

Elektronentransfer und Kontaktionen-Bildung, 45 [1, 2] Strukturänderungen bei der Einelektronen-Reduktion von Tetraphenyl- butatrien zum Radikalanion und bei der Zweifach-Deprotonierung von Tetraphenyl-butin-2 zum Tetraphenylbutatrien-Dianion

Electron Transfer and Contact Ion Pair Formation, 45 [1, 2]

Structural Changes on Single Electron Reduction of Tetraphenylbutatriene
 to its Radical Anion and on Twofold Deprotonation of Tetraphenylbutyne-2
 to the Tetraphenylbutatriene Dianion

H. Bock*, C. Arad, C. Näther, I. Göbel, A. John, R. Baur

Chemische Institute der Universität Frankfurt, Marie-Curie-Str. 11, D-60439 Frankfurt

Professor Kurt Dehnicke zu seinem 65. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **51 b**, 1381–1390 (1996); eingegangen am 15. November 1995

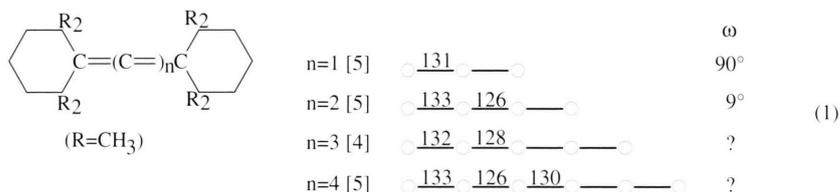
Tetraphenylbutatriene Radical Anion and Dianion Salts, Cyclovoltammetry, ESR/ENDOR
 Spectra, Single Crystal Structures

Tetraphenylbutatriene is reduced under aprotic conditions to its ESR/ENDOR-spectroscopically characterized radical anion and to its dianion, with both electron transfers quasi-reversible according to cyclovoltammetric measurements. The alkali cation salts, the red contact ion pair $[(\text{H}_5\text{C}_6)_4\text{C}_4^{\ominus}][\text{Na}^+(\text{H}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_3]$ and the dark violet contact ion triple $[(\text{H}_5\text{C}_6)_4\text{C}_4^{\ominus\ominus}][\text{Li}^+(\text{H}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_3]_2$, can be prepared by single electron reduction at a sodium metal mirror or by twofold de-protonation of 1,1,4,4-tetraphenylbutyne-2 using lithium-*n*-butyl. Their single crystal structures as well as that of the parent acetylene have been determined at low temperatures. The essential structural changes observed are the twisting of both molecular halves $(\text{H}_5\text{C}_6)_2\text{CC}$ relative to each other with increasing negative charge. The simultaneously resulting bond alternancy $>\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{C}< \rightarrow >\text{C}^{\ominus}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}^{\ominus}<$ within the cumulene chain is discussed based on MNDO calculations for the structures determined.

Ausgangspunkt: Die Strukturen von Kumulenen

Cumulene $\text{R}_2\text{C}=(\text{C}=\text{C})_n\text{CR}_2$ sind als π -Kohlenstoffketten umfangreich strukturell untersucht worden [3 - 8]; eine Recherche in der Cambridge Structural Database [3] weist 238 Einträge aus. Von besonderem Interesse ist, daß die Molekülhälften geradzahligere Cumulene koplanar sind ($\omega \rightarrow 0^\circ$),

während sie in ungeradzahligen entsprechend der sogenannten „Cumulen-Regel“ senkrecht zueinander stehen ($1: \omega \rightarrow 90^\circ$), daß die CC-Bindungslängen der Cumulen- C_n -Ketten alternieren (1, 2), und daß diese gewinkelt sein können (2), ein Sachverhalt, der sich aus ab initio-Berechnungen [8] ableiten läßt (2).



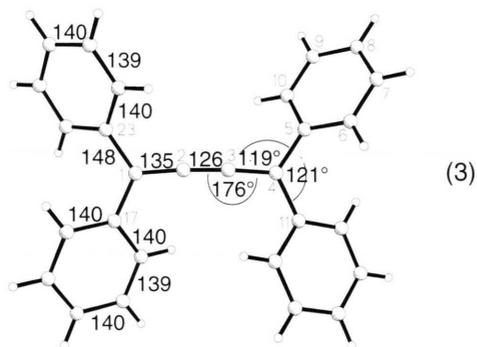
MP2/6-31G-optimierte Strukturen [8]



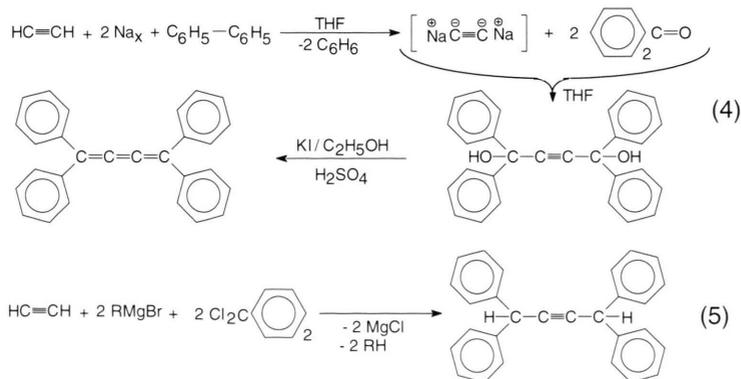
* Sonderdruckanforderungen an
 Prof. Dr. Dr. h. c. mult. H. Bock.

In allen Cumulenen sind die terminalen Doppelbindungen länger als die innen liegenden und jedenfalls kürzer als die in Ethen-Derivaten, die eine Standard-Bindungslänge von etwa 134 pm aufweisen. Bei Verlängerung des π -Systems z.B. durch Phenyl-Substituenten sind Bindungsdehnungen bis 135 pm möglich [7, 8]. Hinzugefügt sei, daß die meisten strukturell charakterisierten Cumulene zwar (nahezu) linear, die für Abwinkelungen (2) berechneten Energiedifferenzen jedoch gering sind [8].

Für das hier bezüglich seiner Redox-Eigenschaften näher untersuchte Tetraphenylbutatrien belegt eine Einkristallstrukturanalyse [7], daß die beiden $(H_5C_6)_2CC$ -Hälften des weitgehend planaren Molekülgerüsts $C_2C=C=C=CC_2$ lediglich um 9° gegeneinander verdrillt sind. Die unverzerrt hexagonalen Phenylringe mit Innenwinkeln von $120 \pm 2^\circ$ und CC -Bindungslängen von 139 ± 2 pm sind aus diesen idealisierten Ebenen um durchschnittlich 34° ([7]: 27° , 28° , 39° und 42°) herausgedrängt.



Wie ersichtlich ist die Cumulenkette mit Winkeln $\angle CCC = 176^\circ$ nicht völlig linear, die Doppelbindungslängen alternieren (1) und die Bindungen $C-C_{\text{Phenyl}}$ sind auf 148 pm verkürzt.



Hergestellt wird Tetraphenylbutatrien durch eine literaturbekannte [10, 11] dreistufige Synthese (4) aus Natriumacetylid und Benzophenon über Tetraphenylbutindiol, welches sich mit Kaliumiodid zu Tetraphenylbutatrien reduzieren läßt (vgl. Exp. Teil).

Auch die zweite, hier deprotonierte Ausgangsverbindung 1,1,4,4-Tetraphenylbutin-2 wird nach Literaturvorschrift [12] aus Acetylen gewonnen (5).

