

kals **7**\* (Tabelle 1) liegt. Bei dieser Temperatur ist demnach das ungepaarte Elektron des Radikal-Anions **5<sup>-</sup>** auf der EPR-Zeitskala nur auf einer Stilben-artigen Einheit lokalisiert. Wird die Temperatur erhöht, taucht zwischen den beiden Linien stufenweise eine neue zentrale Linie auf. Diese Entwicklung ist in Einklang mit einer Zunahme der Elektronen-Sprunggeschwindigkeit zwischen 200 K (dem Grenzwert für langsamem Austausch) und 300 K (dem Grenzwert für schnellen Austausch) aufgrund des thermisch aktivierten Elektronenübertragung zwischen den beiden äquivalenten Redoxzentren. Die EPR-Spektren von **5<sup>-</sup>** bei verschiedenen Temperaturen konnten mit Hilfe der Parameter aus Tabelle 1 und des Programms von Heinzer<sup>[14]</sup> gut simuliert werden. Die beste Übereinstimmung wurde durch Variation der Geschwindigkeitskonstante  $k_{th}$  für den thermisch aktivierte Elektronentransfer zwischen den beiden gleichwertigen Redoxzentren erreicht. Abbildung 3 zeigt sowohl die experimentellen als auch die simulierten EPR-Spektren einschließlich der Simulationsparameter. Die  $k_{th}$ -Werte ergeben einen linearen Eyring-Plot [ $\ln(k_{th}/T)$  vs.  $1/T$ ] mit einem Korrelationskoeffizienten von 0.998. Aus der Steigung wurde die thermische Aktivierungsenthalpie  $\Delta H^*$  für den Elektronentransfer zu 2.69 kcal mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> (0.117 eV) bestimmt.

Gemäß der Hush-Theorie entspricht die Energie  $E_{opt}$  der Intervalenz-Absorptionsbande der Energie für den vertikalen Elektronenübergang zwischen den beiden Zentren. Bei verschwindend geringer elektronischer Wechselwirkung beträgt die thermische Barriere für den Elektronentransfer aufgrund des parabolischen Potentials ein Viertel von  $E_{opt}$  [Gl. (f)].

$$E_{opt} = 4 \cdot \Delta H^* \quad (f)$$

Durch Vergleich zwischen einem Viertel der experimentellen optischen Elektronenübertragungsenergie ( $0.787/4 = 0.197$  eV) und der thermischen Elektronenübertragungsenergie (0.117 eV) erhält man die effektive elektronische Kopplung. Sie beträgt 0.08 eV und liegt damit deutlich höher als die, die mit Hilfe von Gleichung (c) experimentell ermittelt wurde (0.015 bis 0.02 eV).

Der Unterschied kann auf der Verwendung von Gleichung (c) zur Berechnung von  $V_{ab}$  beruhen, obwohl sie nicht unbedingt für organische Verbindungen gilt. Der Abstand  $R$  zwischen den Reaktionsstellen, der in dieser Gleichung auftritt, ist in diesem Fall nicht exakt definiert, da die Wellenfunktion des Elektrons im Grundzustand nicht ausschließlich am radikalischen Kohlenstoffatom lokalisiert ist, sondern auch eine bedeutende Ausdehnung auf die benachbarten Phenylringe hat. Darauf machen bereits Nelsen et al.<sup>[2 a]</sup> und zwei von uns<sup>[13]</sup> bei organischen Stickstoffverbindungen aufmerksam. Alternativ könnte der Unterschied auch auf Tunneleffekten beruhen, die bei organischen Verbindungen zu einer sichtbaren Absenkung der Aktivierungsenergie führen können<sup>[15]</sup>.

In **5<sup>-</sup>** ist also ein Intervalenz-Übergang nachweisbar und die thermische Energie für den Elektronentransfer bestimmbar. Das Radikal anion ist eines der seltenen Beispiele, bei denen optischer und thermischer Elektronentransfer beobachtet und verglichen werden können. Über das einzige andere System, bei dem man solche Untersuchungen durchgeführt hat, wurde erst kürzlich berichtet<sup>[15 b]</sup>.

