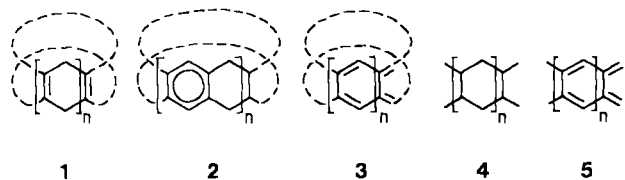


- [12] 6:  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ), Hauptkomponente:  $\delta = 5.36$  (m, 2H; H-1, H-2), 2.47 (m, 2H; H-3, H-6), 2.27 (m, 2H; H-4, H-5), 2.27 (s, 12H;  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ); Unterschußkomponente:  $\delta = 5.31$  (m, 2H; H-1', H-2'), 2.94 (m, 2H; H-3', H-6'), 2.68 (m, 2H; H-4', H-5'), 2.27 (s, 12H;  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  (50.3 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ), nur das Spektrum der Hauptkomponente ist sichtbar:  $\delta = 127.50$  (d; C-1, C-2), 58.60 (d; C-3, C-6), 31.04 (d; C-4, C-5), 42.69 (q;  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 117.78 (s; CN).
- [13] 7:  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $-50^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 2.49$  (s; 12H), 3.95 (s; 6H), 4.47 (s; 2H), 6.05 (s; 2H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (50.3 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $-50^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 43.41$  (q; C-7, C-8), 54.60 (q; C-11, C-12), 54.88 (s; C-4, C-5), 63.06 (d; C-3, C-6), 114.36 (s; C-9, C-10), 124.92 (d; C-1, C-2), 163.58 (s; C-13, C-14).
- [14] H. O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun:  $^{13}\text{C-NMR-Spektroskopie}$ , Thieme, Stuttgart 1984, S. 237–238, S. 122–124.
- [15] M. Dorn, H.-G. Korth, G. Kopp, R. Sustmann, *Angew. Chem.* 97 (1985) 324; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 337.
- [16] 10:  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.80$ – $1.20$  (m, 6H), 2.15 (s, 6H;  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.22 (s, 6H;  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.26 (s, 1H), 2.77 (s, 1H), 3.21 (d, 1H,  $^3J = 7$  Hz), 3.23 (s, 1H), 3.41 (s, 3H;  $\text{OCH}_3$ ), 3.70 (d, 1H,  $^3J = 7$  Hz).  $^{13}\text{C-NMR}$  (50.3 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 138.8$ , 145.2 (C-1, C-2), 61.0, 65.2 (C-3, C-6), 40.5, 41.0, 24.8, 45.4 (Norbornangerüst), 44.4, 45.1 ( $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 52.6 ( $\text{OCH}_3$ ), 28.3 (C-4), 41.4 (C-5), 113.8, 114.4 (CN), 171.4 (CO). – 12:  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.82$ – $1.48$  (m, 6H), 2.41 (s, 6H;  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.61 (s, 6H;  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.49 (s, 1H), 2.57 (s, 1H), 3.20 (s, 3H;  $\text{OCH}_3$ ), 3.36 (s, 3H;  $\text{OCH}_3$ ), 3.48 (d,  $^5J = 1.5$  Hz, 1H), 4.00 (d,  $^5J = 1.5$  Hz, 1H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (50.3 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 140.99$ , 141.89 (C-1, C-2), 62.41, 66.99 (C-3, C-6), 43.31, 46.05, 24.74, 25.43, 44.95 (Norbornangerüst), 44.91, 44.68 ( $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 115.11, 116.41 (CN), 52.61, 52.70 ( $\text{OCH}_3$ ), 165.97, 166.75 (CO); C-5, C-4: Signale wegen zu geringer Intensität nicht sichtbar.
- [17] M. Dorn, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [18] Messungen in 0.001 M Lösung in  $\text{CH}_3\text{CN}$ , (0.1 m an Tetraethylammonium-perchlorat) mit einem Bruker E-310-Polarographen.
- [19] T. Gotoh, A. B. Padias, H. K. Hall, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 4920; J. E. Mulvaney, R. J. Cramer, H. K. Hall, Jr., *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 21 (1983) 309.
- [20] D. Rehm, A. Weller, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 73 (1969) 839. Die Größe C', die allgemein als klein erachtet wird [21], wird bei der Berechnung von  $\Delta G$  vernachlässigt.
- [21] J. W. Verhoeven, W. van Gerresheim, F. M. Martens, S. M. van der Kerk, *Tetrahedron* 42 (1986) 975.

