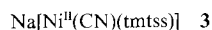


fungiert Ni^{II} in Abwesenheit von MV^{2+} als Elektronenacceptor. **2** erwies sich für eine Kristallstrukturuntersuchung als zu instabil.

Aus CN^- und **1a** entsteht **3**, dessen IR-Spektrum eine Bande bei 2118 cm^{-1} (νCN^-) aufweist, was auf einen ter-



minalen Cyanidliganden deutet^[9]. CN^- ist gegenüber einem nucleophilen Angriff unempfindlicher als CO, weshalb es uns wahrscheinlich gelang, **3** zu isolieren. Das Carbonyl-Analogon zu **3**, $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{CO})(\text{tmtss})]$ konnte nicht dargestellt oder spektroskopisch nachgewiesen werden, doch könnte es sich hierbei um ein reaktives Zwischenprodukt in der Reaktion mit CO handeln.

Die charakteristische blaue Farbe von MV^{+} macht das System zu einem selektiven Sensor für CO, wenn wie oben unter anaeroben Bedingungen gearbeitet wird. Da MV^{+} an Luft sehr schnell wieder zu MV^{2+} oxidiert wird, und der Katalysator nicht luftempfindlich ist, kann das mit Acetat gepufferte System für die katalytische Oxidation von CO zu CO_2 (Umsatzzahl 0.94 U h^{-1}) unter aeroben Bedingungen eingesetzt werden.

Experimentelles

tmtssH₂: 2'-Hydroxy-4',5'-dimethyl-acetophenon (1.64 g, 0.01 mol) kondensiert in Ethanol (25 mL) leicht mit 4-Methylthiosemicarbazid (1.05 g, 0.01 mol). Ausbeute 69%, korrekte C,H,N-Analyse. – ^1H -NMR (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 10.50$ (s, 1H; OH), 8.59 (s, 1H; NH), 7.18 (s, 1H; C_6H_2), 6.78 (s, 2H; NH, C_6H_2), 3.25 (d, 3H; CH_3), 2.36 (s, 3H; CH_3), 2.24 (s, 3H; CH_3), 2.21 (s, 3H; CH_3).

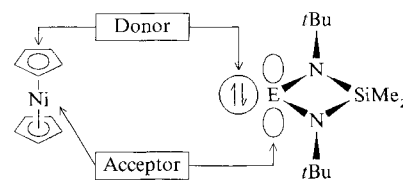
1a: Zu einer Lösung von **tmtssH₂** (0.5 g, 2 mmol) in Ethanol (20 mL) wurde unter Rühren langsam Nickelacetat (0.496 g, 2 mmol) in Ethanol (20 mL) gegeben. Man erhitzte 2 h unter Rückfluß, filtrierte anschließend den braunen Niederschlag ab, wusch mit kaltem Ethanol nach und trocknete das Produkt im Vakuum. Ausbeute 0.617 g, 89%, korrekte C,H,N-Analyse. Der Komplex kann aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ umkristallisiert werden. – ^1H -NMR (250 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 7.21$ (s, 1H; C_6H_2), 6.55 (s, 2H; NH, C_6H_2), 2.59 (d, 3H; CH_3), 2.40 (s, 3H; CH_3), 2.11 (s, 3H; CH_3), 2.07 (s, 3H; CH_3). – **1b** wurde auf ähnliche Weise dargestellt.

Eingegangen am 15. Juli,
ergänzte Fassung am 8. Oktober 1992 [Z 5468]

Neuartige Insertionen von Carbenhomologen in Metall- η^5 -Cp-Bindungen: Sandwichkomplexe mit Ge_2Ni - und Sn_2Ni -Kernen**

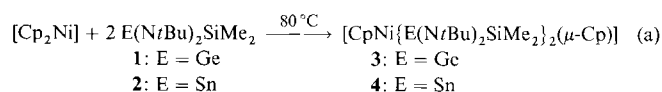
Von Michael Veith* und Lothar Stahl

Die Carbenhomologen $\text{E}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{SiMe}_2$, $\text{E} = \text{Ge}$ (**1**), Sn (**2**), sind wegen ihrer amphoteren Lewis-sauren und Lewis-basischen Eigenschaften nützliche Liganden für Übergangsmetallkomplexe^[1]. Es erschien uns vielversprechend, ihr Reaktionsverhalten mit dem paramagnetischen 20-Elektronen-Komplex Nickelocen $[\text{Cp}_2\text{Ni}]$ zu untersuchen. Elektrophile sollten bei einer Reaktion mit $[\text{Cp}_2\text{Ni}]$ die Cp-Ringe, Nucleophile dagegen das Ni-Atom angreifen (Schema 1)^[2].



