

# ANGEWANDTE CHEMIE

104. Jahrgang 1992

Heft 8

Seite 953–1122

## Darstellung und Eigenschaften, Reaktionen und Anwendungsmöglichkeiten von Radialenen

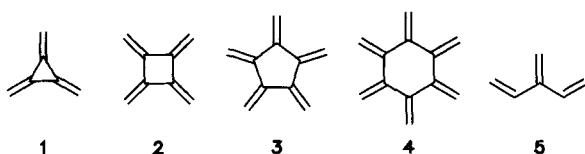
Von Henning Hopf\* und Gerhard Maas\*

Professor Günther Maier zum 60. Geburtstag gewidmet

Radialene sind Alicyclen, bei denen jedes Ringatom  $sp^2$ -hybridisiert ist und eine exocyclische C-C-Doppelbindung trägt. Sie haben wegen ihrer ungewöhnlichen Molekül- und Elektronenstrukturen die Aufmerksamkeit der Synthesechemiker ebenso geweckt wie die der Theoretiker. Gezielte und effiziente Synthesen bleiben trotz erheblicher Fortschritte in jüngster Zeit nach wie vor eine Herausforderung, und das Studium ihrer chemischen Reaktivität bietet noch viele Freiräume. In jüngster Zeit sind auch Materialwissenschaftler auf der Suche nach organischen Leitern und Ferromagneten auf diese Verbindungen aufmerksam geworden.

### 1. Einleitung: Namen und strukturelle Vielfalt

Die all-*exo*-Methylencycloalkane **1–4** repräsentieren die Anfangsglieder einer homologen Reihe von Verbindungen der allgemeinen Summenformel  $C_nH_n$ . Im Gegensatz zu den Konstitutionsisomeren mit endocyclischen, linear konjugierten Doppelbindungen wie Benzol und Cyclooctatetraen handelt es sich hier um Moleküle mit einer durchgehenden cyclischen Anordnung kreuzkonjugierter  $\pi$ -Elektronensysteme. Sie sind somit nahe Verwandte der als Dendralene<sup>[1]</sup> bezeichneten acyclischen und cyclischen kreuzkonjugierten Polyalkeine, die sich vom 3-Methylen-1,4-pentadien **5** ableiten.



Radialene sind eine relativ junge Stoffklasse<sup>[2, 3]</sup>. Hexaethylidencyclohexan, über dessen Synthese 1961 berichtet wurde, war der erste Repräsentant<sup>[4]</sup>; als erstes [3]Radialen wurde 1965 Triisopropylidencyclopropan hergestellt<sup>[5]</sup>. Von den Stammverbindungen wurden **1** 1965<sup>[6]</sup>, **2** 1962<sup>[7]</sup> und **4** 1977/1978 gleich von drei Arbeitsgruppen<sup>[8–10]</sup> erstmals beschrieben. Das [5]Radialen **3** harrt immer noch seiner Synthese; über das erste substituierte Derivat wurde erst 1986 berichtet<sup>[11]</sup>. Natürlich haben die Radialene – wie überhaupt die kreuzkonjugierten Polyene (z.B. Dendralene<sup>[1]</sup> und Fulvene) – immer im Schatten der für die präparative und industrielle Organische Chemie so wichtigen linear konjugierten Polyene und der Arene gestanden. In jüngster Zeit aber sind sie durch eine Reihe neuer Synthesemethoden leichter zugänglich geworden und haben als potentielle Bausteine für die Herstellung organischer Leiter und Ferromagnete erheblich an Beachtung gewonnen. Inzwischen liegen auch genügend Informationen zur Synthese und zu den chemischen, physikalischen und strukturellen Eigenschaften von Radialenen vor, so daß die Zeit für einen kompakten Überblick über diese Stoffklasse reif ist<sup>[12]</sup>.

Die durch die Valenzstrichformeln suggerierte hochsymmetrische Struktur von **1–4** spricht nicht nur das ästhetische Empfinden, sondern auch die Phantasie des Chemikers an: Es ist daher nicht verwunderlich, daß ihn die Suche nach einem treffenden Trivialnamen das Bild der regelmäßig und

[\*] Prof. Dr. H. Hopf  
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität  
Hagenring 30, W-3300 Braunschweig

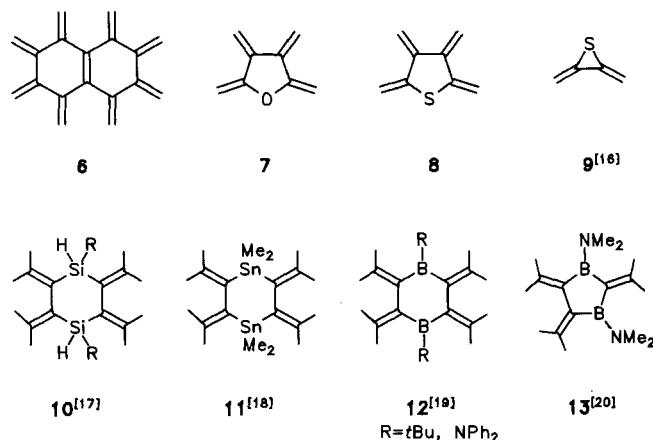
Prof. Dr. G. Maas  
Fachbereich Chemie der Universität  
Erwin-Schrödinger-Straße, W-6750 Kaiserslautern

strahlenförmig vom Ring ausgehenden Doppelbindungen zum Namen „Radialen“ führte<sup>[2]</sup>. War dieser Begriff ursprünglich nur auf das Hexamethylencyclohexan **4** gemünzt<sup>[3]</sup>, so wurde er doch umgehend auf die gesamte homologe Reihe übertragen, wobei man zur Unterscheidung die Zahl der exocyclischen Doppelbindungen<sup>[4]</sup> in eckige Klammern vor das Wort Radialen setzte ([n]Radialen; n = 3: **1**, 4: **2**, 5: **3**, 6: **4** etc.).

Es ist das Schicksal von Trivialnamen, daß ihr Gebrauch nicht exakt definiert ist und somit beträchtlich schwanken kann. So werden heutzutage oftmals auch solche Molekülgerüste als Radialene bezeichnet, die eine mehr oder minder ausgeprägte topologische Ähnlichkeit mit den Kohlenwasserstoffen **1–4** haben. Diese Vorgehensweise geht auf eine Anregung von Hart<sup>[13]</sup> zurück, alle Ringsysteme – auch kondensierte, polycyclische und heterocyclische – mit der maximal möglichen Zahl an exocyclischen C-C-Doppelbindungen als Radialene zu bezeichnen. So weist das als reaktive Zwischenstufe postulierte „Naphtharadialen“ **6**<sup>[13]</sup>, auf das in Abschnitt 2.5 noch eingegangen wird, zwar nur sp<sup>2</sup>-hybridisierte Ringatome auf, jedoch nicht ausschließlich exocyclische Methylengruppen. Im „Furan“- und „Thiopheno-radialen“ **7**<sup>[14, 15]</sup> bzw. **8**<sup>[15]</sup> ist zwar die maximal mögliche Zahl exocyclischer Doppelbindungen vorhanden, jedoch

wird die cyclische Anordnung, wie sie im [5]Radialen **3** vorliegt, durch das Ringheteroatom unterbrochen. Gemeinsam ist allen Verbindungen **6–8** sowohl die Anwesenheit der maximal möglichen Anzahl exocyclischer C-C-Doppelbindungen sowie das Strukturelement kreuzkonjugierte π-Elektronensysteme.

Vollends problematisch wird die in der Literatur anzutreffende Radialen-Namensgebung bei den Polyalkylen-heterocyclen **9–13**, denen die für Radialene typischen kreuz-



[\*] Eine Substanzklasse, die sich formal aus lauter „exocyclischen“ Doppelbindungen aufbauen läßt, gibt erneut zu dem Hinweis Anlaß, daß die Vorsilbe *exo* in diesem Zusammenhang nicht nur irreführend, sondern inkorrekt ist. Doppelbindungen in Ringsystemen können entweder mit beiden sp<sup>2</sup>-hybridisierten Kohlenstoffatomen Teil des Ringes sein, dann liegt eine *endocyclische* Doppelbindung vor. *Exocyclic* bedeutet außerhalb des Rings, die Doppelbindung läge also als Substituent vor. Bereits A. von Baeyer hat für diese Bindungssituation den Ausdruck *acyclisch* vorgezogen (A. von Baeyer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1894**, 27, 436–454). Für den hier vorliegenden Fall, daß nur ein olefinisches Kohlenstoffatom im Ring, das andere außerhalb liegt, schlug er den Ausdruck *semicyclisch* vor. Der Widerstand gegen diesen (in unseren Augen sehr) überzeugenden Nomenklaturvorschlag konnte jedoch trotz eines weiteren Durchsetzungsversuchs (G. Zinner, *Chem. Ztg.* **1985**, 109, 436) bisher offensichtlich noch nicht überwunden werden, so daß auch wir uns dem derzeitigen Sprachgebrauch anschließen.

konjugierten C=C-Bindungen fehlen; die Verwandtschaft zu den Radialenen ist hier allenfalls beim 1,4-Diboracyclohexan **12** (R = NPh<sub>2</sub>) und beim 1,3-Diboracyclopentan **13** wegen des Doppelbindungscharakters der B-N-Bindung ( $\text{>} \text{B}-\ddot{\text{N}}<\leftrightarrow\text{>} \bar{\text{B}}=\text{N}^+$ ) gegeben.

Eine klare Definition des Begriffs „Radialen“ tut also not. Obwohl selbstverständlich solche Verbindungen auch nach den Regeln der IUPAC-Nomenklatur benannt werden können, erscheint die Weiterverwendung dieses die Molekülstruktur so bildhaft beschreibenden Namens sinnvoll. Auch



*Henning Hopf wurde 1940 in Wildeshausen/Niedersachsen geboren. Nach Studium der Chemie in Göttingen (Vordiplom 1963), Madison, Wisconsin (USA) (M.Sc. 1965, Ph.D. 1967 bei Harlan L. Goering), Postdoktorandenzeit in Marburg und später Karlsruhe bei Hans Musso habilitierte er sich 1972. Im Jahre 1975 folgte er einem Ruf auf eine H3-Professur in Würzburg und 1978 auf eine C4- und Institutedirektorenstelle an der Technischen Universität Braunschweig, wo er noch heute tätig ist. Schwerpunkte seiner Arbeiten, die mehrfach ausgezeichnet worden sind, unter anderem mit einem Karl-Winnacker-Stipendium und dem Preis der Akademie der Wissenschaften zu Göttingen, sind die Darstellung und das Studium des chemischen und spektroskopischen Verhaltens aller Arten von ungesättigten Kohlenwasserstoffen sowie mechanistische Untersuchungen insbesondere über Hochtemperaturreaktionen von Kohlenwasserstoffen.*

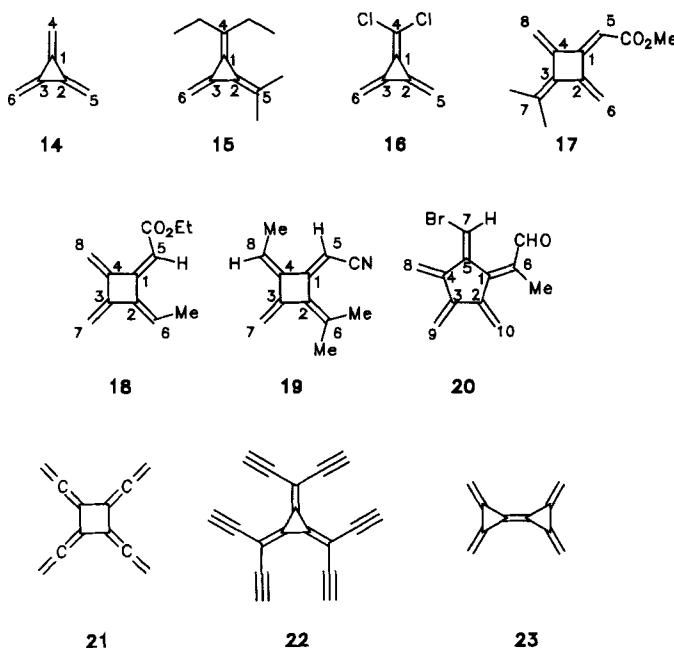


*Gerhard Maas, geboren 1949 in Riegelsberg/Saarland, studierte Chemie an den Universitäten Saarbrücken und Heidelberg (Diplom 1971) und promovierte 1974 an der Universität Saarbrücken bei M. Regitz. 1974–1976 war er Justus-von-Liebig-Stipendiat an der neugegründeten Universität Kaiserslautern, 1979–1980 Postdoktorand bei P. J. Stang in Salt Lake City (USA), und 1982 habilitierte er sich bei M. Regitz in Kaiserslautern. 1986 wurde er zum Professor auf Zeit (C2) ernannt, 1991 zum Hochschuldozenten und 1992 zum außerplanmäßigen Professor. Seine Arbeitsgebiete sind reaktive Zwischenstufen (insbesondere Carbene), Übergangsmetall-katalysierte Zersetzung von Diazoverbindungen, Synthesen mit resonanzstabilisierten Kationen, siliciumorganische Chemie, elektronenreiche Allene sowie die Röntgenstrukturanalyse von Molekülverbindungen.*

in vielen anderen Gebieten der Chemie hat sich ja wegen der ständig steigenden Komplexität der Molekülstrukturen und der damit immer schwerer handhabbaren Bezeichnungen eine überaus reichhaltige Trivialnamen-Nomenklatur entwickelt<sup>[21]</sup>, die man wohl letztendlich in steigendem Maße in die IUPAC-Regeln wird inkorporieren müssen. Da man davon ausgehen kann, daß die praktische Bedeutung der Radialene, insbesondere die funktionalisierter Systeme, zunehmen wird, möchten wir im folgenden einige Nomenklaturvorschläge machen, ohne Vollständigkeit anstreben zu wollen. Dabei plädieren wir dafür, die Radialen-Nomenklatur ziemlich restriktiv zu handhaben, um ihre Anschaulichkeit und Benutzerfreundlichkeit nicht zu gefährden. Diese Vorgehensweise ist in der Organisch-chemischen Nomenklatur durchaus gebräuchlich, man denke an Prismane, Rotane, Asterane, Fenestranne und so weiter. Wir schlagen folgende Definition vor:

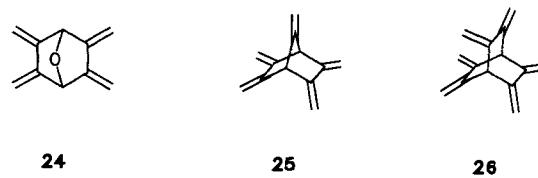
Radialene sind Alicyclen, in denen alle Ringatome  $sp^2$ -hybridisiert sind und, soweit möglich<sup>[21]</sup>, exocycliche C-C-Doppelbindungen tragen.

Zur Bezifferung der verschiedenen Kohlenstoffatome eines Radialens wird vorgeschlagen, zwischen einem „inneren“ und einem „äußeren“ Ring zu unterscheiden, wobei nach Durchlaufen des inneren Rings die Zählung an der Peripherie fortgesetzt wird, wie es **14** für das [3]Radialen zeigt. Bei substituierten Molekülen soll analog und in Einklang mit den IUPAC-Regeln verfahren werden. Der Kohlenwasserstoff **15** wäre demnach als 4,4-Diethyl-5,5-dimethyl[3]radialen zu bezeichnen und die Dichlorverbindung **16** als 4,4-Dichlor[3]radialen. Der Ester **17** hieße entsprechend 5-Methoxycarbonyl-7,7-dimethyl[4]radialen. Treten Diastereomere auf, so gilt die übliche *E/Z*-Nomenklatur, d. h. Derivat **18** heißt (*5E,6Z*)-5-Ethoxycarbonyl-6-methyl[4]radialen, bei **19** handelt es sich um (*5Z,8Z*)-5-Cyan-6,6,8-trimethyl[4]radialen und bei **20** um (*7E,6Z*)-7-Brom-6-formyl-6-methyl[5]radialen. Während bei Kohlenwasserstoffen wie **21** die konventionelle Nomenklatur bequemer ist (Tetrakis(ethenyliden)cyclobutan), wird bei **22** – einem möglichen Baustein für neue Kohlenstoffnetze – der Radialenbezeich-



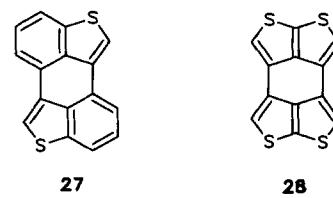
nung der Vorzug gegeben (4,4,5,5,6,6-Hexaethinyl[3]-radialen). Selbstverständlich können Radialene auch Bestandteile bi- oder polycyclischer Strukturen sein, wie anhand des Kohlenwasserstoffs **23** demonstriert sei, für den allerdings wiederum ein sich an konventionellen Vorstellungen orientierender Nomenklaturvorschlag (Tetramethylenbicyclopropylden) vorteilhafter als ein „Radialenname“ erscheint.

Eine gewisse Verwandtschaft zu den  $[n]$ Radialenen zeigen auch die in bicyclische Molekülgerüste eingebetteten Polyyne **24**, **25** ([2.2.1]Hericen<sup>[22]</sup>) und **26** ([2.2.2]Hericen), die

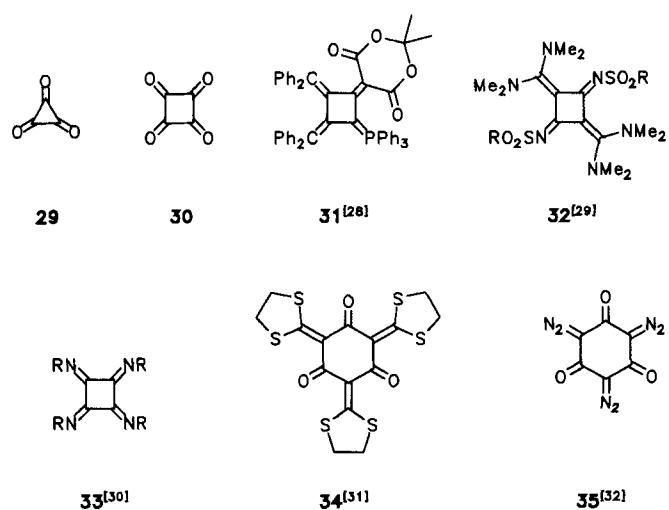


von P. Vogel kürzlich ausführlich diskutiert wurden<sup>[23]</sup>. Das Element der  $\pi$ -Kreuzkonjugation ist ihnen abhanden gekommen, stattdessen bieten sie sich zum Studium homokonjugativer und hyperkonjugativer Effekte zwischen 1,3-Dien-systemen an.

Geeignete Valenzstrichformeln benzokondensierter Derivate von **1–4** suggerieren ebenfalls eine Radialen-Topologie. Wegen der weitgehenden Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronen zum aromatischen Sextett sind jedoch solche Systeme im Grunde nicht zu den Radialenen zu rechnen, so z.B. Alkyldencycloproparene<sup>[24]</sup>, Benzocyclobutarene, Perylen, Triphenylen sowie Trimethylenindan und seine Derivate. Dagegen lassen sich die mit Perylen isoelektronischen Thieno-kondensierten Heteroarene **27**<sup>[25]</sup> und **28**<sup>[26]</sup> durchaus als „echte“ [6]Radialene betrachten, wenn man die (für **28** durch Röntgenstrukturanalyse belegte) Doppelbindungsfixierung berücksichtigt.



Radialene, deren Methylengruppen ganz oder teilweise durch Heteroatome ersetzt sind wie in **29–35**, kann man



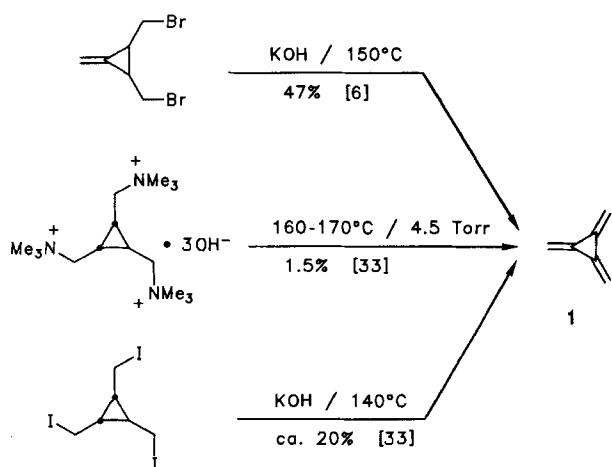
durchaus als heteroanaloge Radialene auffassen (**29** wäre z.B. Trioxa[3]radialen). Für die (noch unbekannten) Carbonylverbindungen **29** und **30** sowie verwandte Verbindungen ist die Bezeichnung „Oxokohlenstoffe“<sup>[27]</sup> aber mittlerweile fest etabliert, so daß wir es für sinnvoll halten, sie beizubehalten; wir werden daher auf Oxokohlenstoffe sowie auf ihre Analoga mit Schwefel-, Stickstoff- und anderen Heteroatomen nicht näher eingehen – auch die heteroanalogen Radialene, in denen die Methylengruppen nur teilweise durch Heteroatome ersetzt sind, bleiben außer Betracht.

## 2. Synthesewege

Insgesamt gewinnt man nach wie vor den Eindruck, daß die gezielte Synthese der [n]Radialene keine triviale Angelegenheit ist, erst recht dann nicht, wenn auch die Stereoisomerie der exocyclischen Doppelbindungen kontrolliert werden soll. So nimmt es nicht wunder, daß die große Mehrzahl der Radialen-Derivate jeweils zwei gleiche Substituenten an den außenliegenden C-Atomen trägt. Zwei Synthesemethoden dominieren, nämlich olefinbildende Reaktionen am schon vorhandenen Cycloalkan-Gerüst sowie die thermische und metall-induzierte Cyclooligomerisierung von [n]Cumulen; die letztere Methode hat sich insgesamt als variabler und erfolgsträchtiger erwiesen, wenngleich sie an Produktselektivität der ersten (noch) unterlegen ist (siehe Abschnitte 2.2–2.4). Wir werden nun zunächst die Synthesen für jede Radialenklasse getrennt besprechen.

### 2.1. [3]Radialene

Die Stammverbindung **1** ist durch klassische olefinbildende Eliminierungsreaktionen aus geeigneten Cyclopropanderivaten zugänglich (Schema 1). Die niedrigen bis mäßigen

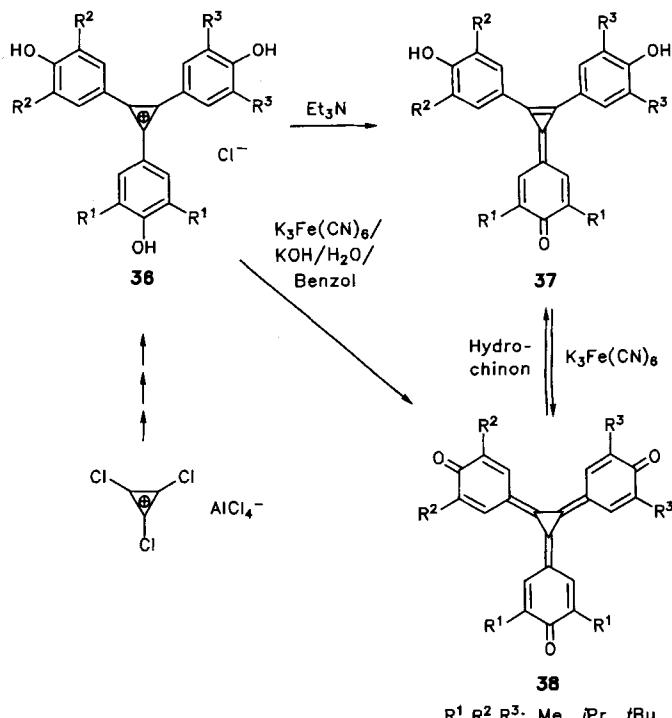


Schema 1. Synthesen von [3]Radialen **1**. Das Produkt wurde in allen Fällen bei  $-78^{\circ}\text{C}$  aufgefangen.

Ausbeuten sind nicht verwunderlich angesichts der recht drastischen Reaktionsbedingungen sowie der Tatsache, daß **1** sehr zur Polymerisation neigt (in Gegenwart von Sauerstoff<sup>[33b]</sup>, in  $\text{CCl}_4$  bei  $0^{\circ}\text{C}$  sowie beim Erwärmen des Dampfes auf Raumtemperatur<sup>[6]</sup>). Die Absicht, Hexaphenyl[3]-

radialen durch dreifache HBr-Eliminierung aus Tris(bromdiphenylmethyl)cyclopropan herzustellen, scheiterte schon an der Synthese dieser Vorstufe<sup>[34]</sup>.

