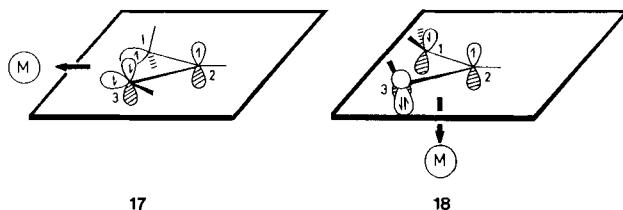
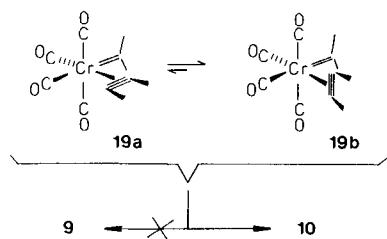


Analoge Berechnungen für Cp_2Ti , $(\text{PH}_3)_2\text{Pt}$ und $\text{Fe}(\text{CO})_3$ als Metallfragmente reproduzieren die bei **6**, **7** und **13** experimentell gefundenen Grundzustandsgeometrien korrekt: planare Metallacyclobuten-Strukturen bei $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{C}_3\text{H}_4)]$ und $[(\text{PH}_3)_2\text{Pt}(\text{C}_3\text{H}_4)]$, η^3 -Vinylcarbentyp bei $[(\text{CO})_3\text{Fe}(\text{C}_3\text{H}_4)]$. In der Reihe $d^2\text{-ML}_6$ (Cp_2Ti 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 Vierlektronendonator **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 ML_n und der Substitution im 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⁻¹ wie Ethen^[21] die Konformation **19b** bevorzugt, ergeben in der Tat für die „in-plane“-Alkin-Carben-Verknüpfung **19a** → **9** (C_s -Symmetrie) ein um ca.



23 kcal mol⁻¹ über **19a** liegendes Energiemaximum für **9**, ganz im Gegensatz zum exothermen Ablauf bei Cp_2Ti als Metallfragment^[11b], wobei in beiden Fällen kein Symmetrieverbot existiert. Vorläufige Berechnungen einer direkten Umlagerung von **19b** zu **10** (C_1 -Symmetrie) lassen aber bereits ohne volle Optimierung des Reaktionswegs die Aktivierungsbarriere fast völlig verschwinden. Dies legt nahe, daß über **3**^[22] gebildete Alkin-Carbenkomplexe **4**, sofern sie überhaupt als diskrete Zwischenstufen auftreten^[23], direkt zu η^3 -Vinylcarbenkomplexen umlagern. Damit würden sowohl die Regioselektivität des Alkineinbaus als auch die Chemoselektivität 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^[19] überhaupt eine Rolle spielen. Die Konsequenzen der geschilderten Befunde für ein mechanistisches Verständnis der Dötz-Reaktion oder der Alkinpolymerisation mit Fischer-Carbenkomplexen von Wolfram^[24], 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. Mühlmeier, R. Märkl, K. H. Dötz, *Chem. Ber.* **115** (1982) 1355.

[7] a) H. C. Foley, L. M. Strubinger, T. S. Targas, 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. H_{ij} -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. Lauther, 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 C_3H_4 als Vinylcarben wurden ungelaufene Fragmente gewählt. Zu neuen ab-initio-Arbeiten über verschiedene C_3H_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. Mitsu, 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 $W(\text{PMe}_3)_2\text{Cl}_2$ und $\text{CpW}(\text{CO})^2$ (beide $d^4\text{-ML}_3$ 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 $d^2\text{-ML}_3$ [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 Hücker, 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^[11]. 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. Hücker, Prof. Dr. H. Hopf
Institut für Organische Chemie der Universität
Hagenring 30, D-3300 Braunschweig

