

wandlung von $\text{H}_2\text{C}=\text{CHR}$ in $\text{HC}=\text{CHR}$ ($\text{R} = i\text{Pr}, \text{Ph}$) in einem einkernigen Rheniumkomplex mit $i\text{BuOK}$ als Base haben *Gladysz* und Mitarbeiter kürzlich berichtet^[14], wobei vermutlich die positive Ladung am Metallzentrum für den Reaktionsverlauf entscheidend ist.

Arbeitsvorschriften

8: Eine Suspension von 121 mg (0.15 mmol) 6[15] in 10 mL *t*PrOH wird mit 500 mg (4.72 mmol) Na_2CO_3 und 0.4 mL (3.17 mmol) $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}t\text{Bu}$ versetzt und 3 h auf 75 °C erwärmt. Nach dem Abkühlen wird das Solvens entfernt, der Rückstand mit 25 mL Pentan extrahiert und der Extrakt im Vakuum zur Trockne eingeengt. Das verbleibende rotbraune Öl wird in 4 mL Hexan gelöst und die Lösung über Al_2O_3 (neutral, Aktivitätsstufe V, Säulenhöhe 20 cm) chromatographiert. Mit Hexan wird zuerst eine orangefarbene und danach eine gelbe Fraktion eluiert. Von letzterer wird das Solvens abgezogen und der Rückstand aus 2 mL Pentan bei –78 °C umkristallisiert. Man erhält gelbe, kurzzeitig luftstabile Kristalle; Ausbeute 30 mg (30%); $\text{Fp} = 154^\circ\text{C}$ (Zers.). Korrekte Elementaranalyse.

10: Herstellung analog **8**, ausgehend von **9**[8], in Ethanol; rote Kristalle; Ausbeute 59%; $F_p = 159^\circ\text{C}$ (Zers.). Korrekte Elementaranalyse.

Eingegangen am 22. März 1991 [Z 4521]

- [1] a) P. O. Stoutland, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 4581; b) J. Silvestre, M. J. Calhorda, R. Hoffmann, P. O. Stoutland, R. G. Bergman, *Organometallics* **5** (1986) 1841; c) P. O. Stoutland, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 5732. Für umgekehrte Reihenfolge der thermodynamischen Stabilität, d. h. $[\{Ir\}H(CH_2=CHR)] < [\{Ir\}H(HC=CHR)]$ ($\{Ir\} = [IrCl(PiPr_2)_3]$) siehe: d) H. Werner, T. Dirlmberger, M. Schulz, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 948; e) C. K. Ghosh, J. K. Hoyano, R. Krentz, W. A. G. Graham, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 5480.

[2] K. Moseley, J. W. Kang, P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 2875.

[3] S. Stahl, H. Werner, *Organometallics* **9** (1990) 1876.

[4] S. Stahl, H. Werner, *J. Am. Chem. Soc.* **113** (1991) 2944.

[5] Bildung bei Photolyse von $[CpIr(CO)_2]$ in CH_4/C_6F_{14} ; J. K. Hoyano, A. D. McMaster, W. A. G. Graham, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 7190.

[6] 1H -NMR (60 MHz, C_6D_6): $\delta = 4.98$ (s, C_5H_5), 2.67 (d, $J(H,H) = 10.6$ Hz, H cis zu tBu), 1.56 (d, $J(H,H) = 8.3$ Hz, H trans zu tBu), 0.97 (s, tBu), 0.34 (dd, $J(H,H) = 10.6$ und 8.3 Hz, $=CHtBu$).

[7] 8: 1H -NMR (90 MHz, C_6D_6): $\delta = 8.71$ (d, $J(H,H) = 9.6$ Hz, $HC=CHtBu$), 5.03 (s, C_5H_5), 2.42 (d, $J(H,H) = 9.6$ Hz, $HC=CHtBu$), 1.04 (s, tBu); ^{13}C -NMR (22.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 97.2$ (s, $HC=CHtBu$), 78.8 (s, C_5H_5), 69.3 (s, $HC=CHtBu$), 35.2 (s, CCH_3), 31.2 (s, CCH_3).