Schema 1. E = Element der Gruppe 14.

Erhitzt man eine grüne Lösung von $[\text{Cp}_2\text{Ni}]$ und **1** oder **2** in Toluol auf ca. 80°C [Gl. (a)], so verfärbt sich diese schwarzbraun unter Bildung der Produkte **3** bzw. **4**.



Die NMR-Spektren (^1H , ^{13}C , ^{119}Sn) von **3** und **4**^[3] haben scharfe Signale, was darauf hindeutet, daß diese Komplexe diamagnetisch sind. Besonders auffallend ist das Auftreten von zwei Resonanzsignalen für die Cp-Liganden bei stark unterschiedlichen chemischen Verschiebungen. Das ^1H -NMR-Spektrum von Komplex **4** weist bei $\delta = 5.07$ ein für η^5 -gebundene Cp-Liganden typisches Singulett sowie bei $\delta = 6.54$ ein stark tieffeldverschobenes Signal mit Zinnsatelliten ($J = 8.8\text{ Hz}$, 27%) auf. Kopplungskonstanten und Intensitäten der Satelliten deuten an, daß der Cp-Ligand, dem das Signal bei $\delta = 6.54$ zuzuordnen ist, symmetrisch an zwei Sn-Atome π -gebunden ist. Aufgrund der diastereotopen geminalen SiMe_2 -Gruppen erscheinen die Wasserstoffatome der Substituenten der SnN_2Si -Ringe als drei Singulett. Beim Abkühlen der NMR-Proben auf -80°C verändern sich die NMR-Spektren kaum; auch das CP-MAS- ^{13}C -NMR-Spektrum von festem **4** ist mit dem in Lösung aufgenommenen Spektrum nahezu deckungsgleich. Das Vorhandensein nur eines scharfen Signals bei $\delta \approx 117$ im ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt, daß der verbrückende Cp-Ligand in Lösung und im Festkörper schnell haptotop umlagert. Die IR-Spektren, die für **3** und **4** fast identisch sind, deuten aufgrund der geringen Anzahl an Banden für die Cp-Liganden ebenfalls auf π -gebundene Cp-Einheiten hin.

Die Verbindungen **3** und **4** kristallisieren monoklin mit zwei Molekülen in der Elementarzelle; ihre Strukturen sind

[*] Prof. Dr. M. Veith, Dr. L. Stahl
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Im Stadtwald 1, W-6600 Saarbrücken

[**] Cyclische Diazastannylene, 34. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 33. Mitteilung: M. Veith, L. Stahl, V. Huch, eingereicht bei *Organometallics*.

- [1] G. Diekert in *The Bioinorganic Chemistry of Nickel* (Hrsg.: J. R. Lancaster), VCH, Weinheim, 1988.
- [2] H. G. Wood, S. W. Ragsdale, E. Pezacka, *Biochem. Int.* **1986**, *12*, 421; L. G. Ljungdahl, *Annu. Rev. Microbiol.* **1986**, *40*, 415.
- [3] S. W. Ragsdale, H. G. Wood, T. A. Morton, L. G. Ljungdahl, D. DerVartanian in *The Bioinorganic Chemistry of Nickel* (Hrsg.: J. R. Lancaster), VCH, Weinheim, 1988.
- [4] M. Zimmer, G. Schulte, X.-L. Luo, R. H. Crabtree, *Angew. Chem.* **1990**, *103*, 205; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 193.
- [5] Strukturanalyse: **1b**: Triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 8.220(2)$, $b = 13.100(3)$, $c = 13.864(3)\text{ Å}$; $\alpha = 114.56(3)$, $\beta = 103.59(3)$, $\gamma = 92.07(3)^\circ$, $V = 1304.6(5)\text{ Å}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.568\text{ g cm}^{-3}$; 5702 Reflexe, davon 3637 beobachtet ($F > 5\sigma(F)$), 325 Parameter, $R = 0.0426$, $R_w = 0.0426$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [6] Arbeitsbedingungen: CO (5 mL min^{-1}) wurde bei Raumtemperatur (20°C) durch 60 mL einer 50:50 Lösung aus CH_2Cl_2 und CH_3OH , die 0.01 g **1a**, 0.10 g MV^{2+} , 0.10 g NaOAc und 1 mL Wasser enthält, geleitet. Zur Quantifizierung der Freisetzung von Protonen wurde der gemessene pH-Wert (pH-Meter) mit jenen pH-Änderungen verglichen, die man durch Titration einer identischen Lösung mit 0.01 N HCl erhielt. Kontrollreaktionen wurden unter identischen Bedingungen ohne **1a** und mit **tmtssH₂**, aber ohne Ni durchgeführt.
- [7] P. Stavropoulos, M. C. Muetterties, M. Carrié, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8485.
- [8] J. W. Reppe, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1953**, *582*, 121.
- [9] M. Sato, F. Sato, T. Yoshida, *J. Organomet. Chem.* **1971**, *31*, 415.