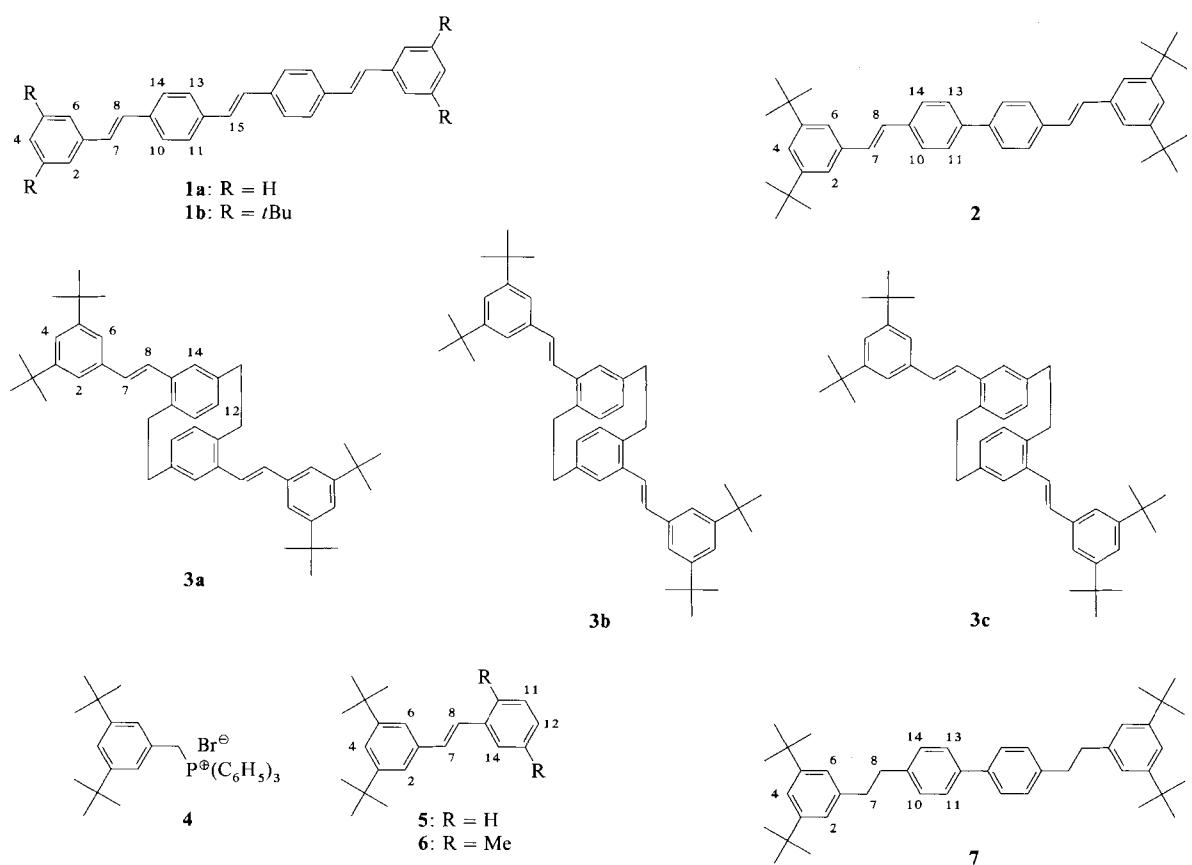
[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie gefördert.

einer Modifizierung der theoretischen Konzepte^[2, 3], durch welche die Dotierung linearer π -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 Polyenketten 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**^[4] wurden jeweils durch Wittig-Reaktionen aus dem Phosphoniumsalz **4**^[1] (zwei Äquiv.) und 4,4'-Stilbendicarbaldehyd, 4,4'-Biphenyldicarbaldehyd bzw. 4,12-[2.2]Paracyclophandicarbaldehyd^[5] hergestellt. Die zur besseren Löslichkeit notwendigen *tert*-Butylsubstituenten wurden so eingebaut, daß sterisch bedingte Störungen der π -Konjugation ausgeschlossen werden können.

die langwelligste Bande (**3**: $\lambda = 309, 323$ sh nm, $\varepsilon = 46000, 41000$; **6**: $\lambda = 297, 317$ sh, 333 sh nm, $\varepsilon = 22200, 17600, 7500$) 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 transanulare π, π -Wechselwirkung in den Cyclophansystemen zurückgeführt^[6].

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



Schema 1. Die Numerierung der Verbindungen ist willkürlich.

ten. Als Vergleichsverbindungen dienten **5** und **6**^[4], 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. ^1H -NMR-chemische Verschiebungen (Kopplungskonstanten [Hz]) der Lithiumsalze von **1b**^{4 \ominus} , **2**^{4 \ominus} , **5**^{2 \ominus} , **3**^{4 \ominus} und **6**^{2 \ominus} .

| | 4 | 2,6 | 7,8 | 10,14 | 11,13 | 15 [12] | <i>t</i> Bu |
|--|--|----------------|---|----------------|----------------|----------------|---|
| 1b ^{4\ominus} | 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 |
| 2 ^{4\ominus} | 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 |
| 5 ^{2\ominus} | 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 |
| 3 ^{4\ominus} | 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) |
| 6 ^{2\ominus} | 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^[11]. Alle Tetraanionen sind unter Luftausschluß bei Raumtemperatur stabil. Zum spektroskopischen Vergleich mit **1b**^[7], **2**, **3** und deren Tetraanionen wurden die Stilbene **5** und **6** in Dianionen überführt (siehe Tabelle 1 sowie^[7,8]). Protonierung der letzteren lieferte die entsprechenden Ethanderivate.

