

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

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

- [1] R. L. Kuczowski 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.

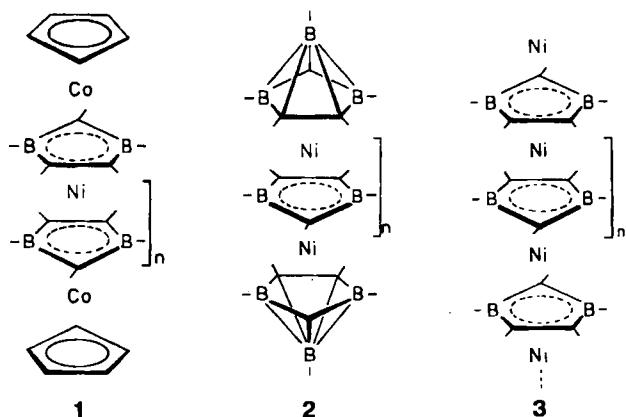
Polymeres (η^5,μ -2,3-Dihydro-1,3-diborolyl)nickel – die erste Polydecker-Sandwichverbindung**

Von Thomas Kuhlmann, Siegmar Roth, Jacques Rozière und Walter Siebert*

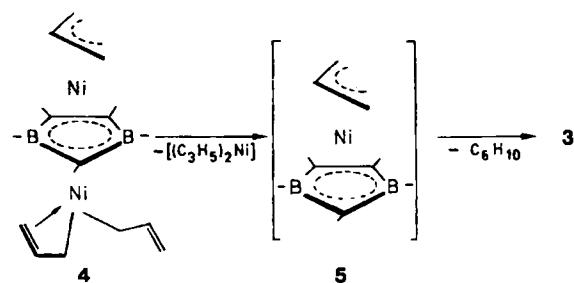
Professor Max Schmidt zum 60. Geburtstag gewidmet

Polydecker-Sandwichverbindungen sind eindimensionale Übergangsmetallkomplex-Systeme, die elektrische Leitfähigkeit aufweisen sollten. INDO-MO-Rechnungen^[1] an elf Modellverbindungen haben Bandstrukturen in Abhängigkeit der Metalle (Mn–Zn) und der sie verknüpfenden Brückenliganden ergeben: Polymeres $[(Mn(C_5H_5)_2)_n]$ ist ein Isolator, $[Zn(B_5H_5)_2]$ ein elektrischer Leiter. Der Aufbau von Oligodecker-Sandwichverbindungen führte mit Carbacyclen bisher nur zu Tripeldeckern^[2], während mit dem elektronenarmen 2,3-Dihydro-1,3-diborolyl-Liganden die Synthese von Tetra-, Penta- und Hexadecker-Komplexen vom Typ 1 ($n=1-3$) gelang^[3]. Diese Ergebnisse sowie

die ungewöhnliche schon bei Raumtemperatur erfolgende Umwandlung von Bis(2,3-dihydro-1,3-diborol)nickel-Sandwichkomplexen in die Oligodecker^[4] 2 ($n=1-8$) zeigen, daß das 13-Valenzelektronen-Fragment $[\text{Ni}(R_5C_3B_2)]$ eine elektronisch günstige Stapeleinheit 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^[5] mit Bis(allyl)nickel im Überschuß bei tiefer Temperatur wird der Zweikernkomplex 4 gebildet^[6]. In Lösung reagiert er langsam zum Tetradecker $[(C_3H_5)_2Ni(Me_4HC_3B_2)_2Ni]$, wobei auch Nickel, Hexadien und wenig polymere Produkte anfallen. Erhitzt man dünne Schichten von 4 im Vakuum, so werden die Kondensationsprodukte $[(\eta^3-C_3H_5)_2Ni]$ 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^[7] in Propylenkarbonat/LiClO₄ tritt eine partielle Auflösung der Polydecker-Elektrode ein. Die Analysen des sehr sauerstoffempfindlichen Polymers^[8] ergeben die für die Stapeleinheit berechnete Formel $C_7H_{13}B_2Ni$. Im O_2 -Strom entzündet sich 3, Suspensionen in Mesitylen nehmen pro Stapeleinheit zwei Sauerstoffmoleküle auf^[9].

Massenspektrometrisch wird bis 620 K als einziges Fragment Allyl (m/z 41) in geringer Intensität gefunden. Festkörper-NMR-Untersuchungen ergeben breite ^{11}B - und ^{13}C -Signale im diamagnetischen Bereich^[10]; die Aufnahme von 1H -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 Ni^{2+} zugeordnet wird^[11].

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 $\text{Ni}(\text{C}_3\text{B}_2)$ -Gruppe, die auch im Pentadecker^[3b, 12] gefunden wird. Eine Verknüpfung dieser siebenatomigen Cluster durch weitere C_3B_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.