Berichtet wird im Folgenden über die Einelektronenreduktion von Tetraphenylbutatrien M mit einem Natrium-Metallspiegel, welche ausgehend von CV- und ESR/ENDOR-Messungen ein solvensgetrenntes Kontaktionenpaar $[M^{\ominus}][Na^{\oplus}(DME)_3]$ ergibt. Die reduktive Deprotonierung des Tetraphenylacetylens MH_2 mit Lithium-*n*-butyl führt zum ebenfalls solvensgetrennten Dianion-Salz $[M^{\ominus\ominus}][Li^{\oplus}(DME)_3]_2$. Alle noch unbekanntenen Strukturen sind bestimmt worden (Exp. Teil).

Cyclovoltammetrische Messungen und ESR/ENDOR-Spektren des Tetraphenylbutatrien-Radikalanions

Cyclovoltammogramme von Tetraphenylbutatrien (Abb. 1) zeigen nur bei unvollständiger Entwässerung die literaturbekannten [13] vier Reduktionsstufen (Abb. 1: A). Unter aprotischen Meßbedingungen von $c_{H^{\oplus}} < 0.1$ ppm in einer Argon-gefüllten Meßzelle und Nachentwässerung der Tetrahydrofuran-Lösung durch Überlauf über bei 10^{-5} mbar ausgeheiztes Aluminiumoxid [14] werden nur noch zwei quasi-reversible Halbstufen-Reduktionspotentiale bei $E_{1/2}^{\text{RedI}} = -1.38$ V und $E_{1/2}^{\text{RedII}} = -1.72$ V (vs. SCE, ΔE (SCE vs. Ag/AgCl) = -0.94 V; Vorschubgeschwindigkeit = 100 mV/s) beobachtet (Abb. 1: B und Tab. I).

Tab. I. Cyclovoltammetrische Meßdaten für Tetraphenylbutatrien in THF-Lösung unter Argon und weitgehend aprotischen Bedingungen: CV-Peakspitzenpotentiale (E_{pc} und E_{pa}), Halbsten-Reduktionspotentiale ($E_{1/2}^{Red}$), Differenzpotentiale und Peakstrom-Verhältnisse I_{pa}/I_{pc} (Leitsalz $0.1 \text{ m } (H_9C_4)_4N^{\oplus}ClO_4^{\ominus}$, geschlossene Zelle GCE vs. Ag/AgCl, ΔE (SCE vs. Ag/AgCl) = -0.94 V ; 233 K , $v = 50, 100, 200$ und 500 mV/s).

v [mV/s]	E_{pc} [V]	E_{pa} [V]	$E_{1/2}^{Red}$ [V]	ΔE [mV]	I_{pa}/I_{pc}
1. Reduktionsstufe:					
50	-0.40	-0.47	-0.44	70	0.93
100	-0.40	-0.47	-0.44	70	0.95
200	-0.39	-0.48	-0.44	90	0.94
500	-0.38	-0.49	-0.44	110	0.94
2. Reduktionsstufe:					
50	-0.73	-0.80	-0.77	70	0.91
100	-0.73	-0.81	-0.77	80	0.88
200	-0.71	-0.81	-0.77	90	0.89
500	-0.71	-0.82	-0.77	110	0.88

Wie ersichtlich (Abb. 1: A und B) kann durch Nachentwässerung der Meßlösung über im Vakuum ausgeglühtem Aluminiumoxid und Registrierung der Cyclovoltammogramme unter Argon und bei tiefer Temperatur die Protonenkonzentration soweit erniedrigt werden, daß protonierte Folgeprodukte nicht mehr entstehen: Die geschwindigkeitsabhängigen Messungen zeigen konstante relative Peakspitzenhöhen (Abb. 1: B und C, Tab. I). Das erste Halbsten-Reduktionspotential $E_{1/2}^{RedI} = -1.38 \text{ V}$ ist der weitgehend reversiblen Einelektroneneinlagerung zum Tetraphenylbutatrien-Radikalanion und das zweite, $E_{1/2}^{RedII} = -1.72 \text{ V}$, der Weiterreduktion zum Dianion zuzuordnen. Aus Tetraphenylbutatrien sollten sich daher auch präparativ und insbesondere bei Kontaktionen-Stabilisierung mit einem geeigneten Gegenkation unter aprotischen Bedingungen Radikalanion- und Dianion-Salze herstellen lassen.

Das Radikalanion von Tetraphenylbutatrien kann in entgastem Tetrahydrofuran durch Reduktion mit einem Kalium-Metallspiegel erzeugt werden [15]: Die zunächst entstehende hellgrüne Lösung färbt sich bei längerem Kontakt mit dem Metallspiegel tiefviolett. Das Tetraphenylbutatrien-Radikalanion ist offensichtlich auch bei Raumtemperatur stabil: Bei eintägigem Stehen wird weder Entfärbung noch Intensitätsabnahme des ESR-Signalmusters (Abb. 2: A) beobachtet.

Für das Tetraphenylbutatrien-Radikalanion sind wegen seiner drei Sätze äquivalenter Wasserstoffe von je acht in den ortho- sowie meta- und vier

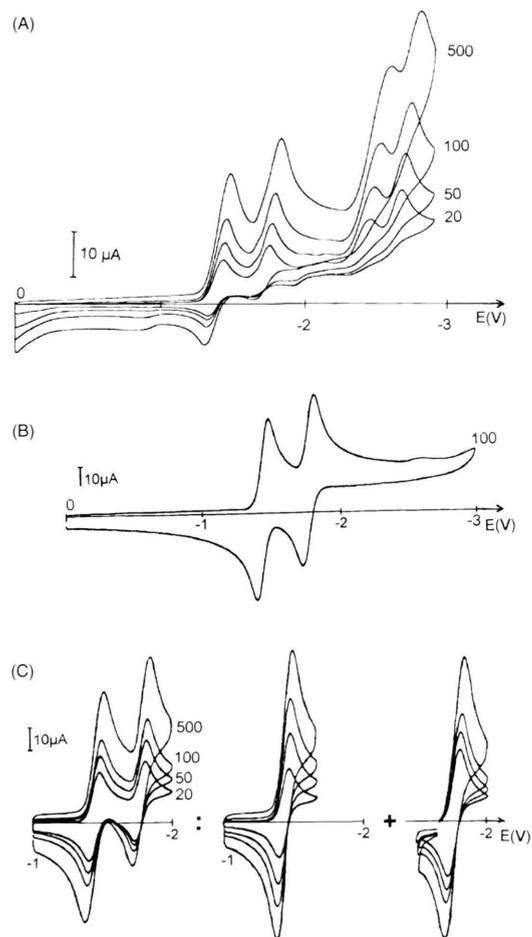


Abb. 1. Cyclovoltammetrische Messungen an Tetraphenylbutatrien in Tetrahydrofuran mit 0.1 m Leitsalz-Zusatz von $(H_9C_4)_4N^{\oplus}ClO_4^{\ominus}$ und Vorschubgeschwindigkeiten $v = 50, 100, 200$ sowie 500 mV/s : (A) unvollständig entwässerte Lösung (295 K , GCE vs. SCE), (B) in der geschlossenen Zelle unter Argon und Al_2O_3 -nachentwässelter Lösung ($c_{H^{\oplus}} < 0.1 \text{ ppm}$) sowie (C) "steady-state"-Experimente im Bereich -1 V bis -2.3 V (233 K , GCE vs. Ag/AgCl, ΔE (SCE vs. Ag/AgCl) = -0.94 V).

