen wie **5** ebenfalls vermutet werden, liegen auf der Hand.

Eingegangen am 13. März 1989 [Z 3227]

[1] a) K. H. Dötz, *Angew. Chem.* 87 (1975) 672; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 644; b) *ibid.* 96 (1984) 573 bzw. 23 (1984) 587.

- [2] a) W. D. Wulff, P. C. Tang, K. S. Chan, J. S. McCallum, D. C. Yang, S. R. Gilbertson, *Tetrahedron* 41 (1985) 5813; b) W. D. Wulff in L. S. Liebeskind (Hrsg.): *Advances in Metal-Organic Chemistry*, Vol. 1, JAI Press Inc., Greenwich 1987.
- [3] H. U. Reissig, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 34 (1986) 22.
- [4] M. F. Semmelhack, J. J. Bozell, L. Keller, T. Sato, E. J. Spiess, W. D. Wulff, A. Zask, *Tetrahedron* 41 (1985) 5803.
- [5] C. P. Casey, *React. Intermed.* 2 (1981) 155.
- [6] H. Fischer, J. Mühlemeier, R. Märkl, K. H. Dötz, *Chem. Ber.* 115 (1982) 1355.
- [7] a) H. C. Foley, L. M. Strubinger, T. S. Targos, G. L. Geoffroy, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 3064; b) S. E. J. Bell, K. C. Gordon, J. J. McGarvey, *ibid.* 110 (1988) 3107.
- [8] K. H. Dötz in H. tom Dieck, A. de Meijere (Hrsg.): *Organometallics in Organic Synthesis: Aspects of a Modern Interdisciplinary Field*, Springer, Berlin 1988.
- [9] J. S. McCallum, F.-A. Kunng, S. R. Gilbertson, W. D. Wulff, *Organometallics* 7 (1988) 2346.
- [10] Die MO-Rechnungen sind vom Extended-Hückel-Typ: R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* 39 (1963) 1397.  $\text{H}_2$ -Matrixelemente: J. H. Ammeter, H.-B. Bürgi, J. C. Thibeault, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 3686. Atomparameter für Cr, Fe, Pt: T. A. Albright, R. Hoffmann, J. C. Thibeault, D. L. Thorn, *ibid.* 101 (1979) 3801; für Ti: J. W. Lauher, R. Hoffmann, *ibid.* 98 (1976) 1729; für C, H, O, P: EH-Standardparameter. Modellgeometrien idealisiert aus Röntgenstrukturdaten relevanter Komplexe mit Standard-Bindungslängen.
- [11] a) F. N. Tebbe, R. L. Harlow, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 6149; b) R. J. McKinney, T. H. Tulip, D. L. Thorn, T. S. Coolbaugh, F. N. Tebbe, *ibid.* 103 (1981) 5584.
- [12] R. C. Hemond, R. P. Hughes, D. J. Robinson, A. L. Rheingold, *Organometallics* 7 (1988) 2239.
- [13] J. C. Calabrese, D. C. Roe, D. L. Thorn, T. H. Tulip, *Organometallics* 3 (1984) 1223.
- [14] T. A. Albright, J. K. Burdett, M.-H. Whangbo: *Orbital Interactions in Chemistry*, Wiley, New York 1985.
- [15] Aus Gründen der Konsistenz mit  $\text{C}_3\text{H}_4$  als Vinylcarben wurden ungeladene Fragmente gewählt. Zu neuen ab-initio-Arbeiten über verschiedene  $\text{C}_3\text{H}_4$ -Isomere und ihre Elektronenzustände: M. Yoshimine, J. Pakansky, N. Honjou, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 2785.
- [16] W. A. Herrmann, R. A. Fischer, E. Herdtweck, *Angew. Chem.* 99 (1987) 1286; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 1263.
- [17] A. Mayr, M. F. Asaro, T. J. Glines, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 2215.
- [18] a) T. Mitsudo, H. Watanabe, T. Sasaki, Y. Takegami, Y. Watanabe, *Organometallics* 8 (1989) 368; b) J. Klimes, E. Weiss, *Angew. Chem.* 94 (1982) 207; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 205; *Angew. Chem. Suppl.* 1982 477; c) T. Valéri, F. Meier, E. Weiss, *Chem. Ber.* 121 (1988) 1093.
- [19] R. Aumann, H. Heinen, *Chem. Ber.* 120 (1987) 537, zit. Lit.
- [20] P. Binger, P. Müller, R. Benn, R. Mynott, *Angew. Chem.* 101 (1989) 647; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 610.
- [21] F. Volatron, O. Eisenstein, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 2173.
- [22] Wie bei **10** ist auch bei **3** eine Koordination der Doppelbindung (oder der Arylgruppe), die dann vom Alkin verdrängt wird, wahrscheinlich.
- [23] Stabile *cis*-Alkin-Carbenkomplexe sind nur mit den Fragmenten  $\text{W}(\text{PMe}_3)_2\text{Cl}_2$  und  $\text{CpW}(\text{CO})^0$  (beide  $d^4$ - $\text{ML}_4$  und um zwei Valenzelektronen ärmer als **4**) bekannt: A. Mayr, K. S. Lee, M. A. Kjelsberg, D. Van Engen, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 6097; H. G. Alt, *J. Organomet. Chem.* 256 (1983) C12. Für  $d^8$ - $\text{ML}_3$  [13] und  $d^2$ - $\text{ML}_6$  [11], bei denen die Kopplungsprodukte isoliert wurden, sind solche Zwischenstufen nicht nachweisbar.
- [24] a) T. J. Katz, S. J. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 422; b) T. J. Katz, S. M. Haber, R. D. Kendrick, C. S. Yunoni, *ibid.* 107 (1985) 2182; c) S. J. Landon, P. M. Shulman, G. L. Geoffroy, *ibid.* 107 (1985) 6739.

