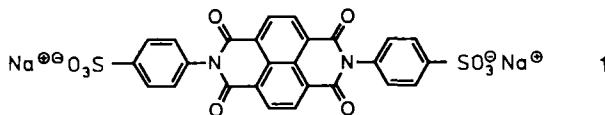


- [1] Übersichtsartikel über Carbene und Carben-Analoga: a) W. E. Keller: *Phase Transfer Reactions*, Vol. 1, 2, Thieme, Stuttgart 1986 bzw. 1987; b) M. Regitz (Hrsg.): *Houben-Weyl: Methoden Der Organischen Chemie, Band E 19b*, Thieme, Stuttgart 1989; c) P. J. Stang, *Chem. Rev.* 78 (1978) 383.
- [2] 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 teilstoxtierte 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 Naphthalindimid-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 genutzt 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].

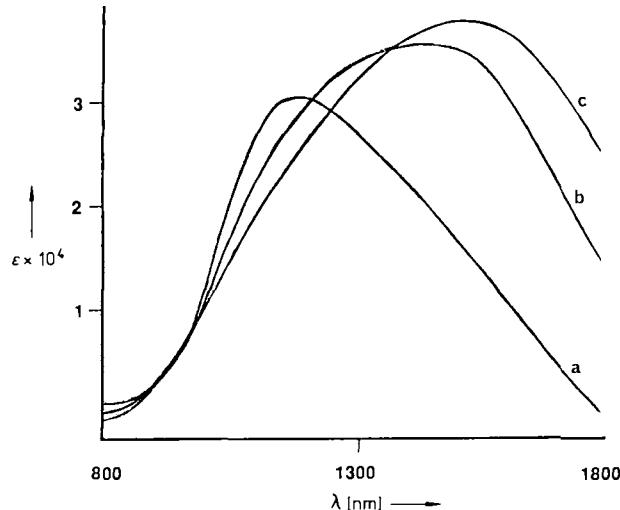


Abb. 1. NIR-Spektren von $1^{\bullet\ominus}$ in 0.5 M wäßriger NaCl-Lösung. Konzentration an $1^{\bullet\ominus}$: a) 0.43 mM, b) 2.1 mM, c) 4.3 mM.

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.

Charge-Transfer-Komplexen^[2, 7] Das ESR-Spektrum zeigte eine ebenso unerwartete Veränderung. In verdünnter Lösung wurde das schwache 25-Linien-Signal beobachtet, in konzentrierter Lösung war das Signal jedoch asymmetrisch (Abb. 2).

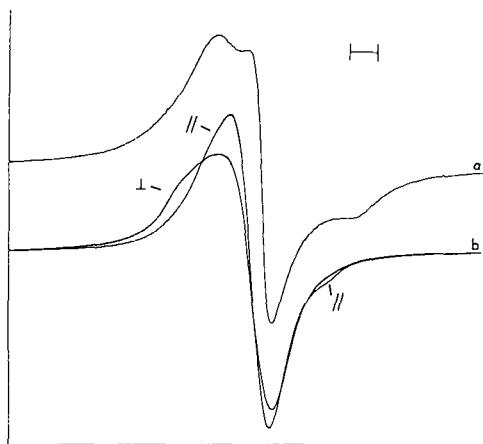


Abb. 2. ESR-Spektren von 1^{\bullet} . a) 8 mm in 0.5 M wässriger NaCl-Lösung bei 280 K; b) dünner Film bei 300 K. L: Magnetfeld senkrecht zum Film. //: Magnetfeld parallel zum Film. Die Balkenlänge entspricht 0.6 Gauß.

Bei langsamem Verdampfen einer wässrigen Lösung von 1^{\bullet} im Vakuum entstand ein glänzender schwarzer Film. ESR-spektroskopisch zeigte der Film anisotropes Verhalten, die Linienform hing von der Orientierung des Films im Magnetfeld ab (Abb. 2). Diese Spektren legen nahe, daß das asymmetrische Spektrum der Lösung von unausgerichteten, langsam taumelnden, aggregierten Radikalen herröhrt, die den unbeweglichen, ausgerichteten Radikalen im Film ähnlich sind^[18]. Ein KBr-Preßling des Films zeigte eine NIR-Absorption, die sich ebenso in den IR-Bereich ausdehnte wie die der NaCl-Lösungen von 1^{\bullet} . Die mit der Vierpunkt-Methode gemessene Leitfähigkeit eines reinen Preßlings betrug 0.1 S cm^{-1} .

Alle Befunde sprechen dafür, daß sich 1^{\bullet} in wässriger NaCl-Lösung zu einem Aggregat zusammenlagert, welches ähnliche optische und magnetische Eigenschaften aufweist wie der leitfähige Feststoff. Diese spektroskopischen Eigenschaften sind charakteristisch für gestapelte Radikal-anionen. Tatsächlich hat die Röntgenstrukturanalyse eines leitfähigen Naphthalindianhydridsalzes π -Stapelung von Radikal-anionen gezeigt^[19]. Ob die Stapel in Lösung nur aus 1^{\bullet} bestehen oder mit **1** in einem anderen Redoxzustand versetzt sind, ist nicht bekannt. Es scheint jedoch von Bedeutung zu sein, daß 1^{\bullet} eigentlich ein Trianion ist. Dies steigert seine Wasserlöslichkeit und bewirkt eine Neigung zur Ionenaggregation^[4].

