

keit, universelle Detektion) und der Hochdruckflüssigkeitschromatographie (keine Beschränkung auf flüchtige und thermisch stabile Komponenten). Die verwendete überkritische mobile Phase, Kohlendioxid, ist kompatibel mit dem über mehrere Zehnerpotenzen linearen Flammenionisationsdetektor und mit massenspektrometrischer Kopplung. SFC-Enantiomerentrennungen gelingen aufgrund der guten solvatisierenden Eigenschaften überkritischer Gase bei niedriger Temperatur. Da im Bereich der Enthalpiekontrolle der Enantiomerentrennung die Trennfaktoren α mit abnehmender Temperatur zunehmen^[17], kann die geringere Effizienz der SFC gegenüber der GC oft weitgehend kompensiert werden.

Eingegangen am 25. März 1991 [Z 4545]

- [1] K. Grob: *Making and Manipulating Capillary Columns for Gas Chromatography*, Hüthig, Heidelberg 1986.
- [2] H. Frank, G. J. Nicholson, E. Bayer, *J. Chromatogr. Sci.* 15 (1977) 174; *Angew. Chem.* 90 (1978) 396; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 363.
- [3] V. Schurig, R. Link in D. Stevenson, I. D. Wilson (Hrsg.): *Chiral Separations, Proceedings of the International Meeting on Chromatography 1987*, Plenum, New York 1988, S. 91.
- [4] V. Schurig, D. Schmalzing, U. Mühlbeck, M. Jung, M. Schleimer, P. Musche, C. Duvekot, J. C. Buyten, *J. High Resolut. Chromatogr.* 13 (1990) 713.
- [5] P. Fischer, R. Aichholz, U. Bölk, M. Juza, S. Krimmer, *Angew. Chem.* 102 (1990) 439; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) 427.
- [6] G. Lai, G. Nicholson, E. Bayer, *Chromatographia* 26 (1988) 229; G. Lai, U. Mühlbeck, G. Nicholson, E. Bayer, *J. Chromatogr.* 540 (1991) 217.
- [7] X. Lou, Y. Sheng, L. Zhou, *J. Chromatogr.* 514 (1990) 253.
- [8] W. Röder, F.-J. Ruffing, G. Schomburg, W. H. Pirkle, *HRC & CC J. High Resolut. Chromatogr. Chromatogr. Commun.* 10 (1987) 665.
- [9] J. S. Bradshaw, S. K. Aggarwal, C. A. Rouse, B. J. Tarbet, K. E. Markides, M. L. Lee, *J. Chromatogr.* 405 (1987) 169.
- [10] G. Opitz, N. Fischer, *Angew. Chem.* 77 (1965) 41; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 4 (1965) 70.
- [11] S. A. Matlin, W. J. Lough, L. Chan, D. M. H. Abram, Z. Zhou, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 1038.
- [12] Immobilisierungsbedingungen: Kapillarsäulen, die statisch mit **1** belegt wurden, wurden 100 h bei 180 °C im schwachen Stickstoffstrom (kein Wasserstoff!) konditioniert. Kapillarsäulen, die statisch mit **2** belegt wurden, wurden 36 h bei 230 °C im schwachen Wasserstoffstrom konditioniert. Darauf wurden die Säulen jeweils mit dem zehnfachen Säulenvolumen Methanol, gefolgt von Methanol/Dichlormethan und Dichlormethan gewaschen. Die Anbindungsrate wurde durch Vergleich des Kapazitätsfaktors für *n*-Tridecan vor und nach dem Auswaschen bei 130 °C zu 75% bestimmt.
- [13] V. Schurig, *J. Chromatogr.* 441 (1988) 135.
- [14] W.-Y. Li, H. L. Jin, D. W. Armstrong, *J. Chromatogr.* 509 (1990) 303.
- [15] W. Meltzow, Vortragsbemerkung auf dem *Int. Symp. Instrum. Anal. Chem. Comput. Technol.*, InCom 1991, Düsseldorf, 22. Februar 1991.
- [16] V. Schurig, Z. Juvancz, G. J. Nicholson, D. Schmalzing, *J. High Resolut. Chromatogr.* 14 (1991) 58.
- [17] V. Schurig, J. Ossig, R. Link, *Angew. Chem.* 101 (1989) 197; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 194.