## Bis-stilben-Systeme: Reduktion zu Tetraanionen\*\*

Von Rainer Schenk, Joachim Hucker, Henning Hopf, Hans-Joachim Räder und Klaus Müllen\*

Kürzlich synthetisierten wir eine homologe Reihe löslicher Oligo-*p*-phenylenvinylene und untersuchten deren Reduktionspotentiale als Funktion der Kettenlänge<sup>[1]</sup>. Die Extrapolation der Befunde auf das analoge Polymer zwang zu

[\*] Prof. Dr. K. Müllen, Dipl.-Chem. R. Schenk, Dipl.-Chem. H.-J. Räder Institut für Organische Chemie der Universität Johann-Joachim-Becher-Weg 18–22, D-6500 Mainz 1  
Dipl.-Chem. J. Hucker, Prof. Dr. H. Hopf Institut für Organische Chemie der Universität Hagenring 30, D-3300 Braunschweig

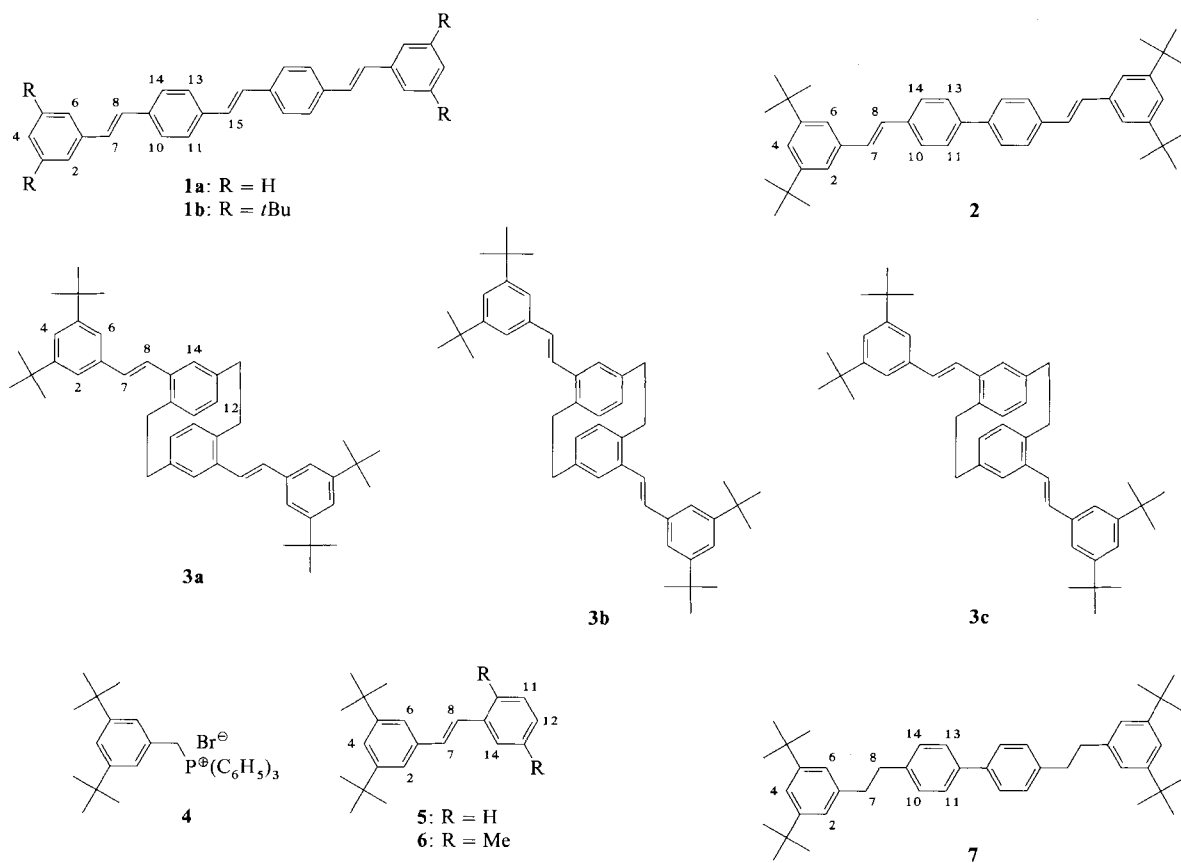
[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie gefördert.

einer Modifizierung der theoretischen Konzepte<sup>[2, 3]</sup>, durch welche die Dotierung linearer  $\pi$ -Systeme beschrieben wird. Noch offen ist die Frage, wieviel Elektronen bei der Reduktion maximal aufgenommen werden können und welche Ladungsverteilung zu einer Minimierung der Coulomb-Wechselwirkungen führt. Wir untersuchten die extreme