Eingegangen am 3. Mai 1994 [Z 6893]

- [1] P. B. Fischer, S. Y. Chou, *Appl. Phys. Lett.* **1993**, *62*, 2989; W. Chen, H. Ahmed, *J. Vac. Sci. Technol. B* **1993**, *11*(6), 2519; S. Itoua, C. Joachim, B. Rousset, N. Fabre, *Nanotechnology* **1994**, *5*, 1.
- [2] a) S. F. Nelsen, J. A. Thomson-Colon, M. Katfory, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2809; b) T. H. Jozefiak, J. E. Almlöf, M. W. Feyereisen, L. L. Miller, *ibid.* **1989**, *111*, 4105; c) S. F. Rak, L. L. Miller, *ibid.* **1992**, *114*, 1388; d) A. H. Schroe-

der, S. Mazur, *ibid.* **1978**, *100*, 7339; S. Mazur, C. Streekumar, A. H. Schroeder, *ibid.* **1976**, *98*, 6713; d) S. Utamapanya, A. Rajca, *ibid.* **1991**, *113*, 9242; e) J. P. Telo, C. B. L. Shohoji, B. Herold, G. Gramp, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1992**, *88*, 47; G. Gramp, W. Harrer, W. Jaenicke, *ibid.* **1987**, *83*, 161, zit. Lit.; f) F. Gerson, T. Wellauer, A. M. Oliver, M. N. Paddon-Row, *Helv. Chim. Acta* **1990**, *73*, 1586, zit. Lit.; M. Ballester, I. Pascual, J. Riera, J. Castañer, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 217.

- [3] M. Ballester, J. Riera, J. Castañer, A. Rodriguez, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 2079; M. Ballester, J. Riera, J. Castañer, J. Veciana, C. Rovira, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 4498; M. Ballester, *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18*, 380; J. Veciana, J. Riera, J. Castañer, N. Ferrer, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *297*, 131; O. Armet, J. Veciana, C. Rovira, J. Riera, J. Castañer, E. Molins, J. Rius, C. Miravilles, S. Olivella, J. Brichfeus, *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 5608, zit. Lit.
- [4] M. Ballester, J. Veciana, J. Riera, J. Castañer, C. Rovira, O. Armet, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 2472.
- [5] Diradikal **5**: dunkelbraune Mikrokristalle (85%); Schmp. 268–269°C. IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3025(w), 1624(w), 1510(m), 1330(vs), 1255(s), 960(w), 810(m), 800(m); VIS (THF):  $\lambda_{max}$  (log ε) = 338 (4.49), 384 (4.77), 422 (4.25), 458 (4.27), 605 (3.61) nm; magnetische Suszeptibilität (4–300 K):  $\theta = -11$  K,  $\mu_{eff} = 2.41 \mu_B$ . – Radikal 7: dunkelgrüne Mikrokristalle (90%); Schmp. 244–245°C. IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3024(w), 1630(w), 1585(w), 1505(m), 1485(m), 1400(m), 1330(vs), 815(m), 805(m), 735(m); UV-VIS (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>):  $\lambda_{max}$  (log ε) = 295 (4.37), 383 (4.45), 425 (4.23), 567 (3.17) nm; magnetische Suszeptibilität (80–300 K),  $\theta = -2$  K,  $\mu_{eff} = 1.78 \mu_B$ .
- [6] C. Rovira, J. Veciana, O. Armet, J. Castañer, J. Riera, E. Vincent, P. Radhakrishna, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1988**, *156*, 301.
- [7] Die obere Grenze von  $J^{intra}$  wurde aus der experimentellen Weiss-Konstante und der Näherung des Bleaney-Bowers-Ausdrucks für Dimere bei hoher Temperatur bestimmt. Siehe R. L. Carlin, *Magnetochemistry*, Springer, Berlin, 1986, S. 76. Die untere Grenze von  $J^{intra}$  wurde aus der <sup>1</sup>H-Hyperfeinkoppungskonstante von **5** abgeleitet. Siehe L. Salem, C. Rowland, *Angew. Chem.* **1972**, *84*, 86; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1972**, *11*, 92.
- [8] A. C. Ribou, J. P. Launay, K. Takahashi, T. Nihira, S. Tarutani, C. W. Spanner, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 1325.
- [9] S. F. Nelsen, S. C. Blackstock, Y. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 677.
- [10] MOPAC 93.00, J. J. P. Stewart; M. J. S. Dewar, E. G. Zoebish, E. F. Healy, J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3902; M. J. S. Dewar, E. G. Zoebish, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1988**, *180*, 1.
- [11] Bei den AM1-Rechnungen wurde die Geometrie optimiert und die UHF-Option für neutrale Radikale mit nicht abgeschlossener Elektronenschale benutzt.
- [12] J. Rius, C. Miravilles, E. Molins, M. Crespo, J. Veciana, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1990**, *187*, 155.
- [13] J. Bonvoisin, J.-P. Launay, M. van der Auweraer, F. C. de Schryver, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 5052.
- [14] J. Heinzer, *Mol. Phys.* **1971**, *22*, 167; *Quantum Chemistry Program Exchange* **1972**, Nr. 209.
- [15] a) S. Nelsen, H. Chang, J. J. Wolff, J. Adamus, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 12276; b) S. Nelsen, J. Adamus, J. J. Wolff, *ibid.* **1994**, *116*, 1589.