in den para-Positionen der Phenylringe maximal $9 \cdot 9 \cdot 5 = 405$ 1H -ESR-Signale zu erwarten. Von diesen sind in dem bei 260 K registrierten ESR-Spektrum (Abb. 2: A) 77 Linien aufgelöst. Die Beträge der 1H -Kopplungskonstanten werden dem ENDOR-Spektrum (Abb. 2: C) entnommen, welches sich nach Sättigung der intensivsten Zentrallinie im gut aufgelösten ESR-Spektrum mit 14 dB MW-Leistung registrieren läßt, und in welchem alle drei um die 1H -Larmor-Frequenz von 14.64 MHz zentrierten ENDOR-Signalauf-

Tab. II. ENDOR-spektroskopisch bestimmte ^1H -Kopplungskonstanten a_{H} (mT) des Tetraphenylbutatrien-Radikalanions und ihr Vergleich mit den literaturbekannten [16] ESR-Daten.

a_{X}	a_{H} (mT)	
	ENDOR	ESR [16]
a_{H1} (para)	0.175	0.168
a_{H1} (ortho)	0.142	0.140
a_{H1} (meta)	0.054	0.053

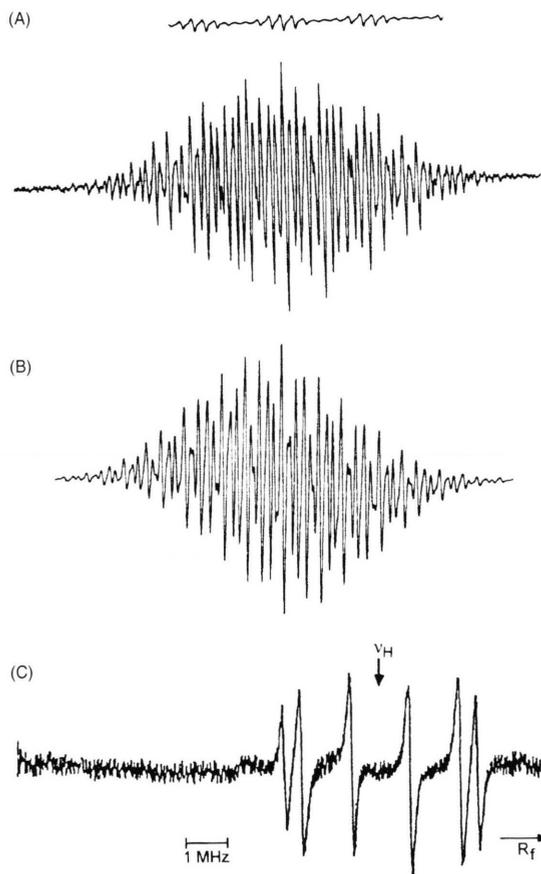


Abb. 2. Tetraphenylbutatrien-Radikalanion: erzeugt durch Reduktion mit Kalium in THF: (A) ESR-Spektrum (Eichung mit Perylen-Radikalanion) bei 260 K sowie (B) seine Simulation mit den Kopplungskonstanten (Tab. II) aus dem (C) bei 200 K registrierten ENDOR-Spektrum (Modulationstiefe: 99.76 kHz, Zeitkonstante: 1.28 ms).

gelöst sind. Die ENDOR-spektroskopisch bestimmten ^1H -Kopplungen, mit denen die literaturbekannten ESR-Daten [16] zufriedenstellend übereinstimmen (Tab. II), erlauben eine nahezu perfekte Simulation des ESR-Spektrums (Abb. 2: B).

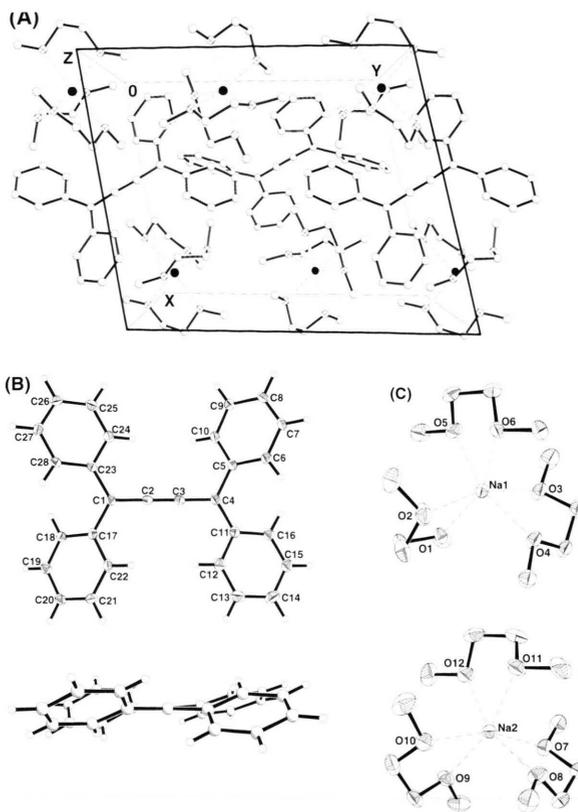


Abb. 3. Einkristallstruktur von Tetraphenylbutatrien-natrium-tris(dimethoxyethan) bei 100 K: (A) Einheitszelle in Y-Richtung, (B) Molekülstruktur in Aufsicht (50% thermische Ellipsoide) mit Zentrennumerierung sowie Seitenansicht und (C) Koordination um Na1 sowie Na2 (50% thermische Ellipsoide).

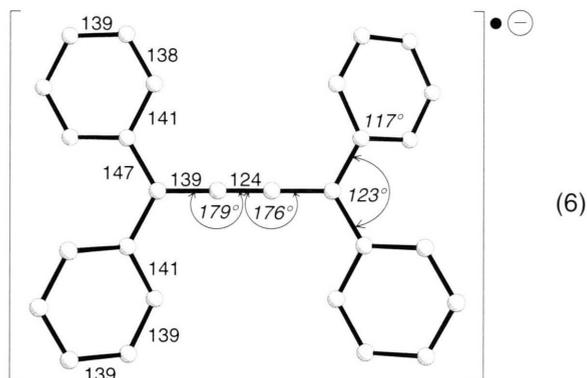
Einkristallstruktur von Tetraphenylbutatrien-natrium-tris(dimethoxyethan)

Reduktion von Tetraphenylbutatrien in Dimethoxyethan an einem Natrium-Metallspiegel unter aprotischen Bedingungen (Exp. Teil) erzeugt eine tiefviolette Lösung, aus der nach fünf Tagen Tetraphenylbutatrien-natrium-tris(dimethoxyethan) in schwarzen Würfeln auskristallisiert ist. Die Strukturbestimmung ergibt die trikline Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $Z = 4$ Formeleinheiten in der Elementarzelle (Abb. 3: A).

Die Tetraphenylbutatrien-Radikalanionen ordnen sich in der Kristallpackung mäanderförmig und zueinander nahezu rechtwinklig an (Abb. 3: A). Die Zwischenräume werden von den dreifach Dimethoxyethan-solvatisierten Na^{\oplus} -Gegenkationen besetzt, deren sechs Kontakte $\text{Na}^{\oplus} \cdots \text{O}$

Tab. III. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel [°] für 1,1,4,4-Tetraphenyl-butatrien-natrium-tris(dimethoxyethan).