Aufladung von Polyenkettan anhand der Verbindungen **1–3**, in denen zwei Stilbeneinheiten über eine Vinylengruppe (**1**), eine Einfachbindung (**2**) oder durch den Raum (**3**) wechselwirken.

Die Stilbensysteme **1b**, **2** und **3**<sup>[4]</sup> wurden jeweils durch Wittig-Reaktionen aus dem Phosphoniumsalz **4**<sup>[1]</sup> (zwei Äquiv.) und 4,4'-Stilbendicarbaldehyd, 4,4'-Biphenyldicarbaldehyd bzw. 4,12-[2.2]Paracyclophandicarbaldehyd<sup>[5]</sup> hergestellt. Die zur besseren Löslichkeit notwendigen *tert*-Butylsubstituenten wurden so eingebaut, daß sterisch bedingte Störungen der  $\pi$ -Konjugation ausgeschlossen werden konn-

die langwelligste Bande (**3**:  $\lambda = 309, 323$  sh nm,  $\epsilon = 46000, 41000$ ; **6**:  $\lambda = 297, 317$  sh,  $333$  sh nm,  $\epsilon = 22200, 17600, 7500$ ) in ersterem bathochrom verschoben ist und an Feinstruktur verloren hat. Dieser Befund stimmt mit Beobachtungen am Verbindungspaar 1,2-Bis(*p*-tolyl)-ethan und [2.2]Paracyclophan überein und wird auf eine transanuläre  $\pi, \pi$ -Wechselwirkung in den Cyclophansystemen zurückgeführt<sup>[6]</sup>.