## Ein von Calixarenen abgeleitetes makrocyclisches **S=4**-Octaradikal und sein offenketziges **S=5/2**-Pentaradikal-Analogon\*\*

Andrzej Rajca\*, Suchada Rajca und Raghavakaimal Padmakumar

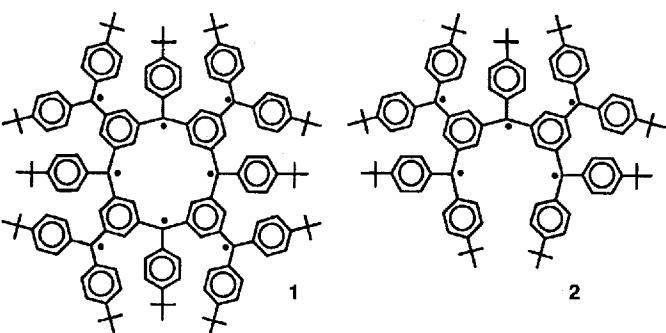
Organische Moleküle mit vielen ungepaarten Elektronen (high spin) sind derzeit im Hinblick auf fundamentale Aspekte der chemischen Bindung und auf Wege zu neuen Materialien aktuell<sup>[1]</sup>. Die Synthese von mittelgroßen, genau definierten organischen High-spin-Molekülen ist eines der großen Ziele auf dem Gebiet des organischen Magnetismus<sup>[2, 3]</sup>. Das organische Molekül mit der bisher höchsten Spinquantenzahl **S** ist das von

[\*] Prof. A. Rajca, Dr. S. Rajca, Dr. R. Padmakumar  
Department of Chemistry, University of Nebraska  
Lincoln, NE 68588-0304 (USA)  
Telefax: Int. + 402/472-9402

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (CHE-9203918) gefördert. Massenspektren wurden am Midwest Center for Mass Spectrometry mit teilweiser Förderung durch die National Science Foundation (DIR-9017262) aufgenommen. Wir danken Professor S. H. Liou für die Bereitstellung eines SQUID-Magnetometers.

Iwamura et al.<sup>[4]</sup> herstellte Nonacarben ( $S = 9$ ). Bis jetzt konnte in Molekülen eine starke ferromagnetische Kopplung bis etwa zehn Carben- oder Radikalstellen aufrechterhalten werden<sup>[4, 5]</sup>, während für dendritische Polyyradikale mit bis zu 31 Radikalstellen geringere Spinnmultiplizitäten als erwartet berichtet wurden. Als einer der möglichen Gründe für die Störung der Spinkopplung wurden Defekte genannt, die als Versagen beim Erzeugen einer Radikalstelle definiert sind<sup>[2]</sup>. In offenkettigen, spingekoppelten Systemen, also typischen organischen High-spin-Molekülen, kann ein einzelner Defekt den einzigen Mechanismus zur Spinkopplung schwächen oder verhindern<sup>[6, 7]</sup>. Im Gegensatz dazu ist die Spinkopplung in anorganischen Clustern oder ausgedehnten Netzen<sup>[8]</sup>, in denen alternative Wege zur Spinkopplung unter Umgehung des Defekts bestehen, möglich, solange die Zahl der Defekte gering ist. Wir berichten nun über ein makrocyclisches, organisches High-spin-Molekül, das auf Calix[4]aren basierende  $S=4$ -Octaradikal **1**, und sein offenkettiges, um drei Radikalzentren ärmeres Analogon **2**<sup>[9]</sup>.