10: 1H -NMR (90 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 9.02$ (d, $J(H,H) = 9.8$ Hz, $HC=CHtBu$), 5.65, 5.04, 4.10, 3.91 (jeweils s, CH von C_5H_4), 3.90 (m, CH_2), 2.77 (d, $J(H,H) = 9.8$ Hz, $HC=CHtBu$), 1.08 (s, tBu); ^{13}C -NMR (22.5 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 98.75$ (s, $HC=CHtBu$), 85.8, 82.9, 78.9, 77.0 (jeweils s, CH von C_5H_4), 69.7 (s, $HC=CHtBu$), 66.0 (s, C von C_5H_4), 34.5 (s, CCH_3), 31.4 (s, CCH_3), 28.1 (s, CH_3).

[8] A. Nessel, *Dissertation*, Universität Würzburg 1991.

[9] Kristalle aus Benzol; Kristallgröße $0.4 \times 0.35 \times 0.15$ mm 3 ; monoklin, Raumgruppe $C2/c$; $Z = 8$; $a = 20.050(8)$, $b = 8.843(1)$, $c = 24.25(1)$ Å; $\beta = 99.53(2)^\circ$; $V = 4241$ Å 3 ; $\rho_{exp} = 2.16$ g cm $^{-3}$; $\rho_{theor} = 2.18$ g cm $^{-3}$; max. $2\theta = 40^\circ$ ($Mo_K\alpha$, $\lambda = 0.70930$ Å, Graphitmonochromator, Zirconiumfilter, $\omega/2\theta$ scan); 4140 unabhängige Reflexe, Lp- und empirische Absorptionskorrektur ($\mu = 62.5$ cm $^{-1}$, ψ -scan-Verfahren, min. Transmission 34%). Direkte Methoden (SHELXS-86), Verfeinerung mit Programmpaket SDP (Enraf-Nonius), Wasserstoffatome nach idealer Geometrie berechnet, nach der Riding-Methode variiert; $R = 0.032$, $R_w = 0.041$ für 1742 Strukturfaktoren ($I_0 > 3\sigma(I_0)$); Reflex/Parameter 6.55; Restelektronendichte +0.96/-1.16 eÅ $^{-3}$. Weitere Einzelheiten zur Röntgenstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSID-55364, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[10] a) D. M. Heinekey, S. T. Michel, G. K. Schulte, *Organometallics* **8** (1989) 1241; b) W. D. McGhee, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 4246; c) M. D. Rausch, R. G. Gastinger, S. A. Gardner, R. K. Brown, J. S. Wood, *ibid.* **99** (1977) 7780.

[11] R. G. Ball, W. A. G. Graham, D. M. Heinekey, J. K. Hoyano, A. D. McMaster, B. M. Mattson, S. T. Michel, *Inorg. Chem.* **29** (1990) 2023.

[12] In dem weniger gespannten zweikernigen Rhodiumkomplex $\{[CH_3(C_5H_4)_2]\{Rh_2(CO)_2(\mu-CO)\}\}$ beträgt der C-CH $_2$ -C-Winkel 112.3(4)°; H. Werner, H. J. Scholz, R. Zolk, *Chem. Ber.* **118** (1985) 4531.

[13] P. Caddy, M. Green, L. E. Smart, N. White, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1978**, 839.

[14] T.-S. Peng, J. A. Gladysz, *Organometallics* **9** (1990) 2884.

[15] Herstellung aus $[C_6H_5Ir(C_2H_4)_2]$ und Br_2 in Hexan; J. Wolf, unveröffentlichte Ergebnisse.