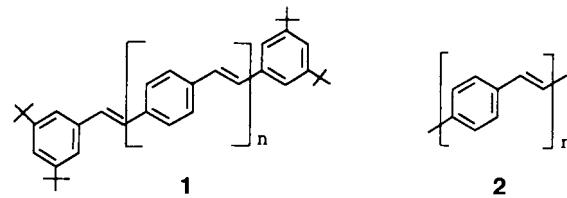
Cyclooctatetraenylenylene **

Von Petra Auchter-Krumbel und Klaus Müllen*

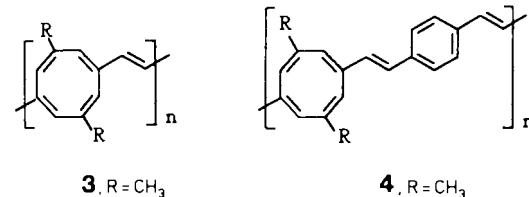
Professor Heinz A. Staab zum 65. Geburtstag gewidmet

Die Chemie von Stilben, den höheren Oligo(*para*-phenylenvinylenen) **1**^[1,2] und den Poly(*para*-phenylenvinylenen) **2**^[3,4] ist sowohl unter präparativen als auch unter physiko-organischen und anwendungsnahen Aspekten^[5] intensiv un-

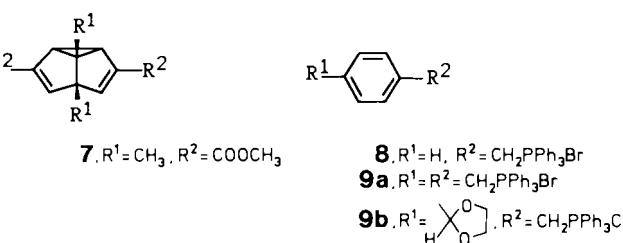
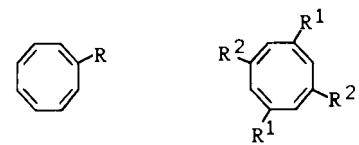
tersucht worden. Die herausragenden redox- und photochemischen Eigenschaften des Benzolhomologen Cyclooctatetraen (COT)^[6,7] legen es nahe, in den linearen π -Systemen **1** und **2** die Phenylensukzessive durch Cyclooctatetraenyl-



Einheiten zu ersetzen. Wir zeigen, daß aus 1,5-difunktionalisierten Cyclooctatetraenen Verbindungen vom Typ **3** und **4** mit ausgedehnter π -Konjugation synthetisiert werden können. Cyclovoltammetrische und NMR-spektroskopische Untersuchungen belegen die Eignung der Titelverbindungen als „Ladungsspeicher“ und als Substrate für thermisch induzierbare Ladungsverschiebungen.