nicht isotyp. Die Moleküle liegen auf Inversionszentren der Raumgruppe $P2_1/c$, was allerdings nicht mit den NMR-spektroskopischen Daten vereinbar ist. Es zeigte sich im Laufe der Strukturbestimmung, daß eine statistische Fehlordnung eines Teils der Moleküle (Cp-Liganden und Nickelatom) in bezug auf das Inversionszentrum der Raumgruppe vorlag; trotz dieses Mankos, das aus der Packung der Moleküle resultiert (vgl. z.B. Lit.^[4]), ließen sich die Strukturen einwandfrei verfeinern und sämtliche Wasserstoffatomlagen konnten aus Differenz-Fourier-Analysen bestimmt werden^[5].

Die Molekülstruktur von **4** mit zwei unterschiedlich gebundenen Cp-Liganden ist in Abbildung 1 dargestellt. An die drei Metallatome sind sandwichartig die Cp-Liganden koordiniert, wobei Cp^1 (C31–C35) η^5 an das Ni-Atom gebunden ist. Der mittlere Ni-C-Abstand ist mit 2.097(9) Å

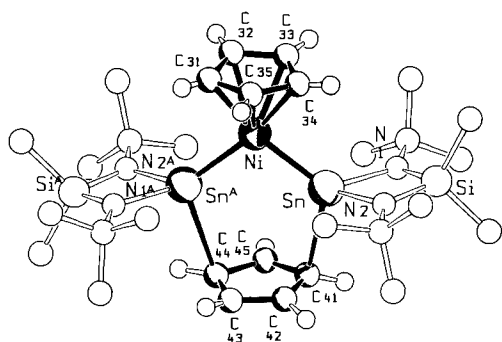


Abb. 1. Die Molekülstruktur von **4** (SCHAKAL [11b]) im Kristall. (Die mit hochgestelltem A gekennzeichneten Atome sind symmetrieäquivalent [5].) Einige Abstände [Å] und Winkel [°] (vgl. auch Text): Sn–N1, 2.083(8), Si–N1, 2.1749(5), Sn···Sn^A 3.648(4); Sn–Ni–Sn^A 102.0(1), Ni–Sn–C41 116.7(2), Ni–Sn^A–C44 112.5(2), N1–Sn–N2 75.5(1).