R. West et al. haben die Chemie von [3]Radialenen mit chinoiden Substituenten erschlossen. Als Beispiel möge die Synthese von Tris(4-oxo-2,5-cyclohexadienyliden)cyclopropan-Derivaten **38** dienen<sup>[35]</sup>. Dabei werden zunächst alle Chloratome des Trichlorcyclopropenylum-Ions sukzessive durch 4-Hydroxyaryl-Gruppen ersetzt. Das so entstehende Salz **36** wird dann zum Diaryl(oxocyclohexadienyliden)-cyclopropan **37** deprotoniert, welches schließlich zum [3]Radialen-Derivat **38** oxidiert wird.

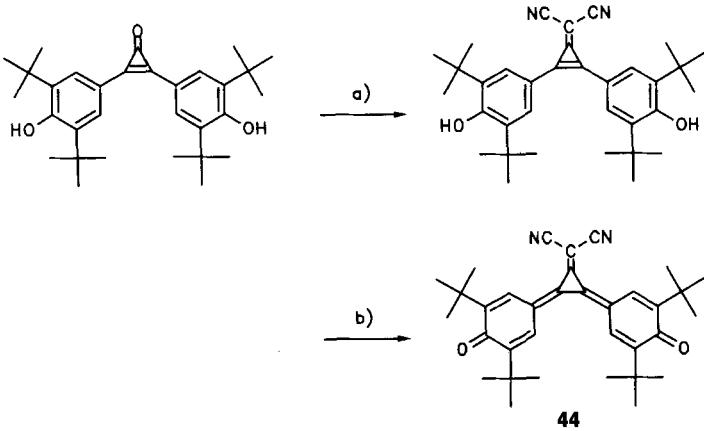
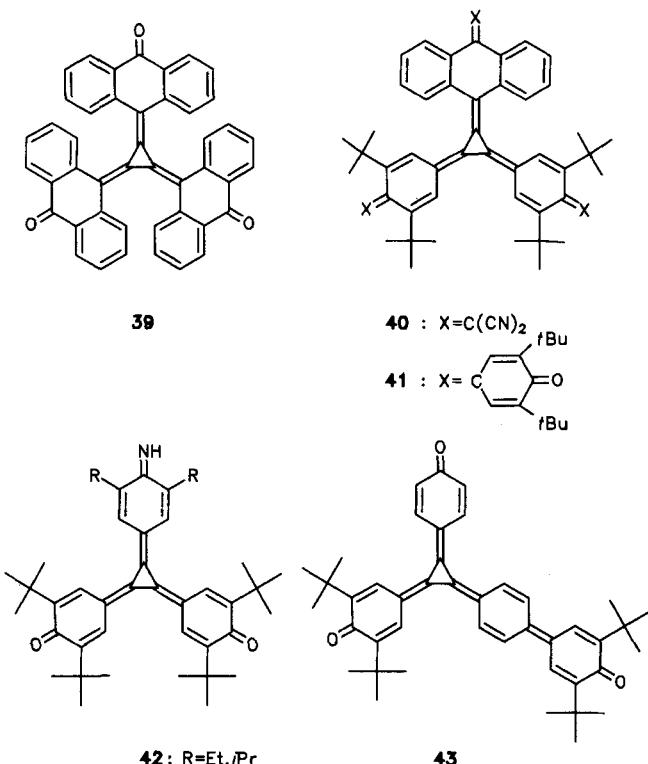


Schema 2. Synthese von [3]Radialen mit chinoiden Substituenten.

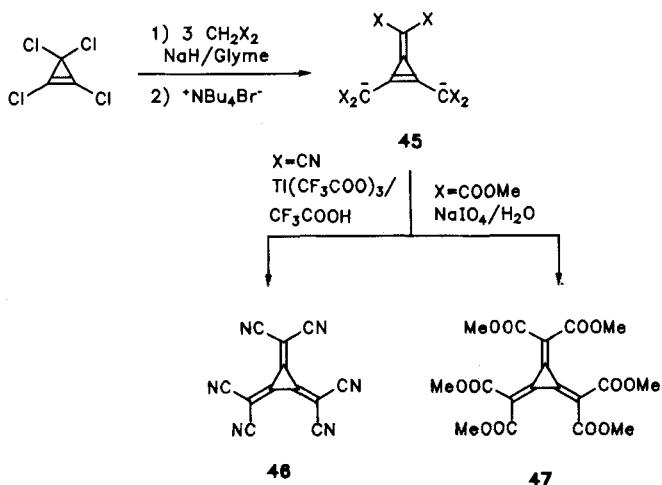
Die Sequenz **36** → **37** → **38** kann auch in einer Eintopfreaktion durchlaufen werden. Die Stabilität der tieffarbigen Produkte steigt mit wachsender sterischer Abschirmung der Carbonylgruppen. So wurde das all-Methylderivat ( $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{Me}$ ) nur in Lösung nachgewiesen, während das all-*tert*-Butylderivat bis  $250^{\circ}\text{C}$  an der Luft völlig stabil ist. Ähnlich wie **38** lassen sich auch [3]Radialene mit anderen chinoiden Substituenten erhalten, z.B. **39**<sup>[36]</sup>, **40**<sup>[37]</sup>, **41**<sup>[38]</sup>, **42**<sup>[39]</sup> und **43**<sup>[40]</sup>. Im Gegensatz zu den übrigen Verbindungen zerfällt sich **43** leicht zu unbekannten Produkten und wurde nur in Lösung charakterisiert.

Auf einem verwandten Syntheseweg lassen sich auch [3]Radialene herstellen, die neben zwei chinoiden Substituenten eine zweifach acceptorsubstituierte Methylengruppe tragen<sup>[41]</sup>, z.B. das goldgelbe Dicyanmethylenbis(4-oxo-2,5-cyclohexadienyliden)cyclopropan **44** (Schema 3).

Eine Oxidation bildet auch den Schlüsselschritt der Synthese von Hexacyan[3]radialen **46** und Hexakis(methoxycarbonyl)[3]radialen **47**<sup>[42]</sup>. Dabei werden ihre aus Tetrachlorcyclopropen und Malononitril bzw. Malonester leicht zugänglichen Dianionen **45**<sup>[43]</sup> in zwei sukzessiven Einelek-

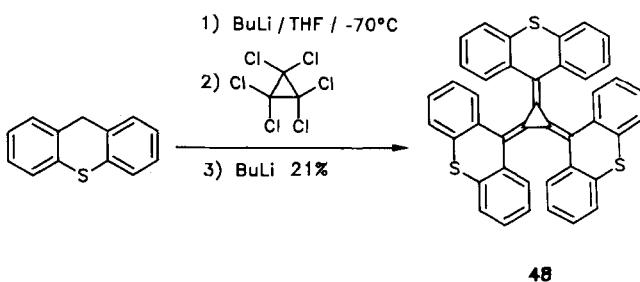


Schema 3. Synthese des [3]Radialens 44. a)  $\text{CH}_2(\text{CN})_2$ ,  $\text{Ac}_2\text{O}$ , Rückfluß,  $\beta$ -Alanin; b)  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-/\text{CHCl}_3$ .

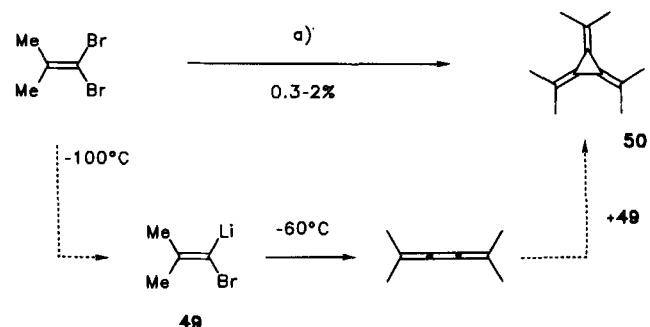


Schema 4. Synthese von Hexacyan[3]radialen 46 und Hexakis(methoxycarbonyl)[3]radialen 47.

tronenschritten oxidiert (Schema 4). Während 47 stabile gelbe Kristalle bildet, ist 46 nur schwer in reiner Form zu erhalten. Frisch hergestellte Proben sind leuchtend gelb, werden aber bei Luftkontakt braun und beim häufigen Kontakt mit Lösungsmitteln blau. Durch  $\text{KBr}$  und  $\text{NaI}$  wird 46 bereits wieder zum Radikal anion und zum Dianion 45 reduziert. Ausgehend von Hexachlorcyclopropan lässt sich das blaue Radialen 48 herstellen, das mit 39 strukturell verwandt ist. Im Gegensatz zu diesem ist 48 aber ein elektronenreiches [3]Radialen<sup>[44]</sup>.



Gingen die bisher erwähnten [3]Radialene aus Reaktionen an substituierten Dreiringen hervor, so wollen wir uns nun Verfahren zuwenden, bei denen das Radialen sich im Zuge der Dreiringsynthese bildet. Die Cyclopropanierung eines Butatriens durch ein intermedier erzeugtes Alkylidencarben(oid), z.B. 49, liegt der ersten Synthese eines [3]Radialens durch Köbrich et al. zugrunde<sup>[5]</sup> (50, Schema 5). Die Aus-

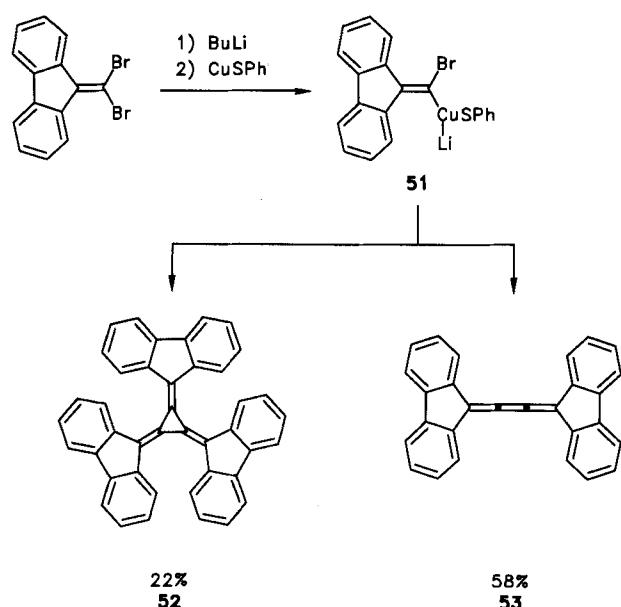


Schema 5. Synthese des [3]Radialens 50 und vermutete Zwischenstufen. a) 1)  $n\text{BuLi}$  (1.25 Äquiv.)/THF/ $-110^\circ\text{C}$ ; 2)  $-110^\circ\text{C} \rightarrow -65^\circ\text{C}$ ; 3)  $n\text{BuLi}$  (0.75 Äquiv.).

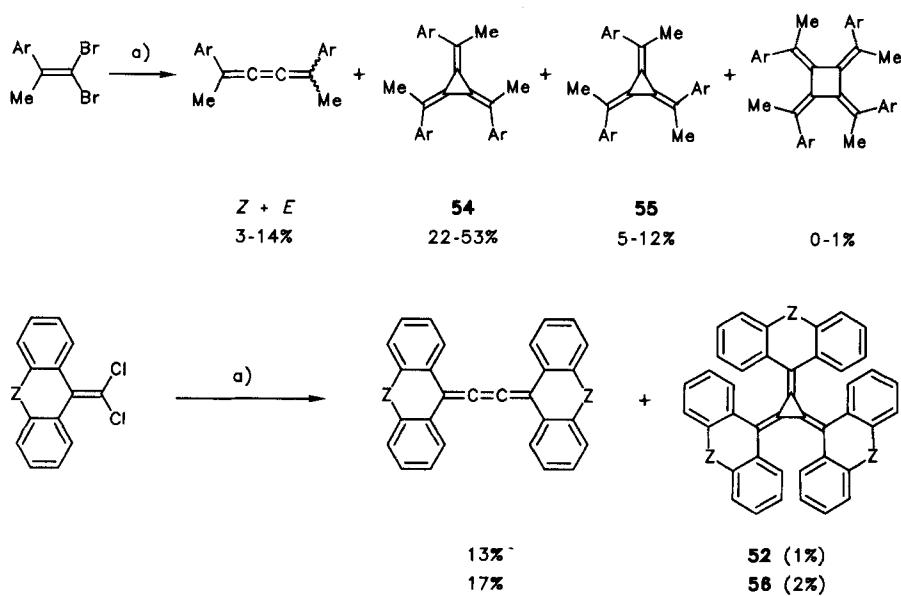
beute ist allerdings minimal, nicht zuletzt deshalb, weil die Cyclopropanierung bevorzugt (Ausbeute ca. 17%) an den äußeren Doppelbindungen des Butatriens erfolgt. Die Methode wurde bisher auch nicht verallgemeinert. Der Versuch, Tetra(*tert*-butyl)butatrien mit Isopropylidencarben zu cyclopropanieren, scheiterte wohl an der sterischen Abschirmung der Doppelbindungen des Cumulens<sup>[45]</sup>.

Kupfercarbenoide und Nickelcarbenoide, die ebenfalls aus 1,1-Dihalogenalkenen zugänglich sind, können direkt unter Bildung von Radialenen cyclooligomerisieren. So reagiert das Lithiumcuprat 51 zum [3]Radialen 52 (rötlich-schwarze, metallisch glänzende Kristalle), Hauptprodukt ist allerdings das Butatrien 53. Benutzt man zur Cuprat-Bildung andere Cu<sup>I</sup>-Salze ( $\text{CuI} \cdot \text{PBu}_3$ ,  $\text{CuBr} \cdot \text{Me}_2\text{S}$ ,  $\text{CuCN}$ ), so bildet sich auf Kosten des Radialens praktisch nur noch

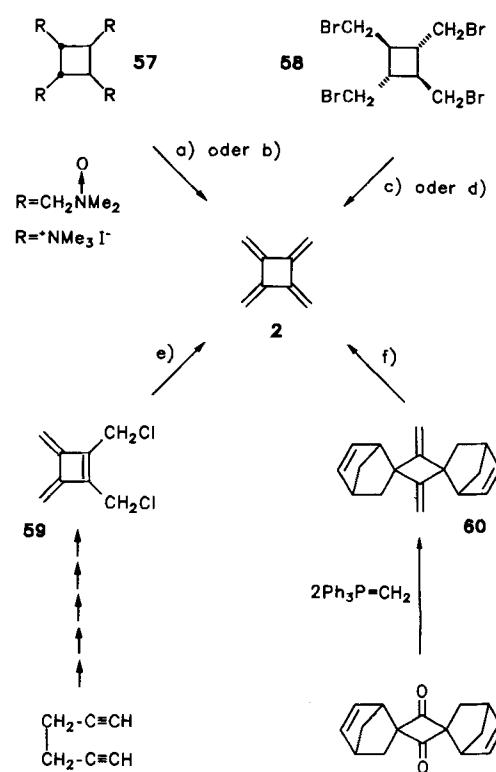
**53**<sup>[46]</sup>. Ein Kontrollexperiment zeigte, daß **52** – anders als in Schema 5 skizziert – hier wohl nicht aus einer Cyclopropanierung von **53** hervorgeht.



Anders als **51** bildet das von 1,1-Dibrom-2-methylpropen abgeleitete Cuprat kein [3]Radialen, sondern [4]- und [5]Radialene (Abschnitt 2.2.). Ebenfalls sehr stark von den Substituenten abhängig ist die Cyclooligomerisierung analoger Nickelcarbenoide (Schema 6). Sterisch anspruchsvolle Substituenten unterdrücken die Bildung der höheren Radialene zugunsten der [3]Radialene **52** und **54–56**<sup>[47a]</sup>. Tris-(2-adamantyliden)cyclopropan lässt sich auf diesem Weg ebenfalls herstellen (Ausbeute 64%)!<sup>[47b]</sup>.



kannten Synthesen für [4]Radialen **2** von Vierring-Vorstufen aus (Schema 7). Dabei ist die vierfache  $\beta$ -Eliminierung ausgehend von **57** unergiebig, während die HBr-Eliminierung aus **58** präparativ brauchbar ist, insbesondere die Reaktion in der Gasphase<sup>[48]</sup>. Einfach durchzuführen ist auch die 1,4-



Schema 7. Darstellung von [4]Radialen **2**. a) 250 °C, Vakuum, 1–2% [7]; b) 115 °C; **2** nicht sauber isoliert [7]; c) NaOEt, EtOH, 0 °C, >50% [7]; d) KOH, 150 °C [48, 49]; e) Zn, BuOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OBu, 50 °C, 77% [50]; f) 680 °C, 5 × 10<sup>-5</sup> Torr (Blitzthermolyse), 65% [51].

Schema 6. [3]Radialene durch Cyclotrimerisierung von Nickelcarbenoiden. a) Aktiviertes Nickel (5–10 Äquiv.), THF, Ultraschall. Ar = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-CNC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; Z = CH<sub>2</sub>, O.

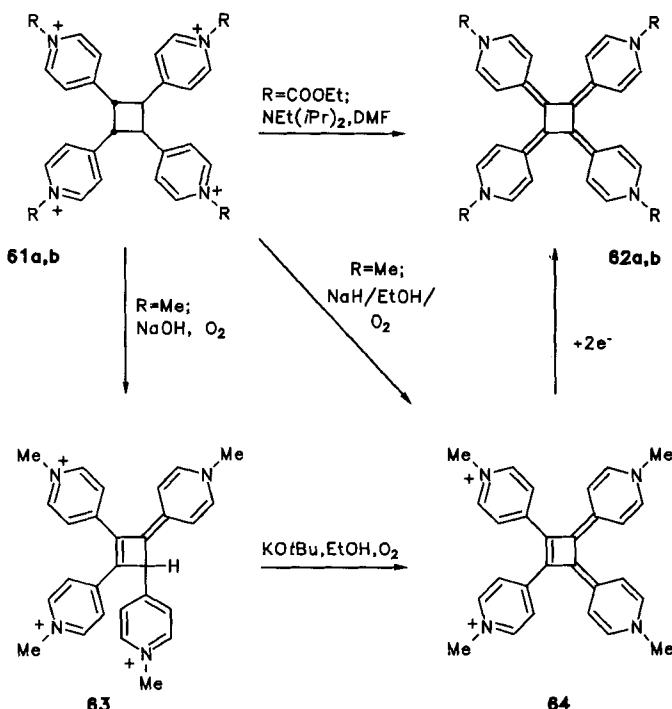
## 2.2. [4]Radialene

Ähnlich wie [3]Radialen **1** aus funktionalisierten Dreiringverbindungen hergestellt wird, gehen auch alle bisher be-

Dehalogenierung von **59**, welches aus 1,5-Hexadiin in guter Gesamtausbeute hergestellt wird. Elegant, wenn auch präparativ aufwendig, ist die Synthese von **2** durch thermische [4 + 2]-Cycloreversion aus **60**. [4]Radialen ist in verdünnter

Lösung bei  $-78^{\circ}\text{C}$  unter Luftausschluß lange haltbar; es dimerisiert bei Raumtemperatur in Lösung relativ rasch und polymerisiert im unverdünnten Zustand unter Freisetzung von Wärme. Auch gegen Sauerstoff ist die Substanz sehr empfindlich.

Auch einige substituierte [4]Radialene sind durch Modifikation von Cyclobutan-Vorstufen hergestellt worden. Durch vierfache Deprotonierung des Tetrakis(4-pyridinio)cyclobutans **61a** wird in einem Schritt das hochsymmetrische [4]Radialen **62a** in Form roter, schwerlöslicher Kristalle erhalten<sup>[52]</sup> (Schema 8). Für den Syntheserfolg ist die Anwe-

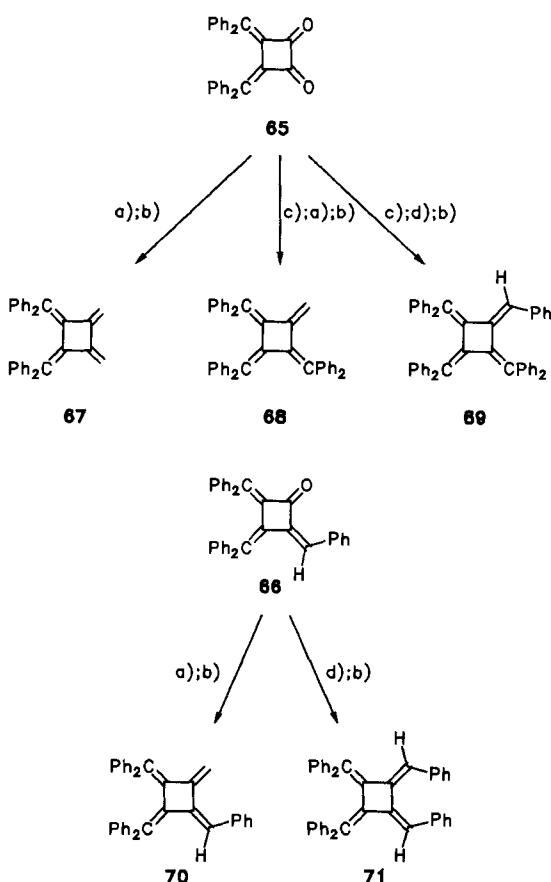


Schema 8. Darstellung substituierter [4]Radialene durch Eliminierungsreaktionen. **61a, 62a:** R = COOEt; **61b, 62b:** R = Me; DMF = N,N-Dimethylformamid.

senheit der Ethoxycarbonylgruppen am Pyridin-Stickstoffatom Voraussetzung. Die Deprotonierung von **61b** führt nämlich unter gleichzeitiger Dehydrierung je nach den Bedingungen entweder zum Cyanin **63** oder zum Dikation **64**. Aus **64** ließ sich das Radialen **62b** erst durch elektrochemische Reduktion erzeugen<sup>[53]</sup>. Durch vierfache Deprotonierung von **61b** mit Natriumhydrid in Dimethylacetamid unter Ausschluß von Sauerstoff entsteht eine rote Lösung, die ihrem Absorptionspektrum zufolge wohl ebenfalls das Radialen enthält; bei Zutritt von Sauerstoff schlägt die Farbe jedoch sofort nach blau um<sup>[53]</sup>.

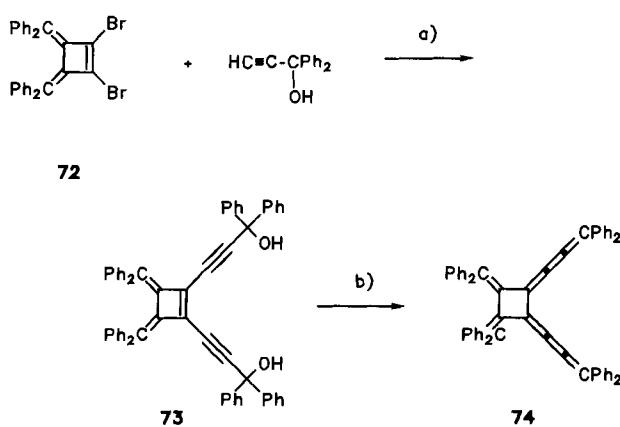
Welches Synthesepotential in Bis(alkyliden)cyclobutandionen und Tris(alkyliden)cyclobutanonen als Vorstufen für [4]Radialene steckt, zeigt sich in der Umwandlung von **65** und **66** in die vier- bis siebenfach phenylsubstituierten Radialene **67–69** bzw. **70, 71**<sup>[54]</sup> (Schema 9). Angesichts der einfachen Syntheseschritte überrascht es, daß dieser Weg bisher nicht öfter beschritten worden ist. Octaphenyl[4]radialen konnte allerdings mit dieser Strategie nicht erhalten werden (siehe unten)<sup>[54]</sup>.

Eine bis-ethinyloge Variante der reduktiven 1,4-Dehalogenierung **59** → **2** ist die Umwandlung **73** → **74**<sup>[55]</sup>. Durch Pal-



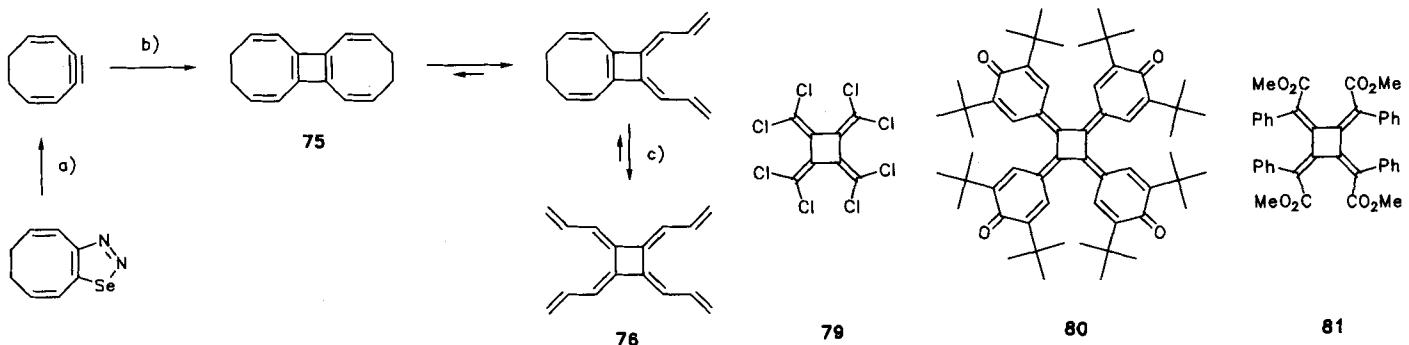
Schema 9. Synthese von [4]Radialenen aus den Alkylidencyclobutanonen **65** und **66**. a) MeMgI; b) PBr<sub>3</sub> · Pyridin; c) Ph<sub>2</sub>C=C=O,  $\Delta$ ; d) PhCH<sub>2</sub>MgCl.

ladium-katalysierte C-C-Verknüpfung kann **73** leicht aus **72** erhalten werden (Schema 10). Auch diese Methode scheint noch reichlich Gelegenheit zur Substituentenvariation zu bieten.