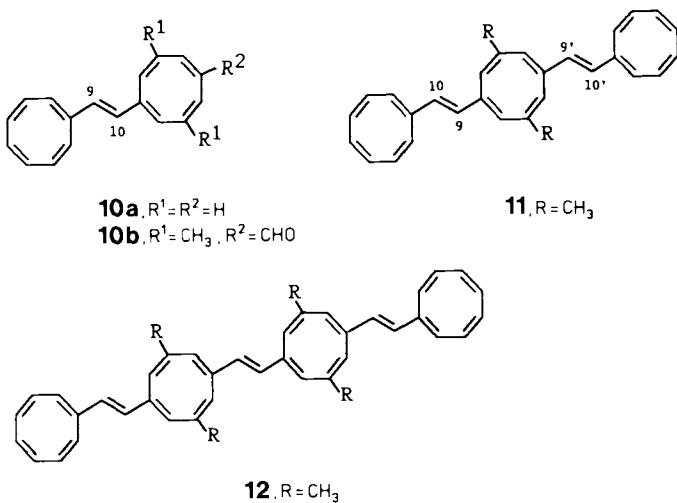


Als Bausteine der Olefinierungsreaktionen nach dem Wittig- oder McMurry-Verfahren dienen der bekannte Cyclooctatetraencarbaldehyd **5a**^[8] sowie das daraus leicht zugängliche Phosphoniumsalz **5b**. Geeignete 1,5-difunktionalisierte Cyclooctatetraene sind nicht bekannt. Wir stellten deshalb den Diester **6a** durch Thermolyse^[9] des Semibullvalens **7**^[10] dar und überführten dann **6a** in die difunktionalen Edukte **6b** und **6c**. Weitere Edukte sind **8** und **9a**. Der schrittweise Aufbau der linearen π -Systeme unter kontrollierten Bedingungen, z. B. über den Dialdehyd **13b**, erfordert darüber hinaus halbseitig geschützte Edukte wie das Ketal **9b**.



Folgende Merkmale sind für die Kettenaufbaureaktionen typisch^[11]:

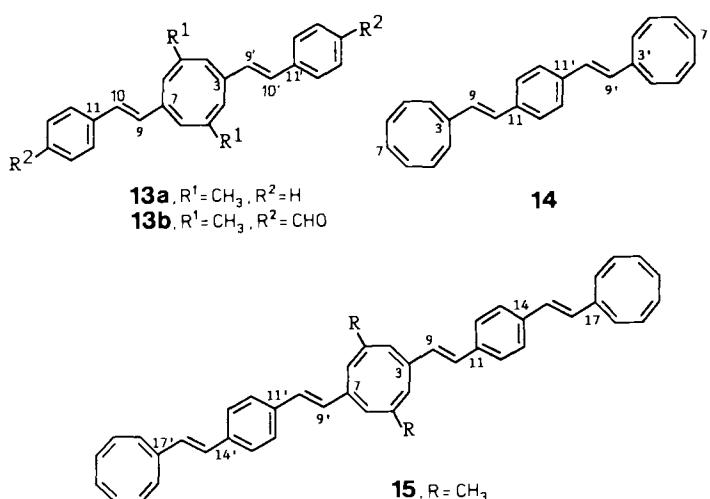
- Die Wittig-Reaktion liefert bessere Ausbeuten als die McMurry-Kupplung (**10a**^[12]) aus **5a** und **5b** (KO*t*Bu,



THF, 25 °C) 65%, **10a** aus 2 Äquiv. **5a** ($TiCl_4$, Zn/Cu, THF, 60 °C) 19%).

- Ketten mit terminalen Phenyleinheiten sind deutlich besser zugänglich als solche mit terminalen Cyclooctatetraenyleinheiten (**13a** aus **6c** und **8** 70%, **14** aus **5a** und **9a** 12%).
- Das „Trimer“ **11** entsteht aus **6c** und **5b**; werden dagegen 2 Äquiv. **6c** eingesetzt, erhält man den Monoaldehyd **10b**. Es entstehen (*E*)/(*Z*)-Isomerengemische; Versuche zur Iod-katalysierten Bildung von all-(*E*)-Isomeren (alle Strukturformeln zeigen die all-(*E*)-Isomere) führen zur Zersetzung, jedoch ist eine chromatographische Trennung aller Isomere möglich.
- Der Versuch einer Polyreaktion von **6c** und **9a** führt zum Verbindungstyp **4** mit $n \approx 5$ als THF-lösliche Fraktion (30 Gew.-%). Die höhermolekularen Fraktionen sind den IR-Spektren zufolge strukturidentisch mit den kürzerketigen Produkten.

