

Leider führten IR-spektroskopische Untersuchungen an matrixisoliertem Cyclopentadienonoxid **7** zu widersprüchlichen Aussagen über die elektronische Struktur dieser Spezies<sup>[3]</sup>. Während Chapman et al.<sup>[3a]</sup> aufgrund von  $\nu_{\text{CO}} \approx 1390 \text{ cm}^{-1}$  die Grenzstruktur **7a** favorisieren, argumentieren Dunkin et al.<sup>[3b,c]</sup> für die Grenzstrukturen **7c**, **d**. Auf keinen Fall ist die Grenzstruktur **7d** mit dem stark nucleophilen Sauerstofftransfer vereinbar. Auch erwartet man für die diradikalische Grenzstruktur **7c** weniger nucleophilen Sauerstofftransfer, denn das *tert*-Butylperoxyradikal überträgt Sauerstoff auf Thianthren-5-oxid stark elektrophil ( $X_{\text{SO}} = 0.03$ )<sup>[4]</sup>. Bis weitere spektroskopische Untersuchungen den elektronischen Charakter klären, bevorzugen wir das Carbonyloxid **7a** als plausibelste Grenzstruktur. Der direkte IR-spektroskopische Nachweis, daß Cyclopentadienon einem „normalen“  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Keton entspricht<sup>[5]</sup>, läßt erwarten, daß das Carbonyloxid sich beim Sauerstofftransfer stark nucleophil verhält.

Eingegangen am 14. August,  
ergänzte Fassung am 1. Oktober 1985 [Z 1430]

- [1] R. L. Kuczkowski in A. Padwa (Hrsg.): *1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry*, Vol. 2, Wiley, New York 1984, S. 197–276.  
[2] W. Adam, W. Haas, G. Sieker, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 5020.  
[3] a) O. L. Chapman, T. C. Hess, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 1842; b) G. A. Bell, I. R. Dunkin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 1213; c) G. A. Bell, I. R. Dunkin, *Tetrahedron* **41** (1985) 339.  
[4] W. Haas, *Dissertation*, Universität Würzburg 1985.  
[5] G. Maier, L. H. Franz, H.-G. Hartan, K. Lanz, H. P. Reisenauer, *Chem. Ber.* **118** (1985) 3196.

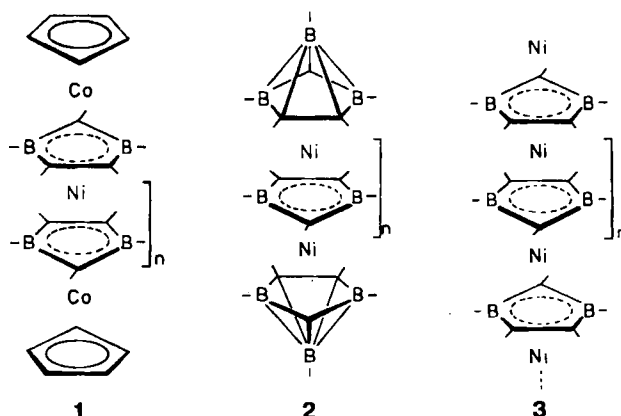
## Polymeres ( $\eta^5, \mu$ -2,3-Dihydro-1,3-diboroly)nickel – die erste Polydecker-Sandwichverbindung\*\*

Von Thomas Kuhlmann, Siegmund Roth, Jacques Rozière und Walter Siebert\*

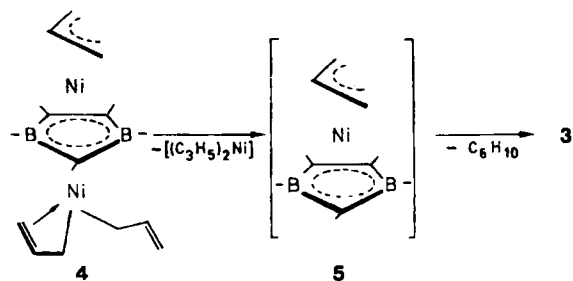
Professor Max Schmidt zum 60. Geburtstag gewidmet