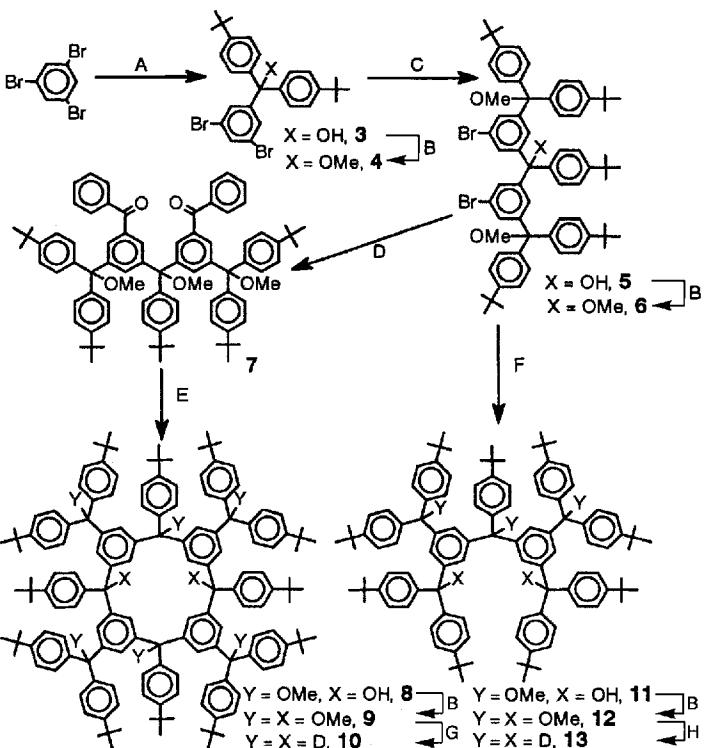
Beide Polyyradikale sind so konstruiert, daß der mögliche Einfluß von Defekten auf die Spinkopplung (Konjugation) klein bleibt: Ringverknüpfung bei **1**, eine möglichst große Zahl von Endstellen bei **2**. Die Spinkopplung wird in diesen Polyyradikalen dann unterbrochen, wenn ein Defekt das Spinsystem in mindestens zwei ungekoppelte Spinsysteme niedrigeren Gesamtspins teilt. Weil die Voraussetzungen für solche Störungen,



nämlich *mehr als ein* Defekt im Calix[4]arenring von **1** und *genau ein* Defekt am zentralen Atom in **2**, kaum zu erfüllen sind, erwarten wir, daß **1** und **2** fast ausschließlich mit hoher Spinnmultiplizität vorliegen.

Zuerst wurden die Polyether **9** und **12** hergestellt (Schema 1). Im Schlüsselschritt, der Bildung des Calix[4]arenrings, wurde ein einziges Isomer von **8** in einer Ausbeute von ca. 20 % erhalten<sup>[10]</sup>. Die charakteristischen Merkmale des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums von **8** sind: ein Signal für die Hydroxygruppen, vier für die Methoxygruppen (2/2/1/1) und sieben für die *tert*-Butylgruppen (2/2/2/2/2/1/1); das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum bestätigte die Symmetrie von **8**. NMR-spektroskopische Untersuchungen ergaben auch, daß bei der Umwandlung von **8** in **9** zwei äquivalente Hydroxygruppen in zwei äquivalente Methoxygruppen überführt wurden<sup>[10]</sup>.