Schema 10. Synthese des [4]Radialens **74**. a) [PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], CuI, Et<sub>3</sub>N, 95 °C; 73%. b) SnCl<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O, HCl, Ether,  $-50^{\circ}\text{C}$ ; 68%.

Einer ungewöhnlichen Reaktionssequenz verdankt 5,6,7,8-Tetravinyl[4]radialen **76** seine Entstehung (Schema 11). Es geht aus dem tricyclischen Cyclobutadien-Derivat **75** durch konsekutive elektrocyclische Ringöffnungen der beiden Cyclooctatrien-Ringe hervor. Da **76** unter den Bedingungen seiner Bildung schon langsam polymerisiert, wurde es nicht

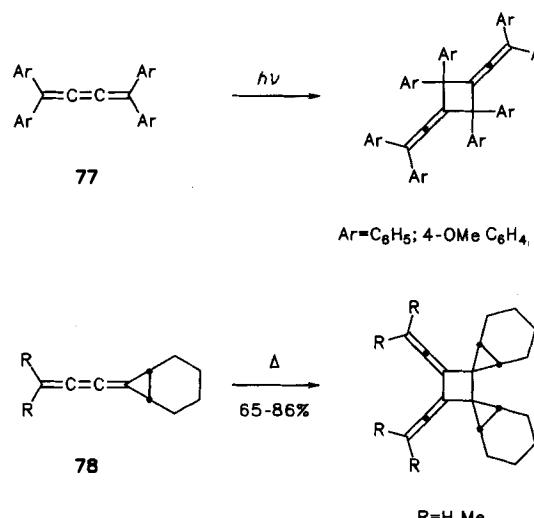


Schema 11. Synthese und Valenzisomerisierung von 1,2,3,4-Tetravinyl-[4]radialen **76**. a) Cu-Pulver, 180 °C; b) Chloroform,  $t_{1/2}$  (27 °C) = 2 h; c) mehrere Tage.

rein isoliert, sondern nur NMR-spektroskopisch identifiziert<sup>[56]</sup>.

Das Vorbild der thermischen [2 + 2]-Cyclodimerisierung von Allenen ermutigt dazu, auch höhere [n]Cumulene als Vorstufen für [4]Radialene ins Auge zu fassen, zumal Butatriene und ihre höheren Homologen heute in beachtlicher Zahl bekannt sind<sup>[57]</sup>.

Bei der Stammverbindung wird man allerdings bereits enttäuscht. Butatrien dimerisiert bei thermischer Belastung nicht zum [4]Radialen **2**, sondern unter anderem zu 1,5-Cyclooctadiin<sup>[58]</sup>. Silyl-, Stannyll- und Germethyl-substituierte Butatriene gehen überhaupt keine thermische Dimerisierung ein<sup>[59]</sup>. Zwei Berichte, wonach Butatrien-Derivate thermisch zu [4]Radialenen dimerisieren, wurden durch die Ergebnisse von Röntgenstrukturanalysen korrigiert. So dimerisieren die Cumulene **77**<sup>[60]</sup> (bei Bestrahlung im Festkörper) und **78**<sup>[61]</sup>



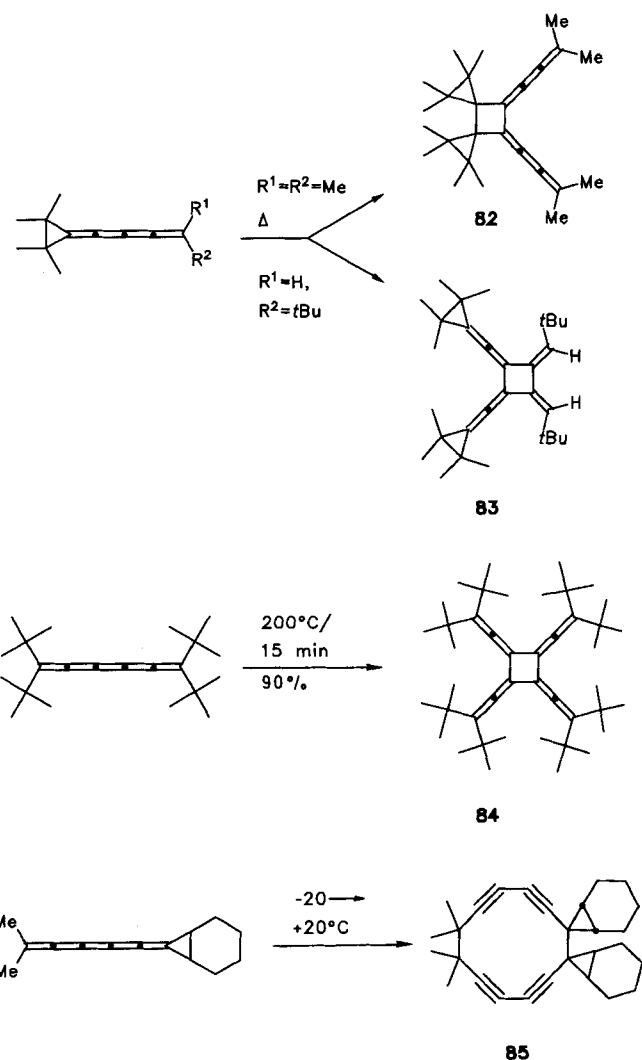
(thermisch) nicht über die mittlere, sondern über eine der äußeren Doppelbindungen, wobei im ersten Fall ein Kopf-Schwanz-Dimer, im zweiten Fall ein Kopf-Kopf-Dimer entsteht.

Acyclische Butatriene scheinen nur dann thermisch zu [4]Radialen zu dimerisieren, wenn sie elektronenziehende Substituenten tragen. Dies lehrt jedenfalls die erfolgreiche Synthese von **79**<sup>[62]</sup> (100 °C, 49 %), **80**<sup>[63]</sup> (150 °C, 25 %) und **81**<sup>[64]</sup> (110–120 °C, im Festkörper, 75 %) aus den jeweiligen [3]Cumulenen.

Bei thermischer Belastung von [4]- und [5]-Cumulenen (Schema 12) entstehen in einigen Fällen Radialene (**83**<sup>[65]</sup>, **84**<sup>[66, 67]</sup>), in anderen Fällen werden andere Cyclodimere erhalten (**82**<sup>[68]</sup>, **85**<sup>[61, 69]</sup>). Die Ursachen für dieses unterschiedliche Verhalten sind unklar, zumal man die Änderungen in den Substituenten im Fall von **82** und **83** auf den ersten Blick als relativ geringfügig empfindet.

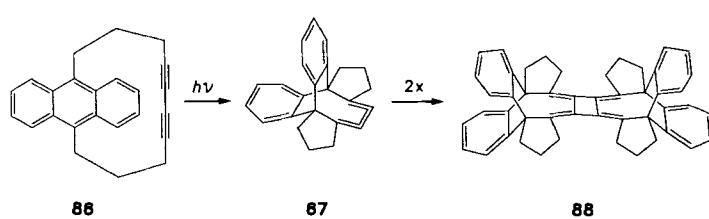
Ähnlich komplex wie bei acyclischen Cumulenen sind die Verhältnisse offenbar auch bei cyclischen 1,2,3-Trienen.

Das kleinste bisher isolierte cyclische [3]-Cumulen, 1,2,3-Cyclononatrien, polymerisiert beim Eindampfen seiner Lösungen<sup>[70]</sup>. Das als reaktive Zwischenstufe erzeugte 1,2,3-



Scheme 12. Radialene durch thermische Dimerisierung von [4]- und [5]-Cumulenen.

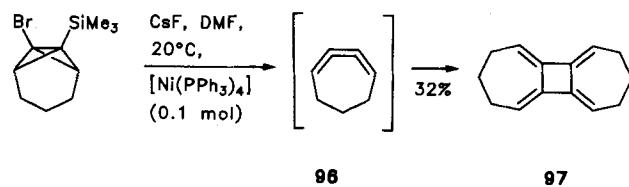
Cycloheptatrien dimerisiert thermisch nicht (unter Ni<sup>0</sup>-Katalyse aber doch, siehe unten) zum entsprechenden [4]Radialen<sup>[71]</sup>. Bei der Bestrahlung von [10](9,10)Anthracenophan-4,6-diin **86** erhält man dagegen quantitativ das [4]Radialen-Derivat **88**. Es gilt als sicher, daß sich **88** durch Dimerisierung des intermediiär erzeugten polycyclischen 1,2,3-Cyclooctatriens **87** bildet<sup>[72]</sup>.



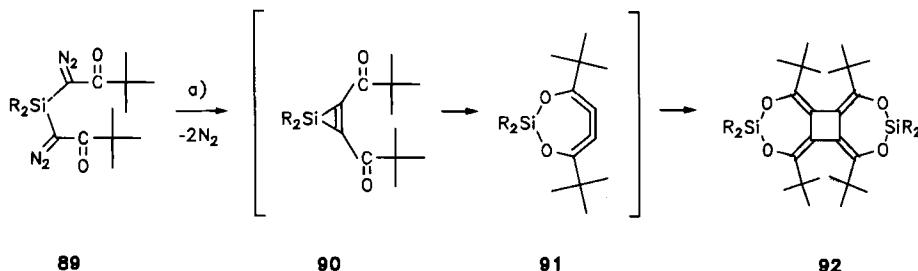
Völlig unerwartet wurden bei der photochemischen oder Übergangsmetall-katalysierten Zersetzung der Bis(1-diazo-2-oxoalkyl)silane **89** als einzige Produkte die tricyclischen [4]Radialene **92** erhalten<sup>[73]</sup>. Vermutlich führt der Weg dorthin über die Silaheterocyclen **90** und **91** (Schema 13). Das

50%; bei der rein thermischen Cyclodimerisierung (siehe oben) beträgt die Ausbeute 25%.

Unter Ni<sup>0</sup>-Katalyse dimerisieren auch solche Butatrien-Derivate zu [4]Radialenen, die thermisch nicht dazu bewegt werden können, beispielsweise 1,2,3-Cycloheptatrien (**96** → **97**)<sup>[76]</sup> und Tetramethylbutatrien<sup>[77, 78]</sup>. Im letztge-



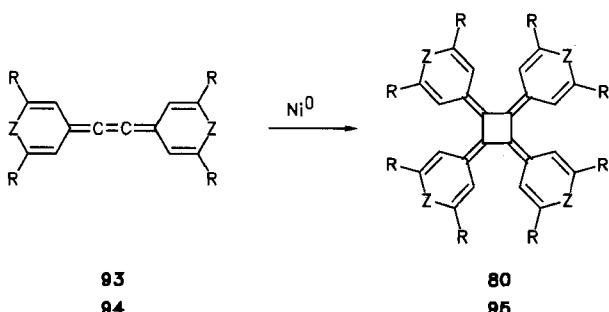
nannten Fall liegen die Möglichkeiten der Cyclodimerisierung und der Cyclotrimerisierung nahe beieinander. Während sowohl mit [Ni(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] wie mit [Ni(CO)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] stets Gemische erhalten werden, in denen das [6]Radialen überwiegt<sup>[77]</sup>, lässt sich mit [Ni(cod)<sub>2</sub>] als Katalysator allein durch die Wahl des Lösungsmittels das [4]- oder das [6]Radialen bevorzugt herstellen<sup>[78]</sup> (Schema 14, Tabelle 1).



Schema 13. Vermutete Zwischenstufen bei der Bildung des [4]Radialens **92** aus **89** (R = Me, iPr). a) Katalyse durch CuO<sub>2</sub>SCF<sub>3</sub> oder Pd(OAc)<sub>2</sub>; R = Me: 38–40%; R = iPr: 5–9%.

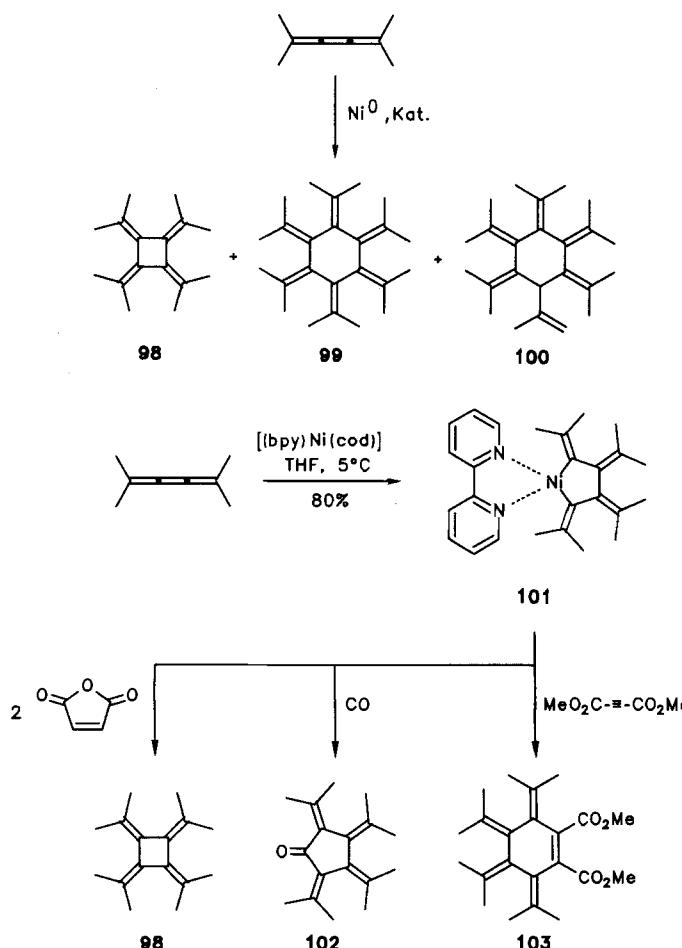
1,3-Dioxa-2-sila-4,5,6-cycloheptatrien **91** ließ sich immerhin als [2 + 4]-Cycloaddukt mit Furan abfangen.

West et al.<sup>[74]</sup> eröffneten mit der Ni<sup>0</sup>-katalysierten Dimerisierung von **93** zu **80** (R = tBu, Z = C=O) einen neuen, effizienten und offensichtlich breit anwendbaren Weg zu [4]Radialenen, der in der Umwandlung **94** → **95** (R = Me,



Z = CMe<sub>2</sub>) seine erste Nachahmung fand<sup>[75]</sup>. Als Katalysatoren eignen sich in Abhängigkeit von den Substituenten des [3]Cumulens insbesondere [Ni(CO)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], [Ni(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] (gewöhnlich *in situ* durch Reduktion von [NiBr<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] erzeugt) und [Ni(cod)<sub>2</sub>] (cod = 1,5-Cyclooctadien). Beispiele für **93** → **80**: [Ni(CO)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (5 Mol-%), Benzol, 80 °C, 4 h, 95%; [Ni(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] (20 Mol-%), Benzol, 80 °C, 18 h,

Ein Schlaglicht auf den Mechanismus der Reaktion wirft die 1:1-Umsetzung von Tetramethylbutatrien mit [(bpy)Ni(cod)] (bpy = 2,2'-Bipyridin)<sup>[79]</sup>. Hierbei läßt sich der Metallacyclus **101** isolieren, aus dem nach reduktiver Eliminierung des Metalls das Octamethyl[4]radialen **98** in hoher Ausbeute hervorgeht. Es ist auch möglich, das Nickelatom durch CO (→ **102**) oder Acetylendicarbonsäuremethylester (→ **103**) zu ersetzen. Produkte vom Typ **102**, „6-Oxa[5]radialene“, werden gelegentlich auch bei der durch [Ni(CO)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] katalysierten Cyclodimerisierung höherer Cumulene gebildet (siehe unten). Synthese und Reaktivität des Nickel-Heterocyclus **101** unterstützen den in Schema 15<sup>[77b]</sup> skizzierten Reaktionsmechanismus für die Ni<sup>0</sup>-initiierte Cyclodi- und -trimerisierung von [3]Cumulen. Die Regioselektivität der Ni<sup>0</sup>-initiierten Cyclodimerisierung von Hexapentaenen ist, wie auch die der thermischen Umsetzungen, stark von den Substituenten abhängig (Schema 16<sup>[55, 67, 80]</sup>). Ein sterischer Einfluß ist hierbei unverkennbar. So dimerisiert das Tetra-tert-butyl-Derivat ausschließlich über die zentrale Doppelbindung (allerdings wird **104** effizienter durch rein thermische Dimerisierung erhalten, siehe oben), während die sterisch weniger anspruchsvollen Substituenten eine Dimerisierung an der lateralen sp-sp-Doppelbindung nicht behindern. Ob sich in diesem Fall das Kopf-Kopf- **105** oder das Kopf-Schwanz-Dimer **106** bildet, scheint wiederum eine Frage der sterischen Gegebenheiten zu sein. Die Bildung von Oxaradialenen **107** kommt offenbar nur bei solchen Cumulen-



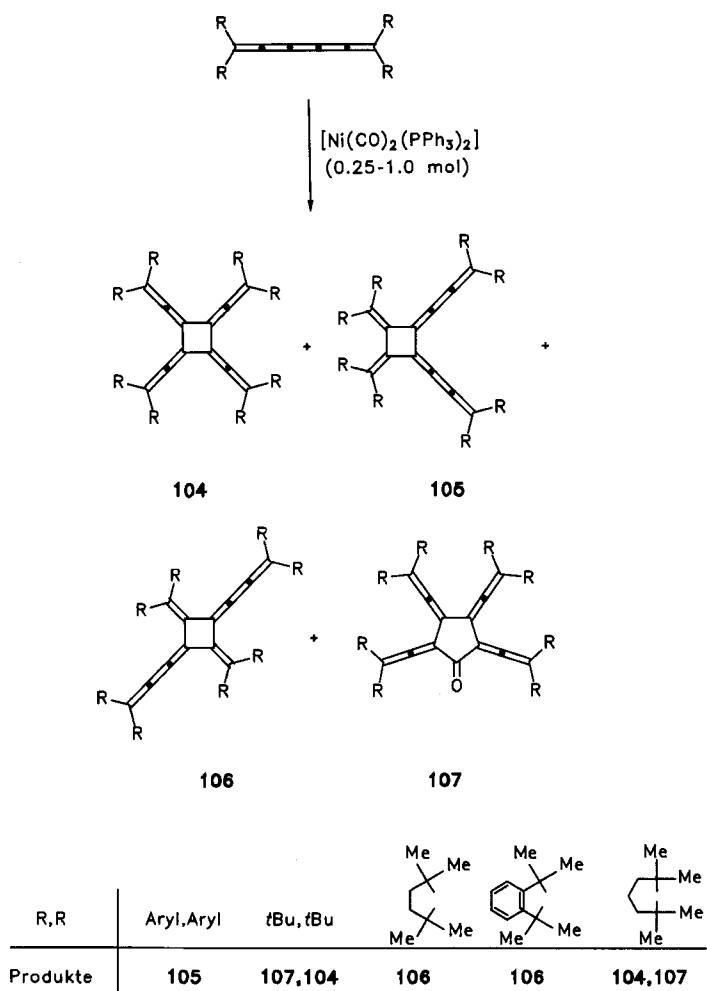
Schema 14.  $\text{Ni}^0$ -vermittelte Cyclooligomerisierung von Tetramethylbutatrien.

Tabelle 1. Reaktionsbedingungen und Ausbeuten bei der  $\text{Ni}^0$ -katalysierten Cyclooligomerisierung von Tetramethylbutatrien zu 98–100.

$\text{Ni}^0$ -Kat.	Solvans	$T$ [°C]	Ausb. [%]		
			98	99	100
$[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4]$	Benzol	50	7	—	19
$[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4]$	DMF	50	2	14	12
$[\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$	Benzol	80	7	2	30
$[\text{Ni}(\text{cod})_2]$	Toluol	20	—	—	—
$[\text{Ni}(\text{cod})_2]$	DMF	20	—	—	—

nen zum Tragen, für die die Radialenbildung forcierte Reaktionsbedingungen erforderlich.

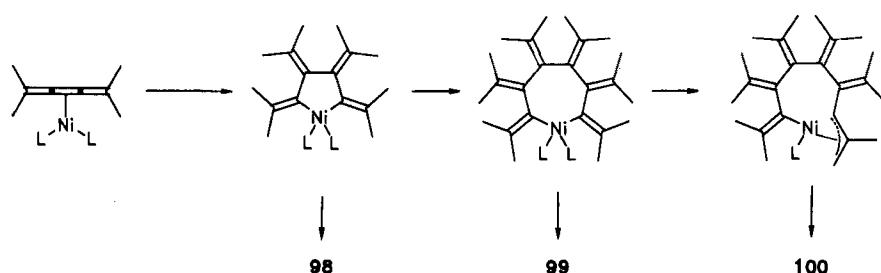
Eine konsequente Erweiterung der in Schema 14 gezeigten Cyclodimerisierung von Butatrienen durch Iyoda et al.<sup>[77]</sup> hat die Möglichkeiten der Radialen-Synthese wesentlich bereichert. Hierbei werden 2,3-Dihalogen-1,3-butadiene oder 1,4-Dichlor-2-butine mit  $\text{Ni}^0$ -Komplexen zu den entsprechenden Butatrienen dehalogeniert und letztere durch diesel-



Schema 16.  $\text{Ni}^0$ -vermittelte Cyclooligomerisierung von [5]Cumulenen.

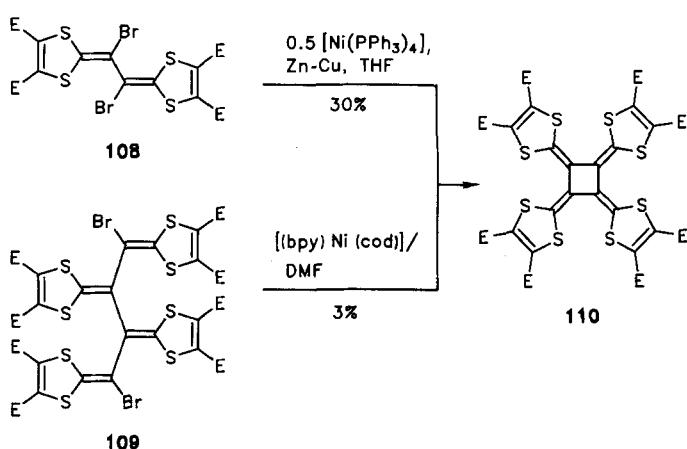
ben  $\text{Ni}^0$ -Komplexe in [4]- bzw. [6]Radialene übergeführt. Die Ausbeuten bei diesem Eintopfverfahren, bei der das Cumulen in situ erzeugt und cyclooligomerisiert wird, sind weit höher als bei der in Schema 14 skizzierten Reaktion. Ausbeuten und Produktverhältnisse hängen empfindlich vom  $\text{Ni}^0$ -Katalysator, dem Lösungsmittel und der Art des Halogens im Substrat ab<sup>[77b]</sup>. Das beste Ergebnis bei der Synthese von 98 wurde z.B. erzielt, wenn 3,4-Dibrom-2,5-dimethyl-2,4-hexadien in THF mit einem aus  $[\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2]/\text{Et}_4\text{NI}/\text{Zn}$  (0.5:2:5) in situ erzeugten Katalysator umgesetzt wurde (72% 98, 1% 99, 7% 100). Dagegen entstand aus demselben Dien mit  $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4]$  (67 Mol-%), das in situ aus  $[\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2]/\text{Zn}/\text{PPh}_3$  hergestellt wurde, in DMF hauptsächlich das [6]Radialen (5% 98, 63% 99).