Für die chemische und physikalische Beschreibung der Verbindungen **10a**, **11** und **12** (Typ 3) sowie **13a**, **14** und **15** (Typ 4)^[13] liegt der Bezug auf die benzoiden Oligo(phenylenvinylene) **1** nahe.



(*E,Z*)-**13a** lagert sich ähnlich wie die Oligo(phenylenvinylene)^[14] bei Bestrahlung (Hg-Hochdrucklampe, 180 W, Q-600; Pyrex-Filter) langsam in das (*E,E*)-Isomer um (36 d, 32%). (*E,E*)-**13a** und (*E,E*)-**14** werden im selben Zeitraum durch Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge ≥ 300 nm nicht verändert. Die Frage nach photochemisch initiierten diaba-

tisch oder adiabatisch ablaufenden *Z/E*-Isomerisierungen in Stilben und **1**, $n = 1$ ^[14], lässt einen Vergleich dieser Verbindungen mit dem COT-System **13a** wünschenswert scheinen.

Die elektrochemische Reduktion der Titelverbindungen unter cyclovoltammetrischer Kontrolle dokumentiert überzeugend deren ungewöhnliches Redoxverhalten (Tabelle 2).

- In der homologen Reihe von **1** laufen völlig reversible Einelektronenübertragungen ab. Mit wachsender Kettenlänge steigt die Zahl der Redoxstufen, verschiebt sich das erste Reduktionspotential zu weniger negativen Werten und strebt die Potentialdifferenz für Erst- und Zweitreduktion $\Delta E = E_1 - E_2$ als Folge der abnehmenden Coulomb-Abstoßung einem Minimum zu^[11].
- Für die Cyclooctatetraenylenvinylen erhält man dagegen jeweils eine erste Welle, die einem (chemisch reversiblen, aber) elektrochemisch irreversiblen Zweielektronentransfer entspricht (siehe Tabelle 2). Diese Situation gleicht derjenigen in COT^[15-17]; dort liegt der Grund für die geringe Potentialdifferenz ΔE in der elektronischen Stabilisierung des Dianionsalzes, und die mangelnde elektrochemische Reversibilität ist auf die Einebnung des Ringes bei der Radikalanionbildung zurückzuführen. In erster

Tabelle 1. Ausgewählte physikalische und spektroskopische Daten von **6c**, **10a**, (*E*)-**10b**, **11**, **12**, (*E,E*)-**13a**, (*E,E*)-**13b**, (*E,E*)-**14**, (*E,E,E,E*)-**15**, (*E,E*)-**13a**²⁰/2K⁰, (*E,E*)-**14**²⁰/2K⁰, (*E,E*)-**14**⁴⁰/4K⁰ [a].

6c: $F_p = 140$ °C; MS (EI, 70 eV): m/z 188.0837 (M^{2+}).

10a: MS (EI, 70 eV) m/z 232.1252 (M^{2+}); 1H -NMR: $\delta = 6.18$ (s, H-9,10), 6.0-5.65 (m, 14H); ^{13}C -NMR (75 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 141.2$, 132.6, 131.9, 131.7, 131.4, 130.8, 130.6.

(E)-10b: MS (FD, 4 kV): m/z 289.1 (24.5%), 288.2 (100%, M^{2+}); 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 9.49$ (s, CHO), 6.69 (s, 1H), 6.2, 6.1 (AB, $J_{AB} = 18.2$ Hz), 5.98-5.7 (m, 10H), 1.92 (s, CH_3), 1.8 (s, CH_3).

11: MS (FD, 4 kV): m/z 389.2 (27%), 388.2 (100%, M^{2+}), 232.1 (9%); 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 6.2$, 6.08 (AB, $J_{AB} = 15.8$ Hz), 5.98-5.78 (m, 18H), 1.84 (s, 2 CH_3); ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 141.3$, 140.4, 139.3, 134.0, 132.5, 131.7, 131.1, 131.0, 130.6, 124.4, 23.7.