Die Behandlung des Octaethers **9** mit Natrium/Kalium-Legierung in THF oder Diethylether und des Pentaethers **12** mit Lithiummetall in THF über einen Zeitraum von zwei bis vier Tagen ergab Lösungen der korrespondierenden Polycarbanionen. Dies belegen die mit monodeuteriertem Methanol erhaltenen Absangprodukte **10** bzw. **13**<sup>[11]</sup>. Mit einer stöchiometrischen Menge (oder einem kleinen Überschuß) Iod reagieren die Polycarbanionen in THF bei 180 K zu den Polyyradikalen **1** bzw.



Schema 1. Synthese der Polyether: A: 1) *n*BuLi/Ether, 2) 4,4'-Di-*tert*-butylbenzophenon; B: NaH/THF, Mel; C: 1) *t*BuLi/Ether, 2) Methyl-4-*tert*-butylbenzoat; D: 1) *t*BuLi/THF, 2) 1-(4-*tert*-Butylbenzoyl)pyrrolidin; E: 1) 6/*i*BuLi/THF, 2) 7; F: 1) *n*BuLi/THF, 2) 4,4'-Di-*tert*-butylbenzophenon; G: 1) 9/Na/K in THF oder Ether, 2) MeOD; H: 1) 12/Li in THF, 2) MeOD.

**2**<sup>[5]</sup>. Läßt man eine Lösung von **1** in THF/2-Methyltetrahydrofuran (2-MeTHF) bei niedriger Temperatur mit einem Überschuß an Natrium/Kalium-Legierung reagieren, erhält man nach Zugabe von Methanol die nichtdeuterierten Isotopomere von **10**; man darf daraus schließen, daß der makrocyclische Ring in **1** erhalten ist.

Die Bereiche für  $\Delta m_s = 1$  in den Elektronenspinresonanz (ESR)-Spektren von **1** und **2** ( $10^{-3}$ – $10^{-4}$  M) in THF oder THF/2-MeTHF bei 77 K sind nicht gut genug aufgelöst, um eine sinnvolle Zuordnung für diese sterisch gehinderten Polyyradikale zu treffen<sup>[12a]</sup>. Ein schwaches  $\Delta m_s = 2$ -Signal wurde für **1**, nicht aber für **2** bei 77 K beobachtet; das ist genau das, was man qualitativ für Radikale mit ganzzahligen ( $S = 4$ ) bzw. halbzahligem ( $S = 5/2$ ) Spinquantenzahlen erwarten würde<sup>[12b]</sup>. Das Produkt aus der Intensität  $I$  des  $\Delta m_s = 2$ -ESR-Signals von **1** und der Temperatur  $T$  ist für  $T = 20$ – $80$  K konstant.

Die Gesamtmagnetisierung  $M$  von  $8 \times 10^{-4}$ – $10^{-2}$  M Lösungen von **1** und **2** in THF wurde als Funktion des magnetischen Feldes  $H$  (0–5.5 Tesla) bei  $T = 2, 3, 5$  und  $10$  K und als Funktion der Temperatur  $T$  (2–35 K) bei  $H = 1.0$  und 0.5 Tesla gemessen. Die in einem 4 mm-OD-Quarzröhrchen eingeschmolzene Substanzprobe bestand aus einer ca. 4 mm breiten, gefrorenen Schicht der Polyyradikallösung, begrenzt durch zwei ca. 60 mm breite Schichten aus gefroremem Lösungsmittel. In einer solchen Probe kann zwar die Menge an instabilem Polyyradikal nicht bestimmt werden, aber sie liefert ein ausreichendes Signal im Quantum-Design-SQUID-Magnetometer und garantiert eine fast vollständige Eliminierung des diamagnetischen Beitrags zu  $M$ <sup>[2, 5]</sup>. Der Diamagnetismus in **1** wurde ausreichend eliminiert, wie ein Vergleich der Auftragungen von  $MT$  gegen  $T$  ( $T = 2$ – $35$  K) und  $IT$  gegen  $T$  ( $T = 20$ – $80$  K) zeigt, wobei  $I$  die ESR-Signalintensität von **1** bei  $\Delta m_s = 2$  ist. Für die am stärksten