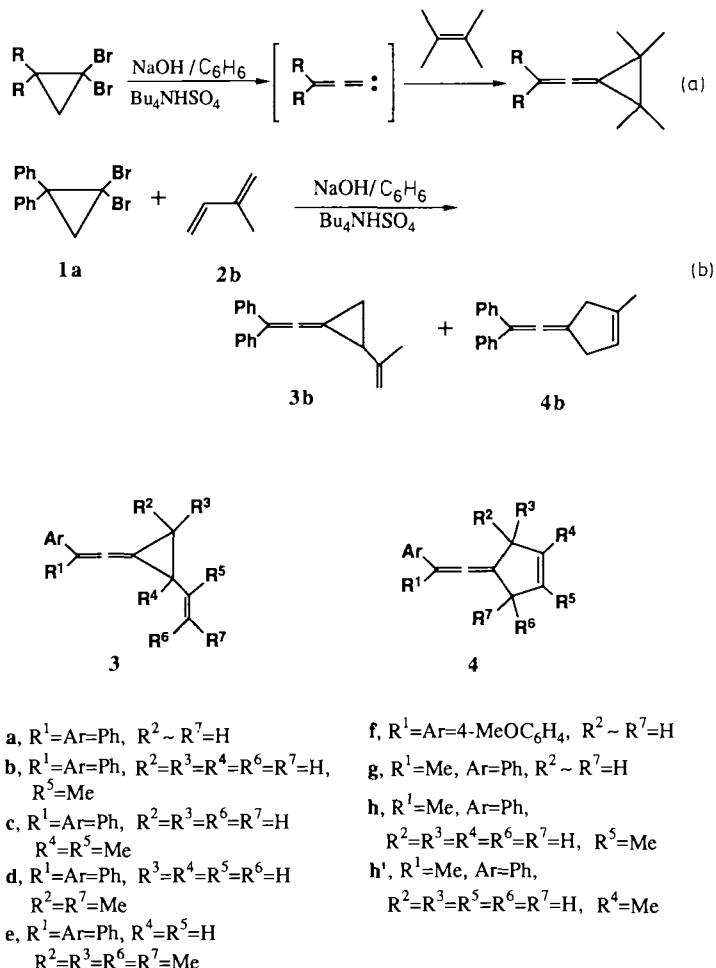
Eine ungewöhnliche Addition von 1,2-Alkadienyliden-Carbenen an 1,3-Diene; 1,4-Addition an starre und flexible 1,3-Diene

Von *Hikaru Sugita, Kazuhiko Mizuno*, Toshiki Mori, Kakuzo Isagawa* und Yoshio Otsuji**

Elektrophile Carbene, z. B. Dihalogencarbene, reag

mit 1,3-Dienen gewöhnlich in einer 1,

Elektrophile Carbene, z. B. Dihalogencarbene, reagieren mit 1,3-Dienen gewöhnlich in einer 1,2-Addition zu Cyclopropan-Derivaten^[1]. Die 1,4-Addition von Carbenen und Carben-Analoga ist sehr selten und im wesentlichen beschränkt auf *cisoid*-fixierte Diene^[2-6]. Schon früher fanden wir, daß 1,2-Alkadienyliiden-Carbene glatt aus 2,2-disubstituierten 1,1-Dibrom-cyclopropanen durch doppelte Dehydrobromierung unter Phasen-Transfer-Bedingungen hergestellt und an Alkene unter Bildung von Alkenyliencyclopropanen addiert werden können [Gl. (a)]^[6-8]. Wir berichten nun, daß die 1,2-Alkadienyliiden-Carbene mit 1,3-Dienen sowohl unter 1,2- als auch unter 1,4-Addition reagieren. Unseres Wissens ist dies das erste Beispiel dafür, daß die 1,4-Addition derartiger Carbene sogar bei stereochemisch flexiblen 1,3-Dienen zum Hauptreaktionsweg wird.