## Doppelsträngige Moleküle: Ein [6]Belten-Derivat und das entsprechende offenkettige Polymer\*\*

Von Adelheid Godt, Volker Enkelmann und Arnulf-Dieter Schlüter\*

[n]Beltene 1, [n]Collarene 2 und [n]Cyclacene 3 sind doppelsträngig aus linear anellierten, teilweise oder völlig ungesättigten Sechsringen aufgebaut<sup>[1]</sup>. Durch ihre cyclische, gürtelähnliche Struktur interessieren sie unter anderem als Modelle für das Studium von Orbitalwechselwirkungen und Wirt/Gast-Phänomenen<sup>[1,2]</sup>. Wenige Vertreter dieser Verbindungsklasse sind seit kurzem, besonders durch die Arbeiten von Stoddart et al., zugänglich<sup>[3]</sup>. Ihre offenkettigen,



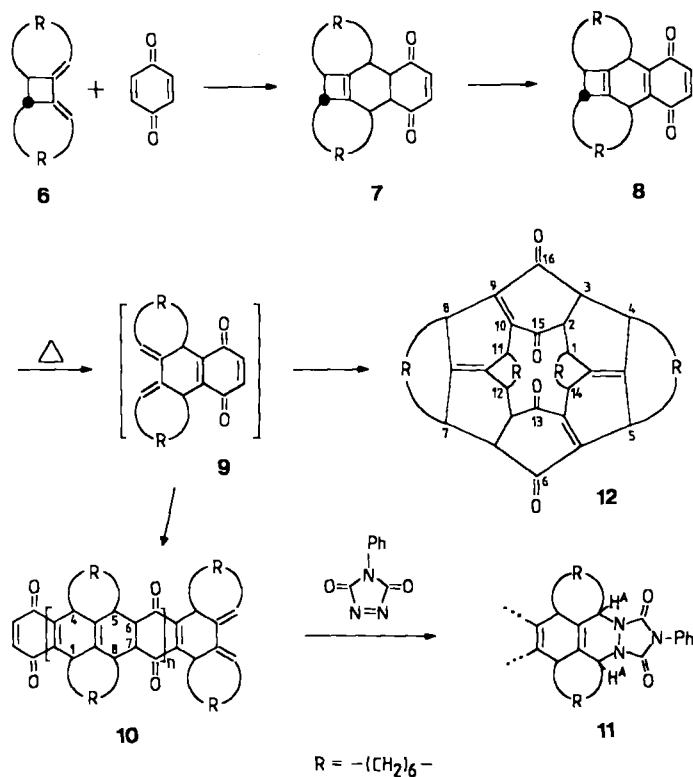
\* Dr. A.-D. Schlüter, Dipl.-Chem. A. Godt, Dr. V. Enkelmann  
Max-Planck-Institut für Polymerforschung  
Postfach 3148, D-6500 Mainz

\*\* Diese Arbeit wurde vom Bundesministerium für Forschung und Technologie (Projekt: „Planare Systeme“) gefördert. Wir danken Prof. Dr. G. Wegner für sein Interesse an dieser Arbeit und vielfältige Unterstützung, R. Dorn für GPC- und Osmosemessungen sowie A. Wagner für die Durchführung einiger Experimente. A. G. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Kekulé-Stipendium.

hochmolekularen Analoga, etwa die bandartigen Polymere Poly(butan-1,4:3,2-tetrayl) 4 und Polyacen 5, kennt man dagegen bis heute nicht, obwohl sie besonders unter materialwissenschaftlichen Gesichtspunkten hochinteressant wären<sup>[4,5]</sup>. Wir berichten hier darüber, daß sich das verkappte AB-Monomer 8 je nach Reaktionsbedingungen sowohl zur Synthese des [6]Belten-Derivats 12 als auch zu der des entsprechenden Bandpolymers 10 verwenden läßt. Beide Verbindungen sind gut löslich; die Struktur von 12 wird durch eine Einkristallstrukturanalyse belegt.