verdünnten Lösungen wurden die Datenpunkte von  $M$  gegen  $H/T$  durch Brillouin-Funktionen mit variablem  $S$  und der Sättigungsmagnetisierung  $M_{\text{sat}}$  angenähert<sup>[13]</sup>. Das Zusammenfallen der Kurvenpunkte von  $M$  gegen  $H/T$  für  $T = 2, 3, 5$  und  $10 \text{ K}$  ist im Einklang mit dem Fehlen zwischenmolekularer magnetischer Wechselwirkungen in der verdünnten Lösung. Für die konzentrierteren Lösungen überschneiden sich die für  $M$  gegen  $H/T$  bei verschiedenen Temperaturen erhaltenen Kurven nicht, und die zwischenmolekularen antiferromagnetischen Wechselwirkungen wurden durch einen Parameter  $\theta$  ( $0 < \theta, |\theta| \leq 0.1$ ) für das mittlere Feld berücksichtigt, d.h.  $H/T$  wurde durch  $H/(T - \theta)$  ersetzt<sup>[14]</sup>. Die Standardabweichungen der Parameter für die Anpassung waren bei jeder Temperatur  $< 1\%$ ; die Parameterwerte zu verschiedenen Temperaturen und Substanzproben unterschieden sich um weniger als 5 %. Die Parameterabhängigkeit von  $S$  und  $M_{\text{sat}}$  geht von ca. 0.3 bei  $T = 2 \text{ K}$  bis ca. 0.8 bei  $T = 5 \text{ K}$ <sup>[15]</sup>. Die Werte für  $S$  nach der Anpassung sind 3.8 und 2.3 für **1** bzw. **2** (Abb. 1). Die Polyyradikale **1** und **2** sollten, wenn alle ungepaarten Elektronen ferromagnetisch gekoppelt sind und keine Defekte vorliegen, Werte für  $S$  von 4.0 bzw. 2.5 aufweisen<sup>[16]</sup>.

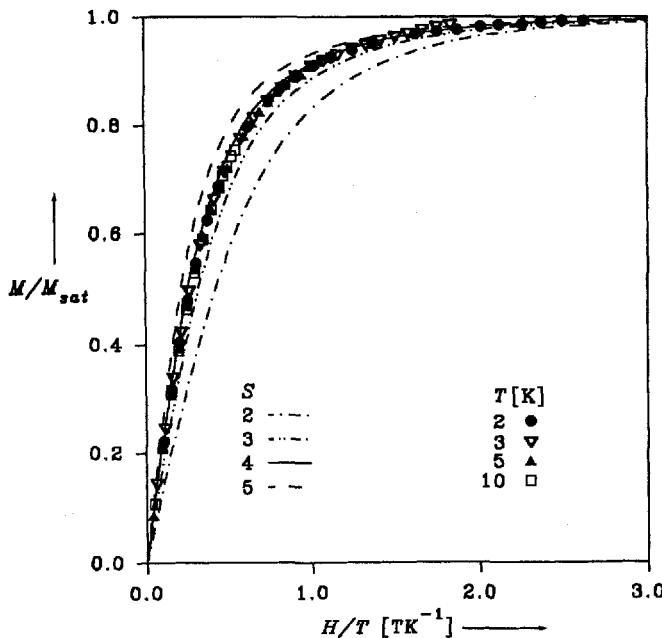


Abb. 1. Magnetisierungskurven von **1** ( $8.5 \times 10^{-4} \text{ M}$  in THF), ermittelt mit einem SQUID-Magnetometer. Gezeigt sind die Auftragungen von  $M/M_{\text{sat}}$  gegen  $H/T$ . Eine Anpassung mit einer Brillouin-Funktion für variables  $S$  ergab  $S = 3.8$ . Die durchgezogene Linie gehört zu einer Brillouin-Funktion mit  $S = 4.0$ .

