

1.5 Hz, 2 H), 7.33 (dd, $J = 7.3, 1.5$ Hz, 2 H), 7.23–7.33 (br., AA'XX', 8 H), 7.17 (dd, $J = 7.3, 1.5$ Hz, 2 H), 7.09–7.15 (br., AA'XX', 8 H), 4.09 (br. s, 6 H), 4.07 (br. s, 6 H). Alle neuen Verbindungen gaben zufriedenstellende analytische Daten und IR- sowie Massenspektren.

Eingegangen am 4. November 1996 [Z 9726]

Stichworte: Carbokationen · Elektrochemie · Farbstoffe · Redoxreaktionen

- [1] G. Wittig, H. Petri, *Justus Liebig's Ann. Chem.* **1933**, 505, 17.
 [2] W. D. Hounshell, D. A. Dougherty, J. P. Hummel, K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 1916.
 [3] P. Maslak, J. N. Narvaez, T. M. Vallombroso, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 12373; P. Maslak, W. H. Chapman, Jr., T. M. Vallombroso, Jr., B. A. Watson, *ibid.* **1995**, 117, 12380.
 [4] G. Kratt, H.-D. Beckhaus, C. Rüchardt, *Chem. Ber.* **1984**, 117, 1748.
 [5] G. Wittig, W. Herwig, *Chem. Ber.* **1954**, 87, 1511.
 [6] Kristallstrukturdaten von **1b**·THF: $C_{47}H_{36}O_4 \cdot C_4H_8O$, orthorhombisch, Raumgruppe $Pna2_1$, $a = 8.277(2)$, $b = 34.15(1)$, $c = 13.025(5)$ Å, $V = 3681(2)$ Å³, $\rho_{\text{ber.}}$ ($Z = 4$) = 1.222 g cm⁻³, $R = 0.086$. Die Strukturparameter von **1b** sind wegen der geringen Genauigkeit der Strukturbestimmung (hohes Ausmaß an thermischer Bewegung und Fehlordnung) nicht verlässlich genug, als daß sie mit den berechneten Werten von **3** verglichen werden sollten. – Kristallstrukturdaten von **2a**²⁺(SbCl₆)₂: $C_{46}H_{48}Cl_{12}N_4Sb_2$, monoklin, Raumgruppe $C2/c$, $a = 34.187(6)$, $b = 12.638(6)$, $c = 30.664(6)$ Å, $\beta = 119.98(1)^\circ$, $V = 11475(6)$ Å³, $\rho_{\text{ber.}}$ ($Z = 8$) = 1.535 g cm⁻³, $R = 0.079$. – Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-100 006“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. + 1223/336-033; E-mail: deposit@chemcrs.cam.ac.uk).
 [7] Eine ähnliche Potentialtrennung tritt bei 1,3-Dimethylencyclobutanen und bicyclischen Trichalcogeniden auf, deren Strukturen sich durch die Bildung einer transanularen Bindung bei Zwei-Elektronen-Oxidation ändern: M. Horner, S. Hünig, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 6122; H. Fujihara, H. Mima, T. Erata, N. Furukawa, *ibid.* **1992**, 114, 3117. Auch eine Verknüpfungsisomerisierung bei Übergangsmetallkomplexen kann zu einer solchen molekularen Hysterese führen: M. Sano, H. Taube, *ibid.* **1991**, 113, 2327; A. Livoreil, C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *ibid.* **1994**, 116, 9399.

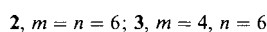
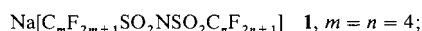
Gestaffelte und verdrehte Difluormethylengruppen in Perfluoralkylketten – die Struktur von $M[C_4F_9SO_2NSO_2C_4F_9]$ ($M = Na, K$)**

Lixin Xue, Darryl D. DesMarteau* und William T. Pennington*

Im Gegensatz zu *n*-Alkanen mit ihrer perfekt gestaffelten Konformation nimmt das Kohlenstoffrückgrat eines perfluorierten *n*-Alkans eine Helixkonformation ein.^[1] Dies liegt wahrscheinlich an dem verglichen mit Wasserstoff größeren van-der-Waals-Radius von Fluor; durch Rotation um die C-C-Bindung wird der Abstand zwischen Fluoratomen benachbarter C-Atome vergrößert.^[2]