Lösungen von **1b**, **2** und **3** in  $[D_8]$ -THF wurden mit Alkalimetallen bei  $-78^\circ\text{C}$  reduziert, die blauen bis violetten Endprodukte  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopisch (siehe Tabelle 1 und<sup>[7, 8]</sup>) sowie durch Abfangreaktionen charakterisiert. In allen Fällen entstanden nach Abfangen mit Dimethylsulfat Tetramethyladdukte; entsprechend wurde das Reduktionsprodukt von **2** zum Tetrahydroderivat **7**<sup>[4]</sup> protoniert. Es besteht somit kein Zweifel, daß unabhängig von der Verknüpfungsform der strukturverwandten  $\pi$ -Systeme



Schema 1. Die Numerierung der Verbindungen ist willkürlich.

ten. Als Vergleichsverbindungen dienten **5** und **6**<sup>[4]</sup>, die ebenfalls mit **4** hergestellt wurden. Beim UV-spektroskopischen Vergleich des Cyclophans **3** mit dem Stilben **6** zeigt sich, daß

jeweils Alkalimetallsalze von Tetraanionen gebildet werden. Diese hohe Ladung ist bemerkenswert, da z. B. bei der Reduktion von **1b** ein Cyclovoltammogramm den Transfer von

Tabelle 1.  $^1\text{H}$ -NMR-chemische Verschiebungen (Kopplungskonstanten [Hz]) der Lithiumsalze von **1b**<sup>4+</sup>, **2**<sup>4+</sup>, **5**<sup>2+</sup>, **3**<sup>4+</sup> und **6**<sup>2+</sup>.

	4	2,6	7,8	10,14	11,13	15 [12]	<i>t</i> Bu
<b>1b</b> <sup>4⊕</sup>	4.92 s	5.05 s, 5.68 s	3.30 d(10.8), 3.17 d(10.8)	5.03 d, 5.70 d	6.00 d, 6.11 d	5.38 s	1.07 s, 1.12 s
<b>2</b> <sup>4⊕</sup>	4.70 s	5.54 s, 4.78 s	3.13 d(10.3), 2.79 d(10.3)	5.74 d, 5.16 d	6.35 d, 6.14 d	—	1.10 s, 1.05 s
<b>5</b> <sup>2⊕</sup>	4.82 s	5.58 s, 4.94 s	3.04 d(10.4), 2.98 d(10.4)	5.56 d, 4.96 d	6.09 t, 5.76 t	[4.55 t]	1.10 s, 1.05 s
	2,4,6,14		7,8	11	12	Me [Methylen]	<i>t</i> Bu
<b>3</b> <sup>4⊕</sup>	6.13 d, 5.99 s, 5.72 s, 5.36 s, 5.31 s, 5.15 s, 5.12(2H, s)		3.80 d(9.3), 2.70 d(9.3), 3.43 d(8.8), 3.10 d(8.8)	6.17 d, 6.04 d	5.04 d, 4.42 d	[2.1 — 2.8 m]	1.21(9H, s), 1.18(9H, s), 1.12(18H, s)
<b>6</b> <sup>2⊕</sup>	5.71 s, 5.27 s, 5.08 s, 4.96 s		3.18 d(10.1), 2.80 d(10.1)	5.88 d	4.76 d	1.80 s, 1.61 s	1.13 s, 1.08 s

nur drei Elektronen zeigt<sup>[11]</sup>. Alle Tetraanionen sind unter Luftausschluß bei Raumtemperatur stabil. Zum spektroskopischen Vergleich mit **1b**<sup>[7]</sup>, **2**, **3** und deren Tetraanionen wurden die Stilbene **5** und **6** in Dianionen überführt (siehe Tabelle 1 sowie<sup>[7,8]</sup>). Protonierung der letzteren lieferte die entsprechenden Ethanderivate.