Nach Iyodas Methode wurden einige neue peralkylierte [4]Radialene hergestellt<sup>[77b]</sup>. Auch sehr elektronenreiche [4]Radialene sind so zugänglich<sup>[81–84]</sup>. So wurde das pur-



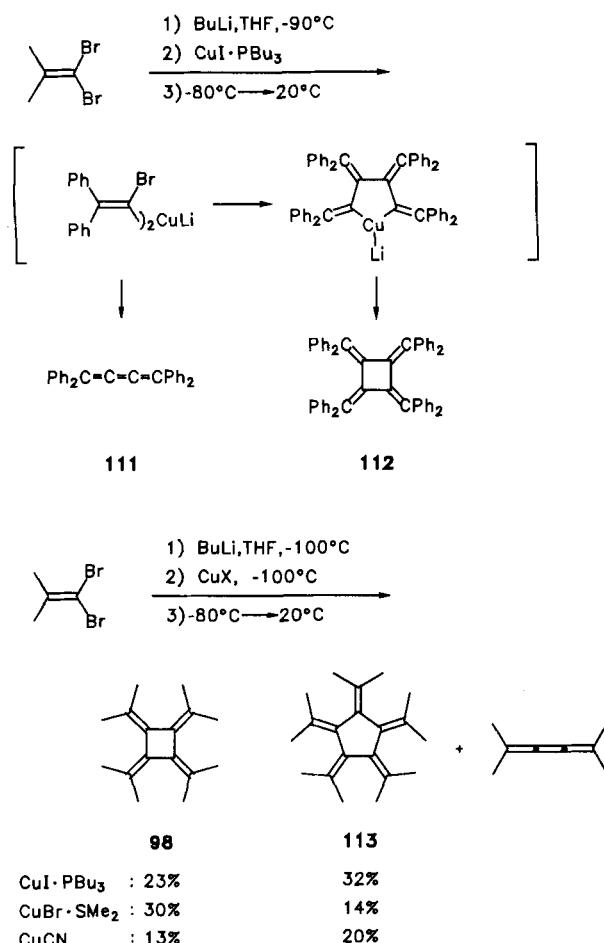
Schema 15. Mechanistische Details der  $\text{Ni}^0$ -vermittelten Cyclooligomerisierung von [3]Cumulenen. L =  $\text{PPh}_3$ ,  $\text{PnBu}_3$ .

pur-braune Tetrakis(1,3-dithiol-2-yliden)cyclobutanen **110** sowohl durch Cyclodimerisierung von **108**<sup>[81]</sup> als auch durch Cyclisierung von **109**<sup>[82]</sup> erhalten (Schema 17).



Schema 17. Darstellung elektronenreicher [4]Radialene. E = COOMe.

1,1-Dibromalkene können ebenfalls als Vorstufen für [4]Radialene dienen. Allerdings ist der Erfolg bei der Ni<sup>0</sup>-initiierten (formalen) Cyclotetramerisierung im besten Fall nur mäßig<sup>[47, 77b]</sup>. Besser geeignete Ausgangsmaterialien sind Lithium-bis(1-bromalkenyl)cuprate. Der thermische Zerfall dieser Carbenoide liefert in Abhängigkeit von der einge-

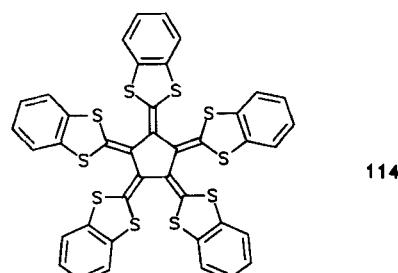


Schema 18. Kupfercarbenoid-Weg zu [4]- und [5]Radialenen.

setzen Cu<sup>I</sup>-Verbindung und den molaren Verhältnissen deren formale Dimere, Cyclotetramere oder Cyclopentamere (Schema 18). Dies ist der bisher einzige Zugang zu Octaphenyl[4]radialen **112**<sup>[85]</sup>, wobei aber auch erhebliche Mengen an Tetraphenylbutatrien **111** entstehen (die Ni<sup>0</sup>-katalysierte Dimerisierung von **111** ließ sich nicht realisieren<sup>[77b]</sup>). Ausgehend von 1,1-Dibrom-2-methylpropen muß die Bildung von Octamethyl[4]radialen **98** mit der von Decamethyl[5]radialen **113** konkurrieren<sup>[86]</sup>.

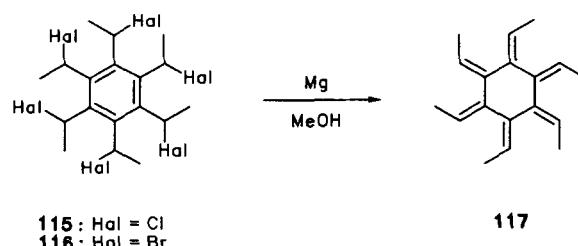
### 2.3. [5]Radialene

Die Stammverbindung **3** ist noch unbekannt. Versuche, sie in Analogie zur [4]Radialen-Synthese durch mehrfache  $\beta$ -Eliminierung geeignet funktionalisierter Cyclopentan-Derivate<sup>[87]</sup> oder durch Retro-Diels-Alder-Reaktion<sup>[88]</sup> herzustellen, blieben bisher erfolglos. Als erstes Derivat wurde Decamethyl[5]radialen **113** durch formale Cyclopentamerisierung von Nickel-<sup>[47]</sup> oder Kupfercarbenoiden<sup>[86]</sup> hergestellt (Schema 18). Zur Herstellung weiterer [5]Radialene dürfte diese Methode nicht geeignet sein, weil mit steigendem Raumbedarf der Substituenten [4]- und [3]Radialene bevorzugt werden<sup>[47]</sup>. Ausgehend von **108** gelang auch die Darstellung von Pentakis(1,3-benzodithiol-2-yliden)cyclopentan **114**<sup>[89]</sup>.



### 2.4. [6]Radialene

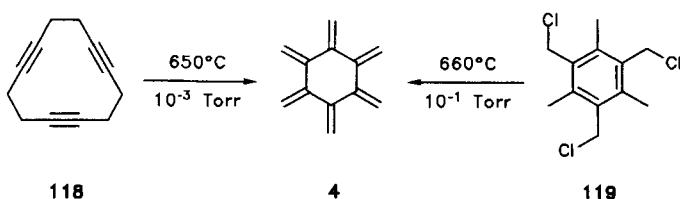
Als erstes in der Literatur beschriebenes  $[n]$ Radialen gilt Hexaethylidencyclohexan **117** (all-(E)-7,8,9,10,11,12-Hexamethyl[6]radialen), das 1961 durch Behandlung des Hexachlorids **115** oder Hexabromids **116** mit Magnesium in Methanol erhalten wurde<sup>[4, 90]</sup>.



Bedenkt man, daß zur Erzeugung des Kohlenwasserstoffs eine sechsfache Halogenidabspaltung erfolgen muß, so sind die isolierten Ausbeuten an **117** (ca. 30 %) durchaus akzeptabel. Wird statt **116** das entsprechende Hexabromhexa-n-propylbenzol-Derivat eingesetzt, so entsteht das **117** entspre-

chende Hexaethyl[6]radialen (Hexapropylidencyclohexan)<sup>[9,11]</sup>. Die erhaltenen Hexaalkyl[6]radialene sind laut Angaben der Autoren<sup>[9,11]</sup> stereochemisch einheitlich und liegen in „Schaufelradkonfiguration“ vor. Während letztere für **117** durch eine Kristallstrukturanalyse bestätigt wurde (siehe Abschnitt 3.1), sollte die Frage, ob weitere Diastereomere gebildet werden, mit den heute zur Verfügung stehenden empfindlichen Analysetechniken noch einmal überprüft werden. Dieser Aspekt wäre auch im Hinblick auf die Konformation der Edukte und auf den Reaktionsmechanismus von Bedeutung. Auch eine Verallgemeinerung des (recht bequemen) Verfahrens wäre wünschenswert. Die Hexaalkyl[6]radialene sind stabile Feststoffe, die sich sublimieren und an der Luft handhaben lassen.

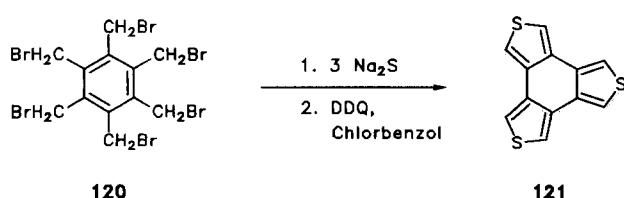
Im ausgeprägten Gegensatz dazu steht das Stammsystem [6]Radialen **4**, für das kurz nacheinander mehrere Darstellungsverfahren publiziert wurden (Schema 19)<sup>[8–10]</sup>.



Schema 19. Darstellung von [6]Radialen **4**.

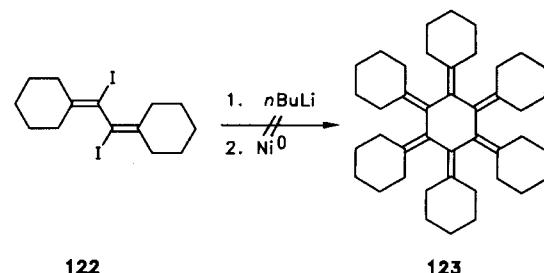
Während der thermischen Isomerisierung von 1,5,9-Cyclododecatriin **118** zu **4**<sup>[8, 92]</sup> in Anbetracht des nur schwer zugänglichen Ausgangsmaterials **118** keine praktische Bedeutung zukommen dürfte, ist die von zwei Arbeitsgruppen<sup>[9, 10]</sup> nahezu gleichzeitig gefundene thermische Dehydrochlorierung des Handelsprodukts 2,4,6-Tris(chlormethyl)mesitylen **119** ein präparativ brauchbares Verfahren (reproduzierbare Ausbeuten bis maximal 48 %), das auch eine Nutzung von **4** als Ausgangsmaterial in weiteren Reaktionen ermöglicht (Abschnitt 4.3)<sup>[93]</sup>.

Auf die Thieno-kondensierten [6]Radialene **27**<sup>[25]</sup> und **28**<sup>[26]</sup> wurde bereits in der Einleitung verwiesen. Zur gleichen Substanzkategorie zählt Benzol[1,2-c:3,4-c':5,6-c'']trithiophen **121**, das sich aus Hexakis(brommethyl)benzol **120** auf konventionelle Art und Weise herstellen lässt (DDQ = 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-p-benzochinon)<sup>[94]</sup>.

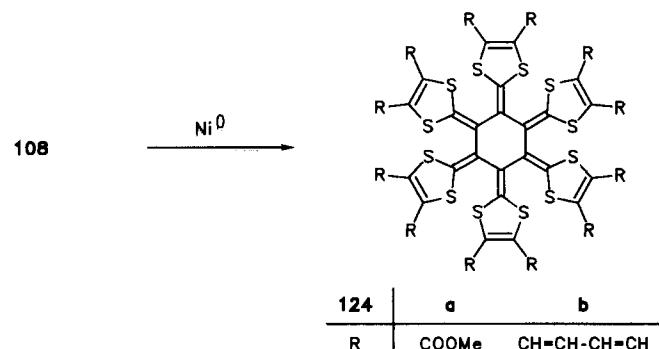


Der Bildung von [6]Radialen-Derivaten durch Ni<sup>0</sup>-katalysierte Trimerisierung von [3]Cumulen<sup>[77–79]</sup> kommt, trotz der erwähnten Erfolge (vgl. Schema 14, Bildung von **99**), vorerst nur beschränkte präparative Bedeutung zu. Die Versuchsführung ist zwar vergleichsweise einfach, doch ist die Anwendungsbreite dieses Wegs bisher unbekannt, dazu kommen noch ein Mangel an Selektivität und die Bildung von Folgeprodukten (Kohlenwasserstoff **100** im obigen

Fall). Inwieweit hier Iyodas in-situ-Variante (Abschnitt 2.2.), die die Herstellung von Permethyl[6]radialen in exzellenten Ausbeuten (63 %) aus 3,4-Dibrom-2,5-dimethyl-2,5-hexadien gestattet<sup>[77b]</sup>, weiterentwickelt werden kann, muß gleichfalls abgewartet werden. Ernüchternd wirkt, daß sich das Diiodid **122** nicht in den Kohlenwasserstoff **123** überführt-

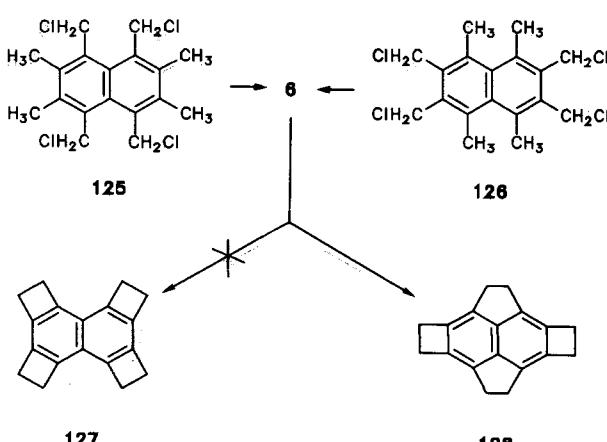


ren läßt<sup>[77]</sup>, anspornend dagegen, daß sich das schon mehrfach erwähnte Dibromid **108** durch Umsetzung mit [Ni(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]/Zn-Cu in DMF in akzeptabler Ausbeute (35 %) zu Hexakis(methoxycarbonyl)hexakis(1,3-dithiol-2-yliden)cyclohexan **124a** trimerisieren läßt<sup>[96]</sup>. Das benzoanellierte Derivat **124b** ist auf analogem Wege gar in 72 % Ausbeute zugänglich<sup>[96]</sup>.



## 2.5. Höhere Radialene

Höhere Radialene sind zum gegenwärtigen Zeitpunkt ein praktisch unbeschriebenes Blatt. Radialene mit einem den Sechsring übersteigenden „Umfang“ sind unbekannt. Als



Schema 20. Erzeugung von Naphtharadialen **6**.

einige Verbindung dieser Kategorie gilt nach wie vor Harts Naphtharadialen, (1,2,3,4,5,6,7,8-Octamethylen-9,10-didehydrodecalin) **6**<sup>[13, 97]</sup>, das sich als reaktive Zwischenverbindung durch thermische Gasphasendehydrochlorierung bei 620 °C und 10<sup>-4</sup> Torr sowohl aus dem Tetrachlorid **125** als auch aus dessen Isomer **126** gewinnen läßt (Schema 20). Für das intermediäre Auftreten von **6** spricht jedenfalls die Bildung von **128**, das als stabiles Endprodukt dieser Pyrolysen in ca. 15% Ausbeute isoliert werden kann. Da eine Unterscheidung zwischen **128** und dem ebenfalls denkbaren isomeren Kohlenwasserstoff **127** spektroskopisch nicht möglich war, wurde die Struktur des Reaktionsprodukts **128** durch eine Röntgenstrukturanalyse gesichert.

### 3. Strukturen, Bindungsverhältnisse und spektroskopische Eigenschaften

#### 3.1. Strukturen und Bindungsverhältnisse

[3]Radialen **1** ist nach Aussage von Elektronenbeugungsmessungen<sup>[98]</sup> sowie IR- und Raman-Spektren<sup>[99]</sup> ein planares Molekül mit  $D_{3h}$ -Symmetrie (siehe Abschnitt 3.3.). Für [4]Radialen **2** folgt aus den Schwingungsspektren eine  $D_{4h}$ -Symmetrie<sup>[49]</sup>. Molekülsymmetrie und Ringkonformation substituierter Radialene gehen aus einer bemerkenswert großen Zahl von Kristallstrukturanalysen hervor (Tabelle 2).

In Hexamethyl[3]radialen ist die  $D_{3h}$ -Symmetrie der Stammverbindung noch nicht ausreichend gestört. [4]-Radialene haben einen planaren Cyclobutanring, solange es keine sterische Spannung zwischen den Substituenten gibt. Ist dies jedoch der Fall, so kommt es zu einer mehr oder minder ausgeprägten Faltung des Vierrings, so daß die  $\geq CR_2$ -Gruppen abwechselnd nach „oben“ und nach „unten“ zeigen. Ein ebenfalls denkbare planarer Ring mit schraubenartig verdrillter Substituentenanzordnung ist bislang nicht aufgefunden worden. Für [5]- und [6]Radialene sind (abgesehen vom Sonderfall **28**) bisher nur Strukturen bekannt, in denen die sterische Spannung zwischen den Substituenten ein planares Radialengerüst nicht zulassen würde. Die Sesselkonformation des sterisch wenig gehinderten Hexakis(ethyliden)cyclohexans läßt allerdings vermuten, daß auch die Stammverbindung **4** in dieser Konformation vorliegt.

Die hohe Molekülsymmetrie symmetrisch substituierter Radialene läßt sich in vielen Fällen auch aus den NMR-, IR- und Raman-Spektren ableiten. Eine Ausnahme macht hier z.B. Hexakis(methoxycarbonyl)[3]radialen, dessen IR- und Raman-Spektren andeuten, daß das Molekül – anders als das Hexacyan-Derivat – keine  $D_{3h}$ -Symmetrie hat<sup>[42]</sup>.

Die exo- und endocyclischen Bindungslängen sowohl der [4]Radialene als auch der höheren Radialene entsprechen den für C=C- bzw.  $C_{sp^2}-C_{sp^2}$ -Bindungen typischen Werten. Die Verkürzung der endocyclischen Bindungen im [3]Radialen und seinem Hexamethyl-Derivat auf ca. 1.45 Å, die auch durch ab-initio-Rechnungen sehr gut reproduziert wird<sup>[104]</sup>, liegt im Rahmen der Erwartungen<sup>[105]</sup>. Die cyclische Anordnung der  $\pi$ -Elektronensysteme in den Radialenen gab schon frühzeitig Anlaß zur Spekulation, ob hier – ähnlich wie in den Annulen – eine stabilisierende oder destabilisierende cyclische Elektronendelokalisierung vorliegen könnte. Zahlreiche theoretische Arbeiten haben sich mit die-

Tabelle 2. Strukturdaten von Radialenen [a].

Radialen	Molekül-symme-trie [b]	Ringkonfor-mation (Faltungs-winkel)	Bindungslängen [Å] [c]		Lit.
			endocycl.	exocycl.	
[3]Radialen <b>1</b>	$D_{3h}$		1.453(20) [d]	1.343(20) [d]	[98]
Hexamethyl-[ [3]radialen <b>50</b>	( $C_2$ ) [e]		1.451(11) [d]	1.333(1) [d]	[100]
[4]radialen <b>98</b>	( $D_{2d}$ )	gefaltet	1.500(2)– 1.512(8)	1.325(2)– 1.339(2)	[78]
<b>97</b>	$C_i$	planar	1.484(2), 1.492(2)	1.326(2), 1.326(2)	[76]
<b>83</b>	$C_{2v}$	planar	[f]	1.29(2), 1.30(2)	[65b]
<b>106</b> (R, R = 1,1,3,3-Tetramethyl- 2-indanylieden)	$C_i$	planar			[67]
Octachlor- [4]radialen <b>79</b>	$C_2$ ( $D_{2d}$ )	gefaltet	1.466(5), (26.5°)	1.326(5), 1.329(5)	[101]
Heptaphenyl- [4]radialen <b>69</b>	–	gefaltet [g]	1.478– (19.2°)	1.351– 1.359	[102]
Octaphenyl- [4]radialen <b>112</b>	( $D_{2d}$ )	gefaltet	1.504 [d]	1.347 [d]	[85]
<b>81</b>		gefaltet [h]	1.494(4)– (37.4°)	1.334(4)– 1.342(3)	[64]
<b>110</b>	( $D_{2d}$ ) [i]	gefaltet (19.1°)			[81a]
<b>92</b> (R = Me)	$C_2$	gefaltet	1.494(3), (35.0°)	1.324(3), 1.326(3)	[73a]
Decamethyl- [5]radialen <b>113</b>	( $C_2$ )	Halbsessel	1.496 [d]	1.349 [d]	[86]
Dodecamethyl- [6]radialen <b>99</b>	$C_i$ ( $D_{3d}$ )	Sessel	1.504(2)– 1.509(3)	1.339(2)– 1.344(2)	[78]
Hexakis(benzo-1,3- dithiol-2-yilden)cyclo- hexan	–	Twist- Boot [j]	1.49 [d]	1.34 [d]	[96]
Hexakis(ethyliden)- cyclohexan <b>117</b>	( $S_6$ )	Sessel	1.493(3)– 1.495(2)	1.332(3)– 1.337(3)	[103]
<b>28</b>	$C_i$	planar	1.439– 1.452	1.363– 1.376	[25]

[a] Aus Kristallstrukturanalysen, für **1** aus Elektronenbeugungsmessungen in der Gasphase. [b] Angegeben ist die kristallographische Symmetrie und/oder (in Klammern) eine kristallographisch nicht exakt erfüllte Symmetrie; für **1** wurde die Bindungsgeometrie unter Annahme der  $D_{3h}$ -Symmetrie abgeleitet. [c] Standardabweichungen in Klammern. [d] Mittelwerte. [e] Die Abweichungen der Methylen-Kohlenstoffatome von der besten Ebene durch alle C-Atome sind gering (0.006–0.05 Å). [f]  $C_{\text{Allen}}-C_{\text{Alken}}$  1.50(2) Å;  $C_{\text{Allen}}-C_{\text{Allen}}$  1.624(5) Å;  $C_{\text{Alken}}-C_{\text{Alken}}$  1.596(5) Å. [g] Torsionswinkel  $R_2C=C-C=CR_2$ : -54.6, 41.7, -18.1, 27.7°. [h] Torsionswinkel  $R_2C=C-C=CR_2$ : 65.6° (Mittelwert). [i] Estergruppen nicht berücksichtigt. [j] Beim Erhitzen (79 °C, Xylool) wandelt sich diese Form in eine andere Modifikation um, in der der Cyclohexan-Ring wahrscheinlich eine Sesselkonformation einnimmt.

sem Thema befaßt, wobei als Kriterien insbesondere nach verschiedenen Ansätzen berechnete  $\pi$ -Resonanzenergien<sup>[106]</sup>, Indices der Gesamt- $\pi$ -Elektronendichte<sup>[107]</sup> und die absolute/relative Härte<sup>[108]</sup> dienten. Fazit dieser Arbeiten ist, daß alle Radialene nichtaromatisch sind. Das aus vielen Rechnungen<sup>[109]</sup> hervorgehende und strukturanalytisch belegte Auftreten lokalisierter endocyclischer Einfachbindungen und exocyclischer Doppelbindungen sowie die Nichtplanarität der substituierten höheren Radialene sprechen ebenfalls deutlich gegen eine Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronendichte.

Die Einführung trigonal umgebener Zentren in Dreiringe führt zu einer beträchtlichen Erhöhung der Spannungsenergie, bei höhengliedrigen Ringen sind dagegen nur geringe Effekte festzustellen<sup>[110]</sup>. Ein quantitativer Vergleich der Stammverbindungen **1**–**4** ist bisher nicht möglich, weil experimentell bestimmte thermochemische Daten fast völlig fehlen. Lediglich für **1** wurde aus den Fragmentierungsprozessen des durch Photoionisation oder Elektronenstoßionisation (EI) erzeugten Molekül-Ions **1**<sup>+</sup> eine Bildungsenthalpie

$\Delta H_f^\circ = 396.12 \text{ kJ mol}^{-1}$  bestimmt und daraus eine Spannungsenergie von  $226.3 \text{ kJ mol}^{-1}$  abgeleitet<sup>[111]</sup>. Dieser Wert ist um  $56 \text{ kJ mol}^{-1}$  niedriger als der, den man aus der Zunahme der Spannungsenergie beim Übergang von Cyclopropan zu Methylencyclopropan und unter Annahme der Additivität dieses Effekts bei Einführung der zweiten und dritten Doppelbindung erhält<sup>[112]</sup>.

### 3.2. Elektronenspektren

Die längstwelligen UV-Absorptionen der Stammverbindungen **1** und **2** (Tabelle 3) sind gegenüber 1,2-Dimethylen-

Tabelle 3. UV-Absorptionsmaxima der Radialene **1**, **2** und **4** sowie längstwellige Absorptionsmaxima einiger substituierter Radialene mit erweiterter  $\pi$ -Konjugation.