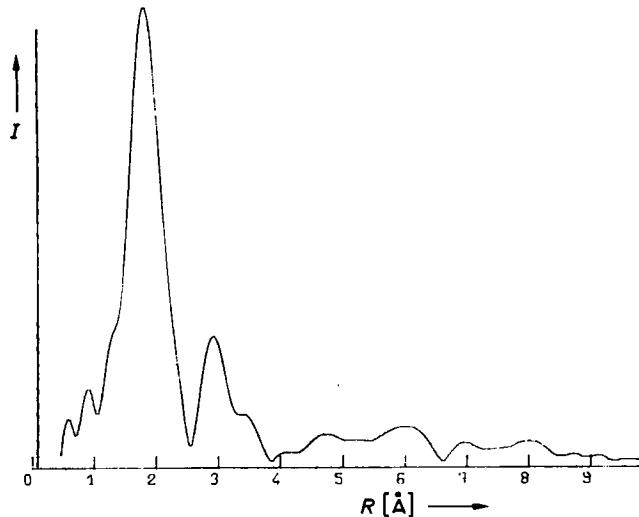


Abb. 1. Fourier-transformiertes EXAFS-Spektrum (77 K) für das Nickel-Polymer **3**; Phasenverschiebung nicht korrigiert.

Die Zweikontakt-Pulverleitfähigkeit^[13] von **3** beträgt bei 2500 bar 0.2 S cm⁻¹. Vierkontaktmessungen liefern 10⁻² 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^[14]. Eine numerische Anpassung ergibt die Parameter $\sigma_0 = 1.2 \cdot 10^3$ S cm⁻¹ und $T_0 = 5 \cdot 10^5$ 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-

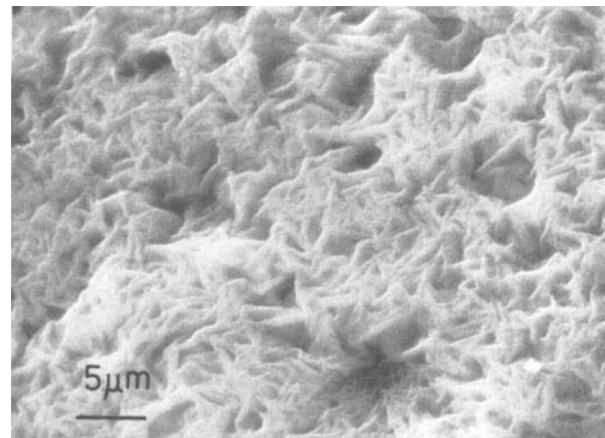


Abb. 2. Elektronenmikroskopische Aufnahme (2000fache Vergrößerung) von **3**.

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. Wadeohl, H. Pritzkow, *Angew. Chem.* **94** (1982) 148; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 149; b) M. W. Whitley, 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°C werden 0.55 g (4.6 mmol) 1,3,4,5-Tetramethyl-2,3-dihydro-1,3-diborol^[15] und 2 g (14.3 mmol) Bis(allyl)nickel in 50 mL Petrolether (40/60) unter Stickstoff zusammengegeben und 2 h bei –15°C gerührt. Danach werden bei –15°C im Vakuum Petrolether und überschüssiges $[\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_5)_2]$ abgezogen, und das Produkt wird über eine Tief temperatursäule (–20°C, Al_2O_3 , desaktiviert mit 5% H_2O) chromatographiert. 4 wird als tieforangegegelbes, thermolabiles und sehr sauerstoffempfindliches Öl isoliert (1.16 g, 70%) [4b]; ¹H-NMR (300 MHz; $[\text{D}_6]\text{Toluol}$, –10°C): δ = 4.84 (sept, 1 H), 4.32 (m, 2 H), 3.52 (d, 2 H, $J(\text{HH})$ = 8.1 Hz), 2.86 (s, 1 H), 2.82 (d, 2 H, $J(\text{HH})$ = 14.7 Hz), 2.66 (d, 2 H, $J(\text{HH})$ = 6.6 Hz), 1.76 (m, 2 H), 1.47 (s, 6 H), 1.43 (d, 2 H, $J(\text{HH})$ = 13.2 Hz), 1.32 (m, 2 H), 0.45 (s, 6 H); ¹¹B-NMR (C_6D_6): δ = 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°C erhitzt, wobei $[\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_5)_2]$ und Hexadien abgespalten und in der Kühlfalle aufgesogen werden. Geringe Mengen des rot orangefarbenen Tetraederkerns $[(\eta^3\text{C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{Me}_4\text{HC}_1\text{B}_2)_2\text{Ni}]$ 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°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. Kanellakopulos, Kernforschungszentrum Karlsruhe.
- [12] EXAFS-Untersuchungen des Tetraeder-Sandwichs **1** ($n = 1$) ergeben gute Übereinstimmung mit den Röntgen-Strukturdaten [3a]; die EXAFS-Untersuchungen wurden von J. R. im Laboratoire pour l'Utilisation du Rayonnement Electromagnétique, Orsay (Frankreich), durchgeführt.
- [13] a) H. Münschedt, BASF AG; b) D. Schweitzer, Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Heidelberg.
- [14] K. Ehinger, S. Roth, *Philos. Mag.*, im Druck.