kürzer als der in $[\text{Cp}_2\text{Ni}]$ (2.18 Å)^[6], was auf eine starke Ni–Cp-Bindung hinweist (die Ni–Zentren erreichen in **3** und **4** jeweils 18-Elektronenkonfiguration). Die Ni–Sn-Bindungen sind ebenfalls sehr kurz und nahezu gleich lang (Ni–Sn 2.326(2), Ni–Sn^A 2.369(2) Å); in der Verbindung $[(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{NiSn}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$, in der Doppelbindungsanteile für die Ni–Sn-Bindung diskutiert werden, beträgt der Ni–Sn-Abstand 2.387(1) Å^[7]. Der Mittelpunkt des Cp^1 -Liganden, die beiden Zinnatome und das Nickelatom liegen nahezu in einer Ebene. Das ungewöhnlichste Strukturelement in **4** ist zweifellos die Koordination des zweiten Cp-Liganden, der beide Stannyleneinheiten über die Zinnatome symmetrisch π -gebunden verbrückt. Jeweils ein C-Atom des Cp^2 -Liganden (C41–C45) ist an jedes der beiden Sn-Atome koordiniert, wobei die Abstände mit 2.702(12) Å (Sn–C41) und 2.608(11) Å (Sn^A–C44) leicht variieren. Die Bindungslängen entsprechen dem mittleren Sn–C-Abstand in Stannocen (2.71 Å)^[8]; σ -gebundene Cp-Liganden haben mit 2.15–2.20 Å wesentlich kürzere Sn–C-Abstände^[9]. Unseres Wissens ist dies die erste Struktur, in der ein Cp-Ligand zwei Hauptgruppenelemente $\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1$ -verbrückt. Beide Cp-Ringe sind planar und nahezu parallel angeordnet (Abweichung 3.1°); sie bilden mit den SiN_2Sn -Metallacyclen Diederwinkel von 9.4° (Cp^1) und 6.3° (Cp^2). Die an die Sn-Atome gebundenen C-Atome von Cp^2 liegen erwartungsgemäß etwa 0.01 Å oberhalb der besten Ebene, die entsprechenden H-Atome (H41, H44) relativ weit (ca. 0.38 Å) unterhalb dieser Ebene. Die C–C-Bindungslängen der Cp-Liganden variieren von 1.389(15) bis 1.486(17) Å und sind typisch für Cp-Liganden mit einem delokalisierten π -System.

Die Struktur von **3** (Abb. 2) ähnelt der von **4**. Allerdings unterscheiden sich die Ni–Ge- und Ge– Cp^2 -Abstände wesentlich mehr als die entsprechenden Abstände in **4**. Die Ni–Ge-Bindungslängen differieren mit 2.085(3) und 2.258(3) Å deutlich, wobei ersterer Abstand extrem kurz ist.

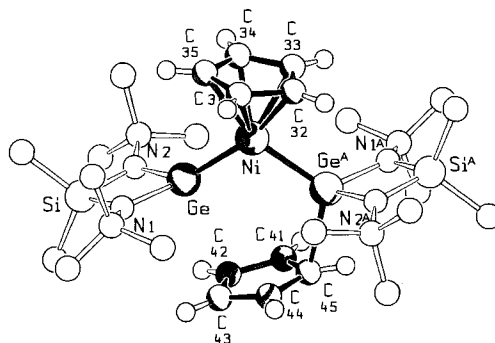


Abb. 2. Die Molekülstruktur von **3** im Kristall (siehe auch Legende von Abb. 1). Weitere nicht im Text diskutierte Abstände [Å] und Winkel [°]: Ni–C31–35 2.057(20), Ge–C41 3.007(7), Ge–C44 3.016(8), Ge–N1, 2.1864(3), Si–N1, 2.1729(2), Ge···Ge^A 3.549(7); Ge–Ni–Ge^A 109.6(1), Ni–Ge^A–C45 113.9(2), N1–Ge–N2 81.2(2).

Die Koordination des „überbrückenden“ Cp^2 -Liganden (C41–C45) muß in **3** als $\eta^1\text{-}\pi$ bezeichnet werden, denn bis auf die Ge^A–C45 Bindung (2.329(8) Å) sind alle Ge–C-Abstände dieses Liganden größer als 3.0 Å. Das Ge-Atom weist einen kleinen Abstand zum Ni-Atom auf, aber einen großen zum Cp^2 -Liganden; für das Ge^A-Atom ist es gerade umgekehrt. Die Asymmetrie von **3** im Vergleich zu **4** im Festkörper spiegelt den Entstehungsprozeß der Verbindungen durch Insertion des Carbenhomologen in die Ni–Cp-Bindung wesentlich besser wider als die Struktur von **4**. Wie bei der Sn– Cp^2 -Bindung in **4** ist die Ge– Cp^2 -Wechselwirkung in **3** jedoch eindeutig als π -Bindung zu deuten, was sowohl durch den für σ -Bindungen zu langen Ge^A–C45-Abstand als auch die C–H-Kopplungskonstanten^[3] belegt wird.