12: MS (FD, 4 kV): m/z 545.3 (51%), 544.3 (100%, M^{2+}).

(E,E)-13a: $F_p = 156$ °C: 1H -NMR: $\delta = 6.46$, 6.85 ($^3J = 16.0$ Hz; H-9,9',10,10'), 5.92 (s, 4H) [e], 1.93 (s, 6H; CH_3); ^{13}C -NMR (50 MHz) [b]: $\delta = 139.5$ (C-1.5), 140.5 (C-3.7), 124.7, 134.2 (C-2,4,6,8), 131.5 (C-9,9'), 128.8 (C-10,10'), 137.5 (C-11,11'), 23.3 (CH_3).

(E,E)-13b: $F_p = 132$ °C; MS: m/z 392.1776 (M^{2+}); 1H -NMR: $\delta = 6.92$, 6.47 ($^3J = 15.2$ Hz; H-9,10,9',10'), 6.01 (s, 2H) [e], 5.94 (s, 2H) [e], 1.96 (s, 6H; CH_3), 9.95 (s, 2H; CHO).

(E,E)-14: $F_p = 178$ °C. 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 6.37$, 6.85 ($^3J = 16.2$ Hz; H-9,10,9',10'), 5.77-6.14 (m, 14H) [e]; ^{13}C -NMR [d]: $\delta = 141.4$ (C-3,3'), 131.5 (C-7,7'), 130.6, 131.6, 131.8, 132.1, 132.8 (C-1,2,4-6,8,1',2',4'-6',8'), 130.7 (C-9,9'), 128.2 (C-10,10'), 136.5 (C-11,11').

(E,E,E,E)-15: MS: m/z 592.3128; 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 6.78$, 6.4 (AB, $J_{AB} = 16.0$ Hz, H-9,9',10,10'), 6.86, 6.37 (AB, $J_{AB} = 15.5$ Hz, H-15,15',16,16'), 6.1-5.7 (m, 18H), 1.95 (s, 2 CH_3).

(E,E)-13a²⁰/2K⁰: 1H -NMR: $\delta = 6.42$, 7.3 ($^3J = 15.5$ Hz; H-9,10,9',10'), 5.96 (s, 4H) [e], 2.84 (s, 6H; CH_3); ^{13}C -NMR [c]: $\delta = 101.9$ (C-1.5), 106.1 (C-3.7), 96.1 (C-2,4,6,8), 146.4 (C-9,9'), 109.2 (C-10,10'), 143.6 (C-11,11'), 34.8 (CH_3).

(E,E)-14²⁰/2K⁰: 1H -NMR: $\delta = 7.13$, 7.08 ($^3J = 11.0$ Hz, 4H) [g], 6.29, 6.68 und 6.3, 7.41 ($^3J = 16.4$ bzw. 14.6 Hz; H-9,10,9',10'), 5.67-6.15 (m, 12H) [e], 5.5 (t, 2H) [e]; ^{13}C -NMR: $\delta = 143.1$ oder 144.2 (C-3) [f], 101.6 (C-3'), 90.0, 94.0, 97.8, 101.0, 105.7, 123.0, 126.0, 127.2, 130.4, 132.0, 132.8, 147.2 (C-1-10') [f], 143.1 oder 144.2 (C-11) [f], 129.2 (C-11').

(E,E)-14⁴⁰/4K⁰ [a]: 1H -NMR (400 MHz): $\delta = 7.06$ (s, 4H) [g], 6.34, 7.29 ($^3J = 15.2$ Hz; 4H), 6.16 (d, $J = 12$ Hz; 4H) [e], 5.92 (t, $J = 11$ Hz; 4H) [e], 5.84 (t, $J = 10$ Hz; 2H) [e], 5.6 (t, $J = 10$ Hz, 4H) [e]; ^{13}C -NMR: $\delta = 100.5$ (C-3,3'), 90.2, 93.1, 95.1, 97.6 (C-1-8,1'-8'), 143.9 (C-9,9'), 108.2 (C-10,10'), 137.4 (C-11,11').