Radialen	Solvans	$\lambda_{\max} [\text{nm}] (\lg \epsilon)$	Lit.
<b>1</b>	Gasphase	$289 (3.97 \pm 0.09)$	[114]
<b>2</b>	Ethanol	$208 (4.70 \text{ [a]}), 263 (3.84), 271 (3.90), 281 (3.84), 296 (3.62)$	[7]
<b>4</b>	Hexan	220	[9]
<b>38</b> ( $R = t\text{Bu}$ )	Benzol	685 (4.68)	[35 a]
<b>39</b>	Chloroform	850 (4.18)	[36]
<b>44</b>	Benzol	609 (4.80), 640 (sh, 4.25)	[41 a]
<b>45a</b>	Chloroform	557 (4.35)	[52]
<b>52</b>	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	615 (4.72), Schwanz bis 800 nm	[46]
<b>80</b>	Cyclohexan	595 (4.35)	[63]
<b>95</b>	Cyclohexan	496 (4.34)	[75]

[a] Zur Ermittlung der Extinktionskoeffizienten siehe Lit. [7].

cyclopropan ( $\lambda_{\max} = 232 \text{ nm}$ ) bzw. 1,2-Dimethylencyclobutan ( $\lambda_{\max} = 248 \text{ nm}$ ) deutlich bathochrom verschoben. Dies entspricht dem von linearen Polyenen her bekannten Effekt erweiterter Konjugation. Qualitativ lassen sich die erwähnten Unterschiede mit einem PMO-Modell (PMO = Perturbational Molecular Orbital) erklären, bei dem die  $\pi$ -MOs von **1** und **2** aus der Linearkombination der  $\pi$ -MOs einer s-cis-Butadien- mit denen einer Ethylen-Einheit ( $\rightarrow 1$ ) bzw. zweier s-cis-Butadien-Einheiten ( $\rightarrow 2$ ) hervorgehen<sup>[23]</sup>; zur quantitativen Berechnung elektronischer Übergänge in Radialenen siehe Lit. <sup>[3, 113]</sup>. Das kurzwellige Absorptionsmaximum des [6]Radialens weist auf die Sesselform des Moleküls hin, in dem eine ausgedehnte Konjugation zwischen den  $\pi$ -Elektronensystemen nicht möglich ist.

Die UV-Spektren permethylierter Radialene sind denen der Stammverbindungen bis auf die durch die Alkylgruppen hervorgerufene bathochrome Verschiebung sehr ähnlich; Abbildung 1 macht deutlich, daß sich das längstwellige Absorptionsmaximum mit steigender Ringgröße zu kürzeren Wellenlängen verschiebt. Durch Ausdehnung der  $\pi$ -Konjugation können die längstwelligen Absorptionsmaxima bis weit in den sichtbaren Bereich verschoben werden; Tabelle 3 gibt dazu einige Beispiele.

Die Photoelektronenspektren von **1**<sup>[114]</sup> und **2**<sup>[48]</sup> sowie der permethylierten Derivate des [3]<sup>[115]</sup>, [4]<sup>[116]</sup> und [6]Radialens<sup>[117]</sup> sind gemessen und die Elektronenzustände des jeweiligen Molekül-Ions auf der Basis von MO-Rechnungen zugeordnet worden. Von Bedeutung für die Leichtigkeit der Oxidation zum Radikalkation (siehe Abschnitt 4.5.) ist die Beobachtung, daß der Ersatz der H-Atome des

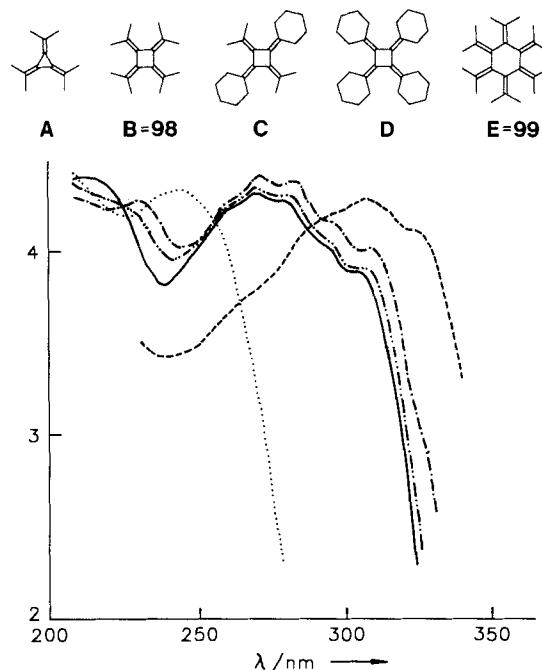


Abb. 1. Elektronenspektren peralkylierter Radialene (nach Lit. [77 b]). ----A, ——B, -·---C, -·---D, ···E.

[4]Radialens durch acht Methylgruppen dessen erstes vertikales Ionisationspotential von 8.35 auf 7.30 eV erniedrigt.

### 3.3. IR- und Raman-Spektren

Die IR- und Raman-Spektren von **1**<sup>[99b]</sup>, **2** und  $[\text{D}_8]\text{2}$ <sup>[49]</sup> sowie von Octachlor[4]radialen **79**<sup>[118]</sup> sind analysiert worden. Für **1** und **2** ließ sich aus den Daten eindeutig auf die Molekülsymmetrie schließen; für **79** sind die Spektren in Lösung mit der  $D_{2d}$ -Symmetrie vereinbar, von der das Molekül im Kristall nur geringfügig abweicht (siehe Tabelle 2). In Tabelle 4 sind die C=C-Streckschwingungsfrequenzen sowie

Tabelle 4. Wellenzahlen, Intensitäten und Zuordnungen von C=C-Streckschwingungen in einigen Radialenen.

Radialen	Symmetrie	$\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}]$ [a, b]
<b>1</b>	$D_{3h}$	Raman [c]: 1800 (vs, $A'_1$ (p)), 1620 (vs, $E'$ (dp)) IR [d]: 1634 (w)
<b>2</b>	$D_{4h}$	Raman [e]: 1681 (vw, $A_{1g}$ (p)), 1662 (w, $B_{1g}$ (dp)) IR [e]: —
<b>98</b>	$D_{2d}$	Raman: 1707 (vs, $A_1$ (p)), 1662 (m, $B_2$ (dp)), 1650 (s, $E$ (dp)) IR: 1658, 1645
	$C_{2v}$	Raman: 1695 (vs), 1652 (m), 1647 (m), 1638(s) IR: 1658, 1654, 1640
<b>79</b>	$D_{2d}$	Raman [f]: 1610 ( $B_2$ oder $E$ (dp)), 1596 ( $E$ oder $B_2$ (dp)) IR [f]: 1611 (s), 1595 (vs)
<b>99</b>	$D_{3d}$	Raman: 1650 (vs, $A_{1g}$ (p)), 1637 (s, $E_g$ (dp)) IR: 1639 (vw)

[a] Abkürzungen: vs = sehr stark, s = stark, m = mittelstark, w = schwach, vw = sehr schwach; p = polarisiert, dp = depolarisiert. [b] Alle Spektren an KBr-Preßlingen, wenn nicht anders angegeben. [c] Flüssigkeit,  $-65^\circ\text{C}$ . [d] Gasphase, Raumtemperatur. [e] Polykristalliner Feststoff,  $-190^\circ\text{C}$ . [f] In  $\text{CCl}_4$ .

die getroffenen Zuordnungen für **1**, **2**, **79** und einige peralkylierte Radialene<sup>[77b]</sup> zusammengestellt. Die symmetrischen Streckschwingungen, die in den Raman-Spektren jeweils bei höchster Frequenz erscheinen, sind in den gezeigten Fällen IR-inaktiv. Die hohe Frequenz der symmetrischen C=C-Valenzschwingung in **1** liegt im Bereich der für Methylencyclopropane und Dimethylencyclopropane gefundenen Werte (siehe z.B. Lit. <sup>[5b]</sup>). Im [4]Radialen liegt diese Schwingung nur bei geringfügig höherer Frequenz als in Alkenen des Typs  $R_2C=CH_2$  ( $1680-1630\text{ cm}^{-1}$ ).

### 3.4. NMR-Spektren

NMR-spektroskopisch weisen sich die Radialene als typische Alkene aus (Tabelle 5). So unterscheiden sich die  $\delta$ -Wer-

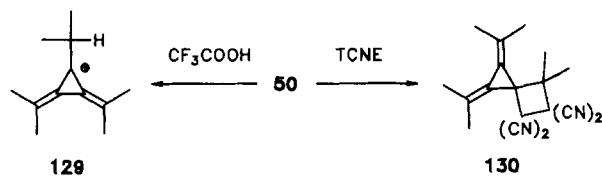
Reaktivität dieser Radialene (vielleicht mit Ausnahme von **4**) bisher sehr eingeschränkt und ihre Nutzung als Synthesebausteine praktisch verhindert. Mit steigendem Substitutionsgrad werden die Radialene zunehmend stabiler; permethylierte Radialene können unter Normalbedingungen als völlig stabil betrachtet werden (vielleicht mit Ausnahme des mäßig sauerstoffempfindlichen Hexamethyl[3]radialens<sup>[5]</sup>).

Gemeinsam ist den Radialenen **1**, **2** und **4**, daß sie gegenüber verdünnten Mineralsäuren und starken Basen relativ stabil sind. Typische Reaktionen sind die Addition von Elektrophilen und die Cycloaddition elektronenarmer Verbindungen, wobei jedoch unterschiedliche Produkte entstehen können<sup>[120]</sup>. Wir werden im folgenden die charakteristischen Reaktionen der einzelnen Radialenklassen getrennt besprechen und uns dann den interessanten Redoxeigenschaften funktionalisierter Radialene zuwenden.

### 4.1. Reaktionen von [3]Radialenen

Die katalytische Hydrierung von [3]Radialen **1** mit Pd/C liefert unter Ringöffnung ein Gemisch aus 3-Methylpentan und 3-Methyl-2-penten. Mit Rh-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als Katalysator wurde neben dem Alkan und isomeren C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>-Alkenen auch ein kleiner Anteil an all-cis-1,2,3-Trimethylcyclopropan erhalten<sup>[33b]</sup>. Außer der Umsetzung mit PdCl<sub>2</sub> · 2 PhCN, die zu einem sehr schwerlöslichen Komplex unbekannter Struktur der Summenformel [PdCl<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>] führt<sup>[33b]</sup>, scheinen keine weiteren Reaktionen von **1** bekannt zu sein.

Löst man Hexamethyl[3]radialen **50** in Trifluoressigsäure, so bildet sich das Kation **129**, das elektronenspektroskopisch ( $\lambda_{\max} = 480\text{ nm}$ ) charakterisiert wurde<sup>[121]</sup>. Eine Parallele hierzu findet man beim Hexamethyl[6]radialen (siehe Abschnitt 4.3.). Mit Tetracyanethylen (TCNE) reagiert **50** zum [2 + 2]-Cycloaddukt **130**; intermedial lässt sich ein violett-blauer Charge-Transfer-Komplex beobachten<sup>[5b]</sup>.



### 4.2. Reaktionen von [4]Radialenen

[4]Radialen **2** ist dank seines vergleichsweise einfachen Zugangs (Schema 7, Abschnitt 2.2.) und seiner bequemen Handhabbarkeit (der Kohlenwasserstoff ist bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  unbegrenzt haltbar und kann dank seiner Flüchtigkeit bequem mit den üblichen Hochvakuumtechniken transferiert und dosiert werden<sup>[7, 50]</sup>) von allen bislang beschriebenen Radialenen der am gründlichsten untersuchte Vertreter dieser Substanzklasse. Als „Doppeldien-System“ bietet sich **2** als Komponente für Mehrfach-Diels-Alder-Additionen an, und Griffin und Peterson haben bereits in ihren Pionierarbeiten zu Beginn der 60er Jahre über [2 + 4]-Cycloadditionen mit **2** berichtet<sup>[7]</sup>. Danach reagiert [4]Radialen mit Dienophilen wie TCNE bei  $0\text{ }^\circ\text{C}$  in Ethanol zum Mono-Diels-Alder-Ad-

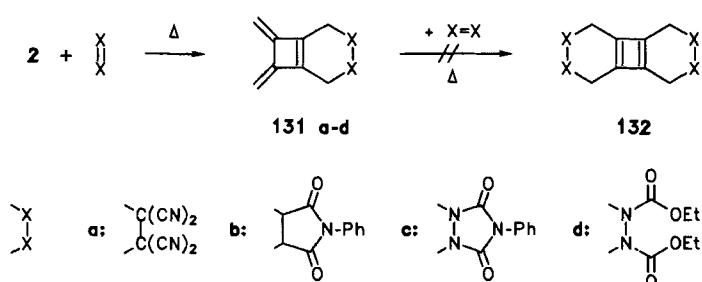
te der exocyclischen Protonen von **1**, **2** und **4** kaum von dem  $\delta$ -Wert der Protonen des Ethylen. Man erkennt daran sofort die Abwesenheit eines Ringstromeffekts – ein weiterer Hinweis darauf, daß es in Radialenen keine cyclische Delokalisierung von  $\pi$ -Elektronen gibt. In den <sup>13</sup>C-NMR-Spektren der Stammverbindungen **2** und **4** sind die Ring-C-Atome um  $\Delta\delta = 47$  bzw. 35 gegenüber den exocyclischen C-Atomen verschirmt. Die chemischen Verschiebungen unterscheiden sich dabei nur wenig von denen in Methylencyclobutan ( $\delta = 148.8$ , 105.2) bzw. in Methylencyclohexan ( $\delta = 149.2$ , 106.9)<sup>[119]</sup>. Der Ersatz der olefinischen H-Atome durch Methygruppen äußert sich in dem üblichen Substituenteneffekt – Entschirmung des  $\alpha$ - und Abschirmung des  $\beta$ -C-Atoms. Beide Effekte fallen in den permethylierten Radialenen allerdings deutlich geringer aus als in einfachen Alkenen.

### 4. Reaktivität

In Abschnitt 2 haben wir schon auf die extreme Sauerstoffempfindlichkeit (Polymerisation unter Inkorporierung von Sauerstoff) und hohe thermische Labilität der Stammverbindungen **1**<sup>[6, 33b]</sup>, **2**<sup>[7, 50]</sup> und **4**<sup>[9]</sup> hingewiesen. Radialen **1** polymerisiert in CCl<sub>4</sub>-Lösung schon bei  $0\text{ }^\circ\text{C}$ , **2** bildet in Ethanol bei  $20\text{ }^\circ\text{C}$  ein Dimer, und mikrokristallines **4** kann sich schon bei  $20\text{ }^\circ\text{C}$  heftig zersetzen. Diese unerfreulichen Eigenschaften haben ein breit angelegtes Studium der

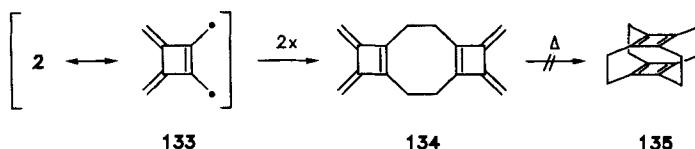
dukt **131a** (50%) und mit *N*-Phenylmaleimid entsprechend zu **131b** (25 °C, 100%).

Zur 2:1-Addition unter Bildung der tricyclischen Cyclobutadien-Derivate **132a** bzw. **132b** kommt es nicht. Auch die



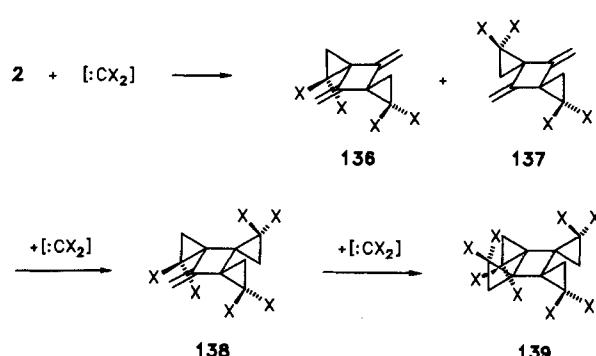
reaktiveren Dienophile Azodicarbonylurethane und „*N*-Phenyltriazolindion“ (4,5-Dihydro-4-phenyl-3*H*-1,2,4-triazol-3,5-dion, NPTD) können bei –78 °C die durch den antiaromatischen Charakter von **132** gesetzte Barriere nicht überwinden, und die Addition bleibt auf der Stufe von **131d** (90%) bzw. **131c** (46%) stehen<sup>[50]</sup>. Durch Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 20 °C wird **2** ein Reaktionsweg erschlossen, der bereits bei der ersten Darstellung von **2** beobachtet wurde: die Dimerisierung zum Cyclooctadien-Derivat **134**.

Als formale [4+4]-Cycloaddition ist die Dimerisierung von **2** zu **134** als konzertierter Prozeß symmetrieverboten; wahrscheinlicher ist ein schrittweiser, radikalischer Prozeß<sup>[50]</sup>, der aus der Resonanzstruktur **133** erfolgen könnte. Wie **131** sich der Zweitaddition widersetzt, so weicht **134** – vermutlich auch aus ähnlichen Gründen – der versuchten intramolekularen Cycloaddition zum [2.2.2]Cyclobutadienophan **135** aus: Bei der Gasphasenpyrolyse bei 220 °C zerfällt **134** wieder zu **2**, das „Superphan“ **135** entsteht nicht<sup>[87]</sup>.



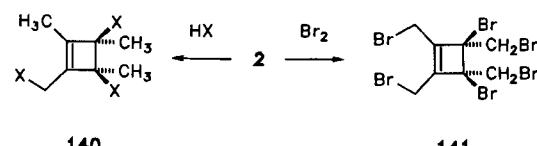
Zu den Cycloadditionen zählen auch die Carbenanlagerungen an **2**, durch die eine Verknüpfung von Radialen- und Rotanchemie gelang<sup>[122]</sup>. Nach der Makosza-Methode aus Chloroform erzeugtes Dichlorcarben :CCl<sub>2</sub> liefert mit **2** nach zwei Stunden bei Raumtemperatur in Pentan in 74% Ausbeute ein Produktgemisch, aus dem sich chromatographisch die beiden Bisaddukte **136** (33%) und **137** (41%) isolieren lassen.

Wird dieses Gemisch erneut Dichlorcarben ausgesetzt, so entstehen das Trisaddukt **138** (X = Cl, 54%) und Octachlor[4]rotan **139** (X = Cl, 30%), wobei die alternierende Anordnung der CCl<sub>2</sub>-Gruppen durch Röntgenstrukturanalyse nachgewiesen wurde<sup>[122]</sup>. Wird die gleiche Reaktion mit Dibromcarben :CBr<sub>2</sub> durchgeführt, so verlangsamt sie sich nicht nur insgesamt deutlich, sondern bleibt auch auf der Stufe von **136** und **137** (in beiden Fällen X = Br) stehen, was offenkundig sterische Gründe hat. Nicht überraschend vor



diesem Hintergrund ist schließlich die Beobachtung, daß die Methylenierung von **2** mit Diazomethan/Kupfer(I)-chlorid zu **138** (X = H) und **139** (X = H) führt, wenngleich es für beide Kohlenwasserstoffe bessere Herstellungsmethoden gibt<sup>[123]</sup>.

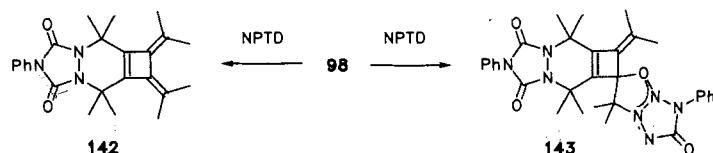
Als erste ionische Reaktionen von **2** wurden die Hydrochlorierung und -bromierung (–78 °C, Ether) sowie die Bromaddition (–20 °C, CCl<sub>4</sub>) beschrieben<sup>[50]</sup>. Die Additionen, die in guten Ausbeuten zu den Trisaddukten **140** (X = Cl: 68%, X = Br: 50%) und **141** (68%) führen, lassen



sich als Folge von 1,4-Additionen an eine der 1,3-Butadien-Einheiten von **2** mit zwei anschließenden 1,2-Additionen interpretieren. Durch thermische elektrocyclische Ringöffnung werden diese Polyhalogenycyclobutane erwartungsgemäß zu den entsprechenden Butadien-Derivaten geöffnet<sup>[50]</sup>.

Mit der Reaktionsfreudigkeit von **2** in Lösung oder in Substanz kontrastiert im übrigen seine hohe thermische Belastbarkeit in der Gasphase: Bis 850 °C verändert sich das Tetraen bei der Kurzzeitpyrolyse im Quarzrohr nicht! Erst ab 880 °C setzt eine Reaktion ein, die hauptsächlich zu Styrol (ca. 60%) führt, neben kleinen Anteilen von Phenylacetylen, *o*-Xylool, Toluol und Benzol. Die mechanistischen Details dieser tiefgreifenden Veränderungen im Kohlenstoffgerüst von **2** sind nicht bekannt<sup>[50]</sup>.

Octamethyl[4]radialen **98** verhält sich gegenüber TCNE wie die Stammverbindung **2**, liefert also glatt ein Diels-Alder-Addukt vom Typ **131a**. Mit NPTD dagegen entsteht sowohl das entsprechende 1:1-Produkt **142** als auch das Bettain-artige 2:1-Addukt **143**, dessen Konstitution röntgenstrukturanalytisch aufgeklärt wurde<sup>[78]</sup>.



Zu einem überraschenden Resultat führt auch die Umsetzung von **98** mit dem Cobaltkomplex **144**. Statt der erwarte-

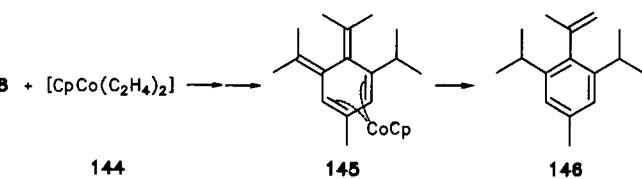
ten Verdrängung von Ethylen tritt eine katalytische Umlagerung von **98** zu 2-Isopropenyl-1,3-diisopropyl-5-methylbenzol **146** ein. Während in Toluol bei 60 °C auf dem Weg von **98** zu **146** keine Zwischenprodukte nachgewiesen werden können, lässt sich in Tetrahydrofuran bei der gleichen Temperatur der Komplex **145** isolieren, der damit als Inter-

methan, wobei sich allerdings eine Desilylierung zu **150** anschließt. Führt man diese Reaktionen in Tetrachlormethan durch, entsteht überraschenderweise der durch Röntgenstrukturanalyse identifizierte Bicyclus **151**. Mechanistisch ist diese Reaktion ungeklärt; vermutlich geht die Gerüstumlagerung von **92** und die formale Addition von HF aber auf eine im Reagens immer vorhandene Verunreinigung zurück<sup>[125]</sup>.

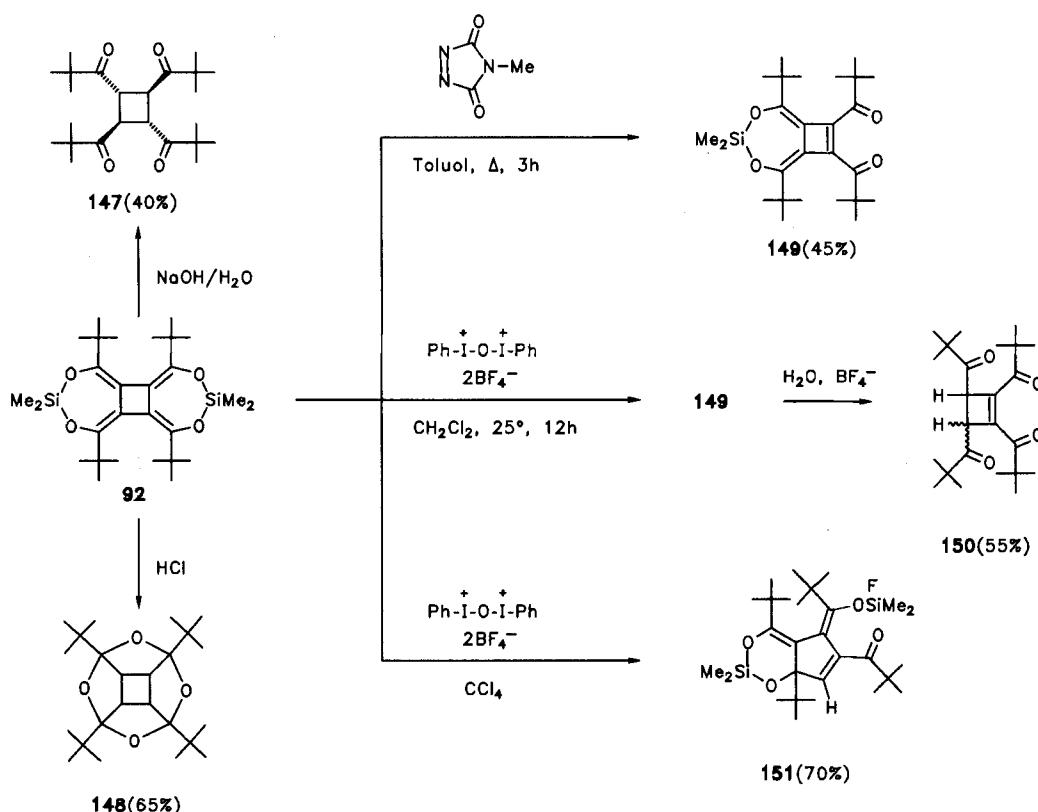
### 4.3. Reaktionen von [5]-, [6]- und höheren Radialenen

Das Studium des chemischen Verhaltens der Radialene jenseits von **2** beschränkt sich bislang praktisch ausschließlich auf die [6]Radialene, sieht man einmal von Einzelbeobachtungen wie der schon erwähnten Isomerisierung des Naphthalradialens **6** zu **128** ab (Abschnitt 2.5.). Es überrascht wenig, daß es die leicht erhältlichen und stabilen Alkylderivate des [6]Radialens wie **117** sind, über deren Reaktionsverhalten die meisten Resultate vorliegen.