Polytetrafluorethen hat unter Normalbedingungen eine Helixstruktur, bei höheren Drücken findet jedoch ein Fest-fest-Phasenübergang zu einer planaren Zickzack-Konformation statt.^[3,4] Ähnliche Übergänge treten bei perfluorierten *n*-Alka-

nen auf, allerdings bei beträchtlich niedrigeren Drücken.^[5] Kürzlich wurde postuliert, daß kurze perfluorierte Kohlenstoffketten unter Normalbedingungen eher eine planare Zickzack-Struktur als eine Helixstruktur einnehmen, wenn sie an der Oberfläche eines Substrats dicht gepackt sind.^[6] Dabei wurden Strukturen dünner, auf Glas aufgetragener Filme aus Perfluordecansäure mit einer Kombination aus Röntgenkleinwinkelstreuung, Beugung unter streifendem Einfall und Molecular Modeling untersucht. Die Verbindung liegt in Form von zwei Phasen vor, und das beste Modell für beide enthielt nicht verdrehte Kohlenstoffketten.



Röntgenstrukturanalysen der Natriumsalze **1–3** von Bis(perfluoralkyl)sulfonylimiden lieferten konkretere Beweise dafür, daß die Seitenketten dieser perfluorierten Verbindungen ähnliche Strukturen aufweisen. Hier berichten wir über die Kristallstruktur von **1**, einer repräsentativen Verbindung dieser Reihe,^[7] und stellen diese der Struktur des Kaliumderivats von **1**, der Verbindung **4**, gegenüber.^[8] Eine umfassendere Diskussion all dieser Verbindungen wird folgen.^[9]

Die bemerkenswerte Acidität von Bis[(perfluoralkyl)sulfonyl]imiden^[10,11] beruht zum Teil auf der Resonanzstabilisierung der konjugierten Säure-Anionen. Sie können wegen der ausgedehnten Ladungsdelokalisierung über das $-SO_2-N-SO_2-$ -Gerüst als mehrzählige Liganden dienen, die an viele Metallzentren binden und so ein Optimum an elektrostatischen Wechselwirkungen erreichen können.^[12] Diese führen zur Bildung ionischer, hydrophiler und perfluorierter, hydrophober Bereiche, die sich typischerweise zu Schichten zusammenlagern und aus einem ionischen Kern sowie einer perfluorierten Oberfläche bestehen.^[13,14] Dies trifft auch auf **1** zu; das Natriumion (Abb. 1 links) steht in starker Wechselwirkung mit dem Stick-