[a] Alle NMR-Spektren wurden, wenn nicht anders angegeben, in $[D_6]THF$ bei 200 MHz (1H) und 100 MHz (^{13}C) gemessen, Neutralverbindungen bei 25 °C, Ionen bei –30 °C. [b] Zuordnung der Signale durch H,C-COSY-NMR-Spektren (1H : 300 MHz, ^{13}C : 75 MHz). [c] Zuordnung der Signale durch Korrelation chemischer Verschiebungen mit Hückel-MO-Ladungsdichten. [d] Zuordnung der Signale durch selektive 1H -Entkopplung. [e] Achtringprotonen. [f] Zuordnung nicht möglich. [g] Arenprotonen.

Tabelle 2. Kathodische Spitzenspotentiale E_{pc} der Reduktion von Cyclooctatetraenylvinylenen unter cyclovoltammetrischer Kontrolle [a].

	T [°C]	E_{pc} [V] (Zahl der übertragenen Elektronen)
COT [b]	0	-2.12 [e] (2e)
10a [b]	0	-1.94 [e] (2e) - 2.35 [d] (1e) - 2.75 (1e)
12 [b]	-10	-2.01 [e] (4e) - 2.17 [e] (2e) - 2.52 [d] (1e) - 2.67 (1e)
13a [c]	0	-2.18 [e] (2e)
14 [c]	0	-1.97 [e] (2e) - 2.11 [e] (2e)
15 [c]	0	-1.96 [e] (4e)

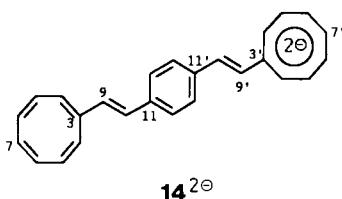
[a] 10^{-3} M Lösungen in THF, Leitsalz: Bu_4NPF_6 . [b] Gold-Arbeitselektrode. [c] Platin-Arbeitselektrode. [d] Reversibel. [e] Elektrochemisch irreversibel.

Näherung ist der erste Zweielektronentransfer in **10a**, **11**, **12**, **13a**, **14** und **15** somit als die Beladung einer COT-Einheit zu verstehen.

- Die Dominanz der COT-Einheiten als Elektrophore – trotz potentiell ausgedehnter π -Konjugation – zeigt sich auch bei der sukzessiven Weiterreduktion; am Ende nimmt jeder COT-Ring zwei Elektronen auf, d. h. das „Tetra-COT“-System **12** geht in ein Oktaanion (!) über.
- Charakteristisch ist das unterschiedliche Verhalten der „Bis-COT“-Verbindungen **10a** und **14**, die sich in der Länge der die COT-Einheiten verknüpfenden Brückengruppe unterscheiden. **14** wird in zwei getrennten, irreversiblen Zweielektronenübertragungen reduziert, bei **10a** folgt auf einen irreversiblen Zweielektronentransfer ein reversibler Einelektronentransfer. Offensichtlich führt die Beladung einer COT-Einheit in **10a** bereits zu einer zumindest partiellen Einebnung des zweiten Rings. Einen ähnlichen Schluß zogen Staley et al. für die Dianionbildung in einer Reihe von „Bis-COT“-Verbindungen^[18, 19].