Die Magnetisierungsdaten zeigen, daß **1** einen Nonett-, d.h.  $S=4$ - und **2** einen Sextett-, d.h.  $S=5/2$ -Grundzustand haben. Die Stärke der ferromagnetischen Kopplung in **1** kann aus dem durch SQUID-Magnetometrie und ESR-Spektroskopie ermittelten Fehlen einer meßbaren thermischen Besetzung von angeregten Low-spin-Zuständen bis zu  $T = 35 \text{ K}$  (bzw.  $80 \text{ K}$ ) abgeschätzt werden. Die Magnetisierungsdaten von **1** unterscheiden sich drastisch von denen für Polyyradikale mit einer ähnlichen oder größeren Zahl von Radikalstellen, z.B. sternförmig zweigeteilten Hepta- und Decaradikalen und deren dendritischen Homologen<sup>[2]</sup>. Für die letztgenannten konnten die Magnetisierungsdaten nicht durch eine einzelne Brillouin-Funktion angenähert werden, und die Mittelwerte von  $S$  (zwischen dem

High- und dem Low-spin-Wert) lagen weit unter den Werten, die man theoretisch für ein defektfreies High-spin-System erwarten würde.

Eingegangen am 11. Mai 1994 [Z 6921]

- [1] a) H. Iwamura, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1990**, *26*, 179; b) D. A. Dougherty, *Acc. Chem. Res.* **1991**, *24*, 88; c) H. Iwamura, N. Koga, *ibid.* **1993**, *26*, 346; d) W. T. Borden, H. Iwamura, J. A. Berson, *ibid.* **1994**, *27*, 109; e) A. Rajca, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 871.
- [2] A. Rajca, S. Utamapanya, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10688.
- [3] D. D. Awshalom, D. P. DiVincenzo, J. F. Smyth, *Science* **1992**, *258*, 414.
- [4] N. Nakamura, K. Inoue, H. Iwamura, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 900; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 872.
- [5] A. Rajca, S. Utamapanya, S. Thayumanavan, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1884.
- [6] N. Mataga, *Theor. Chim. Acta* **1968**, *10*, 372; offenkettige Triradikale ( $S = 3/2$ ), die sich von 1,3,5-verknüpften Benzolringen ableiten: J. Veciana, C. Rovira, N. Ventosa, M. I. Crespo, F. Palacio, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 57, zit. Lit.; das auf dem Calix[4]arenring basierende Tetracarben wurde in Lit. [1a] erwähnt.
- [7] S. Sasaki, H. Iwamura, *Chem. Lett.* **1992**, 1759.
- [8] D. P. Goldberg, A. Caneschi, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9299.
- [9] *Calixarenes: A Versatile Class of Macrocyclic Compounds* (Hrsg.: J. Vicens, V. Böhmer), Kluwer, Dordrecht, 1991.
- [10] a) Die Verbindungen **3–9**, **11** und **12** zeigen die erwarteten  $^1\text{H-NMR}$ -,  $^{13}\text{C-NMR}$ - und FAB-MS-Spektren. IR-Spektren der Verbindungen **3–9** belegen das Vorliegen von HO- und C—O-Gruppen. C/H-Analysen (**3**, **5**, **6** und **9**) oder hochauflöste FAB-MS (**4**) waren zufriedenstellend. b) Calix[4]aren **8**: Schmp. 132–133 °C, FAB-MS (ONPOE), Cluster:  $m/z$  (Signalhöhe) für  $(M - OH)^+$ : 2196.3(5), 2197.3(5), 2198.3(4.5), 2199.3(2.5); für  $(M - OCH_3)^+$ : 2182.3(7), 2183.3(10), 2184.3(8.5), 2185.3(5); ber. für  $(M - OCH_3)^+$ ,  $C_{159}H_{185}O_7$ : 2182.41(5.5), 2183.42(10), 2184.42(9), 2185.42(5).  