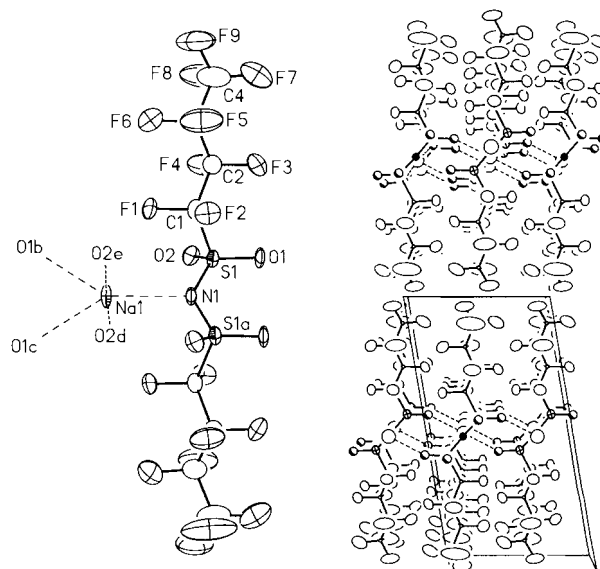


Abb. 1. Links: Struktur von **1** im Kristall (Schwingungsellipsoide für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Atombezeichnungen, die einen Kleinbuchstaben enthalten, wurden durch folgende Symmetrieeoperationen generiert: a) $1 - x, y, 1/2 - z$; b) $x, y - 1, z$; c) $1 - x, y - 1; 1/2 - z$; d) $1 - x, -y, -z$; e) $x, -y, 1/2 + z$. Rechts: Darstellung der Kristallpackung in **1**; Blickrichtung entlang der *b*-Achse. Der Ursprung befindet sich an der unteren linken hinteren Ecke. Richtungen: + *x* weist nach oben, + *y* nach vorne, + *z* nach rechts. Die Schwefelatome sind als Ellipsoide mit Kreuzen, die Natriumionen als große offene Kreise, die Fluoratome als mittelgroße Ellipsoide, die Sauerstoffatome als schattierte Kreise, die Stickstoffatome als schwarze sowie die Kohlenstoffatome als kleine weiße Kreise abgebildet.

[*] Dr. D. D. DesMarteau, Dr. W. T. Pennington, L. Xue
 Department of Chemistry
 Hunter Research Laboratory, Clemson University
 Clemson, SC 29634-1905 (USA)
 Telefax: Int. + 864/656-6613
 E-mail: bill.pennington@ces.clemson.edu

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (CHE-9133028, CHE-9207230 und OSR-9108772) und dem Department of Energy (Cooperative Agreement DE-FC02-91ER-75666, „DOE/EPSCoR Research Implementation Plan“) unterstützt.

stoffatom des Anions (2.531(7) Å) und wird von einem Paar von Sauerstoffatomen der Sulfonylgruppe eines Anions unter Chelatbildung komplexiert (Na1-O1b, O1c 2.331(5) Å). Dieses Anion ist entlang der *b*-Achse so verschoben, daß sich Ionenpaar-Ketten bilden. Inversionssymmetrisch äquivalente (1/2, 0, 0) Ketten sind durch zusätzliche Wechselwirkungen zwischen dem Natriumion und Sulfonylsauerstoffatomen verknüpft (Na1-O2d, O2e 2.356(4) Å), so daß Schichten entstehen, die entlang der *a*-Achse gestapelt sind (Abb. 1 rechts). Wegen der starken Wechselwirkungen, an denen die Natriumionen beteiligt sind, sind die aus dem hydrophilen Kern herausragenden Perfluoralkylketten zu dicht gepackt, um eine helicale Verdrehung zu ermöglichen (Abb. 2 links). Die Ketten haben eine

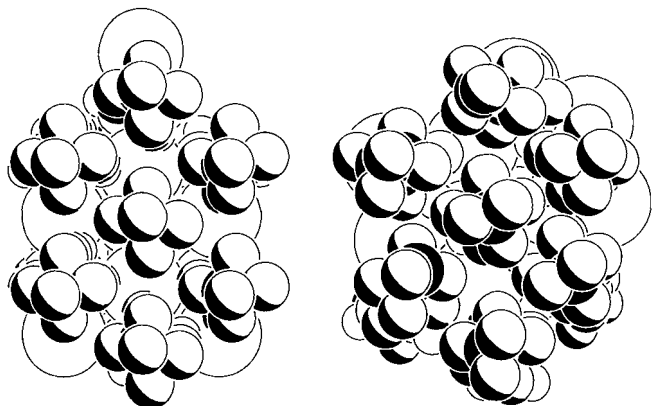


Abb. 2. Links: Raumerfüllendes Modell von **1**, Blickrichtung entlang der Schichtnormalen. Rechts: Raumerfüllendes Modell von **4**, Blickrichtung entlang der Schichtnormalen.

nahezu ideale, planare, gestaffelte Konformation. Die größten F-C-C-F-Torsionswinkel entlang der Kette liegen zwischen 174.3 und 178.1°. Im Gegensatz dazu hat **4** zwar auch eine Schichtstruktur mit einem ionischen Kern und Perfluoralkyloberflächen, doch sind die Schichten viel komplexer. Die Perfluoralkylketten in **4** sind wegen der beträchtlich größeren Abstände zu den Kaliumionen lockerer um den hydrophilen Kern gepackt – die K...O-Abstände liegen zwischen 2.624(12) und 2.979(12) Å, im Durchschnitt bei 2.8(1) Å. Im Gegensatz zu den Ketten in **1** nehmen in **4** viele Ketten eine verdrehte Konformation ein (Abb. 2 rechts), wobei die größten F-C-C-F-Torsionswinkel entlang der Ketten zwischen 156.5 und 179.9° liegen.^[15] Wie bei anderen Verbindungen mit Perfluoralkylgruppen wird die Abstoßung der Fluoratome durch Vergrößern der C-C-C-Bindungswinkel in den Ketten vermindert (Durchschnittswerte für **1** und **4** 117.8(8)° bzw. 119(4)°).