Die Behandlung von 1,1-Dibrom-2,2-diphenylcyclopropan **1a** mit 50proz. wäßriger NaOH-Lösung unter Phasen-Transfer-Bedingungen in Gegenwart von 2-Methyl-1,3-butadien **2b** im Überschuß ergab das 1,2- und das 1,4-Addukt

[*] Dr. K. Mizuno, Dr. K. Isagawa, Prof. Dr. Y. Otsuji, H. Sugita, T. Mori
Department of Applied Chemistry, College of Engineering
University of Osaka Prefecture
Sakai, Osaka 591 (Japan)

3b bzw. **4b** im Verhältnis 78:22 in einer Ausbeute von 37% [Gl. (b)]. Das 1,2-Addukt **3b** war unter den Reaktionsbedingungen stabil, eine Isomerisierung zu **4b** wurde nicht beobachtet. Es ist daher wahrscheinlich, daß **4b** direkt über eine 1,4-Addition von 3,3-Diphenylpropadienylienen an **2b** entstanden ist. Analog addieren sich auch die Propadienyliene aus **1a–c** an die Diene **2a–e** zu den 1,2- und 1,4-Addukten in 5–87% Ausbeute (Tabelle 1). Im Falle der Reaktion von 1,1-Dibrom-2,2-bis(4-methoxyphenyl)cyclopropan **1b** mit **2b** wurde das 1,4-Addukt **4f** zwar selektiver, aber in geringerer Ausbeute erhalten.

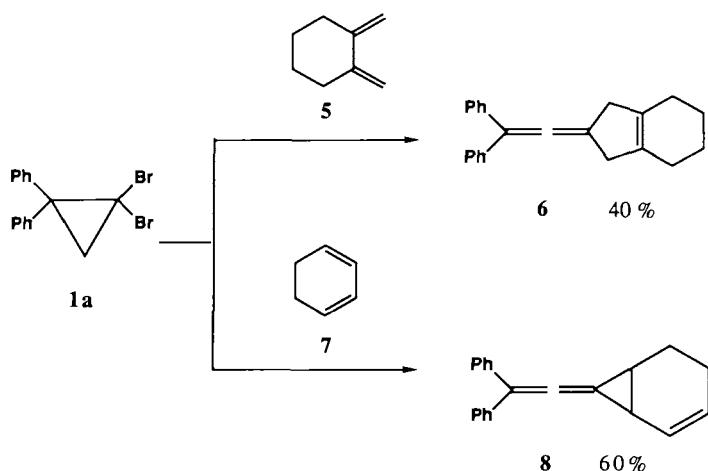
Tabelle 1. Umsetzung der aus **1** erzeugten 1,2-Alkadienyliiden-Carbene mit 1,3-Dienen **2**.

Cyclopropan	Dien	1,2-Addukt (Produktverhältnis [a])	1,4-Addukt	Gesamt- ausb. [%]
1a	2a	3a (86:14)	4a	87
1a	2b	3b (78:22)	4b	37
1a	2c	3c (60:40)	4c	48
1a	2d	3d (95: 5)	4d	58
1a	2e	3e (100: 0)	4e	72
1b [b]	2b	3f (26:74)	4f	30
1c	2a	3g [c] (100: 0)	4g	46
1c	2b	3h + 3h' [d] (70:30)	4h	5

[a] Die Verhältnisse wurden aus den 270-MHz-¹H-NMR-Spektren ermittelt.

[b] Ar = 4-MeOC₆H₄. [c] Zwei Stereoisomere im Verhältnis 1:1. [d] Regioisomere **3h** und **3h'** entstanden im Verhältnis 1:1; die Verhältnisse der einzelnen Stereoisomere wurden nicht bestimmt.

Sasaki et al.^[3] berichteten bereits 1974 über die Reaktion von 3-Methyl-1,2-butadienylienen (durch 1,3-Eliminierung aus 3-Chlor-3-methyl-1-butin erzeugt) mit **2b**, wobei nur das 1,2-Addukt erhalten wurde und auch die Regioselektivität ganz anders als bei unseren Experimenten war.