Polydecker-Sandwichverbindungen sind eindimensionale Übergangsmetallkomplex-Systeme, die elektrische Leitfähigkeit aufweisen sollten. INDO-MO-Rechnungen<sup>[1]</sup> an elf Modellverbindungen haben Bandstrukturen in Abhängigkeit der Metalle (Mn–Zn) und der sie verknüpfenden Brückenliganden ergeben: Polymeres  $[(\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_5))_n]$  ist ein Isolator,  $[\text{Zn}(\text{B}_5\text{H}_5)]_n$  ein elektrischer Leiter. Der Aufbau von Oligodecker-Sandwichverbindungen führte mit Carbacyclen bisher nur zu Tripeldeckern<sup>[2]</sup>, während mit dem elektronenarmen 2,3-Dihydro-1,3-diboroly-Liganden die Synthese von Tetra-, Penta- und Hexadecker-Komplexen vom Typ **1** ( $n = 1-3$ ) gelang<sup>[3]</sup>. Diese Ergebnisse sowie

die ungewöhnliche schon bei Raumtemperatur erfolgende Umwandlung von Bis(2,3-dihydro-1,3-diborol)nickel-Sandwichkomplexen in die Oligodecker<sup>[4]</sup> **2** ( $n = 1-8$ ) zeigen, daß das 13-Valenzelektronen-Fragment  $[\text{Ni}(\text{R}_2\text{C}_3\text{B}_2)]$  eine elektronisch günstige Stapeleneinheit ist. Wir berichten hier über Synthese und Eigenschaften der ersten Polydecker-Sandwichverbindung **3**.



Durch Umsetzung von 1,3,4,5-Tetramethyl-2,3-dihydro-1,3-diborol<sup>[5]</sup> mit Bis(allyl)nickel im Überschuß bei tiefer Temperatur wird der Zweikernkomplex **4** gebildet<sup>[6]</sup>. In Lösung reagiert er langsam zum Tetradecker  $[(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{Me}_4\text{HC}_3\text{B}_2)_2\text{Ni}]$ , wobei auch Nickel, Hexadien und wenig polymere Produkte anfallen. Erhitzt man dünne Schichten von **4** im Vakuum, so werden die Kondensationsprodukte  $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2\text{Ni}]$  und Hexadien aus dem Reaktionsgemisch entfernt, und auf der Kolbenwand entsteht ein schwarzer Film, der beim Abkühlen in metallisch glänzende Plättchen zerspringt. Die fast quantitative Bildung von polymerem **3** verläuft vermutlich über den aus **4** primär entstehenden Komplex **5**.



**3** ist thermisch außerordentlich stabil und unlöslich in organischen Solventien. Bei Kapazitätsmessungen<sup>[7]</sup> in Propylencarbonat/ $\text{LiClO}_4$  tritt eine partielle Auflösung der Polydecker-Elektrode ein. Die Analysen des sehr sauerstoffempfindlichen Polymers<sup>[8]</sup> ergeben die für die Stapeleneinheit berechnete Formel  $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{B}_2\text{Ni}$ . Im  $\text{O}_2$ -Strom entzündet sich **3**, Suspensionen in Mesitylen nehmen pro Stapeleneinheit zwei Sauerstoffmoleküle auf<sup>[9]</sup>.