Die Strukturen von **3** und **4** sind auch interessant in Hinblick auf die Klärung des Reaktionsmechanismus eines Lewis-Basen-Angriffs auf $[\text{Cp}_2\text{Ni}]$ ^[12]. Die Verbindungen **3** und **4** können als Zwischenstufen derartiger Reaktionen gedeutet werden, die für gewöhnliche Lewis-Basen (CO, PR_3) nicht isolierbar sind.

Arbeitsvorschrift

Zu 500 mg (2.65 mmol) $[\text{Cp}_2\text{Ni}]$ in 30 mL Toluol gibt man 6.3 mmol $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}i\text{Bu})_2\text{E}$ (E = Ge (1), Sn (2) [10]) hinzu und erhitzt auf 80 °C. Nach 36 h filtriert man die Lösung und engt auf ca. 25 mL ein. Bei –20 °C bilden sich nach 48 h 1.91 g (91.0%) gelbbraune Kristalle von **3** (Fp = 155–157 °C) oder 1.90 g (86.8%) braunschwarze, rautenförmige Kristalle von **4** (Fp = 145–147 °C). Elementaranalysen und Massenspektren stimmen mit den Bruttoformeln überein.

Eingegangen am 21. September 1992 [Z 5588]

[1] M. Veith, L. Stahl, V. Huch, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 3278.

[2] H. Werner, *Angew. Chem.* **1977**, 89, 1; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, 16, 1.

[3] NMR-Spektren (200 MHz, C_6D_6 , 292K, TMS): **3**: ^1H -NMR: δ = 0.46 (6H; SiMe), 0.48 (6H; SiMe), 1.29 (36H; $i\text{Bu}$), 5.07 (5H; NiCp), 6.35 (5H; $(\mu\text{-Cp})\text{Ge}_2$); ^{13}C -NMR: δ = 6.0 (q, $^1J(\text{C}, \text{H})$ = 117 Hz, 2C; SiMe), 7.4 (q, $^1J(\text{C}, \text{H})$ = 117 Hz, 2C; SiMe), 34.6 (q, $^1J(\text{C}, \text{H})$ = 123 Hz, 12C; C–CH₃), 52.7 (s, 4C; C–CH₃), 91.8 (d, $^1J(\text{C}, \text{H})$ = 175 Hz, 5C; NiCp), 120.4 (d, $^1J(\text{C}, \text{H})$ = 163 Hz, 5C; $(\mu\text{-Cp})\text{Ge}_2$). **4**: ^1H -NMR: δ = 0.48 (6H; SiMe), 0.55 (6H; SiMe), 1.27 (36H; $i\text{Bu}$), 5.07 (5H; NiCp), 6.54 ($^2J(\text{H}, ^{117/119}\text{Sn})$ = 8.8 Hz (27%), 5H; $(\mu\text{-Cp})\text{Sn}_2$); ^{13}C -NMR: δ = 7.9 (q, $^1J(\text{C}, \text{H})$ = 117 Hz, 2C; SiMe), 8.6 (q, $^1J(\text{C}, \text{H})$ = 117 Hz, 2C; SiMe), 35.8 (q, $^1J(\text{C}, \text{H})$ = 132 Hz, 12C; C–CH₃), 53.0 (s, 4C; C–CH₃), 89.1 (d, $^1J(\text{C},$