Trotz NMR-spektroskopischer Kontrolle der Reduktion von **1b**, **2** und **3** gelang es nicht, hochaufgelöste NMR-Spektren der intermediär auftretenden Dianionen zu erhalten. Erfolgreich war dieser Versuch jedoch für die schlechter lösliche Stammverbindung **1a**<sup>[7]</sup>.

Die NMR-spektroskopische Strukturaufklärung der Anionen wird durch das Auftreten von Konformationsisomeren bei **1a**<sup>2⊖</sup>/2 M<sup>⊖</sup>, **1b**<sup>4⊖</sup>/4 K<sup>⊖</sup> und **3**<sup>4⊖</sup>/4 M<sup>⊖</sup> (jeweils M = Li, K) – nicht jedoch bei **1b**<sup>4⊖</sup>/4 Li<sup>⊖</sup> und **2**<sup>4⊖</sup>/4 Li<sup>⊖</sup> – erschwert. Offensichtlich ist als Folge der höheren  $\pi$ -Bindungsordnung die Rotation um die formalen Einfachbindungen in der NMR-Zeitskala langsam<sup>[9]</sup>. In allen Fällen ist die Rotation der terminalen Phenyleinheiten bei –20 °C eingefroren. Aus der Anzahl der <sup>1</sup>H-NMR-Signale von **1b**<sup>4⊖</sup>/4 M<sup>⊖</sup> folgt, daß das Li-Salz nur ein symmetrisches Konformer, das K-Salz jedoch alle drei möglichen Konformere bildet, die als Folge der langsamen Rotation um die formalen Einfachbindungen C8-C9 und C12-C15 zustande kommen<sup>[10]</sup>. Bei **3**<sup>4⊖</sup>/4 M<sup>⊖</sup> kann eine gehinderte Rotation um die formalen Einfachbindungen C8-C9 (C8'-C9') zu drei nicht-isodynamischen Konformeren **3a–c** führen, von denen nur zwei zentrosymmetrisch sind (**3a, b**). Die Intensitätsgleichheit aller NMR-Signale läßt sich am besten durch die Existenz nur einer nicht-zentrosymmetrischen Struktur **3c** mit unterschiedlichen Verdrillungswinkeln (ca. 0, 180°) bezüglich C8-C9 (C8'-C9') erklären.

Die beiden Stilbeneinheiten von **3**<sup>4⊖</sup>/4 M<sup>⊖</sup> unterscheiden sich deutlich in ihren <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-chemischen Verschiebungen sowie den Kopplungskonstanten der vicinalen (olefinischen) Protonen (siehe Tabelle 1). Diese Effekte sind primär durch die Konformationsisomerie bedingt<sup>[10]</sup>; auch beim Vergleich mit **6**<sup>2⊖</sup>/2 M<sup>⊖</sup> können keine anisotropen Ringstromeffekte nachgewiesen werden. Eine durch elektrostatische Abstoßung innerhalb des Cyclophanelements resultierende Ladungsverschiebung zu den äußeren Styryleinheiten ist nicht erkennbar.