Wie im Falle des [4]Radialens **2** sind mit **117** sowohl ionische Additionen als auch (vermutlich konzertiert verlaufende) [2 + 4]-Cycloadditionen durchgeführt worden (Schema 22).



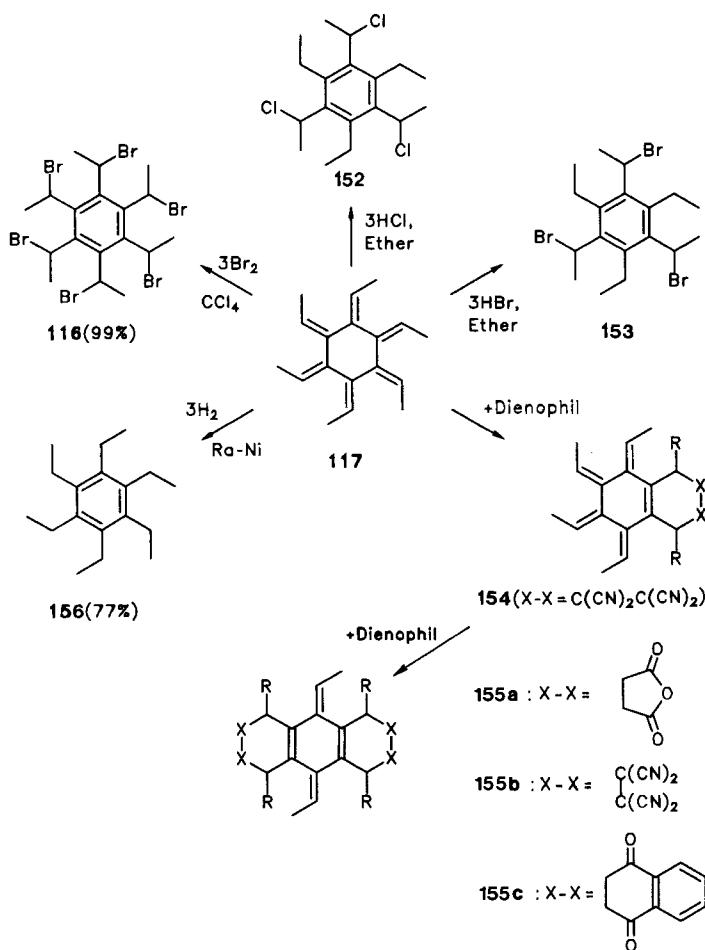
mediat dieser wiederum sehr weitgehenden Isomerisierung angesehen werden kann<sup>[124]</sup>. Abwechslungsreich und teils unerwartet reagiert auch das bereits erwähnte hochfunktionalisierte [4]Radialen **92**. In diesem Derivat können die Silylenolether-Gruppen hydrolytisch gespalten werden. Im Alkalischen entsteht dabei das all-trans-Tetrapivaloylcyclobutan **147**, während sich unter Säurekatalyse, vermutlich über die Stufe des all-cis-Isomers von **147** der pentacyclische Polyether **148** bildet (Schema 21)<sup>[73a]</sup>.



Schema 21. Reaktionen des elektronenreichen [4]Radialens **92**.

Mit *N*-Methyltriazolindion geht **92** keine [4 + 2]-Cycloaddition ein, was angesichts der Nichtplanarität der Dien-Einheiten nicht verwundert. Stattdessen tritt eine oxidative Desilylierung ein, die zu **149** führt. Ein zweiter Desilylierungsschritt, der **149** in ein Cyclobutadien umwandeln würde, erfolgt erwartungsgemäß nicht. Ganz analog reagiert **92** mit dem Iodoniumsalz  $[\text{Ph}-\text{I}^+-\text{O}-\text{I}^+-\text{Ph}]_2\text{BF}_4^-$  in Dichlor-

Die Anlagerung von Brom führt in Umkehr der Bildungsreaktion quantitativ zum Hexabromid **116** zurück<sup>[4, 90, 126]</sup>. Dieser als 1,4-Addition zu formulierende Prozeß ist auch bei der Anlagerung von Chlorwasserstoff zu **152** und Bromwasserstoff zu **153** vorherrschend<sup>[90]</sup>. In Medien hoher Acidität ( $H_o$  – 5 bis – 7) lässt sich **117** einfach protonieren<sup>[3]</sup>. Für die durch Diels-Alder-Reaktion aus **117** gebildeten Primärad-



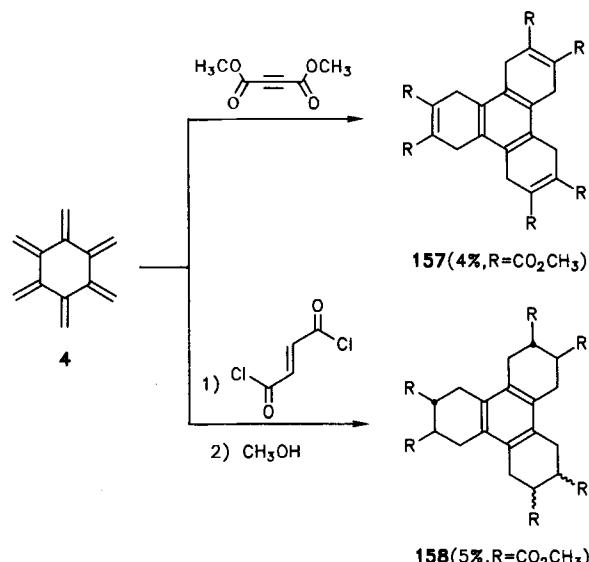
Schema 22. Additionsreaktionen an Hexamethyl[6]radialen 117. Ausbeuten [%]: 155a, 80; 155b, 76; 155c, 30. Ra-Ni = Raney-Nickel.

dukte 154 bieten sich im Prinzip zwei Wege zur Weiterreaktion an; eine „*meta*-artige“ Addition sollte zu angular anellierten 2:1-Addukten führen, eine „*para*-artige“ zu linear anellierten Produkten.

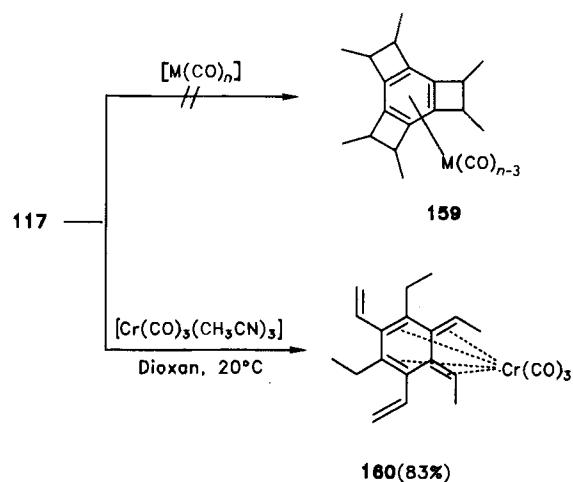
Tatsächlich werden mit zahlreichen Dienophilen – außer den in Schema 22 gezeigten kamen noch *p*-Benzochinon, Acetylendicarbonsäuredimethylester, Acrylsäureester, Acryl- und Crotonaldehyd zum Einsatz<sup>[127]</sup> – nur die linear konfigurierten Produkte 155 gebildet, wobei die Monoaddukte 154 meistens übersprungen werden<sup>[128]</sup>. Dies dürfte zum Teil auf die jeweils herrschenden Reaktionsbedingungen zurückzuführen sein: Unter den ursprünglich verwendeten drastischen Bedingungen (Erhitzen unter Rückfluß in Xylool, lange Reaktionszeiten) entstehen nur polymere Harze<sup>[90]</sup>, während in niedrigsiedenden Solventien (Ether, Tetrahydrofuran, Benzol) die erwarteten Addukte glatt und in meistens guten Ausbeuten isoliert werden können<sup>[127, 128]</sup>. Die Polymerbildung lässt sich vermutlich darauf zurückführen, daß die 2:1-Addukte 155, deren Konstitution sowohl spektroskopisch wie auch chemisch<sup>[129]</sup> gegenüber den ebenfalls möglichen angular-anellierten Addukten abgesichert wurde, als *p*-Chinodimethan-Derivate Oligo- und Polymerisationen eingehen können, wie es vom Stammsystem 1,4-Chinodimethan gut bekannt ist<sup>[130]</sup>. Daß eine *meta*-artige Addition – die zu 1,2-Chinodimethanen führen würde – nicht auftritt, dürfte in der für diese Addukte zu erwartenden sterischen Hinderung zwischen den Substituenten begründet sein. Hexaethyl[6]radialen (Hexapropyldencyclohexan) verhält sich

in Additionsreaktionen analog wie 117, nur reagiert es ein wenig langsamer als sein niedrigeres Homologes, was auch die bequeme Isolierung von 1:1-Addukten des Typs 154 ermöglicht<sup>[91]</sup>. Die katalytische Hydrierung von 117 liefert erwartungsgemäß Hexaethylbenzol 156<sup>[90]</sup>.

Während sich das sterisch ungehinderte [6]Radialen 4 ganz ähnlich wie 117 verhält – die Hydrierung führt zu Hexamethylbenzol<sup>[8, 10]</sup>, die Bromierung zu Hexakis(brommethyl)-benzol<sup>[9]</sup>, die Anlagerung von Acetylendicarbonsäuredimethylester zu 157<sup>[9]</sup>, die Reaktion mit Fumaroylchlorid gefolgt von Methanolysen zu 158 (das als Isomerengemisch anfällt<sup>[9, 131]</sup>) – ist das sterisch abgeschirmte Dodecamethyl-[6]radialen 99 gegenüber Dienophilen, selbst dem extrem starken Dienophil NPTD inert<sup>[78]</sup>.

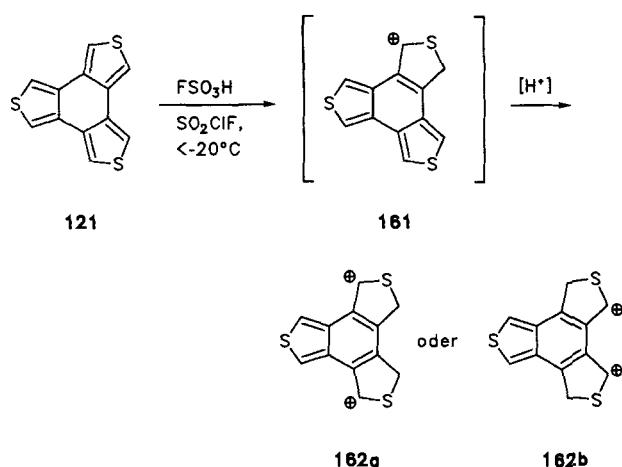


Mit Tris(acetonitril)tricarbonylchrom reagiert 117 (Dioxan, Raumtemperatur) nicht unter Bildung des erwarteten Chromkomplexes 159, sondern in guter Ausbeute im Sinne einer doppelten 1,5-Wasserstoffwanderung zu 160, dessen Struktur röntgenographisch bestimmt wurde<sup>[132]</sup>.



Als einziges komplexer aufgebautes [6]Radialen scheint bisher die Trischwefelverbindung 121 einer näheren Betrachtung unterzogen worden zu sein. Ihre Protonierung mit

Fluorsulfonsäure führt, vermutlich über das nicht beobachtete Monoprotonierungsprodukt **161**, zu einem Dikation, das entweder die Struktur **162a** oder **162b** hat<sup>[94]</sup>.



#### 4.4. Redoxeigenschaften von Radialenen

Das kreuzkonjugierte  $\pi$ -Elektronensystem macht die Radialene zu mehrstufigen Redoxsystemen; diese Eigenschaft ist intensiver untersucht worden als ihre sonstige chemische Reaktivität. Wie gut einzelne Reaktions- und Oxidationsstufen erzeugt und stabilisiert werden können, hängt naturgemäß von den Substituenten am Radialengerüst ab sowie davon, ob ein planares  $\pi$ -Elektronensystem mit möglichst weitreichender Ladungsdelokalisation realisiert werden kann.

So wurden die Stammverbindungen **1**, **2** und **4** durch Photoionisation in der Gasphase in die entsprechenden Molekülkationen überführt und diese photoelektronenspektroskopisch untersucht (siehe Abschnitt 3.2.), über elektrochemische Redoxreaktionen dieser Radialene in Lösung ist jedoch nichts bekannt. In Octamethyl[4]radialen **98** lässt das gegenüber **2** signifikant erniedrigte erste vertikale Ionisationspotential (Abschnitt 3.2.) eine leichtere Oxidation zum Radikalkation erwarten. Dies ist tatsächlich der Fall, jedoch weist die Irreversibilität sowohl des Oxidationsschrittes ( $+1.3$  V vs. gesättigte Kalomel-Elektrode (SCE)) wie auch des Reduktionsschrittes ( $-2.6$  V) im Cyclovoltammogramm auf die kinetische Instabilität der Radikal-Ionen bei Raumtemperatur in Lösung hin<sup>[116]</sup>. Unter den in Schema 23 angege-

Für die Stabilität der Radikalkationen peralkylierter [3]Radialene gilt im Grunde das Gleiche wie für **98**. So ist das Radikalkation von Hexamethyl[3]radialen **50** durch  $\gamma$ -Bestrahlung in einem organischen Glas erzeugt worden, während das Radikalkation von Tris(2-adamantyliden)cyclopropan unter den Bedingungen der Cyclovoltammetrie irreversibel gebildet wird<sup>[47b]</sup>.

Der Einfluß von Substituenten auf die Stabilisierung einzelner Redoxstufen sei am Beispiel substituierter [4]Radialene verdeutlicht (Tabelle 6).

Tabelle 6. Beobachtete Redoxstufen substituierter [4]Radialene A (● = eingesetzte Oxidationsstufe; die Zahlen geben die Potentiale in Volt gegen Ag/AgCl an. Zahlen in Klammern zeigen irreversible Elektronenübertragung an).

CR <sub>2</sub>	Ladungszustand							Lit.
	-2	-1	±0	+1	+2	+3	+4	
C(CN) <sub>2</sub>	163	● <sup>[a]</sup> 1.25	0					[134]
CH <sub>2</sub>	2	● <sup>[b]</sup>		● <sup>[c]</sup> 0				
CMe <sub>2</sub>	98		0 <sup>(-2.6)</sup> [a]	● <sup>(1.3)</sup> [a]	0			[116]
cyclo-C <sub>6</sub> O	80	0 -0.35	0 -0.05	●				[63]
cyclo-C <sub>6</sub> H <sub>2</sub>	95	0 -2.11	0 -1.64	● +0.62	0 +0.67			[75]
cyclo-C <sub>6</sub> NMe	62b			● -0.68 [d]	0 -0.73 [d] (+0.26) 0			[52b]
cyclo-C <sub>6</sub> NCO <sub>2</sub> Et	62a			● +0.12 [d] +0.08 [d]	0 +0.88 0 +1.39			[52b]
cyclo-C <sub>6</sub> S	164			● +0.20 [d] +0.24 [d]	0 (+0.98) 0 (+1.30) 0			[81a]
cyclo-C <sub>6</sub> S(CO <sub>2</sub> Me) <sub>2</sub>	110			● +0.65 [d] +0.70 [d]	0 (+1.29) 0 (+1.79) 0			[81a]

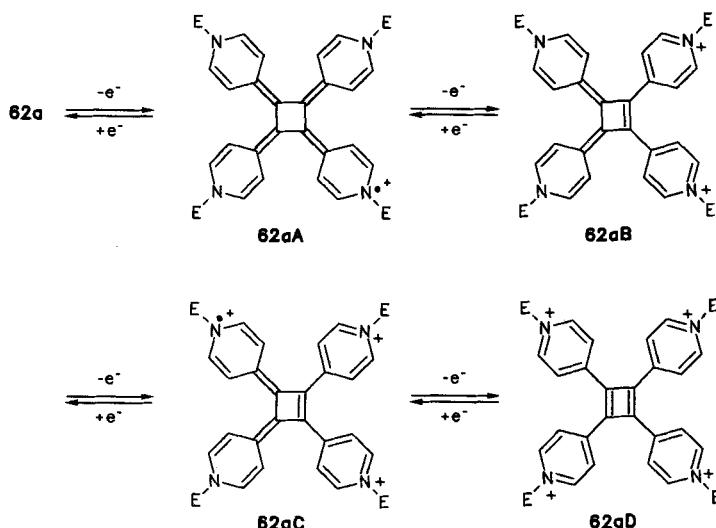
[a] Potential vs. SCE. [b] Das Dianion wurde durch zweifache Deprotonierung von 1,2-Dimethyl-3,4-dimethylencyclobuten mit *n*BuLi/TMEDA erzeugt. Beim Abfangen mit Methyliodid scheinen sich unter anderem Elektronentransferprozesse abzuspielen [135]. Elektrochemische Umwandlungen von **2**<sup>2-</sup> in **2** und umgekehrt sind nicht bekannt. [c] PE-spektroskopisch bestimmt. [d] Der erste Oxidationsschritt am Radialen erfolgt als Zweielektronentransfer.

Der Bogen spannt sich hier vom bislang noch unbekannten, hoch elektronenarmen Octacyan[4]radialen **163**, dessen Dianion als stabiles Tetrabutylammonium-Salz isoliert wurde, bis zu den elektronenreichen Tetrakis(1,4-dihydropyridin-4-yliden)- und Tetrakis(1,3-dithiol-2-yliden)cyclobutanen, die bis zu vier Elektronen abgeben können. Dazwischen liegt das fünfstufige Redoxsystem von **95**, in dem vollständig reversible Elektronenübergänge zwischen dem Dianion und Diakation möglich sind. Nur im Fall von **62a** ist die stufenweise Oxidation zum tetrakationisch substituierten Cyclobutadien **62aD** vollständig reversibel (Schema 24). Im Redoxgleichgewicht **62aC** ⇌ **62aD** dominiert das Radikalatrikation, für das man ebenso wie für das Dikation **62aB** (ein Quadratsäure-Derivat) völlige Delokalisation annehmen darf (> 99.99%).

Acceptorsubstituierte Radialene lassen sich in der Regel leicht zum Radikal anion und zum Dianion reduzieren. Als Beispiele seien die [3]Radialene **46** und **47** (siehe unten), das Tris(9-fluorenylidencyclopropan **52** (zwei reversible Ein-Elektronen-Reduktionen,  $E_{1/2}$  vs. Ag/AgCl:  $-0.27$  und  $-0.75$  V<sup>[46]</sup>) sowie die mit *para*-chinoiden Substituenten

Schema 23. Oxidation und Reduktion von **98**.

benen Bedingungen lassen sich jedoch das Radikal anion und das Radikalkation erzeugen und durch ihre (nahezu kongruenten) ESR- und <sup>1</sup>H-Elektron-Kern-Doppelresonanz (ENDOR)-Spektren charakterisieren<sup>[116, 133]</sup>.

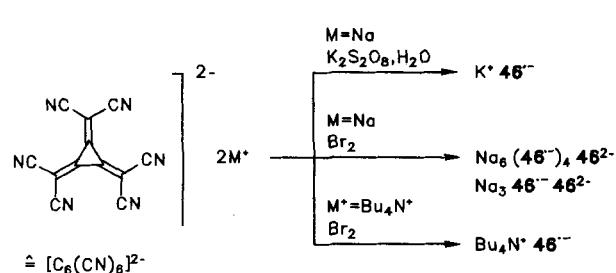


Schema 24. Das Radialen **62a** als vollständig reversibles, fünfstufiges Redoxsystem. E = COOEt.

verschienen [3]Radialene **38–44** und das [4]Radialen **80** erwähnt, die von West et al. zuerst hergestellt wurden. Diese zuletzt genannten Radialene zeigen in den Cyclovoltammogrammen normalerweise zwei wohldefinierte, reversible Ein-elektronenschritte (Ausnahme: Zweielektronen-Reduktion von **40**<sup>[37]</sup>), wobei der erste Reduktionsschritt bei relativ hohen (positiven) Potentialen erfolgt<sup>[37–40, 41a, 41c, 63, 136, 137]</sup>. In Übereinstimmung mit theoretischen Vorhersagen<sup>[138]</sup> sind diese Verbindungen also starke Elektronenacceptoren. Als Oxidationsmittel sind diese Radialene, berücksichtigt man die Potentiale beider Reduktionsschritte, im allgemeinen zwischen Chloranil und DDQ anzusiedeln<sup>[139]</sup>. So überrascht es auch nicht, daß die Tris(oxocyclohexadienyldien)cyclopropane **38** in Umkehrung ihrer Bildungsreaktion (vgl. Schema 2) durch Hydrochinon wieder zu den Bis(4-hydroxyaryl)cyclopropanen **37** reduziert werden; die analoge Reduktion des Anthrachinon-Derivats **39** gelingt allerdings erst mit Sn/HCl<sup>[36]</sup>.

Die Radikalionen der mit *para*-chinoiden Substituenten versehenen Radialene sind in vielen Fällen in Lösung (THF, Dichlormethan) persistent und wurden ESR-spektroskopisch charakterisiert<sup>[37–39, 41a, 41c, 63, 137, 140]</sup>. Da mit der zweistufigen Reduktion ein markanter Farbwechsel verbunden sein kann, sind diese Systeme als Materialien für die Verwendung in elektrochromen Displays ins Gespräch gebracht worden<sup>[41c]</sup>.

Hexacyan[3]radialen **46** ist ein sehr starker Elektronenacceptor<sup>[141]</sup>, der äußerst leicht zu **46<sup>·-</sup>** und **46<sup>2-</sup>** reduziert



Schema 25. Einelektronenoxidation des Dianions von **46**. a) Umkristallisieren aus Ethanol.

wird (siehe Abschnitt 2.1.). Das Radikalion **46<sup>·-</sup>** ist dagegen in einer Anzahl von Salzen isoliert worden. Gewöhnlich wird es aus dem Dianion **46<sup>2-</sup>** durch Einelektronenoxidation hergestellt; unter bestimmten Bedingungen entstehen dabei aber auch Komplexsalze, die sowohl **46<sup>·-</sup>** wie **46<sup>2-</sup>** enthalten<sup>[42]</sup> (Schema 25). Anders als **46** ist Hexakis(methoxycarbonyl)[3]radialen **47** problemlos isolierbar; bei seiner Reduktion mit Iodid wird das Radikalion **47<sup>·-</sup>** als kurzlebige Zwischenstufe durchlaufen<sup>[42]</sup>.

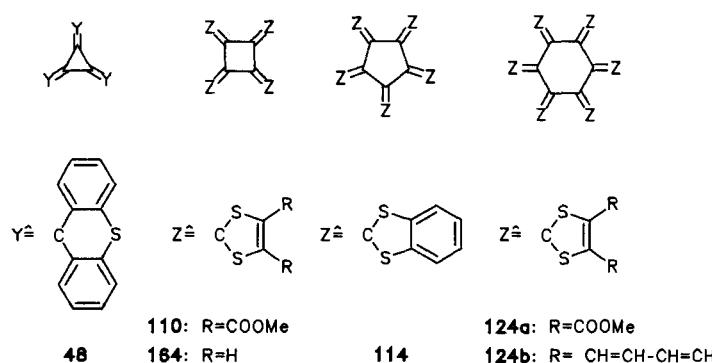
In der Gruppe der elektronenreichen Radialene sind von Yoshida et al. solche mit Schwefel als Donoratom untersucht worden<sup>[87]</sup>. Bei der elektrochemischen Oxidation findet man in der homologen Reihe der mit 1,3-Dithiol-2-yilden-Einheiten versehenen Radialene starke Unterschiede (Tabelle 6 und 7), wobei insbesondere der scheinbare Vierelektronen-Oxi-

Tabelle 7. Oxidationspotentiale einiger elektronenreicher Radialene (in Volt vs. Ag/AgCl, Lösungsmittel Dichlormethan. Zahlen in Klammern zeigen irreversible Schritte im Cyclovoltammogramm an).