Kürzlich fanden wir, daß die repetitive Diels-Alder-Cyclisierung von bifunktionellen Dienen und bifunktionellen Dienophilen (AA- bzw. BB-Monomere) eine gute Methode zum Aufbau strukturell wohldefinierter Bandpolymere ist<sup>[6,7]</sup>. Um frei von Stöchiometrie-Problemen zu Polymeren gelangen zu können, suchten wir nach einem AB-Monomer. Unsere Wahl fiel auf Verbindung 8, die gut zugänglich und im Sinne der Diels-Alder-Cyclisierung reaktiv sein sollte<sup>[8]</sup>. Außerdem trägt sie flexible Alkylringe, von denen man sich eine bedeutende Steigerung der Löslichkeit des Polymers erwartet<sup>[9]</sup>.

Zur Synthese von 8 setzt man das im 20 g-Maßstab zugängliche Allendimer 6<sup>[10]</sup> mit Benzochinon zum Cycloaddukt 7 um (Schema 1), welches dann zu 8 oxidiert wird<sup>[11]</sup>.



Schema 1.

Erhitzt man eine sehr konzentrierte Lösung von 8 auf  $110^\circ\text{C}$ , bildet sich durch eine Orbital-symmetrie-erlaubte Ringöffnung des Cyclobutenrings<sup>[12]</sup> das eigentliche AB-„Monomer“ 9, und die Polymerisation setzt ein<sup>[13]</sup>. Nach der Aufarbeitung erhält man eine abtrennbare, niedermolekulare Komponente sowie ein Polymer (Verhältnis 1:3<sup>[14]</sup>; Gesamtmassebilanz 90%), dem wir die Struktur 10 zuordnen<sup>[15]</sup>. Durch fraktionierende Fällung lassen sich monomodal<sup>[16]</sup> verteilte Fraktionen mit osmotrisch (Toluol, Raumtemperatur) ermittelten Molekulargewichten  $\bar{M}_n$  von  $8500 (\pm 300)$  bis  $116\,000 (\pm 10\,000) \text{ g mol}^{-1}$  (Polymerisationsgrade  $\bar{P}_n = 24$ –330) gewinnen.

Die Anlagerung des ringgeöffneten Monomers (bzw. analoger Endgruppen) an das chinoiden Ende des Polymers im Wachstumsschritt sollte zur Bildung von *exo/endo*-Isomeren führen, die jeweils eine unterschiedliche relative Anordnung der Alkyllringe aufweisen können. Es verwundert daher nicht, daß Polymer **10** aus einer komplexen Mischung von Isomeren besteht. Sein  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (Tabelle 1) weist zahlreiche eng gruppierte Signale auf, die gegenwärtig

Tabelle 1.  $^1\text{H}$ -( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz) von **10** und **12**.

**10**:  $^1\text{H}$ -NMR (alle Signale breit und unstrukturiert):  $\delta = 1.6$  (24 H), 2.6 (2 H), 3.1 (2 H), 3.7 (2 H);  $^{13}\text{C}$ -NMR (Zuordnung über DEPT-Sequenz):  $\delta = 26.3$ , 28.8 ( $\text{CH}_2$ ), 32.9 (C-1(4)), 38.1 ( $\text{CH}_2$ ), 43.5 (C-5(8)), 52.7 und 54.3 (C-6(7)), 131.8, 132.9 und 137.3 (C-4a(8a)), 147.1, 148.3, 149.5, 150.7, 151.0 und 151.7 (C-2(3)), 197.6 und 199.7 (C=O).

**12**:  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta = 1.15$ – $2.15$  (m, 24 H), 2.64 (m, 4 H; 1-,4-,7-,12-H), 2.86 (m, 4 H; 5-,8-,11-,14-H), 3.05 (dd,  $J = 2.3$ , 4.2 Hz, 4 H; 2-,3-,6a-,12a-H);  $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta = 23.7$ – $38.2$  (6t), 37.4 (d; C-5-,8-,11-,14), 45.5 (d; C-1-,4-,7-,12), 53.2 (d; C-2-,3-,6a-,12a), 138.5 (s; C-4a-,7a-,11a-,14a), 154.8 (s; C-5a-,9-,10-,13a), 197.8 (s; C-6-,13-,15-,16).

noch nicht einzeln zugeordnet werden können. Diese Gruppen liegen in den erwarteten Verschiebungsbereichen<sup>[17]</sup>. Besonders aussagekräftig sind die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von niedermolekularem **10** ( $n \approx 5$ ), welches leicht durch Schmelzpolymerisation von **8** zugänglich ist<sup>[18]</sup>. Hier erkennt man neben den polymertypischen Signalen deutlich die Signalgruppen beider Termini bei  $\delta = 5.9$  (Dien-H-Atome) bzw.  $\delta = 6.7$  (Chinon-H-Atome), die bei weiterem Erhitzen des Materials in Lösung unter gleichzeitiger Zunahme der Intensität der Polymersignale sowie des Molekulargewichtes (GPC) verschwinden. Darüber hinaus läßt sich die dienoide Endgruppe auch chemisch durch Zugabe von *N*-Phenyltriaxolidion unter Bildung von **11** nachweisen<sup>[19]</sup>.