Die berechneten  $\pi$ -Ladungsdichten  $q_\pi$  im Dianion von **1a** und **1b** nehmen in der Reihenfolge  $q_\pi(\text{C15}) > q_\pi(\text{C7}) > q_\pi(\text{C8})$  ab. Die zusätzliche Ladung der Tetraanionen ist vor allem in den terminalen Doppelbindungen lokalisiert, so daß sich nun die Reihenfolge  $q_\pi(\text{C7}) > q_\pi(\text{C8}) > q_\pi(\text{C15})$  ergibt. Wie nach der Korrelation von <sup>13</sup>C- bzw. <sup>1</sup>H-NMR-chemischen Verschiebungen und  $\pi$ -Ladungsdichten erwartet<sup>[11]</sup>, absorbiert H15 in **1a**<sup>2⊖</sup>/2 M<sup>⊖</sup> bei höchstem Feld, während die Verschiebungsdifferenzen von H15, H8 und H7 in **1b**<sup>4⊖</sup>/4 M<sup>⊖</sup> deutlich geringer sind. Eine „Entkopplung“ der Stilbeneinheiten durch Verdrillung der Biphenyleinfachbindung in **2**<sup>4⊖</sup> ist anhand der  $\delta$ -Werte nicht nachweisbar, da die berechneten relativen Ladungsdichten von C7 und C8 von der Verdrillung nicht beeinflußt werden. Die NMR-spektroskopische Charakterisierung aller Tetraanionen läßt (auch im Vergleich mit **5**<sup>2⊖</sup> und **6**<sup>2⊖</sup>) die Existenz zweier separater, nur wenig gestörter Stilbendianion-Untereinheiten erkennen.

Cyclovoltammetrisch wurden die ersten beiden Reduktionspotentiale  $E_1$  und  $E_2$  von **1b**, **2** und **3** zu –1.96/–2.14 (**1b**), –2.11/–2.28 (**2**) und –2.30/–2.52 V (**3**) bestimmt (Dimethylformamid; NBu<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> als Leitsalz;  $T = 288$  K; Scangeschwindigkeit 100 mV s<sup>–1</sup>; Potentiale vs. SCE, gemessen gegen Ag-Draht als Quasireferenz, Ferroceneichung; jeweils reversibler Einelektronentransfer). Die  $E_1$ - und  $E_{pc}$ -Werte<sup>[12]</sup> von **5** und **6** betragen im Vergleich dazu –2.39/

–2.95 bzw. –2.40/–2.95 V. Offensichtlich ist das Radikal-anion von **3** – mit „schwacher“ Wechselwirkung der Stilbeneinheiten – weniger stabil als die Radikal-anionen von **1b** und **2**, aber stabiler als die der Vergleichssubstanzen **5** und **6**. Die Potentialdifferenz  $E_1 - E_2$ , ein Maß für die Wechselwirkungsenergie der Überschußelektronen, beträgt 0.18 (**1b**), 0.17 (**2**) und 0.22 V (**3**) und läßt erkennen, daß die Wechselwirkung der beiden geladenen Stilbeneinheiten in den Dianionen von **2** und **3** gering ist.

Eingegangen am 20. Februar 1989 [Z 3183]

CAS-Registry-Nummern:

**1a**, 64496-23-7; **1a**<sup>2⊖</sup>/2 Li<sup>⊖</sup>, 120926-83-2; **1b**, 120926-88-7; **1b**<sup>4⊖</sup>/4 K<sup>⊖</sup>, 120942-29-2; **2**, 120926-78-5; **2**<sup>4⊖</sup>/4 Li<sup>⊖</sup>, 120926-84-3; **3**, 120926-79-6; **3**<sup>4⊖</sup>/4 Li<sup>⊖</sup>, 120926-85-4; **4**, 36393-44-9; **5**, 120926-80-9; **5**<sup>2⊖</sup>/2 Li<sup>⊖</sup>, 120926-86-5; **6**, 120926-81-0; **6**<sup>2⊖</sup>/2 Li<sup>⊖</sup>, 120926-87-6; **7**, 120926-82-1; 4,4'-Biphenyldicarbaldehyd, 66-98-8; 4,12-[2,2]Paracyclophandicarbaldehyd, 120964-23-0; Benzaldehyd, 100-52-7; 2,5-Dimethylbenzaldehyd, 5779-94-2.