Die Reduktion mit Alkalimetallen ermöglicht die NMRspektroskopische Charakterisierung der resultierenden diamagnetischen Ionen^[20]. Korreliert man die ^{13}C -NMR-chemischen Verschiebungen von $(E,E)\text{-}13\text{a}^{2\ominus}/2\text{K}^\oplus$ (Tabelle 1) mit den lokalen π -Ladungsdichten, so scheint die Überschußladung vor allem im Achtring und an den olefinischen Zentren C-10(10') lokalisiert. Die ^1H -NMR-Signale des Tetraanionsalzes $(E,E)\text{-}14^{2\ominus}/4\text{K}^\oplus$ (Tabelle 1) lassen keine signifikante Beladung der Phenyleneinheit erkennen. Erhöpfende Alkalimetallreduktion von **10a** liefert ein Tetraanion, dessen olefinische Protonen aufgrund der Diatropie der beiden Achtringe bei tiefem Feld ($\delta = 6.95$ (s)) in Resonanz treten.

Im ^1H -NMR-Spektrum des Dianionsalzes $(E,E)\text{-}14^{2\ominus}/2\text{K}^\oplus$ (200 MHz, -30 °C) weist das Auftreten zweier AB-Systeme für die olefinischen Protonen auf eine „unsymmetrische“ Ladungsverteilung – mit der Lokalisierung der Ladung in einem COT-Ring – hin. Die Spektren bleiben



selbst bei 50 °C (90 MHz) unverändert, so daß eine thermisch induzierte Ladungsfluktuation bis zu dieser Temperatur auszuschließen ist. Eine derartige (elektrostatisch begünstigte) Ladungsverschiebung im Dianion würde die intermediaire Einebnung auch des zweiten COT-Rings erfordern, so daß eine geometrisch bedingte Aktivierungsenergie resultiert^[18, 19, 21].

Im Dianion **10a**²⁻ ist die Ladung bei tiefer Temperatur (-80 °C, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 200 MHz- ^1H -NMR) weitgehend in ei-

nem Ring lokalisiert, wie sich aus dem Auftreten eines AB-Spinsystems für die olefinischen Protonen (H-9/10) schließen läßt ($\delta_A = 6.78$, $\delta_B = 6.57$, $^3J = 14.8$ Hz). Temperaturerhöhung bewirkt eine Linienformänderung. Die Signale von H-9 und H-10 koaleszieren bei -15 °C und erscheinen bei 25 °C als scharfes Singulett ($\delta = 6.67$). Die Gibbs-Aktivierungsenthalpie dieses als intramolekulare Ladungsverschiebung zu deutenden dynamischen Prozesses läßt sich zu $\Delta G_{(-15^\circ\text{C})}^\ddagger = 12.8 \pm 0.3$ kcal mol⁻¹ abschätzen. Daß in **10a**²⁻/2 K⁺ die Ladungsverschiebung offensichtlich leichter als in **14**²⁻/2 K⁺ abläuft, stimmt mit den cyclovoltammetrischen Befunden überein.

Während sich (*Z*)-Stilben bei der Reduktion mit Alkalimetallen rasch in sein (*E*)-Isomer umwandelt^[22], läßt sich (*E,Z*)-**13a** bei -80 °C in ein Dianion mit intakter Konfiguration überführen, das sich nur sehr langsam (nach 13 Wochen bei -80 °C zu 20%) in das (*E,E*)-Isomer umwandelt.

Eingegangen am 25. Februar 1991 [Z 4460]