Verb.	E <sub>1</sub>	E <sub>2</sub>	E <sub>3</sub>	Lit.
<b>44</b>	+0.67	+0.80		[44]
<b>110</b>	siehe Tabelle 6			
<b>164</b>	siehe Tabelle 6			
<b>114</b>		+0.36 [a]		[89 b]
<b>124a</b> [b]	+0.73	(+0.89)	(+1.13) [c]	[96]
<b>123b</b> [a, b]	+0.43	(+0.65)	(+0.81) [c]	[96]

[a] In Benzonitril; scheinbare Vierelektronen-Übertragung. [b] Modifikation mit Twist-Boot-Koformation des Sechsringes. [c] Zweielektronen-Übertragung.

dationsschritt des [5]Radialens **114** ins Auge fällt. Das [3]Radialen **48** kann mit Ti(CF<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub> über die Stufe von **48<sup>·+</sup>** (ESR-spektroskopischer Nachweis) zum isolierbaren Dikationensalz **48<sup>2+</sup> 2 CF<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>** oxidiert werden. Letzteres



liegt im Grundzustand sicher als Singulett vor, der thermisch zugängliche Tripletzustand ist jedoch nur 0.07 eV energiereicher<sup>[41, 142]</sup>.

## 5. Radialene als Bausteine für organische Leiter und organische Ferromagnete

Unter den organischen Materialien mit metallischer Leitfähigkeit sind in erster Linie molekulare π-Donor-Acceptor-Komplexe zu erwähnen, deren Prototyp das System TTF · TCNQ (TTF = Tetrathiafulvalen, TCNQ = Tetra-cyanochinodimethan) ist, ferner Radikalkationensalze vom

Typ  $D_mX_n$  ( $D$  = Donor,  $X$  = ladungskompensierendes Closed-Shell-Anion,  $m > n$ ), von denen einige sogar Supraleiter sind<sup>[143]</sup>. Die hohen Leitfähigkeiten solcher Systeme werden allerdings nicht erreicht, wenn man elektronenreiche Radialene (Tabelle 6) als Donorkomponenten einsetzt. Der Charge-Transfer(CT)-Komplex **164**·(TCNQ)<sub>2</sub> zeigt im Preßling bei Raumtemperatur eine spezifische elektrische Leitfähigkeit von 0.032 S cm<sup>-1</sup><sup>[181a]</sup>, für den Komplex aus **164** und vier TCNQF-Einheiten (TCNQF = Tetracyanotetrafluorochinodimethan) beträgt sie 0.075 S cm<sup>-1</sup><sup>[184]</sup>. Einkristalle dieser Komplexe konnten bisher nicht erhalten werden<sup>[89a]</sup>. Das [3]Radialen **48** und das [6]Radialen **124b** bilden mit den üblichen Elektronenacceptoren keine CT-Komplexe.

Durch Elektrokristallisation wurden die Perchlorate und Hexafluorophosphate des Radikalkations von **164'** (Benzol-1,3-dithiol-2-yliden statt 1,3-Dithiol-2-yliden) in Form sehr kleiner Einkristalle erhalten. Ihre spezifische elektrische Leitfähigkeit beträgt bei Raumtemperatur 1 S cm<sup>-1</sup>, jedoch zeigt sie die für Halbleiter charakteristische Temperaturabhängigkeit<sup>[89a]</sup>.

In Hinblick auf die nichtplanare Struktur der eingesetzten Radialene (siehe Abschnitt 3.1.) sind die bisher erzielten, ein wenig unbefriedigenden Ergebnisse nicht unerwartet. Hoffnungen auf höhere Leitfähigkeiten ruhen auf den CT-Komplexen und Radikalkationensalzen des bisher noch unbekannten, planaren Tris(1,3-dithiol-2-yliden)cyclopropan. Als Donorkomponente eignen sich auch die [6]Radialene **27**<sup>[25]</sup> und **28**<sup>[26]</sup>. Ähnlich wie Perylen bilden sie mit Iod Komplexe, wobei zwischen Perylen und **27** eine recht große Ähnlichkeit im Hinblick auf Leitfähigkeit und geringe Stabilität dieser Komplexe besteht. Der 1:1-Komplex von **28** und Iod weist eine relativ hohe spezifische elektrische Leitfähigkeit auf (0.11 S cm<sup>-1</sup><sup>[26]</sup>).

Auf der Suche nach ferromagnetischen Feststoffen, die aus Molekülen oder Molekülverbänden aufgebaut sind („molecular solids“<sup>[144]</sup>), befinden sich mehrere Arbeitsgruppen. Über den ersten ferromagnetischen metallorganischen Komplex,  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2]^+[\text{TCNE}]^-$ , ist erst vor kurzem berichtet worden<sup>[146, 147]</sup>. Ferromagnetische Kopplung in einem aus Molekülverbänden aufgebauten Feststoff bedeutet im wesentlichen die Stabilisierung eines Triplettzustandes. Es gibt mehrere Konzepte, wie man diese Eigenschaft erreichen könnte<sup>[147c]</sup>. McConnell schlug 1967<sup>[148]</sup> solche ionischen Charge-Transfer-Komplexe als geeignet vor, bei denen Radikalkation-Donoren und Radikal-anion-Acceptoren in alternierender Anordnung lineare Stapel bilden und bei denen entweder die Donor- oder die Acceptor-komponente einen neutralen Triplett-Grundzustand aufweist, so daß ein Ladungstransfer vom Acceptor auf den Donor („back charge-transfer“) einen gewissen Anteil an Triplett-Charakter in den Grundzustand des Komplexes mischt. Unter diesen Umständen würde es zu einer ferromagnetischen Kopplung der Spins benachbarter Ionen kommen. Von Miller und Epstein<sup>[145, 147c]</sup> stammt eine Erweiterung und Verallgemeinerung des McConnell-Modells. Ihre Kernaussage sei hier im Original wiedergegeben: „... assuming the electron-transfer excitation arises from the partially occupied molecular orbitals (POMO), to achieve ferromagnetic coupling in a molecular solid via the McConnell mechanism a stable radical (neutral, cations/anions, or ions with small diamagnetic counterions) must possess a degenerate POMO that is not half-filled and the lowest excited

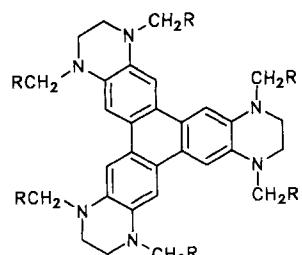
state formed via virtual charge transfer (retro or forward) possesses the same spin multiplicity and mixes with the ground state“<sup>[147c]</sup>. Die Entartung der Grenzorbitale kann dabei zufällig oder symmetriebedingt sein; im zweiten Fall setzt z.B. die zweifache Entartung der teilweise besetzten Molekülorbitale die Symmetrie  $D_{2d}$  oder  $C_3$  oder die einer höheren Punktgruppe für die Spezies mit dem (oder den) ungepaarten Elektron(en) voraus.

Untersuchungen zur Realisierung dieses Modells erstrecken sich auch auf CT-Komplexe von Radialenen. Eine Arbeitsgruppe bei DuPont benutzte dabei das (diamagnetische<sup>[149]</sup>) Radikal-anion **46**<sup>-</sup> als Komponente für 1:1-CT-Komplexe mit metallorganischen Kationen wie  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2]^+{[150]}$ ,  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2]^+{[151]}$ ,  $[\text{Os}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2]^+{[152]}$  und  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_3\text{H}_3)\text{M}]^+ (\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}){[153]}$ ; bei keinem dieser Komplexe konnte jedoch Ferromagnetismus festgestellt werden.

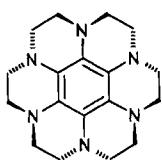
Mehrere elektronenreiche Radialene mit einer ungeradzahligen Symmetriearchse sind ebenfalls als Komponenten in organischen Ferromagneten in Betracht gezogen worden, nämlich Hexakis(dimethylamino)[3]radialen, Tris(1,3-dithiol-2-yliden)cyclopropan, das [3]Radialen **48** und das [5]Radialen **114**. Die beiden erstgenannten Radialene sind allerdings noch nicht hergestellt worden, und **48** bildet keine Donor-Acceptor-Komplexe. Dagegen haben die Komplexe von **114**, dessen Dikation einen Triplett-Grundzustand aufweist, mit starken Aczeptoren nicht<sup>[89b]</sup> die 1:1-Zusammensetzung, die nach der Theorie<sup>[147b, c]</sup> zum Aufbau alternierender linearer Ketten vom Typ  $\text{D}^{++}\text{A}^{--}\text{D}^{++}\text{A}^{--} \dots$  erforderlich sind, um das McConnell-Modell für organische Ferromagnete zu realisieren. Aus der Temperaturabhängigkeit der paramagnetischen Suszeptibilität der kristallinen Komplexe **114**·(DDQ)<sub>2</sub> und **114**·(TCNQF)<sub>4</sub> folgte eine schwache antiferromagnetische Wechselwirkung zwischen den radikalischen Komponenten. Der Komplex **114**·(**46**)<sub>2</sub> ist diamagnetisch<sup>[89b]</sup>.

Breslow hat eine Modifikation des McConnell-Modells präsentiert, die auf den Einsatz antiaromatischer Dikationen mit einem Triplett-Grundzustand abzielt. In diesem Fall ist ein Ladungstransfer in der „normalen“ Richtung erforderlich, also  $\text{D}^{++}\text{A}^{--} \rightarrow \text{D}^2+\text{A}^{2-}{[154]}$ . Dies führte zur Synthese der Donor-Acceptor-Komplexe **165**<sup>+</sup>**46**<sup>-</sup> und **166**<sup>+</sup>**46**<sup>-</sup><sup>[155]</sup>. Die Wahl des Radikal-anions von Hexacyan[3]radialen als Acceptor hatte vor allem zwei Gründe: Zum einen mußte darauf geachtet werden, daß die Redoxpotentiale der beiden Komplexbausteine zusammenpassen, und zum anderen sollte der Einbau dieser Komponente in den Kristall gewährleisten, daß die  $C_3$ -Symmetrie der Donor-Ionen erhalten blieb; das Donordikation hat ja nur wegen seiner dreizähligen Symmetriearchse einen Triplett-Grundzustand. Enttäuschenderweise wurde für beide Komplexe jedoch antiferromagnetische statt ferromagnetischer Kopplung gefunden.

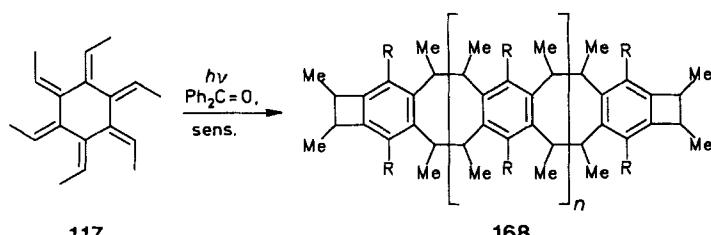
Das Hexaaminobenzol-Derivat **167** setzt sich mit **46**<sup>-</sup> zum ionischen Komplex **167**<sup>2+</sup>·**46**<sup>2-</sup> um<sup>[156]</sup>. Anders als **165** und **166** hat das Dikation **167**<sup>2+</sup> einen Singulett-Grundzustand, die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität des genannten Komplexes unterscheidet sich jedoch von anderen, im wesentlichen diamagnetischen Komplexen mit demselben Dikation durch einen ausgeprägten Anstieg der magnetischen Suszeptibilität oberhalb von etwa 150 K. Dieses Verhalten sowie die Ergebnisse von ESR-Messungen legen das Vorhandensein eines angeregten Triplettzustands von **167**<sup>2+</sup> sowie einer weiteren Spezies mit



165 : R = CF<sub>3</sub>  
166 : R = CHF<sub>2</sub>



167



Schema 26. R = Et, CH<sub>2</sub>=CH, CHMeCHMe ( $\cong$  Brücke zwischen zwei Arylringen); sens. = Sensibilisator.

einem thermisch anregbaren Tripletzustand nahe; die Details sind allerdings noch nicht verstanden.

Für die bisherigen Mißerfolge beim Versuch, organische Ferromagnete auf Radialen-Basis (oder mit anderen Komponenten) herzustellen, mag es verschiedene Gründe geben<sup>[145, 147b, 147c, 155]</sup>, deren Aufzählung jedoch über die Thematik dieses Artikels hinausgeht. Es möge die Feststellung genügen, daß einige vielversprechende Konzepte zum Design organischer Ferromagnete existieren, daß aber die Suche nach zueinander passenden Komponenten weiter gehen muß, wobei vermutlich auch neuartige Radialene als Donor- und Acceptorkomponenten eine Rolle spielen werden.

## 6. Ausblick

Die beträchtlichen, gerade in der allerjüngsten Vergangenheit erzielten Fortschritte auf dem Radialengebiet haben dazu geführt, daß diese Klasse hochungesättigter Verbindungen allmählich ihren Exotenstatus verloren. Wie die vorangegangenen Abschnitte zeigen, können die Stammverbindungen und ihre Alkyl- und Aryl-Derivate in meist einfachen Reaktionen in guten Ausbeuten hergestellt werden, die strukturellen und spektroskopischen Eigenschaften dieser Substanzen sind mittlerweile bekannt und auch die Theoretiker beginnen sich mehr und mehr für die Radialene als Substanzklasse zu interessieren.

Als Mangel muß man nach wie vor die Tatsache empfinden, daß es noch nicht gelungen ist, in größerem Umfang Radialene mit abwandlungsfähigen funktionellen Gruppen herzustellen, wobei besonders Carbonylgruppen-enthaltende Substituenten aller Art von Interesse wären. Auf das Fehlen von Methoden zur Gewinnung diastereomerreiner Radialen-Derivate wurde bereits in der Einleitung verwiesen.

Was das reaktive Verhalten der Radialene anbelangt, so sind die Grundlagen gelegt, aber es klaffen auch noch große Lücken. Als Polyolefine müßten Radialene beispielsweise interessante Substanzen für photochemische Untersuchungen sein – tatsächlich gibt es über die Photochemie der Radialene bislang kaum Arbeiten. Eine überraschende Photooligomerisierung, die möglicherweise als erster Beleg für die Nutzung von Radialenen als Polymerbausteine gewertet werden kann, ist die sensibilisierte Photoaddition von 117 (Schema 26).

Bei dieser Reaktion entsteht laut Molekulargewichtsmessungen ein Hexamer, dem die Struktur 168 zugeschrieben worden ist<sup>[157]</sup>. Produkte einer „vinylischen“ Polymerisation entstehen aus 117 beim Erhitzen in Gegenwart von Radikalstartern oder bei  $\gamma$ -Bestrahlung nicht.

Auch als Liganden für neuartige Übergangsmetallkomplexe bieten sich einige Radialene an; die bislang bekannt gewordenen Komplexierungsversuche sind in unseren Augen lediglich ein bescheidener Anfang.

Bei hochungesättigten Verbindungen stellt sich auch immer die Frage nach ihrer Toxizität, besonders ihren cancerogenen Eigenschaften. Daß auf diesem Gebiet kaum entsprechende Daten vorliegen, überrascht in Anbetracht der Neuheit der Substanzklasse kaum. Immerhin konnte gezeigt werden, daß Hexamethyl[6]radialen 117 nicht cancerogen ist<sup>[158]</sup>.

Einem möglichen Einsatz von Radialenen auf dem Gebiet der „neuen Materialien“ geben wir zwar Chancen, doch sollten die Erwartungen nicht allzu hoch gesteckt werden. Wie wir in Abschnitt 5 gezeigt haben, ist die Verwendung von Radialenen als Bausteine potentieller organischer Leiter und Ferromagnete bislang nicht von Erfolg gekrönt gewesen. Das Studium der Strukturmotive, die dem Aufbau niederdimensionaler Molekülkristalle von metallorganischen Donor-Acceptor-Komplexen (als Radialen-Acceptor wurde bisher nur das Hexacyan[3]radialen-Radikalanion benutzt, siehe Abschnitt 5.) zugrunde liegen, steckt noch in den Anfängen<sup>[153, 159, 160]</sup>. Derartige Untersuchungen könnten die Voraussetzung für das Design maßgeschneiderter Komplexe mit bestimmten magnetischen, elektrischen und optischen Eigenschaften sein. Ob Radialen-Derivate je zu praktisch nutzbaren Displays werden, ob man organische Leiter aus ihnen gewinnen kann, die anderen organischen Metallen überlegen sind, inwieweit Radialene als Bausteine für organische Ferromagnete nutzbar sind – all das sind Fragen, die zum gegenwärtigen Zeitpunkt nicht beantwortet werden können. Die Zahl der vielen Versprechungen über die Herstellung „neuer Materialien“ auf Radialen-Basis stimmt eher mißtrauisch. Gerade vor diesem Hintergrund halten wir es allerdings für höchst wünschenswert, Grundlagenforschung mit diesen ungewöhnlichen Verbindungen mit kreuzkonjugierten  $\pi$ -Elektronensystemen zu betreiben.

*Für die Unterstützung unserer Arbeiten auf dem Radialen-gebiet danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Volkswagen-Stiftung. Den Firmen BASF, Degussa, Hoechst und Bayer sind wir für die Bereitstellung von Sachmitteln und Chemikalien zu Dank verpflichtet. Unser Dank gilt ferner den Mitarbeitern, die diese Arbeiten unter nicht immer leichten Bedingungen – Experimentieren mit häufig kleinen Mengen hochreaktiver und hochempfindlicher Substanzen – durchgeführt haben; ihre Namen sind in den Literaturzitaten enthalten. Martin Vogtherr danken wir für das Zeichnen der Formeln.*

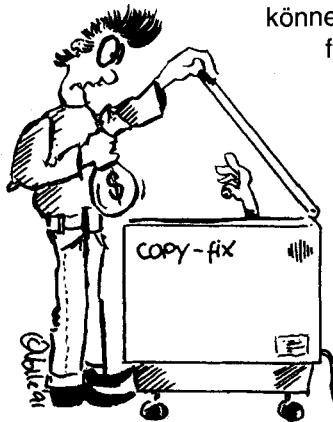
Eingegangen am 17. Januar 1992 [A 874]

- [1] H. Hopf, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 947–958; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 948–960.
- [2] Der Name wurde von J. R. Platt bei einer Gordon Conference vorgeschlagen und von E. Heilbronner in der Literatur eingeführt, siehe Lit. [3] sowie: A. Nickon, E. F. Silversmith, *Organic Chemistry: The Name Game*, Pergamon, New York, **1987**, S. 84.
- [3] E. Weltin, F. Gerson, J. N. Murrell, E. Heilbronner, *Helv. Chim. Acta* **1961**, *44*, 1400–1413.
- [4] H. Hopff, A. K. Wick, *Helv. Chim. Acta* **1961**, *44*, 19–24.
- [5] a) G. Köbrich, H. Heinemann, *Angew. Chem.* **1965**, *77*, 590; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1965**, *4*, 594; b) G. Köbrich, H. Heinemann, W. Zündorf, *Tetrahedron* **1967**, *23*, 565–584.
- [6] E. A. Dorko, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 5518–5520.
- [7] G. W. Griffin, L. I. Peterson, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 3398–3400; *1963*, *85*, 2268–2273.
- [8] A. J. Barkovich, E. S. Strauss, K. P. C. Vollhardt, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 8321–8322.
- [9] P. Schiess, M. Heitzmann, *Helv. Chim. Acta* **1978**, *61*, 844–847; vergleiche P. Schiess, M. Heitzmann, S. Rutschmann, R. Stäheli, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 4569–4572.
- [10] L. G. Harruff, M. Brown, V. Boekelheide, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 2893–2894; vergleiche R. Gray, L. G. Harruff, J. Krymowski, J. Peterson, V. Boekelheide, *ibid.* **1978**, *100*, 2892–2893.
- [11] M. Iyoda, H. Otani, M. Oda, Y. Kai, Y. Baba, N. Kasai, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1794–1796.
- [12] Eine tabellarische Zusammenstellung der bis ca. 1970 bekanntgewordenen  $[n]$ Radialene findet man bei B. S. Thyagarajan, *Intra-Sci. Chem. Rep.* **1970**, *4*, 42–47. – In einem Übersichtsartikel über  $[l.m.n]$ Hericene hat P. Vogel kürzlich auch die  $[n]$ Radialene 1–4 vergleichend behandelt, siehe Lit. [23].
- [13] H. Hart, A. Teuerstein, M. Jeffares, W.-J. Hukung, D. L. Ward, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 3731–3735.
- [14] a) J. Jullien, J. M. Pechine, F. Perez, J. J. Piade, *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 611–612; b) W. S. Trahanovsky, T. J. Cassady, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 8197–8201.
- [15] N. Müntzel, K. Kesper, A. Schweig, H. Specht, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 6239–6242.
- [16] W. Ando, Y. Hanju, T. Takata, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 4815–4816.
- [17] A. Maercker, F. Brauers, W. Brieden, B. Engelen, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *377*, C45–C51.
- [18] A. Maercker, F. Brauers, W. Brieden, M. Jung, H. D. Lutz, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 413–414; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 404–405.
- [19] A. Maercker, W. Brieden, T. Schmidt, H. D. Lutz, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 477–479; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 477–478.
- [20] M. Enders, A. Krämer, H. Pritzkow, W. Siebert, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 80–81; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 84–85.
- [21] Diese Einschränkung schließt das Naphthalradialen 6 ein, Verbindungen wie ein 3,4,5,6-Tetrakis(alkyliden)cyclohexen aber aus.
- [22] Die Bezeichnung „Hericen“ wurde von P. Vogel anstelle des von H. Hart vorgeschlagenen (und im Sinne unserer Definition unzutreffenden) Namens Bicyclo $[l.m.n]$ radialen eingeführt, siehe Lit. [23].
- [23] P. Vogel in *Advances in Theoretically Interesting Molecules Vol. 1* (Hrsg.: R. P. Thummel), JAI Press, Greenwich, CT, USA, **1989**, S. 201.
- [24] B. Halton, P. J. Stang, *Acc. Chem. Res.* **1987**, *20*, 443–448.
- [25] F. Wudl, R. C. Haddon, E. T. Zellers, F. B. Bramwell, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 2491–2493.
- [26] Y. Kono, H. Miyamoto, Y. Aso, T. Otsubo, F. Ogura, T. Tanaka, M. Sawada, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1254–1255; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1222–1224.
- [27] *Oxocarbons* (Hrsg.: R. West), Academic Press, New York **1980**; vergleiche G. Seitz, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1980**, *28*, 804–807.
- [28] R. F. C. Brown, F. W. Eastwood, G. D. Fallon, L. LaVecchia, K. Schank, *Aust. J. Chem.* **1989**, *42*, 451–457.
- [29] R. Neidlein, U. J. Klotz, *Arch. Pharm. (Weinheim)* **1985**, *318*, 92–94.
- [30] a) G. Seitz in *Oxocarbons* (Hrsg.: R. West), Academic Press, New York, **1980**, S. 30; b) K. Hesse, S. Hüning, H. J. Bestmann, G. Schmid, E. Wilhelm, G. Seitz, R. Matusch, K. Mann, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 795–797, zit. Lit.
- [31] N. Kimura, W. H. Watson, J. Nakayama, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 3719–3721.
- [32] H. Balli, V. Müller, A. Sézen-Gezgin, *Helv. Chim. Acta* **1978**, *61*, 104–107.
- [33] a) P. A. Waitkus, L. I. Peterson, G. W. Griffin, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 181–183; b) P. A. Waitkus, E. B. Sanders, L. I. Peterson, G. W. Griffin, *ibid.* **1967**, *89*, 6318–6327; vergleiche J. L. Laseter, A. Manmade, P. A. Waitkus, G. W. Griffin, *Spectrochim. Acta Part A* **1971**, *27*, 741–745.
- [34] I. A. D'yakonov, E. M. Kharicheva, V. A. Pankova, *Zh. Org. Khim.* **1969**, *5*, 85–91; *Chem. Abstr.* **1969**, *70*, 87087a.
- [35] a) R. West, D. C. Zecher, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 152–153; b) R. West, D. C. Zecher, *ibid.* **1970**, *92*, 155–161.
- [36] J. L. Benham, R. West, J. A. T. Norman, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 5047–5053.
- [37] D. E. Wellman, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 355–360.
- [38] D. E. Wellman, K. R. Lassila, R. West, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 965–971.
- [39] L. A. Wendling, R. West, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 1577–1580.
- [40] L. A. Wendling, R. West, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 1573–1577.
- [41] a) K. Komatsu, R. West, D. Beyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 6290–6296; b) R. West, D. Beyer, K. Komatsu, US-A 4133821, **1979**; *Chem. Abstr.* **1979**, *90*, 205790n; c) K. Takahashi, M. Ogiyama, *Chem. Lett.* **1991**, 129–132.
- [42] T. Fukunaga, M. D. Gordon, P. J. Krusic, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 611–613; vergleiche J. Mirek, A. Buda, *Z. Naturforsch. A* **1984**, *39*, 386–390.
- [43] T. Fukunaga, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 610–611.
- [44] T. Sugimoto, Y. Misaki, T. Kajita, T. Nagatomi, Z. Yoshida, J. Yamauchi, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1129–1131; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1078–1080.
- [45] H. D. Hartzler, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 4527–4531.
- [46] M. Iyoda, H. Otani, M. Oda, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1131–1132; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1080–1081.
- [47] a) M. Iyoda, A. Mizusuna, H. Kurata, M. Oda, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1690–1692; b) K. Komatsu, H. Kama, K. Takeuchi, *Abstr. Pap. 61st Annu. Meet. Chem. Soc. Jpn.*, Tokyo, **1991**, S. 1061.
- [48] T. Bally, U. Buser, E. Haselbach, *Helv. Chim. Acta* **1978**, *61*, 38–45.
- [49] F. A. Miller, F. R. Brown, K. H. Rhee, *Spectrochimica Acta Part A* **1972**, *28*, 1467–1478.
- [50] L. Trabert, H. Hopf, *Liebigs Ann. Chem.* **1980**, 1786–1800.
- [51] M. C. Lasne, J. L. Ripoll, J. M. Denis, *Tetrahedron* **1981**, *37*, 503–508.
- [52] a) M. Horner, S. Hüning, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 424–425; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, *16*, 410–411; b) M. Horner, S. Hüning, H. U. Reissig, *Liebigs Ann. Chem.* **1983**, 658–667.
- [53] M. Horner, S. Hüning, *Liebigs Ann. Chem.* **1983**, 642–657.
- [54] K. Tanaka, F. Toda, *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 2713–2716.
- [55] M. Iyoda, Y. Kuwatani, M. Oda, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3761–3762.
- [56] a) H. Meier, T. Echter, O. Zimmer, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 901–902; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 865–867; b) T. Echter, H. Meier, *Chem. Ber.* **1985**, *119*, 182–197.
- [57] Synthesen von  $[n]$ Cumulenen: a) H. Hopf, *The Chemistry of Ketenes, Allenes and Related Compounds Part 2* (Hrsg.: S. Patai), Wiley, Chichester, **1980**, Kap. 20; b) M. Murray, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, 4. Aufl. 1952–, Band V/2a, **1977**, S. 963.
- [58] E. Kloster-Jensen, J. Wirz, *Helv. Chim. Acta* **1975**, *58*, 162–177.
- [59] P. J. Stang, M. R. White, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 5429–5433.
- [60] Z. Berkovitch-Yellin, M. Lahav, L. Leiserowitz, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 918–920.
- [61] M. Kaftory, I. Agmon, M. Ladika, P. J. Stang, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 782–784.
- [62] B. Heinrich, A. Roedig, *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 367–368; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1968**, *7*, 375–376.
- [63] S. K. Koster, R. West, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1971**, 1380; *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 2300–2306.
- [64] F. W. Nader, C.-D. Wacker, H. Irngartinger, U. Huber-Patz, R. Jahn, H. Rodewald, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 877–878; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 852–853.
- [65] a) P. J. Stang, A. E. Learned, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 301–307; b) A. E. Learned, A. M. Arif, P. J. Stang, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 3122–3123.
- [66] a) H. D. Hartzler, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 4527–4531; b) H. D. Hartzler, US-A 3363011, **1968**; *Chem. Abstr.* **1968**, *68*, 59167s.
- [67] M. Iyoda, M. Oda, Y. Kai, N. Kanehisa, N. Kasai, *Chem. Lett.* **1990**, 2149–2152.
- [68] S. Basak, S. Srivastava, W. J. LeNoble, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 5095–5099; vergleiche W. J. LeNoble, S. Basak, S. Srivastava, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4638–4639.
- [69] Ein zu **85** analoges Produkt wurde bei der Cu<sup>1</sup>-katalysierten Dimerisierung von Tetramethylhexapentaen gefunden: L. T. Scott, G. J. DeCicco, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 2663–2666; C. Santiago, K. N. Houk, G. J. DeCicco, L. T. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 692–696.
- [70] R. O. Angus, Jr., R. P. Johnson, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 2880–2883.
- [71] H.-G. Zoch, G. Szeimies, R. Römer, G. Germain, J.-P. Declercq, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 2285–2310.
- [72] a) T. Inoue, T. Kaneda, S. Misumi, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 2969–2992; b) T. Hayashi, N. Mataga, T. Inoue, T. Kaneda, M. Irie, S. Misumi, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 523–526.
- [73] a) A. Fronda, G. Maas, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1750–1752; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1663–1665; b) A. Fronda, F. Krebs, B. Daucher, T. Werle, G. Maas, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *424*, 253–272.
- [74] L. Hagelee, R. West, J. Calabrese, J. Norman, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 4888–4892.
- [75] B. Hagenbruch, K. Hesse, S. Hüning, G. Klug, *Liebigs Ann. Chem.* **1981**, 256–263.
- [76] S. Hashmi, K. Polborn, G. Szeimies, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 2399–2401.
- [77] a) M. Iyoda, S. Tanaka, M. Nose, M. Oda, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 1058–1059; b) M. Iyoda, S. Tanaka, H. Otani, M. Nose, M. Oda, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8494–8500.
- [78] G. Wilke, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 189–211; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 185–206.