C(1)-C(2)	138.9(3)	C(1)-C(17)	146.6(3)
C(1)-C(23)	146.8(3)	C(2)-C(3)	123.8(3)
C(3)-C(4)	138.8(3)	C(4)-C(5)	147.1(3)
C(4)-C(11)	145.8(3)	C(5)-C(6)	140.9(4)
C(5)-C(10)	139.9(3)	C(6)-C(7)	138.4(3)
C(7)-C(8)	138.2(3)	C(8)-C(9)	139.5(4)
C(9)-C(10)	139.4(3)	C(11)-C(12)	141.2(3)
C(11)-C(16)	142.1(3)	C(12)-C(13)	137.7(3)
C(13)-C(14)	139.8(4)	C(14)-C(15)	138.1(4)
C(15)-C(16)	137.9(3)		
Na(1)-O(1)	237.4(2)	Na(1)-O(2)	238.5(2)
Na(1)-O(3)	237.1(2)	Na(1)-O(4)	235.9(2)
Na(1)-O(5)	240.5(3)	Na(1)-O(6)	234.2(2)
Na(2)-O(7)	234.8(2)	Na(2)-O(8)	233.6(3)
Na(2)-O(9)	240.4(2)	Na(2)-O(12)	234.5(3)
Na(2)-O(10)	236.1(2)	Na(2)-O(11)	238.8(2)
C(2)-C(1)-C(17)	118.4(2)	C(2)-C(1)-C(23)	119.1(2)
C(17)-C(1)-C(23)	122.6(2)	C(1)-C(2)-C(3)	178.8(3)
C(2)-C(3)-C(4)	176.2(3)	C(3)-C(4)-C(5)	117.3(2)
C(3)-C(4)-C(11)	119.5(2)	C(5)-C(4)-C(11)	123.1(2)
C(4)-C(5)-C(6)	122.4(2)	C(4)-C(5)-C(10)	120.9(2)
C(6)-C(5)-C(10)	116.6(2)	C(5)-C(6)-C(7)	121.3(2)
C(6)-C(7)-C(8)	121.1(3)	C(7)-C(8)-C(9)	119.0(2)
C(8)-C(9)-C(10)	119.6(2)	C(5)-C(10)-C(9)	122.3(2)
C(4)-C(11)-C(12)	121.0(2)	C(4)-C(11)-C(16)	123.0(2)
C(12)-C(11)-C(16)	116.0(2)	C(11)-C(12)-C(13)	121.9(2)
C(12)-C(13)-C(14)	120.8(2)	C(13)-C(14)-C(15)	118.4(2)
C(14)-C(15)-C(16)	121.4(2)	C(11)-C(16)-C(15)	121.4(2)

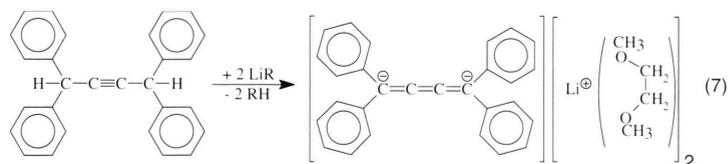


bleibt sie nahezu linear (3); die Radikal-anionhälften sind um 18° und 31° gegeneinander verdreht. Die mit ipso-Winkeln von 117° nur geringfügig verzerrten [2] Phenylringe sind um durchschnittlich 26° (19°, 24°, 27° und 33°) aus der idealisierten Ebene C₃CCC₃ verdreht und damit weniger stark als in der Neutralverbindung (Durchschnittswert 26° [7]).

Einkristallstrukturen von 1,1,4,4-Tetraphenylbutin-2 und von 1,1,4,4-Tetraphenylbutin-2-dilithium-tris(dimethoxyethan)

Die Reduktion von Tetraphenylbutatrien in Dimethoxyethan mit einem Natrium-Metallspiegel unter aprotischen Bedingungen ergibt das solvens-separierte Kontaktionen-Paar [(H₅C₆)₂CCCC(H₅C₆)₂]^{•-} [Na⁺(H₃COCH₂CH₂OCH₃)₃] (Abb. 3). Ein Dianion-Salz wird entsprechend durch zweifache reduktive Deprotonierung von 1,1,4,4-Tetraphenylbutin-2 (5) mit Lithium-*n*-butyl in Dimethoxyethan unter aprotischen Bedingungen (Exp. Teil) hergestellt (7). Es kristallisiert als solvens-getrenntes Kontaktionen-Tripel. Beide, das Ausgangs-Acetylen-Derivat (Abb. 4) wie sein Deprotonierungs-Produkt (Abb. 5), sind strukturell charakterisiert worden.

Umkristallisation von 1,1,4,4-Tetraphenylbutin-2 aus Ethanol liefert farblose Prismen (Exp. Teil), deren monokline Einheitszelle der monoklinen Raumgruppe C2 Z = 2 Formeleinheiten enthält (Abb. 4: A). Die Verbindung kristallisiert in der nicht-zentrosymmetrischen Raumgruppe C2. In der



alle 238 pm lang sind (Abb. 3: C). Keines der beiden unabhängigen, solvens-separierten Kationen [Na⁺(H₃COCH₂CH₂OCH₃)₃] weist kurze van der Waals-Abstände -CH)(HC- zu den Tetraphenylbutatrien-Radikal-anionen auf - ein für große π-Kohlenwasserstoffanionen mit nur einer und weitgehend delokalisierte negativer Ladung häufiger Strukturbeleg [17 - 22].

Die Struktur des Tetraphenylbutatrien-Radikal-anions belegt, daß eine Einelektroneneinlagerung in Tetraphenylbutatrien (3) nur geringe Gerüständerungen bewirkt. In der Kumulen-Kette verlängern sich die äußeren C = C-Bindungen von 135 pm auf 139 pm, die zentrale verkürzt sich auf 124 pm und nähert sich damit dem C ≡ C-Dreifachbindungsabstand von durchschnittlich 121 pm [9]. Mit Bindungswinkeln von 179° und 176° (6)

Tab. IV. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel [°] für 1,1,4,4-Tetraphenylbutin-2.

C(1)-C(2)	147.2(2)	C(1)-C(17)	152.6(2)
C(1)-C(23)	152.2(3)	C(2)-C(2A)	119.5(2)
C(17)-C(18)	139.1(3)	C(17)-C(22)	138.4(3)
C(18)-C(19)	139.5(3)	C(19)-C(20)	137.1(4)
C(20)-C(21)	138.1(3)	C(21)-C(22)	140.0(3)
C(23)-C(24)	138.7(3)	C(23)-C(28)	139.7(2)
C(24)-C(25)	138.8(3)	C(25)-C(26)	138.6(2)
C(26)-C(27)	137.7(4)	C(27)-C(28)	138.4(3)
C(2)-C(1)-C(17)	111.5(1)	C(2)-C(1)-C(23)	112.9(1)
C(17)-C(1)-C(23)	111.4(1)	C(1)-C(2)-C(2A)	179.3(1)
C(1)-C(17)-C(18)	119.5(2)	C(1)-C(17)-C(22)	121.4(2)
C(18)-C(17)-C(22)	119.1(2)	C(17)-C(18)-C(19)	120.3(2)
C(18)-C(19)-C(20)	120.2(2)	C(19)-C(20)-C(21)	120.2(2)
C(20)-C(21)-C(22)	119.9(2)	C(17)-C(22)-C(21)	120.3(2)
C(1)-C(23)-C(24)	122.5(1)	C(1)-C(23)-C(28)	119.0(2)
C(24)-C(23)-C(28)	118.5(2)	C(23)-C(24)-C(25)	121.1(1)
C(24)-C(25)-C(26)	119.7(2)	C(25)-C(26)-C(27)	119.8(2)
C(26)-C(27)-C(28)	120.5(2)	C(23)-C(28)-C(27)	120.4(2)

Kristallstruktur zeigen die jeweils nahezu synperiplanar angeordneten Butin-Wasserstoffe alle in Richtung der *b*-Achse. Dieses Packungsmotiv ist daher der eindeutige Beweis dafür, daß die Kristallstruktur tatsächlich nicht-zentrosymmetrisch ist.