Massenspektrometrisch wird bis 620 K als einziges Fragment Allyl ( $m/z$  41) in geringer Intensität gefunden. Festkörper-NMR-Untersuchungen ergeben breite  $^{11}\text{B}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Signale im diamagnetischen Bereich<sup>[10]</sup>; die Aufnahme von  $^1\text{H}$ -entkoppelten NMR-Spektren ist wegen Entladung in der Probe nicht möglich. Im X-Band-ESR-Spektrum zeigt das Polymer bei 280 K ein sehr breites Signal (864 G,  $g = 2.25$ ), ab 50 K tritt ein neues Signal bei  $g = 2.10$  auf, dessen Intensität bei weiterem Abkühlen zunimmt, während das ursprüngliche Signal verschwindet. Bei 2 K liegt

[\*] Prof. Dr. W. Siebert, Dr. T. Kuhlmann  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

Dr. S. Roth  
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung  
Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80

Prof. Dr. J. Rozière  
Laboratoire des Acides Minéraux Université des Sciences et Techniques  
du Languedoc  
F-34060 Montpellier Cedex (Frankreich)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Land Baden-Württemberg (Schwerpunkt Nr. 31 – Komplexchemie), dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG unterstützt.

ein relativ scharfes Signal (165 G) vor, das  $\text{Ni}^{2+}$  zugeordnet wird<sup>[11]</sup>.

EXAFS-Untersuchungen an **3** (Abb. 1) bestätigen die Polydecker-Struktur mit dem geforderten Verhältnis Nickel:Ligand = 1:1. Aus den EXAFS-Daten ergeben sich zwei Nickel-Ringatom-Abstände (Ni-C oder Ni-B) von 2.17(2) und 2.56(2) Å im Verhältnis 1:1 und ein Ni-Ni-Abstand von 3.35(2) Å. Jedes Ni-Atom hat aber nur ein Ni-Atom als Nachbar im Abstand von 3.35(2) Å. Dieser und der kurze Ni-C(B)-Abstand von 2.17 Å stehen in Einklang mit einer  $\text{Ni}(\text{C}_3\text{B}_2)\text{Ni}$ -Gruppe, die auch im Pentadecker<sup>[3b, 12]</sup> gefunden wird. Eine Verknüpfung dieser siebenatomigen Cluster durch weitere  $\text{C}_3\text{B}_2$ -Ringe über die längeren Abstände Ni-C(B) (2.56 Å) führt zum Polymer **3**. Für eine solche Anordnung müßte ein längerer Ni-Ni-Abstand auftreten, der in der EXAFS-Messung nur schwer zu beobachten ist. Wir haben Anzeichen für einen weiteren Ni-Ni-Abstand im Bereich von 3.8–3.9 Å.

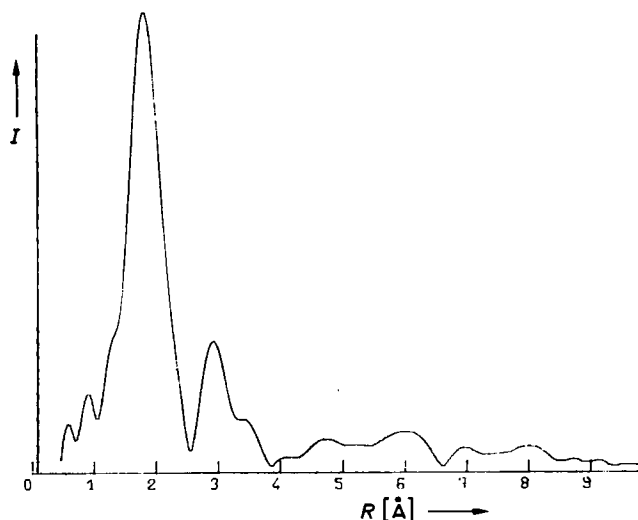


Abb. 1. Fourier-transformiertes EXAFS-Spektrum (77 K) für das Nickel-Polymer **3**; Phasenverschiebung nicht korrigiert.