Die niedermolekulare Komponente, die als Nebenprodukt bei der Polymerisation entstanden war, wurde als [6]Belten-Derivat **12**, das cyclische Dimer von „**9**“, identifiziert (Tabelle 1). Diese Verbindung fällt stereochemisch einheitlich an ( $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren), die Anordnung der Alkyllringe wurde durch eine Einkristallstrukturanalyse geklärt<sup>[20]</sup>. Abbildung 1 (ORTEP) zeigt einen leicht abgeflach-

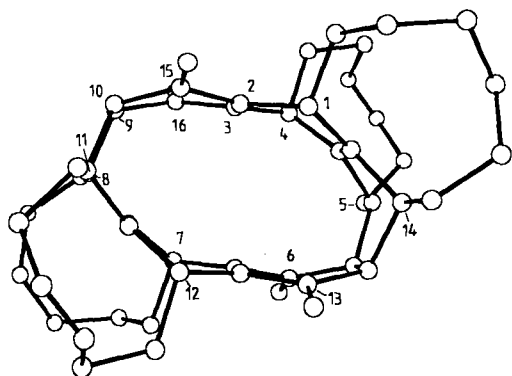


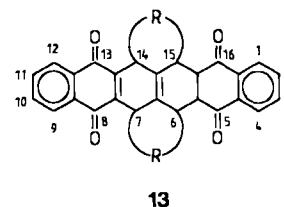
Abb. 1. Struktur von **12** im Kristall.

ten<sup>[1a]</sup>, doppelsträngigen Cyclus, der dem Kalottenmodell (nicht abgebildet) zufolge nur einen kleinen, „unbrauchbaren“ Hohlraum im Inneren aufweist. Die kleinsten intramolekularen Abstände zwischen nicht aneinander gebundenen

Atomen bestehen zwischen den Dihydrochinonringen (C3-C6a 3.70 Å, C2-C12a 3.47, C4-C5a 3.66, C1-C13a 3.60); sie liegen im Bereich der van-der-Waals-Abstände.

Durch Arbeiten in verdünnter Lösung gelang es, das Verhältnis Polymer **10**: Dimer **12** von 3:1 auf etwa 1:4 zu verschieben und so das cyclische Dimer in g-Mengen – z. B. für Untersuchungen zur Aromatisierbarkeit – bequem zugänglich zu machen (Ausbeute: 70%)<sup>[21]</sup>.

Die räumliche Gestalt von Polymer **10** wird durch die mit vielen, vermutlich unregelmäßig angeordneten Knickstellen behaftete, doppelsträngige Struktur bestimmt, so daß sich eine Art „zweidimensionales Knäuel“ bilden könnte. Zur Untersuchung der Struktur synthetisierten wir das offenkettige 2:1-Addukt **13** als Modellsubstanz<sup>[11]</sup>. Diese Verbin-



dung (Abb. 2, ORTEP) zeigt abgesehen von den Benzolringen einen Ausschnitt aus der Kette des Polymers **10**<sup>[20]</sup>. Die intramolekularen Abstände zwischen den beiden Schenkeln des U-förmigen Adduktes **13** liegen im Bereich der van-der-

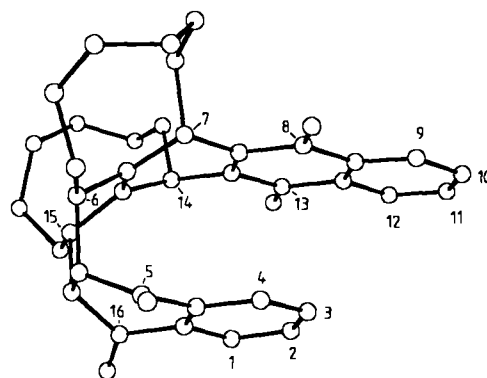


Abb. 2. Struktur von **13** im Kristall. Ausgewählte Abstände [Å]: C13a-C16a 3.496(5), C7a-C4a 3.590(5), C7-C5 3.729(5), C14-C16 3.539(5).