Im Gitter bilden die gleichartig angeordneten Moleküle Stapel aus (Abb. 4: A). Der Diederwinkel zwischen den gleichseitigen Butinwasserstoffen beträgt 37° (Abb. 4: B). Die Phenylringe sind aus der C₄-Achse um Torsionswinkel von 26° und 60° ausgelenkt (Abb. 4: B). Die Strukturparameter (Tab. IV) entsprechen weitgehend Standardwerten [9]: Die C ≡ C-Dreifachbindung ist 120 pm lang, die benachbarten C - C-Einfachbindungen sind geringfügig auf 147 pm verkürzt und die zu den angrenzten hexagonal planaren Phenylringen auf 152 bis 153 pm gedehnt.

Bei der Umsetzung von 1,1,4,4-Tetraphenylbutin-2 mit Lithium-*n*-butyl in Dimethoxyethan unter aprotischen Bedingungen (7) färbt sich die Lösung sofort dunkelrot und nach zwei Tagen sind rote Prismen von 1,1,4,4-Tetraphenylbutin-2-dilithium-tris(dimethoxyethan) auskristallisiert.

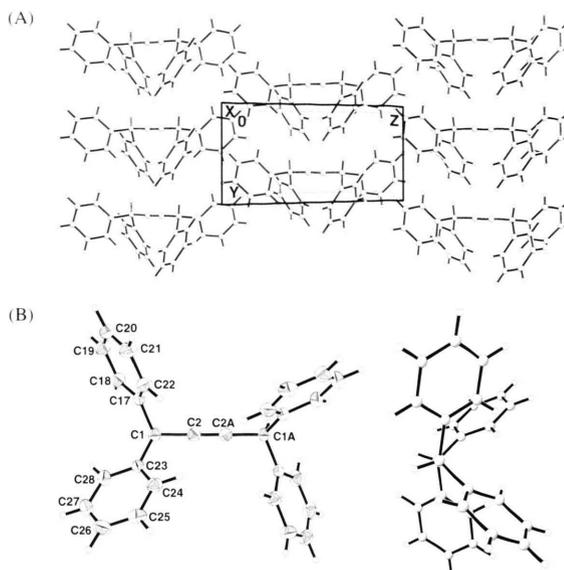
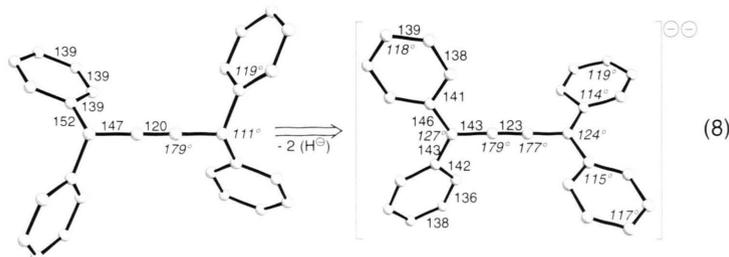


Abb. 4. Einkristallstruktur von 1,1,4,4-Tetraphenylbutin-2 bei 100 K: (A) Einheitszelle entlang der *b*-Achse und (B) Molekülstruktur in Seitenansicht (50% thermische Ellipsoide, mit Zentrenummerierung) und in Richtung der C₄-Achse.

Ihre Strukturbestimmung ergibt eine monokline Einheitszelle der Raumgruppe P2₁/n mit Z = 4 Formeleinheiten (Abb. 5: A), deren Messung wegen ihrer rund 12000 Reflexe und des auch im N₂ Strom nicht unbegrenzt haltbaren Kristalls, mit einem Flächenzähler durchgeführt wurde. (Exp. Teil).

Die weitgehend von den voluminösen Kation-Solvaten [Li⁺(H₃COCH₂CH₂OCH₃)₃] dominierte Struktur läßt ein Packungsmuster der Moleküldianionen erkennen (Abb. 5: A). Die Kontaktabstände Li⁺...O zwischen 205 und 223 pm liegen im literaturbekannten Bereich [9]. Das analoge Gegenkation [Na⁺(H₃COCH₂CH₂OCH₃)₃] (Abb. 3: C) weist infolge seines größeren Ionenradius Kontaktabstände Na⁺...O von 239 ± 4 pm auf.

Die zweifache Deprotonierung von 1,1,4,4-Tetraphenylbutin-2 zum Tetraphenylbutatrien-



Tab. V. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel [°] für 1,1,4,4-Tetraphenylbutin-2-di-lithium-hexakis(tetrahydrofuran).

C(1)-C(2)	142.8(5)	C(1)-C(17)	145.5(8)
C(1)-C(23)	143.3(8)	C(2)-C(3)	123.0(6)
C(3)-C(4)	142.1(5)	C(4)-C(5)	143.5(5)
C(4)-C(11)	145.2(6)	C(5)-C(6)	141.9(5)
C(5)-C(10)	143.0(6)	C(6)-C(7)	138.5(7)
C(7)-C(8)	139.7(7)	C(8)-C(9)	138.9(7)
C(9)-C(10)	137.8(6)	C(11)-C(12)	141.7(7)
C(11)-C(16)	140.6(7)	C(12)-C(13)	137.3(7)
C(13)-C(14)	137.7(11)	C(14)-C(15)	137.7(10)
C(15)-C(16)	137.7(7)		
Li(1)-O(1)	212.7(8)	Li(1)-O(2)	217.6(8)
Li(1)-O(3)	221.8(7)	Li(1)-O(4)	208.4(9)
Li(1)-O(5)	214.8(8)	Li(1)-O(6)	210.4(10)
Li(2)-O(7)	210.5(9)	Li(2)-O(8)	210.8(9)
Li(2)-O(9)	218.8(7)	Li(2)-O(10)	222.7(8)
Li(2)-O(11)	215.1(9)	Li(2)-O(12)	211.6(8)
C(2)-C(1)-C(17)	116.3(5)	C(2)-C(1)-C(23)	116.9(5)
C(17)-C(1)-C(23)	126.8(4)	C(1)-C(2)-C(3)	178.9(5)
C(2)-C(3)-C(4)	177.3(6)	C(3)-C(4)-C(5)	118.1(3)
C(3)-C(4)-C(11)	117.5(3)	C(5)-C(4)-C(11)	124.4(3)
C(4)-C(5)-C(6)	125.9(4)	C(4)-C(5)-C(10)	119.6(3)
C(6)-C(5)-C(10)	114.5(4)	C(5)-C(6)-C(7)	122.6(4)
C(6)-C(7)-C(8)	121.6(4)	C(7)-C(8)-C(9)	116.9(5)
C(8)-C(9)-C(10)	122.4(4)	C(5)-C(10)-C(9)	122.0(4)
C(4)-C(11)-C(12)	119.9(4)	C(4)-C(11)-C(16)	125.7(4)
C(12)-C(11)-C(16)	114.2(4)	C(11)-C(12)-C(13)	122.3(5)
C(12)-C(13)-C(14)	121.2(6)	C(13)-C(14)-C(15)	118.6(5)
C(14)-C(15)-C(16)	120.3(6)	C(11)-C(16)-C(15)	123.3(5)