Aus **1a** und 1,2-Dimethylcyclohexan **5** entstand das 1,4-Addukt **6** als einziges Produkt; die Reaktion von **1a** mit 1,3-Cyclohexadien **7** und 2,5-Dimethyl-2,4-hexadien **2e** er gab hingegen nur die beiden 1,2-Addukte **8** bzw. **3e**. Wichtige spektroskopische Daten neuer Verbindungen sind in Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 2. Wichtige ¹H- (270 MHz, CDCl₃) und ¹³C-NMR- (67 MHz, CDCl₃) sowie IR-spektroskopische Daten der Addukte **3**, **4**, **6** und **8**.

Verb.	¹ H-NMR [a, b]	¹³ C-NMR [a, c]	IR (rein) [cm ⁻¹] [d]
3a	1.72 (dd, 1 H), 2.08 (dd, 1 H), 2.69 (dt, 1 H), 5.05 (d, 1 H, J = 8.7 Hz), 5.23 (d, 1 H, J = 14.7 Hz), 5.67 (ddd, 1 H, J = 8.1, 8.7, 14.7 Hz)	190.1	1999
4a	3.38 (br.s, 4 H), 5.78 (br.s, 2 H)	– [e]	– [e]
3c	1.53 (s, 3 H), 1.76 (s, 3 H), 1.99 (d, 1 H, J = 6.9 Hz), 1.77 (d, 1 H, J = 6.9 Hz), 4.84 (s, 1 H), 4.93 (s, 1 H)	188.7	1997
4c	1.66 (s, 6 H), 3.31 (s, 4 H)	199.7	– [e]
3d	1.37 (d, 3 H, J = 6.1 Hz), 1.69 (dd, 3 H, J = 1.6, 6.5 Hz), 1.94 (m, 1 H), 2.31 (dd, 1 H, 5.1, 7.8 Hz), 5.35 (ddq, 1 H, J = 13.6 Hz), 5.63 (m, 1 H)	189.4	1992
4d	1.24 (d, 6 H, J = 7.1 Hz), 3.63 (q, 2 H), 5.68 (br.s, 2 H)	– [e]	– [e]
3e	1.32 (s, 3 H), 1.42 (s, 3 H), 1.74 (d, 3 H, 1.76 (s, 3 H), 2.57 (d, 1 H, J = 7.9 Hz), 5.12 (dd, 1 H, 5.12 (d, 1 H)	187.9	1984
3f	1.70 (s, 3 H), 1.92 (m, 2 H), 2.71 (dd, 1 H, J = 6.1, 7.4 Hz), 4.83 (s, 1 H), 4.93 (s, 1 H)	– [e]	1997
4f	1.76 (s, 3 H), 3.86 (s, 2 H), 3.87 (s, 2 H), 5.36 (s, 1 H)	194.4	[e]
6	1.65 (s, 4 H), 2.25 (s, 4 H), 3.28 (s, 4 H)	200.1	1949
8	1.48 (m, 1 H), 1.76 (m, 1 H), 2.38 (m, 2 H), 2.56 (s, 1 H), 2.57 (s, 1 H), 5.68 (m, 1 H), 6.11 (m, 1 H)	189.2	1990

[a] δ -Werte, Tetramethylsilan als innerer Standard. [b] Nur aliphatische und olefinische Protonen. [c] Chemische Verschiebung des zentralen C-Atoms der 1,2-Dien-Einheit. [d] Absorptionsmaximum der 1,2-Dien-Einheit. [e] Nicht bestimmt.

Obwohl wir keinen eindeutigen Beweis haben, ist es sicherlich berechtigt anzunehmen, daß die 1,2-Alkadienyliiden-Carbene zentrale Zwischenstufen in den geschilderten Reaktionen sind^[6–9]. Sie reagieren mit 1,3-Dienen sowohl unter 1,2- als auch unter 1,4-Addition, mit cisoid fixierten 1,3-Dienen wie **5** nur unter 1,4-Addition.