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

Die NMR-spektroskopische Strukturaufklärung der Anionen wird durch das Auftreten von Konformationsisomeren bei **1a**^{2⊖}/2 M[⊕], **1b**^{4⊖}/4 M[⊕] und **3**^{4⊖}/4 M[⊕] (jeweils M = Li, K) – nicht jedoch bei **1b**^{4⊖}/4 Li[⊕] und **2**^{4⊖}/4 Li[⊕] – erschwert. Offensichtlich ist als Folge der höheren π -Bindungsordnung die Rotation um die formalen Einfachbindungen in der NMR-Zeitskala langsam^[9]. In allen Fällen ist die Rotation der terminalen Phenyleinheiten bei –20 °C eingefroren. Aus der Anzahl der ¹H-NMR-Signale von **1b**^{4⊖}/4 M[⊕] 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^[10]. Bei **3**^{4⊖}/4 M[⊕] 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**^{4⊖}/4 M[⊕] unterscheiden sich deutlich in ihren ¹H- und ¹³C-NMR-chemischen Verschiebungen sowie den Kopplungskonstanten der vicinalen (olefinischen) Protonen (siehe Tabelle 1). Diese Effekte sind primär durch die Konformationsisomerie bedingt^[10]; auch beim Vergleich mit **6**^{2⊖}/2 M[⊕] können keine anisotropen Ringstromeffekte nachgewiesen werden. Eine durch elektrostatische Abstoßung innerhalb des Cyclophanelements resultierende Ladungsverschiebung zu den äußeren Styryleinheiten ist nicht erkennbar.

Die berechneten π -Ladungsdichten q_{π} 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 ¹³C- bzw. ¹H-NMR-chemischen Verschiebungen und π -Ladungsdichten erwartet^[11], absorbiert H15 in **1a**^{2⊖}/2 M[⊕] bei höchstem Feld, während die Verschiebungsdifferenzen von H15, H8 und H7 in **1b**^{4⊖}/4 M[⊕] deutlich geringer sind. Eine „Entkopplung“ der Stilbeneinheiten durch Verdrillung der Biphenyleinfachbindung in **2**^{4⊖} ist anhand der δ -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**^{2⊖} und **6**^{2⊖}) die Existenz zweier separater, nur wenig gestörter Stilbodianion-Untereinheiten erkennen.

Cyclovoltammetrisch wurden die ersten beiden Reduktionspotentiale E_1 und E_2 von **1b**, **2** und **3** zu –2.95/–2.14 (**1b**), –2.11/–2.28 (**2**) und –2.30/–2.52 V (**3**) bestimmt (Dimethylformamid; NBu₄PF₆ als Leitsalz; T = 288 K; Scangeschwindigkeit 100 mV s^{–1}; Potentiale vs. SCE, gemessen gegen Ag-Draht als Quasireferenz, Ferroceneichung; jeweils reversibler Einelektronentransfer). Die E_1 - und E_{pc} -Werte^[12] von **5** und **6** betragen im Vergleich dazu –2.39/