- H) = 176 Hz, 1J (C, $^{117/119}\text{Sn}$) = 15.2 Hz, 5C; NiCp), 117.4 (d, 1J (C, H) = 165 Hz, 2J (C, $^{117/119}\text{Sn}$) = 13.2 Hz, 5C; (μ -Cp) Sn_2); ^{119}Sn (^1H)-NMR: δ = 313.3; ^{13}C -Cp-MAS-NMR: δ = 9.9 (br. s, 4C; SiMe), 36.2 (12C; C-CH₃), 53.6 (d, asymmetrische Quadrupolaufspaltung ^{14}N : 100.3 Hz, 4C; C-CH₃), 89.4 (5C; NiCp), 116.9 (5C; (μ -Cp) Sn_2).
- [4] A. I. Kitaigorodskii, *Organic Chemical Crystallography*, Consultants Bureau, New York, 1961.
- [5] Strukturbestimmung mit Siemens-AED2; Mo α_1 -Strahlung, Programmsystem SHELXTL [11a]. 3: Monoklin, $P2_1/n$, a = 9.484(12), b = 11.455(11), c = 16.661(14) Å, β = 91.20(9)°, Z = 2; 1650 Reflexe mit 77 $F_0 < 2\sigma$, 183 Parameter, R = 0.0309, R_w = 0.0314. 4: Monoklin, $P2_1/c$, a = 11.749(8), b = 9.886(4), c = 16.567(19) Å, β = 93.64(2)°, Z = 2; 1679 Reflexe mit 39 $F_0 < 1\sigma$, 229 Parameter, R = 0.0231, R_w = 0.0196. Weitere Einzelheiten zu den Kristalluntersuchungen von 3 und 4 können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56681, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [6] I. A. Ronova, N. V. Alekseev, *Zh. Strukt. Khim.* **1966**, 7, 886.
- [7] C. Pluta, K. R. Pörschke, R. Mynott, P. Betz, C. Krüger, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 1321.
- [8] A. Almenningen, A. Haaland, T. Motzfeldt, *J. Organomet. Chem.* **1967**, 7, 97.
- [9] P. G. Harrison, T. J. King, J. A. Richards, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1975**, 2097.
- [10] a) M. Veith, *Angew. Chem.* **1975**, 87, 287; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, 14, 263; b) M. Veith, M. Grosser, *Z. Naturforsch. B.* **1982**, 37, 1375.
- [11] a) G. Sheldrick, SHELXTL: Program for Crystal Structure Determination, Göttingen, 1990; b) E. Keller, SCHAKAL-88, Fortran Program for the Graphical Representation of Molecular and Crystallographic Models, Freiburg, 1988.

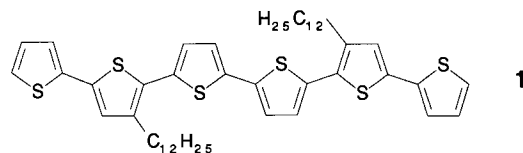
Didodecylsexithiophen – Modellverbindung für die Erzeugung und Charakterisierung von Ladungsträgern in konjugierten Ketten**

Von Peter Bäuerle*, Uwe Segelbacher, Kai-Uwe Gaudl, Dieter Huttenlocher und Michael Mehring

Oligothiophene sind die inzwischen am häufigsten untersuchten Modellverbindungen für elektrisch leitfähige Polymere^[1]. Die hervorragenden Eigenschaften, die in manchen Belangen die der entsprechenden Polymere übertreffen^[2], werden durch schrittweisen chemischen Aufbau erreicht, der zu definiert verknüpften Verbindungen mit kontrollierter Ketten- und Konjugationslänge führt. Die Stabilität der Oligothiophene in neutraler und oxidiert Form ermöglicht so die genaue Untersuchung der elektronischen Struktur und der Ladungsträger, die für die Leitfähigkeit entlang den konjugierten Ketten verantwortlich sind^[3]. Da Oligothiophene ($n \leq 5$) im oxidierten Zustand sehr reaktiv und mit zunehmender Kettenlänge ($n \geq 6$) extrem schwerlöslich sind, werden Charakterisierungen in Lösung, bei denen kooperative Wechselwirkungen wie im Festkörper ausgeschlossen sind, einmal durch Blockieren der reaktiven endständigen Positionen im Oligomer^[4] bzw. durch Einführen von lösungsvermittelnden Alkylgruppen^[5] möglich.

Wir haben in diesem Zusammenhang 3''',4'-Didodecyl-2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''''-Sexithiophen **1** syntheti-

siert, dessen Alkylsubstituenten, im Gegensatz zu bisherigen Arbeiten^[5b-d], an eine festgelegte Position gebunden sind und dessen Struktur durch NMR-Spektroskopie und Röntgenstrukturanalyse gesichert ist^[6,7]. **1** ist die erste Verbindung dieser Art, die sowohl bis zu einem stabilen Dikation oxidiert als auch bis zu einem stabilen Dianion reduziert werden kann. Im folgenden berichten wir über die Herstellung und Charakterisierung der Redoxzustände von **1**; beim Radikalkation $1^{+\bullet}$ wird zusätzlich eine Dimerisierung zu $(1)_2^{2+}$ beobachtet.