Ein weiterer Unterschied zwischen den Strukturen von **1** und **4** besteht in der Konformation des Anions. In **1** nimmt das Anion eine *trans*-Konformation ein, in der die zwei Perfluoralkylketten zu entgegengesetzten Seiten des hydrophilen Kerns der Schicht ausgestreckt sind. In **4** haben zwei der Anionen in der asymmetrischen Einheit eine ähnliche *trans*-Konformation, die anderen beiden aber *cis*-Konformation, und die Perfluoralkylketten eines Anions weisen vom hydrophilen Kern weg auf dieselbe Seite der Schicht. Wir haben die Strukturen vieler Salze des verwandten Anions [CF₃SO₂NSO₂CF₃]⁻ bestimmt und festgestellt, daß dieses Anion typischerweise *cis*-Konformation einnimmt, wenn es einen Komplex mit einem Kation bildet, in unkomplexiertem Zustand aber liegt es häufiger in der *trans*-Konformation vor.^[16]

Verbindungen dieser Art sind unter anderem deshalb von Interesse, weil sie möglicherweise als Strukturmodelle für perfluorierte Ionomer-Membranen dienen können, die wegen ihrer exzellenten Leistungsfähigkeit in Chlor-Alkali- und Brennstoffzellen von Bedeutung sind.^[17] Diese Materialien bestehen aus drei Phasen: Einer kristallinen Phase, die durch geordnetes Packen des perfluorierten Rückgrats entsteht, ionischen Bereichen, die typischerweise als „Cluster“ bezeichnet werden und aus stabilen Coulomb-Assoziaten der polaren Seitengruppen bestehen sowie einer amorphen Phase.^[18] Die Iontentransporteigenschaften dieser Membranen hängen stark von der „Clusterbildung“ ab. Zur Beschreibung der Clusterbildung in Kohlenwasserstoff-Ionomeren sind viele Modelle entwickelt worden, darunter eins, das sphärische Cluster in einem parakristallinen Gitter verwendet,^[19] ein „Schalen-Kern-Modell“^[20] und ein Lamellenmodell.^[21] Es herrscht keine Einigkeit darüber, welches dieser Modelle die Clusterbildung in Kohlenwasserstoff-Ionomeren am besten beschreibt, und die Situation bei perfluorierten Ionomeren ist sogar noch komplizierter.^[22] Jedes erfolgreiche Modell wird aber die hier diskutierten Einflüsse berücksichtigen müssen, d. h. die sterischen Beschränkungen, die auf und durch die Packung des perfluorierten Rückgrats der Polymerkette ausgeübt werden.

Eingegangen am 10. September 1996 [Z 9546]