Experimentelles

3b/4b: Ein Gemisch aus *n*Bu₄NHSO₄ (2 mmol) und 50proz. wäßriger NaOH (100 cm³) gab man zu einer benzolischen Lösung von 1,1-Dibrom-2,2-diphenylcyclopropan **1a** (1 mmol) und 2-Methyl-1,3-butadien **2b** (5 mmol). Die Mischung wurde bei Raumtemperatur 24 h kräftig gerührt. Durch Flash-Säulen-chromatographie an Kieselgel mit Hexan konnten **3b** und **4b** getrennt werden. Kontrollexperiment: Ein Gemisch aus *n*Bu₄NHSO₄ (0.8 mmol), 50proz. wäßriger NaOH (25 cm³) und einer Lösung von **3b** (0.4 mmol) in Benzol wurde 22 h bei Raumtemperatur kräftig gerührt. **3b** blieb unverändert (270-MHz-¹H-NMR-Spektrum) und konnte quantitativ zurückgewonnen werden.

3b: Öl; ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): δ = 1.69 (s, 3 H), 1.79 (dd, 1 H, J = 6.0, 7.0 Hz), 1.95 (dd, 1 H, J = 7.0, 8.7 Hz), 2.71 (dd, 1 H, J = 6.0, 8.7 Hz), 4.82 (s, 1 H), 4.92 (s, 1 H), 7.18–7.40 (m, 10 H); ¹³C-NMR (67 MHz, CDCl₃): δ = 15.0, 19.2, 28.8, 83.1, 111.4, 112.2, 127.0, 126.9, 127.9, 128.3, 128.4, 128.6, 137.7, 143.0, 189.2; IR: ν [cm⁻¹] = 3060, 2978, 1999 (C=C=C), 1638, 1599, 1493, 1473, 1444, 1031, 888, 768, 692.

4b: Öl; ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): δ = 1.75 (s, 3 H), 3.28 (s, 2 H), 3.34 (s, 2 H), 5.36 (s, 1 H), 7.16–7.37 (m, 10 H); ¹³C-NMR (67 MHz, CDCl₃): δ = 16.5, 37.8, 41.5, 122.8, 126.9, 128.2, 128.4, 128.5, 128.6, 138.8, 143.0, 199.9; IR: ν [cm⁻¹] = 3060, 3030, 2892, 1949 (C=C=C), 1659, 1601, 1493, 1454, 1444, 770, 696.

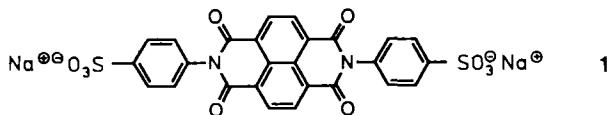
Eingegangen am 24. Januar 1991 [Z 4401]

- [1] Übersichtsartikel über Carbene und Carben-Analoga: a) W. E. Keller: *Phase Transfer Reactions*, Vol. 1, 2, Thieme, Stuttgart 1986 bzw. 1987; b) M. Regitz (Hrsg.): *Houben-Weyl: Methoden Der Organischen Chemie, Band E 19b*, Thieme, Stuttgart 1989; c) P. J. Stang, *Chem. Rev.* 78 (1978) 383.
- [2] a) P. D. Bartlett, A. S. Wingrove, R. Owyang, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 6067; b) A. G. Anastassiou, *ibid.* 90 (1968) 1527; c) L. A. M. Turkenburg, W. H. de Wolf, F. Bickelhaupt, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 769; d) H. Mayr, U. W. Heigl, *Angew. Chem.* 97 (1985) 567; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 579; e) L. W. Jenneskens, W. H. de Wolf, F. Bickelhaupt, *ibid.* 97 (1985) 568 bzw. 24 (1985) 585; f) N. A. Le, M. Jones, Jr., F. Bickelhaupt, W. H. de Wolf, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 8491; g) J. B. Lambert, B. T. Ziennicka-Merchant, *J. Org. Chem.* 55 (1990) 3460.
- [3] T. Sasaki, S. Eguchi, T. Ogawa, *J. Org. Chem.* 39 (1974) 1927.
- [4] T. B. Patrick, D. J. Schmidt, *J. Org. Chem.* 42 (1977) 3354.
- [5] H. Fujimoto, R. Hoffmann, *J. Phys. Chem.* 78 (1974) 1167.
- [6] Neuester Übersichtsartikel über 1,2-Alkadienyliden-Carbene: P. J. Stang, in M. Regitz (Hrsg.): *Houben-Weyl: Methoden Der Organischen Chemie, Band E 19b*, Thieme, Stuttgart 1989, S. 136.
- [7] L. Crombie, P. J. Griffiths, B. J. Walker, *Chem. Commun.* 1969, 1206.
- [8] K. Isagawa, Y. Kimura, Y. Tomita, K. Mizuno, Y. Otsuji, *1989 Int. Symp. Carbene-Type Reactive Intermediates, Kyoto, Japan* (Abstract P-18).
- [9] M. S. Baird, *Top. Curr. Chem.* 144 (1988) 137.