Dianion führt zu erheblichen Strukturveränderungen sowohl relativ zum Ausgangsprodukt (Abb. 4 und Tab. IV) als auch zum neutralen Tetraphenylbutatrien [7] (3): Wie ersichtlich (8) verkürzen sich vor allem die formalen CC-Einfachbindungen im Acetylen von 152 pm um bis zu 9 pm (!) auf bis zu 143 pm und die ipso-Winkel der Phenylringe verkleinern sich um etwa 5° auf 114° - beide Strukturverzerrungen werden bei der Reduktion phenyl-substituierter π -Kohlenwasserstoffe häufig beobachtet [2]. Die C₄-Kette bleibt unverändert angenähert linear; die Unterschiede zwischen den alternierenden Bindungen C - C und C \equiv C verringern sich erwartungsgemäß.

Relativ zum neutralen Tetraphenylbutatrien (3) werden durch die formale Zweifach-Reduktion zum Dianion, $M + 2e^- \rightarrow M^{2-}$, ebenfalls beträchtliche Strukturänderungen erzwungen: Die beiden Molekülhälften (H₅C₆)₂CC stehen nunmehr senkrecht zueinander, der Diederwinkel $\omega(C_3CCC_3)$ beträgt 103° (Abb. 5: C). Die Cumulen-C₄-Kette bleibt auch bei zwei negativen Ladungen mit Winkeln CCC = 177° und 179° linear; jedoch vergrößert

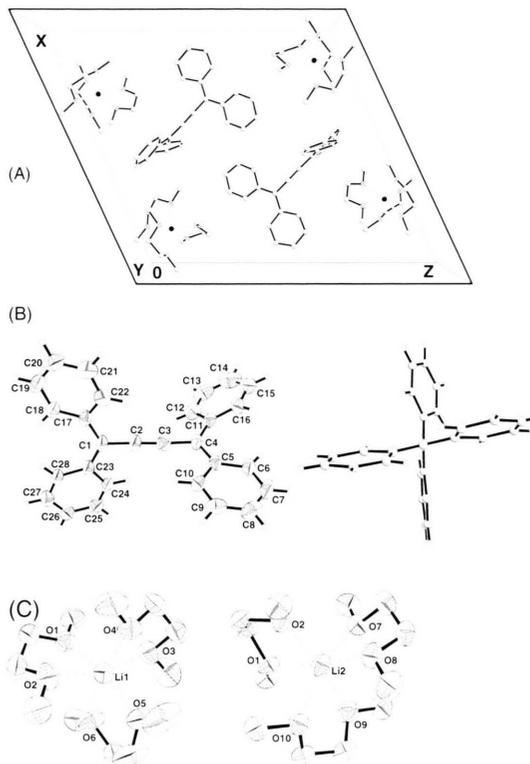


Abb. 5. Einkristallstruktur von 1,1,4,4-Tetraphenylbutin-2-dilithium-Tris(dimethoxyethan) bei 210 K: (A) Einheitszelle entlang der *a*-Achse, (B) Dianion in Seitenansicht (50% thermische Ellipsoide, mit Zentrenummerierung) und Achsansicht, und (C) Li⁺-Koordination in den beiden unabhängigen Gegenkation-Solvaten (50% thermische Ellipsoide, mit Zentrenummerierung).

sich die Bindungsalternanz von $\Delta d_{CC} = 135-126 = 9$ pm (3) auf $\Delta d_{CC} = 143-123 = 20$ pm (8).

Diskussion der Strukturänderungen bei Ein- und Zweielektronen-Reduktion von Tetraphenylbutatrien

Bei Einelektroneneinlagerung in Tetraphenylbutatrien M zu seinem Radikalanion M^{•-} und Dianion M²⁻ werden beträchtliche Strukturänderungen beobachtet, darunter vor allem die zunehmende Verdrillung $\Delta((C_3CCC_3))$ zwischen den beiden Molekülhälften (H₅C₆)₂CC oder die zunehmende Bindungsalternanz Δd_{CC} in der Kumulen-Kette (9).

	$\Delta((C_3CCC_3))$	R ₂ = C = CCR	Δd_{CC}	
M	9°	135	126	9
M ^{•-}	0°/5°	139	124	15 (9)
M ²⁻	103°	143	123	20

Beide Strukturparameter, $\Delta((C_3CCC_3))$ und Δd_{CC} , beschreiben dasselbe Phänomen: Mit zunehmender negativer Ladung an den Außenzentren der Cumulen-Kette $\delta^{\ominus}C=C=C=C^{\delta\ominus} \rightarrow \ominus C-C=C-C^{\ominus}$, welche sowohl an den verkürzten CC-Bindungen zu den Phenylringen als auch an deren abnehmenden ipso-Winkeln abzulesen ist (Tab. III und V), wird eine Acetylendianion-Verzerrung + Δd_{CC} (9) beobachtet und im resultierenden, „acetylen“-verbrückten Ethyldianion verdrillt die literaturbekannte Cyanin-Störung [2] die beiden Molekülhälften um $\Delta((C_3CCC_3))$ gegeneinander. Diese Strukturänderungen lassen sich mit vollständig geometrie-optimierten MNDO-Berechnungen zufriedenstellend annähern (10).

	$\Delta((C_3CCC_3))$	$R_2 = C = CCR$	Δd_{CC}	
M	0°	132	127	5
M [⊖]	1°	137	123	14
M ^{⊖⊖}	92°	142	121	21

(10)

Die CC-Bindungen zu den Phenylringen sollten sich von 148 auf 144 pm verkürzen und deren ipso-Winkel auf 118° abnehmen.

Zusätzlich sind ausgehend von den experimentellen Kristallstrukturdaten die MNDO-Ladungsverteilungen berechnet worden (11): Die negativen Ladungen werden erwartungsgemäß überwiegend auf den äußeren phenylsubstituierten π -Zentren und in den *para*-Phenylpositionen lokalisiert.

Insgesamt sind die Strukturänderungen von Tetraphenylbutatrien bei Ein- und Zweielektronen-Reduktion zu seinem Radikalanion und Dianion ein Lehrstück für ladungsbedingte Verzerrungen von π -Kohlenwasserstoffen [2]. Die hierbei beobachtete Verdrillung der beiden Molekülhälften gegeneinander deutet zugleich eine „Anti-Cumulen-Regel“

für ihre Dianionen an: Bei geradzahlicher C_n -Kette sollten sie senkrecht aufeinanderstehen, bei ungeradzahlicher dagegen koplanar sein. Zum weiteren Beleg hierfür wird die Kristallisation und Strukturbestimmung eines Dianions von Tetraphenylpentatetraen (1) angestrebt.