- [1] J. Heinze, J. Mortensen, K. Müllen, R. Schenk, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 701; R. Schenk, H. Gregorius, K. Mehrholz, J. Heinze, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.
- [2] G. Drehfahl, R. Kühmstedt, H. Oswald, H.-H. Hörrholz, *Makromol. Chem.* 131 (1970) 89.
- [3] R. A. Wessling, *J. Polym. Sci. Polym. Symp.* 72 (1985) 55.
- [4] H.-H. Hörrholz, M. Helbig, D. Raabe, J. Opfermann, U. Scherf, R. Stockmann, D. Weiß, *Z. Chem.* 27 (1987) 126.
- [5] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, M. MacKay, R. H. Friend, P. L. Burns, A. B. Holmes, *Nature* 347 (1990) 539.
- [6] G. I. Fray, R. G. Saxton: *The Chemistry of The Cyclooctatetraene and Its Derivatives*, University Press, Cambridge 1978.
- [7] L. A. Paquette, *Tetrahedron* 31 (1975) 2855.
- [8] G. H. Harmann, A. Streitwieser, *J. Org. Chem.* 38 (1973) 549.
- [9] L. A. Paquette, S. V. Ley, R. H. Meisinger, R. K. Russel, M. Oku, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 5806.
- [10] J. Sellner, H. Schuster, H. Sichert, J. Sauer, H. Nöth, *Chem. Ber.* 116 (1983) 3751.
- [11] Alle neuen Verbindungen sind elementaranalytisch und anhand ihrer spektroskopischen Daten charakterisiert, einige typische Beispiele siehe Tabelle 1.
- [12] Das Dianion von **10a** ist bereits bekannt [19], die Neutralverbindung sowie von ihr ausgehende Elektronentransferreaktionen sind jedoch nicht beschrieben.
- [13] Die Elektronenabsorptionsspektren der Verbindungstypen **3** und **4** unterscheiden sich deutlich. Die Verbindungen **10a**, **11** und **12** weisen eine breite, nur wenig strukturierte Bande bei großen Wellenlängen auf, die sich bei Kettenverlängerung zusätzlich verbreitert und bathochrom verschiebt (**10a**: $\lambda_{\text{max}} = 328$ nm ($\epsilon = 3135$); **11**: 332 (5487); **12**: 431 (4298)). **13**, **14** und **15** zeichnen sich durch eine schmale, kurzwellige Bande und eine intensive, breite, langwellige Bande aus (**13**: $\lambda_{\text{max}} = 293$ nm ($\epsilon = 30799$); **14**: 365 (26483); **15**: 354 (91678)). Beim Übergang von **14** zu **15** nimmt die langwellige Bande an Intensität zu, ist aber, völlig anders als bei den Verbindungen der homologen Reihe **1**, geringfügig hypsochrom verschoben.
- [14] K. Sandros, M. Sundahl, O. Wannerström, U. Norinder, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 3082.
- [15] A. J. Fry, C. S. Hutchins, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 591; R. D. Allen-derfer, R. H. Rieger, *ibid.* 87 (1965) 2336; H. Kiese, J. Heinze in H. Lund, M. Baizer (Hrsg.): *Organic Electrochemistry*, Dekker, New York 1991, S. 331.
- [16] Da der erste Ladungstransfer im Falle von COT irreversibel ist, weist das Cyclovoltammogramm eine Welle auf, die aber nicht eine thermodynamisch begünstigte zweite Ladungsübertragung impliziert, denn letztere ist gegenüber der ersten Ladungsübertragung um 120–150 mV negativ verschoben.
- [17] J. Heinze, M. Dietrich, K. Hinkelmann, K. Meerholz, F. Rashwan, *DE-CHEMA Monogr.* 112 (1989) 61; *Chem. Abstr.* 110 (1989) 221 359r.
- [18] B. Eliasson, S. W. Staley, *Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Pet. Chem.* 30 (1985) 620; *Chem. Abstr.* 104 (1985) 50494a.
- [19] S. W. Staley, C. K. Dustman, K. L. Facchine, G. E. Linkowsky, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 4003.
- [20] Ein chemischer Beweis für den Beladungszustand der Ionen kann auch durch Abfangexperimente erbracht werden. So bildet das Hexaanion **11**⁶⁻ (als Kaliumsalz) bei der Reaktion mit Dimethylsulfat ein Hexamethyliderrat, das massenspektrometrisch nachgewiesen werden kann.
- [21] G. Krummel, W. Huber, K. Müllen, *Angew. Chem.* 99 (1987) 1305; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 1290.
- [22] F. Gerson, H. Ohya-Nishiguchi, M. Szwarc, G. Levin, *Chem. Phys. Lett.* 53 (1977); T. A. Ward, G. Levin, M. Szwarc, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 258.