–2.95 bzw. –2.40/–2.95 V. Offensichtlich ist das Radikalanion von **3** – mit „schwacher“ Wechselwirkung der Stilbeneinheiten – weniger stabil als die Radikalanionen 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**^{2⊖}/2 Li[⊕], 120926-83-2; **1b**, 120926-88-7; **1b**^{4⊖}/4 K[⊕], 120942-29-2; **2**, 120926-78-5; **2**^{4⊖}/4 Li[⊕], 120926-84-3; **3**, 120926-79-6; **3**^{4⊖}/4 Li[⊕], 120926-85-4; **4**, 36393-44-9; **5**, 120926-80-9; **5**^{2⊖}/2 Li[⊕], 120926-86-5; **6**, 120926-81-0; **6**^{2⊖}/2 Li[⊕], 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, *JETP Lett. (Engl. Transl.)* 33 (1981) 4.
[4] **2**: Fp = 203 °C; ¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz): δ = 7.62 (br.s, 8 H; H10,11,13,14), 7.35–7.40 (m, 6 H; H2,4,6), 7.22, 7.11 (2d, 3J = 16.2 Hz, 4 H; H7,8), 1.38 (s, 36 H; *t*Bu); ¹³C-NMR (CDCl₃, 50 MHz): δ = 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**: Fp = 273 °C; ¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz): δ = 7.38–7.45 (m, 6 H; H2,4,6), 7.21, 6.94 (2d, J = 16 Hz, 4 H; H7,8), 6.71 (s, 2 H; H14), 6.69, 6.43 (2d, J = 10 Hz, 4 H; H11,12), 2.8–3.7 (m, 8 H; CH₂), 1.40 (s, 36 H; *t*Bu); ¹³C-NMR (CDCl₃, 50 MHz): δ = 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 (CH₂); – **5**: Fp = 57 °C; ¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz): δ = 7.2–7.55 (m, 8 H; Aren-Protonen), 7.17, 7.07 (2d, J = 16.3 Hz, 2 H; H7,8), 1.36 (s, 18 H; *t*Bu); ¹³C-NMR (CDCl₃, 50 MHz): δ = 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**: Fp = 78 °C; ¹H-NMR ([D₈]THF, 200 MHz): δ = 7.44 (br.s, 1 H; H14), 7.40 (d, 4J = 1.8 Hz, 2 H; H2,6), 7.36 (t, 4J = 1.8 Hz, 1 H; H4), 7.34, 7.06 (2d, J = 16 Hz, 2 H; H7,8), 7.03, 6.93 (2d, J = 7.8 Hz; H11,12), 2.37, 2.31 (2s, 6 H; 2 Me), 1.36 (s, 18 H; *t*Bu); ¹³C-NMR (CDCl₃, 50 MHz): δ = 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**: ¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz): δ = 7.5 (d, J = 8.1 Hz, 4 H; H11,13), 7.28–7.23 (m, 6 H; H4,10,14), 7.03 (d, J = 1.7 Hz, 4 H; H2,6), 2.95 (s, 8 H; H7,8), 1.31 (s, 36 H; *t*Bu); ¹³C-NMR (CDCl₃, 50 MHz): δ = 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. Rauif, *Isr. J. Chem.* 25 (1985) 210.
[6] S. Misumi in P. M. Keuhn, S. M. Rosenfeld (Hrsg.): *Cyclophanes*, Vol. II, Academic Press, New York 1983, S. 579 ff.
[7] **1b**^{4⊖}/4 K[⊕]: ¹H-NMR ([D₈]THF, 400 MHz, –20 °C): δ = 3.3–3.5 (m, 2 H), 3.9–4.0 (m, 2 H), 4.5–4.7 (m, 4 H), 4.9–5.2 (m, 4 H), 5.5–5.9 (m, 8 H, 0.9–1.2 (m, 36 H; *t*Bu); – **1a**^{2⊖}/2 Li[⊕]: ¹H-NMR ([D₈]THF, 400 MHz, –50 °C): δ = 4.9–5.0 (m, 2 H; H15), 5.3–5.4 (m, 2 H; H7), 5.5–6.3 (m, 20 H).
[8] **2**^{4⊖}/4 Li[⊕]: ¹³C-NMR ([D₈]THF, 100 MHz, 25 °C): δ = 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**^{4⊖}/4 Li[⊕]: ¹³C-NMR ([D₈]THF, 100 MHz, 25 °C): δ = 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 (C2), 112.0 (C2), 99.6, 99.0, 98.1 (C2), 96.9, 96.6, 87.9, 86.4 (Aren-C), 65.4, 61.9, 58.5, 58.1 (C7,8), 35.1 (C2), 34.8, 34.7, 32.32, 32.23, 32.21, 32.16 (C12), 34.0, 33.1, 27.9, 25.8 (Brücken-C). **3**^{4⊖} ist das erste Beispiel für ein [2.2]Cyclophane-tetraanion. – **5**^{2⊖}/2 Li[⊕]: ¹³C-NMR ([D₈]THF, 100 MHz, 25 °C): δ = 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**^{2⊖}/2 Li[⊕]: ¹³C-NMR ([D₈]THF, 100 MHz, 25 °C): δ = 151.8, 147.5 (C3,5), 143.2, 137.5, 136.6 (C1,9,13), 127.9 (C11), 117.3 (C12), 110.2, 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 Spitzenspotentiale (E_{pc} -Werte), da unter den gegebenen Meßbedingungen die Dianionstufe irreversibel ist.