Waals-Abstände (um 3.5 Å). Auf das Polymer **10** übertragen bedeutet dies, daß an entsprechenden Knickstellen die doppelsträngige Hauptkette eng auf sich zurückfaltet.

#### Arbeitsvorschriften

**10**: Eine Lösung von 3.6 g (10.3 mmol) **8** in 3 mL Toluol wird unter Stickstoff 41 h auf 110 °C erhitzt, wobei nach 4 h mit 5 mL Toluol verdünnt wird. Der entstandene Niederschlag (**12**) wird mit einer Fritte entfernt und das Polymer aus dem Filtrat mit MeOH ausgefällt; Ausbeute an **10**: 2.5 g (69%).

**12**: In 300 mL Toluol werden 1.62 g (4.61 mmol) **8** 3 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Einengen kristallisieren gelbliche Kristalle; Ausbeute 1.13 g (70%). Fp > 260 °C; EI-MS:  $m/z$  700 ( $M^+$ , 100%), 350 ( $M/2^+$ , 22).

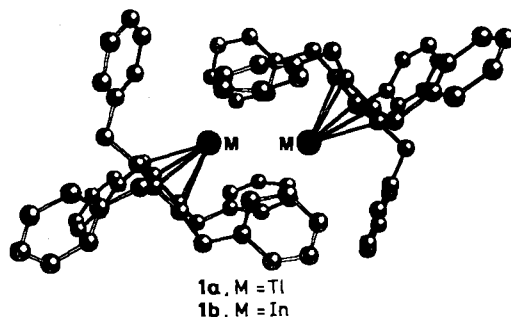
Eingegangen am 4. August 1989 [Z 3482]