- [1] J. Heinze, J. Mortensen, K. Müllen, R. Schenk, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 701.
- [2] J. L. Bredas, J. C. Scott, K. Yakushi, G. B. Street, *Phys. Rev. B* 30 (1984) 1023; J. L. Bredas, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 118 (1985) 49.
- [3] S. A. Brazowskii, N. N. Kirava, *JEPT Lett. (Engl. Transl.)* 33 (1981) 4.
- [4] **2**:  $F_p = 203^\circ\text{C}$ ; <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz):  $\delta = 7.62$  (br.s, 8H; H10,11,13,14), 7.35–7.40 (m, 6H; H2,4,6), 7.22, 7.11 (2d, <sup>3</sup>J = 16.2 Hz, 4H; H7,8), 1.38 (s, 36H; *t*Bu); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz):  $\delta = 151.1$  (C3,5), 139.6, 136.8, 136.6 (C1,9,12), 130.0, 127.5 (C7,8), 127.0, 126.9 (C10,11,13,14), 122.2 (C4), 120.9 (C2,6), 34.9, 31.5 (*t*Bu). – **3**:  $F_p = 273^\circ\text{C}$ ; <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz):  $\delta = 7.38$ –7.45 (m, 6H; H2,4,6), 7.21, 6.94 (2d,  $J = 16$  Hz, 4H; H7,8), 6.71 (s, 2H; H14), 6.69, 6.43 (2d,  $J = 10$  Hz, 4H; H11,12), 2.8–3.7 (m, 8H; CH<sub>2</sub>), 1.40 (s, 36H; *t*Bu); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz):  $\delta = 151.2$  (C3,5), 139.5, 138.1, 137.7, 137.2 (C1,9,10,13), 133.6, 130.5, 130.1, 129.4, 126.6 (C7,8,11,12,14), 122.1 (C4), 120.9 (C2,6), 35.0, 31.6 (*t*Bu), 34.6, 33.5 (CH<sub>2</sub>). – **5**:  $F_p = 57^\circ\text{C}$ ; <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz):  $\delta = 7.2$ –7.55 (m, 8H; Aren-Protonen), 7.17, 7.07 (2d,  $J = 16.3$  Hz, 2H; H7,8), 1.36 (s, 18H; *t*Bu); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz):  $\delta = 151.2$  (C3,5), 137.9, 136.8 (C1,9), 130.1, 128.2, 127.5 (C7,8,12), 128.8, 126.6 (C10,11,13,14), 122.2 (C4), 121.0 (C2,6), 35.0, 31.7 (*t*Bu). – **6**:  $F_p = 78^\circ\text{C}$ ; <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>8</sub>]THF, 200 MHz):  $\delta = 7.44$  (br.s, 1H; H14), 7.40 (d, <sup>4</sup>J = 1.8 Hz, 2H; H2,6), 7.36 (t, <sup>4</sup>J = 1.8 Hz, 1H; H4), 7.34, 7.06 (2d,  $J = 16$  Hz, 2H; H7,8), 7.03, 6.93 (2d,  $J = 7.8$  Hz; H11,12), 2.37, 2.31 (2s, 6H; 2 Me), 1.36 (s, 18H; *t*Bu); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz):  $\delta = 151.1$  (C3,5), 137.2, 136.6, 135.5, 132.7 (C1,9,10,13), 131.1, 130.3, 128.2, 126.3, 126.2 (C7,8,11,12,14), 122.1 (C4), 121.0 (C2,6), 34.9, 31.6 (*t*Bu), 21.1, 19.5 (Me). – **7**: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz):  $\delta = 7.5$  (d,  $J = 8.1$  Hz, 4H; H11,13), 7.28–7.23 (m, 6H; H4,10,14), 7.03 (d,  $J = 1.7$  Hz, 4H; H2,6), 2.95 (s, 8H; H7,8), 1.31 (s, 36H; *t*Bu); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz):  $\delta = 150.6$  (C3,5), 140.9, 140.7, 138.8 (C1,9,12), 128.9, 126.9 (C10,11,13,14), 122.7 (C2,6), 119.8 (C4), 38.4, 37.8 (C7,8), 34.8, 31.5 (*t*Bu).