Stichworte: Alkane • Festkörperstrukturen • Fluor • Ionomere • Konformation

- [1] C. W. Bunn, E. R. Howell, *Nature* **1954**, *174*, 549.
- [2] Die Rotation um die C-C-Bindung reicht allerdings nicht aus, ein Fluoratom so zu positionieren, daß es den gleichen Abstand zu den Fluoratomaten am übernächsten Atom hat, wie in Lit. [1] erläutert wurde. Neben der Rotation werden sterische Wechselwirkungen zwischen den Fluoratomaten auch durch die Vergrößerung des C-C-C-Bindungswinkels verringert.
- [3] H. D. Flack, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **1972**, *10*, 1799.
- [4] C. K. Wu, M. Nichol, *Chem. Phys. Lett.* **1973**, *21*, 153.
- [5] K. Song, V. M. Hallmark, J. F. Rabolt, *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 2862.
- [6] G. Knochenhauer, J. Reiche, L. Brehmer, T. Barberka, M. Woolley, R. Tredgold, P. Hodge, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1619.
- [7] Kristallstrukturanalyse von **1** (C₈H₁₀NO₄F₁₈NaS₂, *M_r* = 603.20): Kristallabmessungen 0.10 × 0.29 × 0.40 mm³, monoklin, Raumgruppe *P2₁/c*, *a* = 16.469(9), *b* = 6.492(2), *c* = 8.637(4) Å, *β* = 99.62(4)°, *V* = 910.5(7) Å³, *Z* = 2 (die Formeleinheit weist zweizählige Symmetrie auf; die Atome Na1 und N2 befinden sich auf der zweizähligen Drehachse (1/2, *y*, 1/4)), *ρ_{ber.}* = 2.200 g cm⁻³. Die Datensammlung wurde bei 295 ± 1 K auf einem Nicolet-R3mV-Diffraktometer mit graphitmonochromatisierter MoK_α-Strahlung (*λ* = 0.71073 Å) durchgeführt, Scan-Geschwindigkeit 2–15° min⁻¹ (bezogen auf *ω*), Scan-Bereich 3.5 < 2*θ* < 45.0°, *μ* = 0.52 mm⁻¹, Transmissionskoeffizienten (empirische Absorptionskorrektur): 0.64–1.00, 2409 gemessene Reflexe, 1201 unabhängige (*R_{int.}* = 0.046). Strukturlösung mit Direkten Methoden; die Vollmatrix-Kleinste-Fehlerquadrate-Verfeinerung mit 155 Parametern gegen *F* (SHELXTL-Plus, Version 4.2.1), die auf 842 Reflexen mit *I* > 3*σ*(*I*) basierte, konvergierte zu *R* = 0.050 und *R_w* = 0.061. Maximale Restelektronendichte 0.47 e Å⁻³ [8].
- [8] Kristallstrukturanalyse von **4** (C₈H₁₀NO₄F₁₈S₂K, *M_r* = 619.31): Kristallabmessungen 0.10 × 0.28 × 0.37 mm³, monoklin, Raumgruppe *P2₁/n*, *a* = 19.310(5), *b* = 17.999(5), *c* = 22.800(6) Å, *β* = 110.34(2)°, *V* = 7431(4) Å³, *Z* = 16, vier unabhängige Formeleinheiten, *ρ_{ber.}* = 2.214 g cm⁻³. Die Datensammlung wurde bei 203 ± 1 K auf einem Rigaku-AFC7R-Diffraktometer mit graphitmonochromatisierter MoK_α-Strahlung (*λ* = 0.71073 Å), Scan-Geschwindigkeit 8.00° min⁻¹ (bezogen auf *ω*) mit bis zu drei Wiederholungsscans zur Verbesserung der Statistik, Scan-Bereich 3.5 < 2*θ* < 45.0°, *μ* = 0.71 mm⁻¹, Transmissionskoeffizient (empirische Absorptionskorrektur): 0.56–1.00, 10447 gemessene Reflexe, 10033 unabhängige (*R_{int.}* = 0.046). Strukturlösung mit Direkten Methoden; Vollmatrix-Kleinste-Fehlerquadrate-Verfeinerung von 551 Parametern gegen *F* (SHELXTL-Plus, Version 4.2.1; wegen der Größe der asymmetrischen Einheit wurde die Verfeinerung blockweise durchgeführt, wobei die Blocks aus Kaliumionen und alternierenden Kombinationen von zwei Anionen pro Block bestanden), die auf 4551 Reflexen mit *I* > 3*σ*(*I*) basierte und zu *R* = 0.084 und *R_w* = 0.098 konvergierte. Maximale Restelektronendichte 0.86 e Å⁻³. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-176“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos

- bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. + 1223/336-033; E-mail: deposit@chemcris.cam.ac.uk).
- [9] D. D. DesMarteau, W. T. Pennington, L. Xue, unveröffentlicht.
- [10] I. A. Koppel, R. W. Taft, F. Anvia, S.-Z. Shu, L.-Q. Hu, K.-S. Sung, D. D. DesMarteau, L. M. Yagupolskii, Y. L. Yagupolskii, N. V. Ignat'ev, N. V. Kondratenko, A. Y. Volkonskii, V. M. Vlasov, R. Notario, P.-C. Maria, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3047.
- [11] D. D. DesMarteau, *J. Fluorine Chem.* **1995**, *72*, 203.
- [12] D. D. DesMarteau, S. Zhu, W. T. Pennington, Y. Gotoh, M. Witz, S. Zuberi, S. Singh, *J. Fluorine Chem.* **1989**, *45*, 24.
- [13] D. D. DesMarteau, W. T. Pennington, K.-S. Sung, S.-Z. Zhu, R. Scott, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1991**, *28*, 905.
- [14] D. D. DesMarteau, S. S. Zuberi, W. T. Pennington, B. B. Randolph, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1992**, *29*, 777.
- [15] Zwei der acht unabhängigen Perfluoralkylketten in der asymmetrischen Einheit von **4** weisen planare, gestaffelte Konformationen mit Torsionswinkeln von 177.2° und 178.3° in der Kette auf. Dies liegt wahrscheinlich an lokalen Packungskraften, was dazu führt, daß diese Ketten ähnlich wie die in **1** dicht gepackt sind. Schließt man diese Werte aus, liegen die Torsionswinkel in **4** zwischen 154.7° und 173.7°.
- [16] D. D. DesMarteau, W. T. Pennington, L. Xue, unveröffentlicht.
- [17] *Perfluorinated Ionomer Membranes* (Hrsg.: A. Eisenberg, H. L. Yeager) (*ACS Symp. Ser.* **1982**, *180*).
- [18] M. R. Tant, K. P. Darst, K. D. Lee, C. W. Martin in *Multiphase Polymer Materials: Blends, Ionomers and Interpenetrating Networks* (Hrsg.: L. A. Utracki, R. A. Weiss) (*ACS Symp. Ser.* **1989**, *395*, 370–400).
- [19] C. L. Marx, D. F. Caulfield, S. L. Cooper, *Macromolecules* **1973**, *6*, 344.
- [20] W. J. MacKnight, W. P. Taggart, R. S. Stein, *J. Polym. Sci. Polym. Symp.* **1974**, *45*, 113.
- [21] E. J. Roche, R. S. Stein, T. P. Russell, W. J. MacKnight, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **1980**, *18*, 1497.
- [22] T. D. Gierke, G. E. Munn, F. C. Wilson in *Perfluorinated Ionomer Membranes* (Hrsg.: A. Eisenberg, H. L. Yeager) (*ACS Symp. Ser.* **1982**, *180*, 195–216).

Elektrochemisch induzierte Lumineszenz und protonengesteuerte Fluoreszenzlöschung mit funktionalisierten Difluorboradiaza-s-indacenen**

Matthias Kollmannsberger, Thomas Gareis, Stefan Heinl, Josef Breu und Jörg Daub*

Professor Fabian Gerson gewidmet

Funktionelle Fluoreszenzfarbstoffe haben eine zentrale Bedeutung als aktive Komponenten für licht- und elektronentransfergesteuerte Prozesse vornehmlich im Bereich der Materialforschung und der Analytik.^[1] Insbesondere die Kombination von reversibler Elektronenübertragung mit effizienter Lichtabsorption und -emission ist unabdingbar für die Prozesse, die in lichtemittierenden und photovoltaisch/photoelektrochemischen Bauelementen eine entscheidende Rolle spielen.^[2] Difluorboradiaza-s-indacene haben wegen ihrer hohen Absorptionskoeffizienten und hohen Fluoreszenzquantenausbeuten ein sehr günstiges photochemisch/photophysikalisches Eigenschaftsprofil.^[3]