Eingegangen am 13. März 1991 [Z 4493]

- [1] J. R. Ferraro, J. M. Williams: *Introduction to Synthetic Electrical Conductors*, Academic, New York 1987.
- [2] R. H. Boyd, W. D. Phillips, *J Chem. Phys.* 43 (1965) 2927; Z. G. Soos, S. R. Bondeson in J. S. Miller (Hrsg.): *Extended Linear Chain Compounds*, Plenum, New York 1983, S. 193 - 257; S. Nakayama, K. Suzuki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 46 (1973) 3694; M. de Sorgo, B. Wasserman, M. Szwarc, *J. Phys. Chem.* 76 (1972) 3468; N. Sakai, I. Shirotani, S. Minomura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 44 (1971) 675.
- [3] Dieses Phänomen ist in gewisser Weise analog zur Aggregation bestimmter Farbstoffe [4], welche Stapel bilden und Exciton-Banden im Absorptionspektrum verursachen. Da diese Farbstoffe Moleküle mit abgeschlossenen Schalen sind, ist aber die Bindung zwischen den Molekülen im Stapel, die elektronische Struktur des Stapels und die Natur der optischen Übergänge

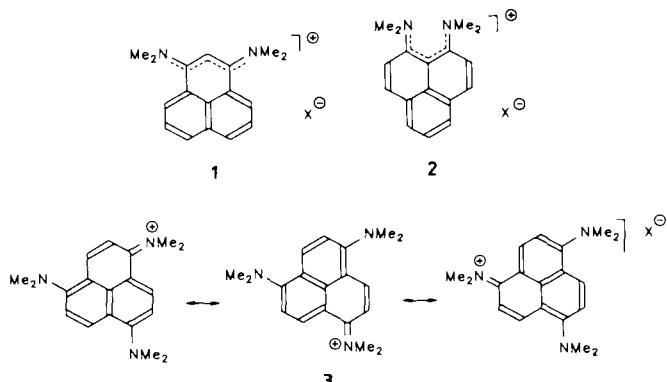
andersartig. Es scheint keinerlei Beispiele für Farbstoffaggregate zu geben, die bei solch großen Wellenlängen absorbieren. Die langwelligen Absorptions treten auch nicht in den UV/VIS-Spektren wässriger NaCl-Lösung von neutralem **1** auf.

- [4] D. G. Duff, C. H. Giles in F. Franks (Hrsg.): *Water. A Comprehensive Treatise*, Vol. 4, Plenum, New York 1975, Kap. 3.
- [5] J. Fabian, R. Zahradník, *Angew. Chem.* 101 (1989) 693; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 677.
- [6] T. M. Dietz, B. J. Stallman, W. S. V. Kwan, J. F. Penneau, L. L. Miller, *Chem. Commun.* 1990, 367.
- [7] J. B. Torrance, B. A. Scott, B. Welber, F. B. Kaufman, P. E. Seiden, *Phys. Rev. B* 19 (1979) 730.
- [8] J. E. Wertz, J. R. Bolton: *Electron Spin Resonance*, Chapman and Hall, New York 1986, Kap. 7, 8.
- [9] G. Heywang, L. Born, H. G. Fitzky, T. Hassel, J. Hocker, H.-K. Müller, B. Pittel, S. Roth, *Angew. Chem.* 101 (1989) 462; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 483.

Aromatische Systeme mit polymethinartigen Strukturen: Strukturvergleich von Bis- und Tris(dimethylamino)phenalenium-Ionen **

Von Heinz A. Staab*, Jörg Hofmeister und Claus Krieger

Die Strukturanalyse des Dikations von 1,2,4,5-Tetakis(dimethylamino)benzol^[1] zeigte besonders deutlich, daß die cyclische Delokalisation aromatischer Bindungssysteme unter Bildung von nur schwach miteinander gekoppelten polymethinartigen Substrukturen weitgehend aufgehoben werden kann. Eine Aufgliederung konjugierter π -Elektronensysteme in aromatische, olefinische und polymethinartige Partialstrukturen haben Dähne et al.^[2] aus den Ergebnissen absorptionsspektroskopischer Untersuchungen abgeleitet; Fabian^[3] hat ein solches „Baukastenmodell“ durch quantenchemische Rechnungen gestützt. Gültigkeit und Grenzen dieses heuristischen Konzeptes bedürfen aber weiterer experimenteller Überprüfung.



In diesem Zusammenhang interessierte uns der Strukturvergleich der 1,3- und 1,9-Bis(dimethylamino)phenalenium-Salze **1** und **2**. In beiden Fällen lassen sich Trimethincyanin-Substrukturen formulieren, von denen diejenige bei **1** in der all-trans-Anordnung vorliegt, während bei **2** die peri-Stellung der Dimethylamino-Substituenten eine all-cis-Anordnung bedingt. Wichtiger im Zusammenhang mit dem ein-

[*] Prof. Dr. H. A. Staab, Dr. J. Hofmeister, C. Krieger
Abteilung Organische Chemie
Max-Planck-Institut für medizinische Forschung
Jahnstraße 29, W-6900 Heidelberg

[**] Elektron-Donor-Acceptor-Verbindungen. 48. Mitteilung. . . 47. Mitteilung: K. Elbl-Weiser, C. Krieger, H. A. Staab, *Angew. Chem.* 102 (1990) 183; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) 211.