- [5] H. Hopf, F.-W. Raulfs, *Isr. J. Chem.* 25 (1985) 210.
- [6] S. Misumi in P. M. Kechn, S. M. Rosenfeld (Hrsg): *Cyclophanes, Vol. II*, Academic Press, New York 1983, S. 579 ff.
- [7] **1b**<sup>4⊖</sup>/4 K<sup>⊖</sup>: <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>8</sub>]THF, 400 MHz, –20 °C):  $\delta = 3.3$ –3.5 (m, 2H), 3.9–4.0 (m, 2H), 4.5–4.7 (m, 4H), 4.9–5.2 (m, 4H), 5.5–5.9 (m, 8H), 0.9–1.2 (m, 36H; *t*Bu). – **1a**<sup>2⊖</sup>/2 Li<sup>⊖</sup>: <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>8</sub>]THF, 400 MHz, –50 °C):  $\delta = 4.9$ –5.0 (m, 2H; H15), 5.3–5.4 (m, 2H; H7), 5.5–6.3 (m, 20H).
- [8] **2**<sup>4⊖</sup>/4 Li<sup>⊖</sup>: <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>8</sub>]THF, 100 MHz, 25 °C):  $\delta = 152.5$ , 147.0 (C3,5), 140.0, 137.9 (C1,9), 124.8, 123.1 (C11,13), 118.3, 112.0, 103.6, 96.2 (C2,6,10,14), 116.4 (C12), 93.2 (C4), 61.0, 56.0 (C7,8), 34.9, 34.4, 32.1, 31.8 (*t*Bu). **3**<sup>4⊖</sup>/4 Li<sup>⊖</sup>: <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>8</sub>]THF, 100 MHz, 25 °C):  $\delta = 160.8$ , 151.9, 151.3, 148.4, 148.0, 145.3, 144.7, 144.4, 134.5, 133.4, 130.8, 124.8, 112.1 (2C), 112.0 (2C), 99.6, 99.0, 98.1 (2C), 96.9, 96.6, 87.9, 86.4 (Aren-C), 65.4, 61.9, 58.5, 58.1 (C7,8), 35.1 (2C), 34.8, 34.7, 32.32, 32.23, 32.21, 32.16 (*t*Bu), 34.0, 33.1, 27.9, 25.8 (Brücken-C). **3**<sup>4⊖</sup> ist das erste Beispiel für ein [2,2]Cyclophane-tetraanion. – **5**<sup>2⊖</sup>/2 Li<sup>⊖</sup>: <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>8</sub>]THF, 100 MHz, 25 °C):  $\delta = 152.4$ , 147.5 (C3,5), 141.6, 140.6 (C1,9), 131.5, 127.4 (C11,13), 117.6, 111.8, 102.8, 96.9 (C2,6,10,14), 97.5 (C12), 94.3 (C4), 59.8, 59.1 (C7,8), 34.9, 34.2, 32.1, 31.8 (*t*Bu). **6**<sup>2⊖</sup>/2 Li<sup>⊖</sup>: <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>8</sub>]THF, 100 MHz, 25 °C):  $\delta = 151.8$ , 147.5 (C3,5), 143.2, 137.5, 136.6 (C1,9,13), 127.9 (C11), 117.3 (C10), 112.0, 102.0, 98.6 (C2,6,14), 98.6 (C12), 95.3 (C4), 58.1, 57.9 (C7,8), 35.0, 34.5, 32.1, 31.9 (*t*Bu), 22.5, 21.2 (Me).
- [9] W. Huber, K. Müllen, *Acc. Chem. Res.* 19 (1986) 300.
- [10] R. Schenk, W. Huber, P. Schade, K. Müllen, *Chem. Ber.* 121 (1988) 2201.
- [11] K. Müllen, *Chem. Rev.* 84 (1984) 603; B. Eliasson, U. Edlund, K. Müllen, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1986, 937.
- [12] Die Dianionpotentiale von **5** und **6** sind keine Halbstufenpotentiale, sondern nur kathodische Spitzenpotentiale ( $E_{pc}$ -Werte), da unter den gegebenen Meßbedingungen die Dianionstufe irreversibel ist.