- [79] L. Stehling, G. Wilke, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 505–506; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 496–497.
- [80] M. Iyoda, Y. Kuwatani, M. Oda, Y. Kai, N. Kanehisa, N. Kasai, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1077–1079; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1062–1064.
- [81] a) T. Sugimoto, H. Awaji, Y. Misaki, Z. Yoshida, Y. Kai, H. Nakagawa, N. Kasai, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5792–5793; b) Z. Yoshida, Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 61/254 582 A2, **1986**; *Chem. Abstr.* **1986**, *106*, 196 433t.
- [82] Y. Misaki, Y. Matsumura, T. Sugimoto, Z. Yoshida, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 5289–5292.
- [83] Führt man die Cyclodimerisierung von **108** in Gegenwart von CO aus, entsteht das entsprechende Tetrakis(1,3-dithiol-2-yilden)-cyclopentanont: T. Sugimoto, Y. Misaki, Y. Arai, Y. Yamamoto, Z. Yoshida, Y. Kai, N. Kasai, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 628–629.
- [84] T. Sugimoto, H. Awaji, I. Sugimoto, Y. Misaki, Z. Yoshida, *Synth. Met.* **1987**, *19*, 569–572.
- [85] M. Iyoda, H. Otani, M. Oda, Y. Kai, Y. Baba, N. Kasai, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 5371–5372.
- [86] M. Iyoda, H. Otani, M. Oda, Y. Kai, Y. Baba, N. Kasai, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1794–1796.
- [87] L. Trabert, H. Hopff, unveröffentlicht.
- [88] Privatmitteilung von Prof. Dr. E. Haselbach (Fribourg).
- [89] a) T. Yoshida, T. Sugimoto, *Angew. Chem. Adv. Mater.* **1988**, *100*, 1633–1637; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. Adv. Mater.* **1988**, *100*, 1573–1577; b) T. Sugimoto, Y. Misaki, Z. Yoshida, J. Yamauchi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1989**, *176*, 259–268; c) T. Sugimoto, Y. Misaki, Y. Arai, Y. Yamamoto, Z. Yoshida, Y. Kai, N. Kasai, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 628–629.
- [90] H. Hopff, A. K. Wick, *Helv. Chim. Acta* **1961**, *46*, 380–386.
- [91] H. Hopff, A. Gati, *Helv. Chim. Acta* **1965**, *48*, 1289–1296; vgl. H. Hopff, A. Gati, *ibid.* **1965**, *48*, 437–443.
- [92] Zum Reaktionsmechanismus der bemerkenswerten **118** → 4-Isomerisierung siehe W. V. Dower, K. P. C. Vollhardt, *Tetrahedron* **1986**, *42*, 1873–1881; H. Hopff, D. Gottschild, W. Lenk, *Isr. J. Chem.* **1985**, *26*, 79–87.
- [93] Lit. [10] stellt weitere Wege zu **4** vor, die jedoch ohne Ausnahme mit der in Schema 19 beschriebenen Methode an Zugänglichkeit des Ausgangsmaterials **119**, Ausbeute, Produktreinheit und (relativ niedriger) Pyrolysetemperatur nicht konkurrieren können.
- [94] H. Hart, M. Sasaoka, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 4326–4327; vgl. L.-T. W. Lin, H. Hart, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 1027–1030.
- [95] Diese Substanz ist allerdings aus einem anderen Grunde von Interesse: Durch katalytische Hydrierung lässt sie sich in all-trans-1,2,3,4,5,6-Hexaisopropylcyclohexan, ein all-axial konfiguriertes Cyclohexan-Derivat überführen: Z. Goren, S. E. Biali, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 893–894.
- [96] T. Sugimoto, Y. Misaki, T. Kajita, Z. Yoshida, Y. Kai, N. Kasai, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 4106–4107.
- [97] H. Hart, M. Jeffares, A. Teuerstein, D. L. Ward, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 8012–8013.
- [98] E. A. Dorko, J. L. Hencher, S. H. Bauer, *Tetrahedron* **1968**, *24*, 2425–2434.
- [99] a) J. C. Burr, Jr., E. A. Dorko, J. A. Merritt, *J. Chem. Phys.* **1966**, *45*, 3877–3879; b) K. H. Rhee, F. A. Miller, *Spectrochim. Acta Part A* **1971**, *27*, 1–10; c) E. A. Dorko, R. Scheps, S. A. Rice, *Z. Phys. Chem. (Munich)* **1974**, *78*, 568–571.
- [100] H. Dietrich, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1970**, *26*, 44–53.
- [101] F. P. van Remoortere, F. B. Boer, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 3355–3360.
- [102] H. Hart, D. L. Ward, K. Tanaka, F. Toda, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 2125–2128.
- [103] W. March, J. D. Dunitz, *Helv. Chim. Acta* **1975**, *58*, 707–712.
- [104] a) M. Said, D. Maynau, J.-P. Malrieu, M.-A. Garcia Bach, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 571–579; b) A. Banks, G. J. Mains, C. W. Bock, M. Trachtman, P. George, *J. Mol. Struct.* **1979**, *56*, 267–275.
- [105] Die aus Tabelle 2 ersichtliche Verkürzung der endocyclischen C-C-Bindung von [3]Radialenen um 0.03–0.05 Å gegenüber [4]Radialenen deckt sich mit der Differenz der durchschnittlichen Bindungslängen von Cyclopropanen und Cyclobutanen, siehe: F. H. Allen, S. Bellard, M. D. Brice, B. A. Cartwright, A. Doubleday, H. Higgs, T. Hummelink, B. G. Hemmelink-Peters, O. Kennard, W. D. S. Motherwell, J. R. Rodgers, D. G. Watson, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1979**, *35*, 2331–2339; F. H. Allen, *ibid.* **1984**, *40*, 64–72. Die Verkürzung der Dreiringbindungen von [3]Radialen gegenüber Cyclopropan (1.510 Å) ist eine Konsequenz der Konjugation sowie unterschiedlicher Hybridisierung; siehe F. H. Allen, *ibid.* **1981**, *37*, 890–900.
- [106] a) M. J. S. Dewar, G. J. Gleicher, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 692–696; b) M. J. S. Dewar, C. De Llano *ibid.* **1969**, *91*, 789–795; c) B. A. Hess, Jr., L. J. Schaad, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 4179–4184; d) W. C. Herndon, M. L. Ellzey, Jr., *Tetrahedron Lett.* **1974**, 1399–1402; vgl. W. C. Herndon, *Pure Appl. Chem.* **1980**, *52*, 1459–1469; e) Aihara, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 2750–2758; vgl. J. Aihara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1975**, *48*, 517–520; f) I. Gutman, S. Bosanac, *Tetrahedron* **1977**, *33*, 1809–1812; g) I. Gutman, M. Milun, N. Trinajstić, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 1692–1704; h) S. El-Basil, *Int. J. Quantum Chem.* **1981**, *19*, 593–609; i) Y. Jiang, H. Zhang, *Theor. Chim. Acta* **1989**, *75*, 279–297; j) H. Kolmar, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 4832–4840; k) A. Moyano, J. C. Paniagua, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 2250–2257.
- [107] J. Aihara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1980**, *53*, 1751–1752.
- [108] Z. Zhou, R. G. Parr, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7371–7379.
- [109] [3]Radialen: N. C. Baird, M. J. S. Dewar, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *89*, 3966–3970; E. A. Castro, M. Fernández, *Z. Phys. Chem. (Leipzig)* **1981**, *262*, 83–89; Lit. [104]. [4]Radialen: G. Buemi, *Z. Phys. Chem. (Munich)* **1980**, *119*, 1–21. [5]Radialen: D. A. Bochvar, E. G. Gal'pern, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* **1976**, 655–656 (engl. 639–640); G. Buemi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1980**, *53*, 3344–3355. Verschiedene Radialene: M. J. S. Dewar, G. J. Gleicher, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 692–696; M. Kowalewski, A. Golubiewski, *Acta Phys. Pol.* **1969**, *35*, 585–594; V. Buss, H.-D. Försterling, *Tetrahedron* **1973**, *29*, 3001–3009.
- [110] K. B. Wiberg in *The Chemistry of the Cyclopropyl Group Part 1* (Hrsg.: Z. Rappoport), Wiley, Chichester, **1987**, Kap. 1.
- [111] T. Bally, H. Baumgärtel, U. Büchler, E. Haselbach, W. Lohr, J. P. Maier, J. Vogt, *Helv. Chim. Acta* **1978**, *61*, 741–753.
- [112] Vorbehalte gegen den experimentell ermittelten Wert von  $\Delta H^\circ$  (**1**) bestehen darin, daß die Fragment-Ionen  $C_4H_4^+$  und  $C_3H_4^+$  möglicherweise nicht den richtigen Strukturen zugeordnet wurden: J. F. Liebman, A. Greenberg in *The Chemistry of the Cyclopropyl Group Part 2* (Hrsg.: Z. Rappoport), Wiley, Chichester, **1987**, Kap. 18.
- [113] a) E. Heilbronner, *Theor. Chim. Acta* **1966**, *4*, 64–68; b) G. Favini, G. Buemi, *Theor. Chim. Acta* **1972**, *24*, 61–70; c) C. Sieiro, C. Ponce, *An. Quim.* **1976**, *72*, 201–205; d) G. Buemi, *Z. Phys. Chem. (Munich)* **1980**, *119*, 1–21; vgl. G. Buemi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1980**, *53*, 3344–3355; e) P. Rancurel, B. Huron, L. Praud, J. P. Malrieu, G. Berthier, *J. Mol. Spectrosc.* **1976**, *60*, 259–276.
- [114] T. Bally, E. Haselbach, *Helv. Chim. Acta* **1978**, *61*, 754–761; vgl. E. A. Dorko, R. Scheps, S. A. Rice, *J. Phys. Chem.* **1974**, *78*, 568–571.
- [115] T. Bally, E. Haselbach, *Helv. Chim. Acta* **1975**, *58*, 321–333.
- [116] H. Bock, G. Rohn, *Helv. Chim. Acta* **1991**, *74*, 1221–1232. Siehe auch H. Bock, G. Rohn, *ibid.* **1992**, *75*, 160–169 über entsprechende Untersuchungen am Octaphenyl[4]radialen.
- [117] G. Rohn, Dissertation, Universität Frankfurt, **1990**.
- [118] a) F. A. Miller, *Appl. Spectrosc.* **1975**, *29*, 461–469; b) D. H. Finseth, F. A. Miller, *J. Raman Spectrosc.* **1976**, *4*, 245–252.
- [119] H.-O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie, Thieme, Stuttgart, **1984**.
- [120] Aufgrund qualitativer HOMO/LUMO-Betrachtungen ist für [4]Radialen **2** vorausgesagt worden, daß es sowohl mit elektronenarmen wie mit elektronenreichen Partnern reagieren sollte. Letzteres scheint bisher noch nicht beobachtet worden zu sein. Vergleiche S. Inagaki, K. Iwase, *Nouv. J. Chimie* **1983**, *8*, 73–77.
- [121] T. Bally, E. Haselbach, Z. Lanyiova, P. Baertschi, *Helv. Chim. Acta* **1978**, *61*, 2488–2502.
- [122] L. Trabert, H. Hopff, D. Schomburg, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 2405–2414.
- [123] a) J. M. Denis, P. Le Perche, J. M. Conia, *Tetrahedron* **1977**, *33*, 399–408; b) L. Fitjer, *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 804–805; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, *15*, 763–764.
- [124] L. Stehling, G. Wilke, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 575–577; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 571–572.
- [125] A. Fronda, Dissertation, Universität Kaiserslautern, **1991**.
- [126] H. Hopff, A. K. Wick, *Helv. Chim. Acta* **1960**, *43*, 1473–1481.
- [127] H. Hopff, G. Kormany, *Helv. Chim. Acta* **1963**, *46*, 2533–2538.
- [128] Bei einer Wiederholung der Reaktion von **117** mit Tetracyanethylen in Dichlormethan bei Raumtemperatur wurde das Monoaddukt **154** in 91 % Ausbeute erhalten: C. Rücker, D. Lang, J. Sauer, H. Friege, R. Sustmann, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 1663–1690.
- [129] H. Hopff, G. Kormany, *Helv. Chim. Acta* **1965**, *48*, 437–443.
- [130] W. F. Gorham, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1966**, *4*, 3027–3039.
- [131] Die Addukte **157** und **158** müssen über meta-artige Additionswege (siehe oben) entstanden sein. Ihre sehr niedrigen Ausbeuten werden dadurch erklärt, daß die in diesem Falle vermutlich ebenfalls als Hauptprodukte gebildeten linear-anellierte 2:1-Intermediate des Typs **155** nunmehr an den exocyclischen Doppelbindungen keine reaktivitätsmindernden Substituenten tragen und deshalb unter den Reaktionsbedingungen rasch und vollständig polymerisieren; vergleiche Lit. [8, 9, 130].
- [132] M. Yalpani, R. Benn, R. Goddard, G. Wilke, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *240*, 49–57.
- [133] Die Übereinstimmung der ESR- und ENDOR-Spektren von **98<sup>-</sup>** und **98<sup>+</sup>** ist ein experimenteller Nachweis der π-Alternanz, die für die geradegliedrigen Radialene von der HMO-Theorie vorausgesagt wird.
- [134] T. A. Blinck, R. West, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 1567–1568.
- [135] W. D. Thorstad, N. S. Mills, D. Q. Buckelew, L. S. Govea, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 773–776.
- [136] K. Komatsu, R. West, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1976**, 570–571.
- [137] J. L. Benham, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 5054–5058.
- [138] Nach Hückel-MO-Rechnungen haben diese Verbindungen extrem niedrig liegende LUMOs [36].
- [139] Das Potential für die Reduktion zum Radikal anion liegt zwischen dem von Chloranil und DDQ, für den zweiten Reduktionsschritt ist es meistens (Ausnahmen: **42**, **80**) bei weniger negativen Werten als das von DDQ, siehe beispielweise Lit. [37, 41a, 137].

- [140] R. West, D. C. Zecher, S. K. Koster, D. Eggerding, *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 2295–2299.
- [141] Die adiabatische Elektronenaffinität sowie die LUMO-Energie von [3]Radialen und seinen Di-, Tetra- und Hexacyan-Derivaten ist mit MNDO-Rechnungen bestimmt worden: J. Mirek, A. Buda, *Z. Naturforsch. A* **1984**, *39*, 386–390.
- [142] Der aus dem Tieftemperatur-ESR-Spektrum abgeleitete sehr kleine Nullfeld-Aufspaltungsparameter  $D$  (0.7 mT) zeigt an, daß die beiden ungepaarten Elektronen weit voneinander entfernt sind.
- [143] a) *The Physics and Chemistry of Low Dimensional Solids* (Hrsg.: L. Alcácer), *NATO ASI Ser. Ser. C* **1980**, *56*. b) D. O. Cowan, A. Kini, L.-Y. Chiang, K. Lerstrup, D. R. Talham, T. O. Poehler, A. N. Bloch, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1982**, *86*, 1–26; c) F. Wudl, *Acc. Chem. Res.* **1984**, *17*, 227–232; d) J. M. Williams, M. A. Beno, H. H. Wang, P. C. W. Leung, T. J. Emge, U. Geiser, K. D. Carlson, *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18*, 261–267.
- [144] Mit dem Begriff „molecular solid“ soll ein Feststoff gemeint sein, der aus Molekülen oder Molekül-Ionen mit niedrigem Molekulargewicht besteht, wobei es zwischen diesen Bausteinen keine ausgedehnten kovalenten Bindungen gibt, möglicherweise aber intermolekulare Kontakte, die kleiner als die van-der-Waals-Abstände sind; siehe Lit. [145], Fußnote 17.
- [145] J. S. Miller, A. J. Epstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3850–3855.
- [146] a) J. S. Miller, J. C. Calabrese, R. W. Bigelow, A. J. Epstein, J. H. Zhang, W. M. Reiff, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1026–1028; b) J. S. Miller, J. C. Calabrese, H. Rommelmann, S. R. Chittapreddi, J. H. Zhang, W. M. Reiff, A. J. Epstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 769–781.
- [147] a) J. S. Miller, A. J. Epstein, W. M. Reiff, *Isr. J. Chem.* **1987**, *27*, 363–373; b) J. S. Miller, A. J. Epstein, W. M. Reiff, *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 114–120; c) J. S. Miller, A. J. Epstein, W. M. Reiff, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 201–220; d) G. T. Yee, J. M. Manriquez, D. A. Dixon, R. S. McLean, D. M. Groski, R. B. Flippin, K. S. NBaqrayan, A. J. Epstein, J. S. Miller, *Adv. Mater.* **1991**, *3*, 309–311; e) J. M. Manriquez, G. T. Yee, R. S. McLean, A. J. Epstein, J. S. Miller, *Science* **1991**, *252*, 1415–1417.
- [148] H. McConnell, *Proc. R. A. Welch Found. Conf. Chem. Res.* **1967**, *11*, 144.
- [149] Das Salz  $\text{Me}_4\text{N}^+ \text{4F}^-$  zeigt bei 364 K eine strukturelle und magnetische Phasenumwandlung; in der Tieftemperaturphase existieren starke antiferromagnetische Kopplungen, während die Hochtemperaturphase paramagnetisch ist. S. C. Abrahams, H. E. Bair, F. J. DiSalvo, P. Marsh, L. A. Deuring, *Phys. Rev. B Condens. Matter* **1984**, *29*, 1258–1262; vgl. S. C. Abrahams, P. Marsh, L. A. Deuring, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1988**, *44*, 263–271.
- [150] J. H. Zhang, W. M. Reiff, J. S. Miller, *Hyperfine Interact.* **1988**, *42*, 1099–1102.
- [151] J. S. Miller, D. T. Glatzhofer, D. M. O'Hare, W. M. Reiff, A. Chakraborty, A. J. Epstein, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 2930–2939.
- [152] D. O'Hare, J. C. Green, T. P. Chadwick, J. S. Miller, *Organometallics* **1988**, *7*, 1335–1342.
- [153] M. D. Ward, *Organometallics* **1987**, *6*, 754–762. Diese Komplexe wurden als „superionische Donor-Acceptor-Komplexe mit formal zweifach geladenen Grundzuständen ( $\text{D}^2-\text{A}^{2+}$ ) und angeregten Zuständen des Typs  $\text{D}^+-\text{A}^{+**}$ “ beschrieben.
- [154] a) R. Breslow, B. Jaun, R. Klutz, C.-Z. Xia, *Tetrahedron* **1982**, *38*, 863–867; b) R. Breslow, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1985**, *125*, 261–267.
- [155] T. J. LePage, R. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6412–6421.
- [156] J. S. Miller, D. A. Dixon, J. C. Calabrese, C. Vazquez, P. J. Krusic, M. D. Ward, E. Wasserman, R. L. Harlow, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 381–398.
- [157] O. A. Yuzhakova, I. V. Isakov, E. E. Rider, G. N. Gerasimov, A. D. Abkin, *Vysokomol. Soedin Ser. B* **1977**, *19*, 431–435; *Chem. Abstr.* **1977**, *87*, 85322a.
- [158] H. Druckrey, C. Landschütz, *Z. Krebsforsch.* **1969**, *73*, 87–88.
- [159] M. D. Ward, P. J. Fagan, J. C. Calabrese, D. C. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 1719–1732.
- [160] D. O'Hare, J. Brookes, D. J. Watkin, *J. Mater. Chem.* **1991**, *1*, 691–697.

## Nur Kopieren ist teurer...



... und zudem mühsamer! Diplomanden und Doktoranden können als studentische Mitglieder der GDCh die "Angewandte" für zehn Mark und ein paar Zerquetschte jeden Monat druckfrisch frei Haus erhalten. Das sind weniger als acht Pfennige pro Seite!

### Interessiert?

Dann rufen Sie doch einfach bei Beate Schork an (Tel. 0 62 01 / 6 06 - 1 99) oder schicken ihr ein Fax (0 62 01 / 6 06 - 1 84). Aber natürlich können Sie ihr auch schreiben:

**VCH-Leserservice, Postfach 10 11 61, 6940 Weinheim**