Experimenteller Teil

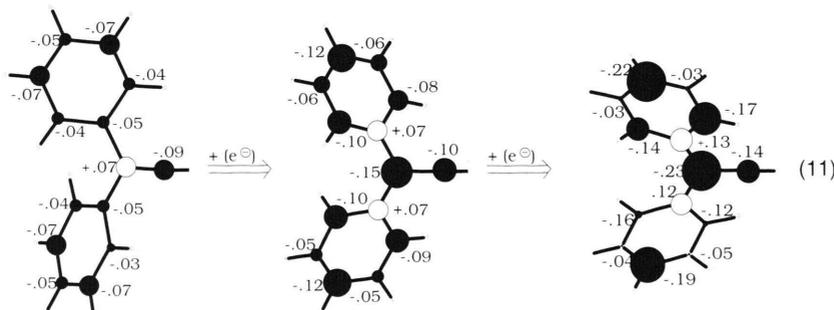
Allgemeines

Tetrahydrofuran, Dimethoxyethan, Diethylether, n-Hexan und n-Heptan werden 2 d über (Na/K)-Legierung Rückfluß gekocht und anschließend unter Ar in ein ausgeheiztes Vorratsgefäß abdestilliert.

Darstellung von 1,1,4,4-Tetraphenylbutatrien [10, 11]: 4.70 g (204.3 mmol) Natrium werden mit 32.0 g (206.0 mmol) Biphenyl in trockenem Tetrahydrofuran 8 h gerührt. In die dunkelblaue Lösung wird bis zur Entfärbung Acetylen eingeleitet, wobei ein weißer Niederschlag ausfällt. Nach Zugabe von 36.5 g (200.5 mmol) Benzophenon wird 1 h zum Rückfluß erhitzt und das abgekühlte Reaktionsgemisch in 500 ml Wasser eingegossen. Bei Zugabe von 50 ml Petrolether fallen 16.0 g (41 %) 1,1,4,4-Tetraphenylbut-2-in-1,4-diol als weißer Niederschlag mit Schmp.: 192°C aus (Lit. [10]: 193°C).

Zu einer siedenden Lösung von 16.0 g 1,1,4,4-Tetraphenylbut-2-in-1,4-diol und 16.6 g Kaliumiodid in 60 ml Ethanol wird innerhalb von 15 min eine Mischung von 4.0 g konz. Schwefelsäure in 40 ml Ethanol zuge tropft. Das vorher weiße Reaktionsgemisch färbt sich dabei dunkelrot. Anschließend wird eine 1 h zum Rückfluß erhitzt, die abgekühlte Reaktionsmischung filtriert und das gelbe Produkt mit Ethanol gewaschen. Die Umkristallisation aus Eisessig ergibt 14.0 g (96 %) gelbe Nadeln. Schmp.: 239-240°C (Lit. [11]: 239-240°C).

Darstellung von 1,1,4,4-Tetraphenylbutin-(2) [12]: Zu einer Suspension von 53.1 ml (0.16 mmol) Ethylmagnesiumbromid (3 molar) in Diethylether wird bei RT Acetylen eingeleitet, bis sich an der Wand ein öliger Rückstand abscheidet. 10.3 ml (0.05 mmol) Diphenylchlormethan werden unter Eiskühlung zuge tropft,



wobei ein weißer Niederschlag ausfällt. Zweistündiges Sieden unter Rückfluß führt zu einem klaren, braunen Reaktionsgemisch, welches unter Eiskühlung mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt wird. Die organische Phase wird mit Ethanol überschichtet. Es fällt nach 5 d ein weißer Niederschlag aus, der aus Ethanol umkristallisiert 2.6 g (15 %) Produkt ergibt. Schmp.: 114° (Lit. [12]; 114 - 115°).

Züchtung der Einkristalle

In eine Schlenk-Falle werden unter Argon 4 bis 11 mmol frisch geschnittenes und mit *n*-Hexan entfettetes Natrium eingebracht und daraus bei 10⁻⁵ mbar mit einem Heißluftfön ein Natriumspiegel erzeugt. Unter Argon werden 1 bis 4 mmol des Kohlenwasserstoffes eingewogen und das sorgfältig getrocknete (c_H[±] < 1 ppm), sowie bei 10⁻⁵ mbar mehrfach entgaste Lösungsmittel einpipettiert, dessen für die Kristallzüchtung entscheidende Menge ausprobiert werden muß.

1,1,4,4-Tetraphenylbutatrien-natrium-tris(dimethoxyethan): Der zur Reduktion benötigt Metallspiegel wird durch Destillation von 100 mg (4.4 mmol) Natrium bei 10⁻⁵ mbar erzeugt und 300 mg (0.8 mmol) 1,1,4,4-Tetraphenylbutatrien sowie 10 ml trockenes Dimethoxyethan hinzugefügt. Innerhalb von 5 d kristallisieren aus der tiefvioletten Lösung schwarze Würfel aus.

1,1,4,4-Tetraphenylbutin-(2): Eine gesättigte Lösung der Verbindung in Ethanol wird bei Raumtemperatur langsam eingedunstet.

1,1,4,4-Tetraphenylbutin-2-dilithium-tris(dimethoxyethan): 50 mg (0.14 mmol) 1,1,4,4-Tetraphenylbutin-(2) wird in trockenem Dimethoxyethan gelöst und bei -50°C mit 0.2 ml (0.3 mmol) *n*-Butyllithium (1.6 molar in *n*-Hexan) durch ein Septum überschichtet. Innerhalb von 2 d kristallisieren aus der dunkelroten Lösung rote Prismen aus.

Kristallstrukturanalysen

1,1,4,4-Tetraphenylbutatrien-natrium-tris(dimethoxyethan): Blauviolette Quader, C₂₈H₂₀Na · 3 C₄H₁₀O₂ (M.G.=649.82), *a* = 1240.1 (4), *b* = 1455.4 (5), *c* = 2162.5 (9) pm, α = 82.11 (2), β = 76.65 (2), γ = 77.03 (2), *V* = 2455.92 · 10⁶ pm³ (T = 100 K), ρ_{ber} = 1.171 g cm⁻³, triklin, P $\bar{1}$ (Nr.2), *Z* = 4, STOE AED-II-Vierkreisdiffraktometer, MoK α -Strahlung, μ = 0.08 mm⁻¹, 12037 gemessene Reflexe im Bereich 3° ≤ 2 θ ≤ 48°, davon 11411 unabhängige und 8742 beobachtete (*I* > 1.0 σ (*I*)) zur Verfeinerung verwendet. Strukturlösung mit direkten Methoden und Differenz-Fourier-Technik (SHELXTL-PC), Strukturverfeinerung (SHELXTL-PC), 912 Parameter,

w = 1/ σ^2 (*F*) + 0.0008 *F*², *R* = 0.0530, *R_w* = 0.0509, *R_g* = 0.0621, GOOF = 1.5419, Restelektronendichte 0.28/-0.30 e/Å³. Alle C, O und Na-Lagen wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffe wurden geometrisch ideal positioniert und mit isotropen Auslenkungsparametern (Gruppenweise für Methyl- und Methylen-H-Atome) nach dem Reitermodell verfeinert. Es befinden sich drei unabhängige Radikalanionen in der asymmetrischen Einheit, deren Bindungsparameter innerhalb der Standardabweichung übereinstimmen.