Die Stapelung eines Imid-Radikalionen mit ausgedehntem π -Elektronensystem in Lösung **

Von Jean-François Penneau und Larry L. Miller*

Leitfähige organische Charge-Transfer-Komplexe, deren Prototyp Tetracyanochinodimethan-Tetrathiafulvalen (TCNQ-TFF) ist^[1], sind durch teilstoxierte oder -reduzierte Stapel von π -Elektronen-Donoren und -Aczeptoren („ π -Stapel“) charakterisiert. Wir haben ungewöhnliche spektroskopische Effekte beobachtet, aufgrund derer wir annehmen, daß das Radikalion $1^{\bullet\ominus}$ – eigentlich ein Trianion – in Lösung ähnliche π -Stapel bildet. Insbesondere Nah-IR- und ESR-Spektren von $1^{\bullet\ominus}$ in wäßriger NaCl-Lösung sind den Spektren des leitfähigen, festen Komplexsalzes von $1^{\bullet\ominus}$ außerordentlich ähnlich und für π -Stapel typisch. Obwohl π -



Dimere von Radikalionen wohlbekannt sind^[2], ist uns kein Beispiel für die π -Stapelung von Radikalionen in Lösung bekannt^[3]. Solche Spezies sind als Modelle für leitfähige organische Feststoffe interessant. Ferner könnten Lösungen dieser π -Stapel Anwendung als Infrarotfarbstoffe finden^[5].

Durch elektrochemische Reduktion in Dimethylformamid (DMF)^[6] gebildetes $1^{\bullet\ominus}$ absorbiert im sichtbaren Spektralbereich mit der intensivsten Bande bei $\lambda = 473$ nm ($\epsilon = 31\,000$) und zeigt ein 13-Linien-ESR-Spektrum, welches durch $a_H(4H) = 1.90$ G und $a_N(2N) = 0.95$ G gut simuliert wird. Die Spektren sind im wesentlichen identisch mit denen entsprechender Naphthalimid-Radikalionen^[6], und a_H bestätigte die Erwartungen (Hückel-MO-Rechnung und

Lösung der McConnell-Gleichung). Es wurde geschlußfolgert, daß das Radikalion $1^{\bullet\ominus}$ monomer vorliegt.