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 20 °C):  $\delta = 7.45$ –6.50 (m, 60H), 2.821 (s, 2H, Austausch mit  $\text{D}_2\text{O}$ ), 2.654 (s, 6H), 2.629 (s, 6H), 2.519 (s, 3H), 2.225 (s, 3H), 1.258 (s, 18H), 1.239 (s, 9H), 1.203 (s, 9H), 1.185 (s, 18H), 1.175 (s, 18H), 1.163 (s, 18H), 1.127 (s, 18H).  $^{13}\text{C}[^1\text{H}]$ -NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 20 °C):  $\delta = 150.0$ –138.0 (20 Signale), 130.0–124.0 (14 überlagerte Signale), 87.39, 86.97, 86.77, 86.62, 82.43, 52.40, 52.11, 51.87, 51.78, 35.0–31.0 (8 überlagerte Signale). IR (ZnSe):  $\tilde{\nu} = 3500 \text{ cm}^{-1}$  (OH). – Calix[4]aren **9**: Schmp. 166–167 °C, ber. für  $C_{160}H_{192}O_8$ : C 85.67, H 8.63%; gef.: C 86.05, H 8.88%. FAB-MS (ONPOE), Cluster:  $m/z$  (Signalhöhe) für  $(M - OCH_3)^+$ : 2209.6(4), 2210.5(7), 2211.4(10), 2212.4(8), 2213.4(5); ber. für  $(M - OCH_3)^+$ ,  $C_{159}H_{185}O_7$ : 2210.44(5.5), 2211.45(10), 2212.45(9), 2213.45(5),  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 7.30$ –6.80 (m, 60H), 2.654 (s, 6H), 2.641 (s, 6H), 2.601 (s, 6H), 2.560 (s, 3H), 2.445 (s, 3H), 1.208, 1.181, 1.165 (s, 108H).  $^{13}\text{C}[^1\text{H}]$ -NMR:  $\delta = 150.0$ –140.0 (19 überlagerte Signale), 129.0–124.0 (16 überlagerte Signale), 87.24, 87.15, 87.13, 86.84, 86.78, 52.18, 52.03, 52.00, 51.98, 51.93, 35.0–31.0 (5 überlagerte Signale). IR: OH nicht nachweisbar.
- [11] Die Verbindungen **10** und **13** zeigen die erwarteten  $^1\text{H-NMR}$ - und FAB-Massenspektren; eines der Isomeren von **10** wurde isoliert. Die Reaktion von **9** mit Lithiummetall in THF ergab komplizierte Reaktionsmischungen; das FAB-Massenspektrum weist auf den Einbau von THF-Fragmenten hin.
- [12] a) Mit Ausnahme eines Heptaradikals ( $S = 7/2$ ; siehe Lit. [5]) kennzeichnen alle Polyyradikale mit  $S > 2$  nichtaufgelöste dipolare Kopplungen in ihren ESR-Spektren. b) Einer der Unterschiede zwischen ganz- und halbzahligen Spinsystemen ist die An- bzw. Abwesenheit eines intensiven Zentralsignals im  $\Delta m_s = 2$ -Bereich: A. Rajca, S. Utamapanya, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2396.
- [13] R. L. Carlin, *Magnetochemistry*, Springer, Berlin, 1986, S. 14–18.
- [14] A. Bino, D. C. Johnston, D. P. Goshorn, T. R. Halbert, E. I. Stiefel, *Science* **1988**, *241*, 1479.
- [15] Die vorliegenden  $M-H/T$ -Anpassungen scheinen zuverlässig, wie aus der geringen Parameterabhängigkeit hervorgeht [Parameterabhängigkeit =  $1 - (\text{Varianz des Parameters, alle anderen Parameter konstant}) / (\text{Varianz des Parameters, alle anderen Parameter veränderlich})$ ]. Zum Vergleich: Die Anwendung einer Standardtechnik (ESR-Signalintensität gegen Temperatur im Bereich von 15–90 K) auf den günstigen Fall eines Diradikals mit  $J/k = -20 \text{ K}$  ( $k = \text{Boltzmann-Konstante}$ ) ergab eine Zwei-Parameter-Anpassung mit einer Abhängigkeit von ca. 0.6.
- [16] Einer der Gutachter schlug vor, die Magnetisierungsdaten von **1** durch eine Mischung der  $S=4$ - (defektfreies **1**) und  $S=3.5$ -Polyyradikale (**1** mit einem Defekt) anzupassen. Dies entspräche einer vereinfachten Version der in Lit. [2] beschriebenen Methode. Solch eine Anpassung ergibt  $66\% \pm 10\%$  Octaradikal mit  $S = 4$ , wenn man eine Substanzprobe mit  $S = 3.83 \pm 0.03$  verwendet.