Die Zweikontakt-Pulverleitfähigkeit<sup>[13]</sup> von **3** beträgt bei 2500 bar  $0.2 \text{ S cm}^{-1}$ . Vierkontaktmessungen liefern  $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ . Die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit wurde im Bereich von 380 bis 30 K gemessen. Im ganzen Intervall nimmt die Leitfähigkeit beim Kühlen ab. Bei 320 K tritt ein Sprung um etwa den Faktor 2 auf, was auf einen strukturellen Phasenübergang hindeutet. Nahe Raumtemperatur entspricht der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit einer Aktivierungsenergie von 0.08 eV. Eine bessere Beschreibung der Leitfähigkeitsdaten liefert die Gleichung

$$\sigma = \sigma_0 \exp[-(T/T_0)^{1/4}]$$

welche für Hüpfleitfähigkeit (hopping conduction) charakteristisch ist (variable range hopping), die in stark gestörten Halbleitern und in leitenden Polymeren auftritt<sup>[14]</sup>. Eine numerische Anpassung ergibt die Parameter  $\sigma_0 = 1.2 \cdot 10^3 \text{ S cm}^{-1}$  und  $T_0 = 5 \cdot 10^5 \text{ K}$ . Diese Werte liegen im Bereich, den man z. B. auch für stark „dotiertes“ Polyacetylen findet. Durch Sauerstoff- oder Iodeinwirkung erhöht sich der Widerstand von **3** rasch.

Abbildung 2 zeigt die elektronenmikroskopische Aufnahme des Polymers, das in einer isotropen Verteilung vorliegt. Über die mittlere Kettenlänge der Stapelmoleküle kann keine gesicherte Aussage gemacht werden. Wie MS-

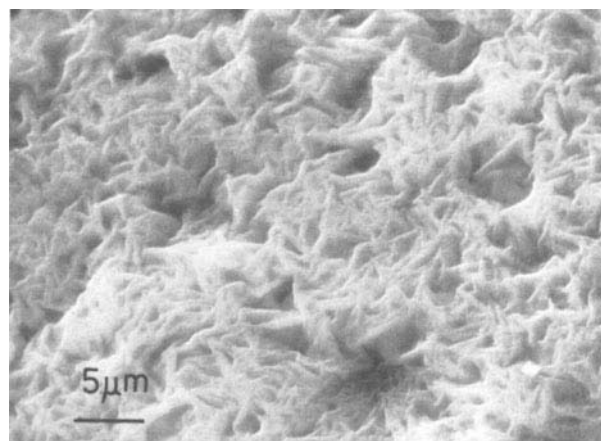


Abb. 2. Elektronenmikroskopische Aufnahme (2000fache Vergrößerung) von **3**.

Untersuchungen bis 620 K ergeben haben, werden aus dem Polymer Allylgruppen in geringer Intensität eliminiert.

Eingegangen am 2. September,  
ergänzte Fassung am 28. Oktober 1985 [Z 1446]