1,1,4,4-Tetraphenylbutin-(2): farblose Prismen, C₂₈H₂₂ (M.G.=358.46), *a* = 1596.3 (1), *b* = 508.5 (2), *c* = 1246.5 (1) pm, β = 101.64 (1)°, *V* = 1004.1 · 10⁶ pm³ (T = 200 K), ρ_{ber} = 1.186 g cm⁻³, monoklin, C2 (Nr.4), *Z* = 2, Siemens P4-Vierkreisdiffraktometer, MoK α -Strahlung, μ = 0.07 mm⁻¹, 1863 gemessene Reflexe zwischen 2° ≤ 2 θ ≤ 63°, davon 1659 unabhängige und 1642 beobachtete (*I* > 0.5 σ (*I*)) zur Verfeinerung verwendet (*R_{int}* = 0.0211), Strukturlösung mit direkten Methoden und Differenz-Fourier-Technik (SHELXTL-PC), Strukturverfeinerung (SHELXTL-PC), 137 Parameter, *w* = 1/ σ^2 (*F*) + 0.00015 *F*², *R* = 0.0439, *R_w* = 0.0432, *R_g* = 0.0485, GOOF = 1.8232, Restelektronendichte 0.24/-0.14 e/Å³. Alle C-Lagen wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffe wurden geometrisch ideal positioniert und mit isotropen Auslenkungsparametern Auslenkungsparametern [*U*(H)_{iso} = 1.2 × *U*_{eq}(C)] nach dem Reitermodell verfeinert. Aufgrund der geringen anomalen Dispersion konnte die absolute Struktur nicht bestimmt werden.

1,1,4,4-Tetraphenylbutin-2-dilithium-tris(dimethoxyethan): Rote Prismen, C₂₈H₂₀Li₂ · 6 C₄H₁₀O₂ (M.G.=911.08), *a* = 2122.4 (5), *b* = 1180.8 (1), *c* = 2344.1 (2) pm, β = 114.81 (2), *V* = 5332.3 · 10⁶ pm³ (T = 210 K), ρ_{ber} = 1.135 g cm⁻³, monoklin, P2₁/*n* (Nr.14), *Z* = 4, STOE Image-Plate-Diffraktometer, MoK α -Strahlung, μ = 0.07 mm⁻¹, 29382 gemessene Reflexe im Bereich 3° ≤ 2 θ ≤ 52°, davon 11928 unabhängige und 4639 beobachtete (*I* > 2.0 σ (*I*)) zur Verfeinerung verwendet. Strukturlösung mit direkten Methoden und Differenz-Fourier-Technik (SHELXTL-PC), Strukturverfeinerung (SHELXTL-PC), 595 Parameter, *w* = 1/ σ^2 (*F*) + 0.0003 *F*², *R* = 0.0719, *R_w* = 0.0651, *R_g* = 0.0676, GOOF = 1.6605, Restelektronendichte 0.28/-0.27 e/Å³. Alle C, O und Li-Lagen wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffe wurden geometrisch ideal positioniert und mit festen isotropen Auslenkungsparametern [*U*(H)_{iso} = 1.2 × *U*_{eq}(C_{aromatisch})/ = 1.5 × *U*_{eq}(C_{Methyl/Methylen})] nach dem Reitermodell verfeinert. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-405042, CSD-405043 und CSD-405045 angefordert werden.

MNDO-Berechnungen

MNDO-Berechnungen sind mit dem Programmpaket SCAMP IV/1 (Dr. T. Clark, Universität Erlangen) auf einer Workstation IBM RISC 6000/320 durchgeführt worden [23]. Die Bildungsenthalpien und Ladungsverteilungen wurden ausgehend von den Kristallstrukturen berechnet.

Dank

Unsere Untersuchungen werden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Land Hessen, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Adolf-Messer-Stiftung gefördert. Herrn Professor D. Fenske, Technische Universität Karlsruhe, danken wir für Meßzeit am Diffraktometer mit Flächenzähler.

-
- [1] 42. Mitteilung: H. Bock, M. Ansari, N. Nagel, R. F. C. Claridge, *J. Organomet. Chem.* **501**, 53 (1995).
Zugleich 115. Mitteilung über Radikalanionen.
- [2] Vorläufige Mitteilung in Review: H. Bock, K. Ruppert, C. Näther, Z. Havlas, H.-F. Herrmann, C. Arad, I. Göbel, A. John, J. Meuret, S. Nick, A. Rauschenbach, W. Seitz, T. Vaupel, B. Solouki, *Angew. Chem.* **104**, 564 1992; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **31**, 550 (1992).
- [3] CSD-Recherche in Version 5.10 am 1. November 1995 mit dem Suchprogramm: F. H. Allen, J. E. Davis, J. J. Galloy, O. Johnson, O. Kennard, C. F. Macrae, E. M. Mitchell, G. F. Mitchell, J. M. Smith, D. G. Watson, *J. Chem. Info. Comp. Sci.* **31**, 187 (1991).
- [4] H. Irngartinger, W. Götzmann, *Angew. Chem.* **98**, 359, 1986; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **25**, 340 (1986).
- [5] H. Irngartinger, H.-U. Jäger, *Angew. Chem.* **88**, 615, 1976; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 562 (1976).
Vgl. auch H.-U. Jäger, Dissertation, Universität Heidelberg (1967).
- [6] H. Irngartinger, E. Kurda, H. Rodewald, A. Berndt, R. Bolze, K. Schlüter, *Chem. Ber.* **115**, 967 (1982).
- [7] Z. Berkovitch-Yellin, L. Leiserowitz, *Acta Crystallogr. B* **33**, 3657 (1977).
- [8] C. Liang, L. C. Allen, *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 1873 (1991).
- [9] Vgl. *Structure Correlation* (Hrsgb. H.-B. Bürgi, J. D. Dunitz) Band 2, VCH Verlag, Weinheim (1994), Appendix A.
- [10] R. Nahon, A. R. Day, *J. Am. Chem. Soc.* **30**, 1973 (1965).
- [11] A. Zweig, A. K. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 3278 (1962).
- [12] H. Wieland, H. Kloss, *Lieb. Ann.* **470**, 215 (1929).
- [13] T. R. Chen, M. R. Anderson, D. G. Peters, *J. Electroanal. Chem.* **222**, 257 (1987) und zit. Lit., z. B. W. Kemula, J. Kornacki, *Rocz. Chem.* **36**, 1835 (1962).
- [14] H. Bock, D. Jaculi, *Z. Naturforsch.* **46b**, 1091 (1991) und zit. Lit.
- [15] Unveröffentlichte Ergebnisse H. Bock, R. Baur, vgl. Dissertation R. Baur, Universität Frankfurt, 1990.
- [16] J. C. Chippendale, P. S. Gill, E. Warhurst, *Trans. Faraday Soc.* **63**, 1088, (1967).
- [17] J. H. Noordik, H. M. Doesburg, P. A. J. Prick, *Acta Crystallogr. B* **37**, 1659 (1981).
- [18] H. Bock, C. Näther, K. Ruppert, Z. Havlas, *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 6907 (1992).
- [19] H. Bock, C. Näther, Z. Havlas, A. John, C. Arad, *Angew. Chem.* **106**, 931 (1994); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **33**, 875 (1994).
- [20] H. Bock, A. John, C. Näther, *Helv. Chim. Acta* **77**, 41 (1994).
- [21] H. Bock, A. John, C. Näther, Z. Havlas, *Z. Naturforsch.* **49b**, 1339 (1994).
- [22] H. Bock, C. Näther, Z. Havlas, *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 3869 (1995).
- [23] M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 4899 (1977).
- [24] H. Bock, Z. Havlas, S. Nick, *Int. J. Quant. Chem.* **44**, 449 (1992).