Kontrollierte elektrochemische oder chemische Oxidation (mit Eisentrichlorid) und Reduktion (mit Kalium) führt zu den verschiedenen Redoxzuständen von **1**, die durch Cyclovoltammetrie, Absorptions- (Tabelle 1) und ESR-Spektroskopie charakterisiert wurden. Das Cyclovoltammogramm zeigt im oxidativen Cyclus zwei reversible Wellen ($E_1^\circ = 0.34$ V und $E_2^\circ = 0.54$ V^[8]), die der Übertragung von je einem Elektron unter Bildung des Radikalkations $1^{+\bullet}$ bzw. des Dikations 1^{2+} entsprechen (Abb. 1). Das Erstoxidationspotential von **1** liegt nahe dem von Polythiophen ($E^\circ = 0.30$ V^[9]), das aufgrund der Kettenlängenverteilung im Polymer nur eine extrem breite Redoxwelle zeigt. Bedingt durch die löslichkeitssteigernden Alkylseitengruppen läßt sich auch die Reduktion von **1** untersuchen. Im reduktiven Cyclus des Cyclovoltammogramms sind zwei weitere reversible Einelektronenübertragungsschritte ($E_3^\circ = -2.27$ V und $E_4^\circ = -2.40$ V) unter Bildung des Radikalanions $1^{-\bullet}$ und des Dianions 1^{2-} sichtbar (Abb. 1).

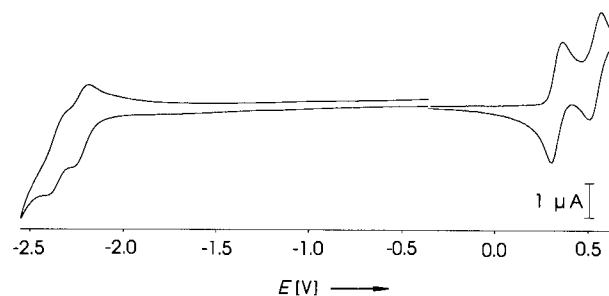


Abb. 1. Cyclovoltammogramm von **1** bei einer Durchfahrsgeschwindigkeit von 100 mVs⁻¹. Die Oxidation wurde in Dichlormethan, die Reduktion in THF aufgenommen. Potentiale sind gegen Ferrocen (Fc)/Fc⁺ angegeben.

Die Stabilität aller Redoxzustände ermöglicht deren absorptionsspektroskopische Charakterisierung. Im Vergleich zu dem unsubstituierten Sexithiophen **2** ($\lambda_{\text{max}} = 432$ nm; $E = 2.87$ eV)^[3] absorbiert das neutrale Dialkylsexithiophen **1** durch die sterische Wechselwirkung der Alkylketten mit dem konjugierten π -Elektronensystem erwartungsgemäß bei etwas kürzeren Wellen ($\lambda_{\text{max}} = 416$ nm; $E = 2.97$ eV). Diese Wechselwirkung ist auch bei der Struktur von **1** im Kristall, und zwar durch eine Verdrillung der relevanten Thiophenringe von 10.8°^[7], erkennbar.

Im Absorptionsspektrum von Radikalkation $1^{+\bullet}$ sind nun zwei Absorptionsbanden mit jeweils höherenergetischen Schultern [sh] zu beobachten ($E = 0.87, 1.14$ [sh], 1.60, 1.81[sh] eV) (Abb. 2 oben); die Banden sind bezüglich ihrer

[*] Dr. P. Bäuerle, Dr. K.-U. Gaudl
Institut für Organische Chemie und Isotopenforschung der Universität
Pfaffenwaldring 55, W-7000 Stuttgart 80

Dipl.-Phys. U. Segelbacher, Dipl.-Phys. D. Huttenlocher,
Prof. M. Mehring
2. Physikalisches Institut der Universität
Pfaffenwaldring 57, W-7000 Stuttgart 80

[**] Thiophene, 9. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 329) und dem Bundesminister für Forschung und Technologie (TK 0325) gefördert. Dr. A. Grupp und Dr. S. Saricic danken wir für hilfreiche Diskussionen. – 8. Mitteilung [6].