Im wäßrigen Medium kann das Radikalion durch Reduktion von 1 mit einem Äquivalent Natriumthionit genetert werden. Unter Sauerstoffausschluß waren diese Lösungen für Wochen haltbar. Das optische Spektrum von $1^{\bullet\ominus}$ in Wasser oder in Wasser/DMF (80:20, v:v) unterscheidet sich deutlich von dem in reinem DMF. Charakteristisch sind eine neue NIR-Bande bei $\lambda = 1140$ nm ($\epsilon = 3900$) und die Verschiebung der VIS-Bande nach $\lambda = 453$ nm. Diese Beobachtungen stimmen mit den Literaturangaben über Radikalionen-Dimere in wäßrigem Medium überein^[2]. Solche Dimere, z. B. (TCNQ^{\bullet\ominus})₂, zeigen NIR-Banden aufgrund von Ladungsübertragungen zwischen den π -Elektronensystemen in den Stapeln sowie eine Davidov-Blauverschiebung der VIS-Absorption. Da das Spektrum bei Raumtemperatur in Wasser dem Beerschen Absorptionsgesetz über den Konzentrationsbereich von 0.02–2 mM folgt, kamen wir zu dem Schluß, daß praktisch alle Radikalionen unter diesen Bedingungen dimerisiert sind. Temperaturerhöhung der Lösung von $1^{\bullet\ominus}$ in wäßrigem DMF auf 90°C führte zum Spektrum des Monomers in reinem DMF. ESR-spektroskopisch wurden analoge Veränderungen gefunden. In Wasser oder wäßrigem DMF wurde bei Raumtemperatur ein schwaches 25-Linien-Spektrum ($a_H = 1.93$, $a_N = 1.08$ G) beobachtet. Erhöhung der Temperatur der wäßrigen DMF-Lösung auf 100°C veränderte zwar nicht die Form des Signals, aber durch Verwendung eines Nitroxyl-Standards konnte gezeigt werden, daß die Spin-Konzentration von 7% auf 94% der Konzentration an $1^{\bullet\ominus}$ stieg. Das bei Raumtemperatur schwache Signal stimmt mit Literaturberichten überein, wonach π -Dimere-Radikalionen diamagnetische Grundzustände aufweisen^[2].

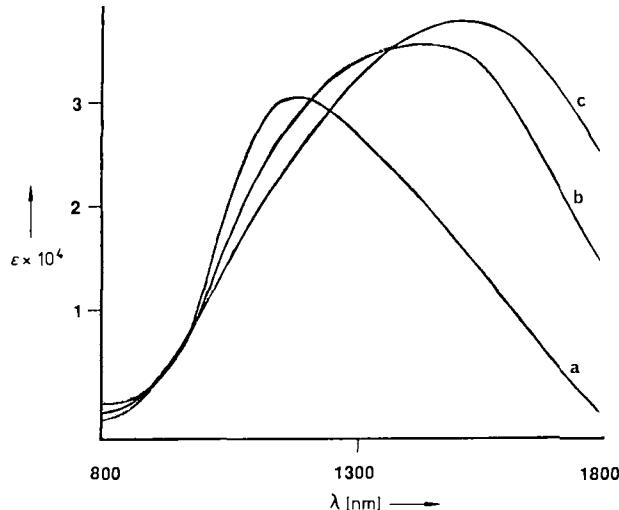


Abb. 1. NIR-Spektren von $1^{\bullet\ominus}$ in 0.5 M wäßriger NaCl-Lösung. Konzentration an $1^{\bullet\ominus}$: a) 0.43 mM, b) 2.1 mM, c) 4.3 mM.

In wäßrigen NaCl-Lösungen fand sich eine unerwartete Entwicklung der NIR-Absorption. Sowie die Konzentration von $1^{\bullet\ominus}$ oder vom NaCl erhöht wurde, verschob sich die Absorption zu wesentlich größerer Wellenlänge. Dieses wird in Abbildung 1 für 0.43–4.3 mM Lösungen von $1^{\bullet\ominus}$ in 0.5 M NaCl-Lösung verdeutlicht. In 5 M NaCl-Lösung zeigt das Spektrum von $1^{\bullet\ominus}$ (4.9 mM) ein Maximum bei $\lambda = 1740$ nm, und es reicht weit in den IR-Bereich hinein. Solche sehr langwelligen Absorptionen sind charakteristisch für Ladungsübertragungen entlang der π -Stapel von festen, leitfähigen

[*] Prof. L. L. Miller, Dr. J.-F. Penneau
Department of Chemistry, University of Minnesota
Minneapolis, MN 55455 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde vom Office of Naval Research und von der National Science Foundation gefördert. B. Stalman danken wir für die Synthese von 1.