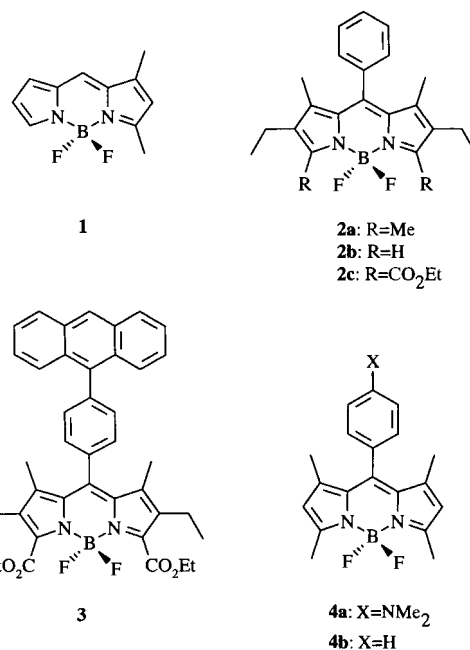
[*] Prof. J. Daub, Dipl.-Chem. M. Kollmannsberger, Dr. T. Gareis, S. Heinl
Institut für Organische Chemie der Universität
Universitätsstraße 31, D-93040 Regensburg
Telefax: Int. + 941/943-4984
E-mail: joerg.daub@chemie.uni-regensburg.de

Dr. J. Breu
Institut für Anorganische Chemie der Universität Regensburg

[**] Diese Arbeit wurde vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (Förderkennzeichen 03N1004C6) und von der Bayerischen Staatsregierung (Sonderprogramm für Infrastrukturmaßnahmen) gefördert. J. B. dankt Herrn Prof. Dr. K.-J. Range für die freundliche Bereitstellung von Institutsmitteln.

Bisher waren nach unseren Kenntnissen Untersuchungen über das Elektronentransferverhalten dieser Farbstoffe nicht beschrieben. Wir berichten hier über maßgeschneiderte Verbindungen, die einerseits gut fluoreszieren und andererseits persistente Radikalkationen und -anionen bilden. Ein Nahziel dieser Untersuchungen besteht darin, elektrochemilumineszente Verbindungen zu erhalten, die als aktive Komponenten in organische lichtemittierende Dioden (OLEDs) eingebaut werden können.^[4] Im Verlauf dieser Untersuchungen wurde auch ein donorsubstituiertes Derivat hergestellt, dessen Fluoreszenz durch photoinduzierte Elektronenübertragung (PET)^[5] gelöscht wird. Mit dieser Verbindung steht ein effizienter protonengesteuerter Fluoreszenzschalter zur Verfügung.

Einfache Difluorboradiaza-s-indacene wie **1**^[3] sind für opto-elektrochemische Anwendungen ungeeignet, weil sie keine stabilen Radikalkationen bilden. Um die Möglichkeit der Stabilisierung der Radikalkationen durch Substituenten am Chromophor zu untersuchen, synthetisierten wir unter anderem die Verbindungen **2–4**. Wir gingen dabei von Pyrrolen aus, die mit den entsprechenden Aldehyden zu Dipyromethanen kondensiert, dann oxidiert und mit BF₃·Et₂O zu den Zielverbindungen umgesetzt wurden.^[6]



Es stellte sich heraus, daß für die Stabilisierung der Radikalanionen wegen der zu erwartenden, starken Spinlokalisation die *meso*-Position des Indacengerüsts von entscheidender Bedeutung ist. Das Cyclovoltammogramm des Indacens **1** zeigt eine irreversible Reduktion, die unter Dünnschichtbedingungen einen chemisch reversiblen Cyclus mit einer Peakpotentialseparation von über 900 mV bildet. Diese Verschiebung der Rückoxidation zu deutlich positiverem Potential deutet auf eine schnelle chemische Folgereaktion der primär gebildeten Radikalanionen hin; vermutlich handelt es sich dabei um eine Dimerisierung über die *meso*-Position. Blockiert man diese mit Phenylsubstituenten, so sind die Radikalanionen unter aprotischen Bedingungen stabil. Spektroelektrochemische Messungen ergaben, daß die Radikalanionen im Vergleich zu den Neutralspezies bei größeren Wellenlängen (560–630 nm) absorbieren, während diese charakteristische Bande beim Reduktionsprodukt von **1** fehlt, weshalb es sich hierbei offenbar nicht um eine Radikalspezies handelt (Tabelle 1). Die Lage der Reduktionspotentiale