- [1] a) R. W. Alder, R. B. Sessions, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1985, 1849; b) F. Vögtle, *Top. Curr. Chem.* 115 (1983) 157.
- [2] Siehe beispielsweise a) B. Kovac, M. Mohraz, E. Heilbronner, V. Boekelheide, H. Hopf, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 4314; H. C. Kang, A. W. Hansson, B. Eaton, V. Boekelheide, *ibid.* 107 (1985) 1979; c) D. J. Cram, K. D. Stewart, I. Goldberg, V. N. Trublood, *ibid.* 107 (1985) 2574; d) A. B. McEwen, P. von R. Schleyer, *J. Org. Chem.* 51 (1986) 4357; e) R. O. Angus, Jr., R. P. Johnson, *ibid.* 53 (1988) 314.
- [3] F. H. Kohnke, A. M. Z. Slawin, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Angew. Chem.* 99 (1987) 941; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 892; P. R. Ashton, N. S. Isaacs, F. H. Kohnke, A. M. Z. Slawin, C. M. Spencer, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *ibid.* 100 (1988) 981 bzw. 27 (1988) 966; die Synthese eines [6]Belten-Derivates wurde in [2e] angekündigt.
- [4] Übersicht über bandartige Polymere: C. G. Overberger, J. A. Moore, *Adv. Polym. Sci.* 7 (1970) 113.
- [5] Versuche zur Synthese von Derivaten von 4 und 5 sowie Beschreibungen erwarteter Eigenschaften von 5 und ähnlicher Verbindungen: K. Messmer, P. Mehnert, *Colloid Polym. Sci.* 252 (1974) 97; V. N. Salaurov, Y. G. Kryazhev, T. I. Yushmanova, T. I. Vakul'skaya, M. G. Voronkov, *Makromol. Chem.* 175 (1974) 757; E. Clar, *Polycyclic Hydrocarbons*, Vol. 1, Academic Press, New York 1964; S. Kivelson, O. L. Chapman, *Phys. Rev. B* 28 (1983) 7236; Z. Iqbal, D. M. Ivory, J. Marti, J. L. Bredas, R. H. Baughman, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 118 (1985) 103; M. Ozaki, Y. Ikeda, I. Nagoya, *Synth. Met.* 18 (1987) 485.
- [6] K. Blatter, A.-D. Schlüter, G. Wegner, *J. Org. Chem.* 54 (1989) 2396; K. Blatter, A.-D. Schlüter, *Chem. Ber.* 122 (1989) 1351; *Macromolecules* 22 (1989) 3506.
- [7] T. Vogel, K. Blatter, A.-D. Schlüter, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 10 (1989) 427; siehe auch M. Wagner, W. Wohlfarth, K. Müllen, *Chimia* 42 (1988) 377.
- [8] Siehe beispielsweise A. T. Blomquist, J. A. Verdol, *J. Am. Chem. Soc.* 78 (1956) 109; L. Skattebøl, S. Solomon, *ibid.* 87 (1965) 4506; P. Heimbach, R. Schimpf, *Angew. Chem.* 81 (1969) 186 *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 8 (1969) 206; H. Jendralia, K. Laumen, *Chem. Ber.* 116 (1983) 2136.
- [9] Siehe beispielsweise K. Opitz, A.-D. Schlüter, *Angew. Chem.* 101 (1989) 513; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 456.
- [10] S.-H. Dai, W. R. Dolbier, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 3946.
- [11] A. Godt, A.-D. Schlüter, unveröffentlicht.
- [12] Siehe beispielsweise R. Criegee, H. G. Reinhardt, *Chem. Ber.* 101 (1968) 102.
- [13] Eine ähnliche Umsetzung wurde erwähnt, eine experimentelle Vorschrift wurde aber bis heute nicht publiziert: W. J. Bailey in D. H. Solomon (Hrsg.): *Step Growth Polymerization*, Dekker, New York 1972, S. 322.
- [14] Wegen Signalüberlagerungen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Rohmischung von 10 und 12 läßt sich das Verhältnis nur grob angeben.
- [15] Polymer 10 bildet transparente, freistehende Filme, die relativ brüchig sind. Eine Probe mit  $M_n = 20.000$  (Dampfdruckosmose) ergab bei Viskositätsmessungen (Toluol, Raumtemperatur) einen Staudingerindex von  $\eta = 0.11 \text{ dL g}^{-1}$  (Meßbereich:  $1.4\text{--}0.5 \text{ g dL}^{-1}$ ). Thermogravimetrische Messungen (Heizrate  $5 \text{ K min}^{-1}$ ; unter  $\text{N}_2$ ) zeigen, daß der Abbau zweistufig verläuft. Zwischen 280 und  $410^\circ\text{C}$  werden ca. 25% und von 410– $700^\circ\text{C}$  die verbleibenden 75% der eingesetzten Masse kontinuierlich abgebaut.
- [16] Gelpermeationschromatographie (GPC) in 1,2-Dichlorbenzol bei Raumtemperatur.
- [17] H.-O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie, Thieme, Stuttgart 1984.
- [18] Führt man die Polymerisation in der Schmelze durch, wird die Reaktionsmischung bereits bei sehr niedrigen Polymerisationsgraden so viskos, daß das Wachstum praktisch zum Erliegen kommt.
- [19] Die mit A bezeichneten Wasserstoffatome von 11 treten vermutlich in Abhängigkeit von der stereochemischen Anordnung bei  $\delta = 4.8$  oder  $\delta = 4.6$  als unstrukturierte, relativ breite Signale auf.
- [20] Röntgenstrukturdaten von 12 und 13: Enraf-Nonius-CAD-4-Diffraktometer, Raumtemperatur,  $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Strahlung,  $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$ , Graphit-Monochromator. Die Strukturen wurden durch Direkte Methoden gelöst (MULTAN). Empirische Absorptionskorrektur, anisotrope Temperaturfaktoren für O und C, Verfeinerung der H-Atome im „riding mode“ mit festen isotropen Temperaturfaktoren. 12: monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $a = 13.0811(13)$ ,  $b = 13.8608(34)$ ,  $c = 11.1107(12) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 114.602(8)$ ,  $V = 1831.6 \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ver}} = 1.16 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu(\text{Cu}_{K\alpha}) = 5.2 \text{ cm}^{-1}$ , 2088 Reflexe, davon 873 beobachtet [ $I \geq 2\sigma(I)$ ].  $R = 0.049$ ,  $R_w = 0.053$ . 13: monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $a = 11.1588(6)$ ,  $b = 16.4549(8)$ ,  $c = 17.170(3) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 114.353(10)$ ,  $V = 2872 \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ver}} = 1.29 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu(\text{Cu}_{K\alpha}) = 6.12 \text{ cm}^{-1}$ , 4612 Reflexe, davon 3230 beobachtet [ $I \geq 2\sigma(I)$ ].  $R = 0.053$ ,  $R_w = 0.051$ . Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54210, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [21] In keinem Fall wurde die Bildung von [n]Belten-Derivaten mit  $n \neq 6$  beobachtet. GPC-Diagramme repräsentativer Mischungen zeigen nur ein vom Polymersignal weit abgesetztes Signal mit langer Retentionszeit, das durch Coinjektion unzweifelhaft Verbindung 12 zuzuordnen ist.