- [1] M. C. Böhm, *Z. Naturforsch. A* 39 (1984) 223.
- [2] a) H. Werner, *Angew. Chem.* 89 (1977) 1; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 1; b) J. Moraczewski, W. E. Geiger, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 7429; c) S. P. Kolesnikov, J. E. Dobsen, P. S. Skell, *ibid.* 100 (1978) 999; d) A. W. Duff, K. Jonas, R. Goddard, H.-J. Kraus, C. Krüger, *ibid.* 105 (1983) 5479.
- [3] a) W. Siebert, J. Edwin, H. Wadepohl, H. Pritzkow, *Angew. Chem.* 94 (1982) 148; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 149; b) M. W. Whiteley, H. Pritzkow, U. Zenneck, W. Siebert, *ibid.* 94 (1982) 464 bzw. 21 (1982) 453; c) T. Kuhlmann, W. Siebert, *Z. Naturforsch. B* 40 (1985) 167; W. Siebert, *Angew. Chem.* 97 (1985) 924; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 943.
- [4] a) T. Kuhlmann, H. Pritzkow, U. Zenneck, W. Siebert, *Angew. Chem.* 96 (1984) 994; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 965; b) T. Kuhlmann, *Dissertation*. Universität Heidelberg 1985.
- [5] W. Siebert, U. Ender, W. Herter, *Z. Naturforsch. B* 40 (1985) 326.
- [6] **Arbeitsvorschrift: 4:** Bei  $-180^\circ\text{C}$  werden 0.55 g (4.6 mmol) 1,3,4,5-Tetramethyl-2,3-dihydro-1,3-diborol<sup>[5]</sup> und 2 g (14.3 mmol) Bis(allyl)nickel in 50 mL Petrolether (40/60) unter Stickstoff zusammengegeben und 2 h bei  $-15^\circ\text{C}$  gerührt. Danach werden bei  $-15^\circ\text{C}$  im Vakuum Petrolether und überschüssiges  $[\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_5)_2]$  abgezogen, und das Produkt wird über eine Tieftemperatursäule ( $-20^\circ\text{C}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , desaktiviert mit 5%  $\text{H}_2\text{O}$ ) chromatographiert. **4** wird als tieforangefarbenes, thermolabiles und sehr sauerstoffempfindliches Öl isoliert (1.16 g, 70%) [4b];  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz;  $[\text{D}_6]\text{Toluol}$ ,  $-10^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 4.84$  (sept, 1 H), 4.32 (m, 2 H), 3.52 (d, 2 H,  $J(\text{HH}) = 8.1 \text{ Hz}$ ), 2.86 (s, 1 H), 2.82 (d, 2 H,  $J(\text{HH}) = 14.7 \text{ Hz}$ ), 2.66 (d, 2 H,  $J(\text{HH}) = 6.6 \text{ Hz}$ ), 1.76 (m, 2 H), 1.47 (s, 6 H), 1.43 (d, 2 H,  $J(\text{HH}) = 13.2 \text{ Hz}$ ), 1.32 (m, 2 H), 0.45 (s, 6 H);  $^{11}\text{B-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 21.6$ ; EI-MS:  $m/z$  358 ( $M^+$ , 71%). **- 3:** Ein waagrecht fixierter, zylinderförmiger Kolben mit 0.5 g (1.45 mmol) **4** in 5 mL Petrolether wird unter Drehen evakuiert, so daß ein gleichmäßiger Film auf der Glaswand entsteht (benetzte Oberfläche  $\approx 6.7 \text{ cm}^2$ ). Der Zylinder wird im Ölbad langsam auf  $160^\circ\text{C}$  erhitzt, wobei  $[\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_5)_2]$  und Hexadien abgespalten und in der Kühlfalle aufgefangen werden. Geringe Mengen des rotorangen Tetradecers  $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{Me}_2\text{HC}_3\text{B}_2)_2\text{Ni}]$  gehen ebenfalls über. Der schwarze Film zerspringt beim Abkühlen in unregelmäßige, 0.1–1 cm lange Plättchen, die dreimal mit Petrolether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet werden. Ausbeute 330 mg (89%) **3**, das bis  $500^\circ\text{C}$  stabil ist.
- [7] ca. 15 Ah/kg; H. Möhlwald, BASF AG.
- [8] Mikroanalytisches Laboratorium Dornis und Kolbe, Mülheim a. d. Ruhr.
- [9] R. Köster, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr.
- [10] D. Förster, Bruker AG, Karlsruhe.
- [11] B. Kanellakopoulos, Kernforschungszentrum Karlsruhe.
- [12] EXAFS-Untersuchungen des Tetradecers-Sandwichs **1** ( $n=1$ ) ergaben gute Übereinstimmung mit den Röntgen-Strukturdaten [3a]; die EXAFS-Untersuchungen wurden von J. R. im Laboratoire pour l'Utilisation du Rayonnement Electromagnetique, Orsay (Frankreich), durchgeführt.
- [13] a) H. Münstedt, BASF AG; b) D. Schweitzer, Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Heidelberg.
- [14] K. Ehinger, S. Roth, *Philos. Mag.*, im Druck.