## Tl<sup>I</sup>-Tl<sup>I</sup>-Wechselwirkung in Molekülen – eine MO-Analyse\*\*

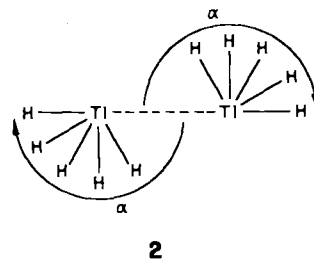
Von Christoph Janiak und Roald Hoffmann\*

Sind direkte Bindungen zwischen Tl<sup>I</sup>- oder In<sup>I</sup>-Atomen möglich? Diese Frage wurde durch die von Schumann et al. durchgeführten Synthesen des dimeren Pentabenzylcyclopentadienylthalliums  $[(\text{PhCH}_2)_5\text{C}_5\text{Tl}]_2$  **1a**<sup>[1]</sup> und seines isostrukturellen Indium-Analogons **1b**<sup>[2]</sup> aufgeworfen<sup>[3]</sup>.



Die beiden zentrosymmetrischen Dimere sind durch eine relativ kovalente Metall-Cyclopentadienyl-Wechselwirkung, einen Metall-Metall-Abstand von 363 pm und einen Cp'-(Ringmittelpunkt)-M-M-Winkel von  $131.8^\circ$  (**1a**) oder  $136.5^\circ$  (**1b**) charakterisiert<sup>[1, 2]</sup>. Eindeutige Tl<sup>I</sup>-Tl<sup>I</sup>- oder In<sup>I</sup>-In<sup>I</sup>-Bindungen in Molekülkomplexen wurden anders als für die beiden verwandten Atome Ge<sup>II</sup> und Sn<sup>II</sup> in  $\{[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}]_2\text{M}\}_2$ <sup>[4]</sup> bisher nicht gefunden. Für uns scheint jedoch ein Tl...Tl-Abstand, der nur ungefähr 20 pm länger als im Tl-Metall<sup>[5]</sup> und nicht durch Verbrückung zu erklären ist, auf direkte Metall-Metall-Bindungen hinzudeuten. Bei den wenigen verbrückten Komplexen mit ähnlichen Tl...Tl-Abständen<sup>[6]</sup> werden diese nach allgemeiner Auffassung und einer kurzen theoretischen Studie<sup>[7]</sup> als Ergebnis der Brückenkoordination interpretiert. Kürzlich wurde in  $\text{Ti}_{0.8}\text{Sn}_{0.6}\text{Mo}_7\text{O}_{11}$ , allerdings zwischen Tl<sup>II</sup>-Zentren, eine 284 pm kurze Tl-Tl-Bindung gefunden<sup>[8]</sup>.

Aufgrund einer Analyse des  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Tl}$ -Dimers als Modell beschlossen wir, uns auf die bedeutende Rolle des Ligand-Tl-Tl-Winkels zu konzentrieren. Die Essenz unserer Beobachtungen bleibt auch bestehen, wenn wir den Liganden  $\text{C}_5\text{H}_5$  zu  $\text{OCH}_3$ <sup>[6e]</sup>,  $\text{Te}^{[6f]}$  oder H vereinfachen. Im folgenden werden wir uns daher auf das einfachste Modell, HTITIH **2**, beschränken, das in Schema 1 mit mehreren Werten des wichtigen H-Tl-Tl-Winkels  $\alpha$  dargestellt ist.



Schema 1. Definition von  $\alpha$  an **2** als Modell für **1a**.

\* Prof. Dr. R. Hoffmann, Dr. C. Janiak  
Department of Chemistry and Materials Science Center  
Cornell University, Ithaca, NY 14853 (USA)

\*\* Diese Arbeit wurde vom Wissenschaftsausschuß der NATO über den Deutschen Akademischen Austauschdienst (Stipendium für C. J.) und von der National Science Foundation (CHE-8406119) gefördert.