

Selbst wenn wir über das Gastverhalten im Inneren solcher Übermoleküle noch nichts genaues wissen, nehmen wir an, daß eine Beschreibung dieser Spezies in Analogie zu makroskopischen Aggregatzuständen gut fundiert ist und möglicherweise einen interessanten Anhaltspunkt zum Verständnis ihrer Eigenschaften liefert. Für den Entwurf und die Synthese neuer Wirtverbindungen kann Information solcher Art ebenfalls von großer Bedeutung sein.

Eingegangen am 2. März 1993 [Z 5901]

- [1] Überblick über die Komplexierung von Neutralverbindungen durch synthetische Wirtverbindungen siehe: R. M. Izatt, J. S. Bradshaw, K. Pawlak, R. L. Bruening, B. J. Tarbet, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 1261–1354, zit. Lit.
- [2] A. Collet, *Tetrahedron* **1987**, *43*, 5725–5759.
- [3] J. Cancell, M. Cesario, A. Collet, J. Guilhem, L. Lacombe, B. Lozach, C. Pascard, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1249–1251; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1246–1248.
- [4] Moleküllgrößen sind hier als van-der-Waals-Volumina ( $V_{vdw}$ ) ausgedrückt, berechnet nach: A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441–451.
- [5] J. Gabard, A. Collet, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 1137–1139; J. Cancell, A. Collet, *ibid.* **1988**, 582–584.
- [6] Das Hohlraumvolumen in **1** und **2** wurde mit der Molecular-Modellings-Software PCMODEL abgeschätzt. Für beide Cryptophane ist der Hohlraum nahezu sphärisch mit einem mittleren Durchmesser  $D$  von 9.07 Å für **1** und 8.92 Å für **2**. Die zugehörigen van-der-Waals-Durchmesser  $D_{vdw}$  – erhalten aus  $D$  durch zweimalige Subtraktion des van-der-Waals-Radius eines Aren-Kohlenstoffatoms (1.77 Å) – betragen 5.53 Å für **1** und 5.38 Å für **2**; die van-der-Waals-Volumina der Hohlräume ergaben sich zu 88.5 bzw. 81.5 Å<sup>3</sup>. Diese Volumina passen zu denen der größten neutralen Moleküle, die im Hohlraum dieser Wirtmoleküle komplexiert werden können: *tert*-Butylchlorid (91 Å<sup>3</sup>) für **1**, Chloroform (72 Å<sup>3</sup>) für **2**. Diese Volumina passen nicht für geladene Gastmoleküle, z.B. ( $\text{Me}_3\text{NR}$ )<sup>+</sup>-Ionen; siehe: A. Collet, J.-P. Dutasta, B. Lozach, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1990**, *99*, 617–633.
- [7] Dieses Lösungsmittel (110 Å<sup>3</sup>) ist zu groß für den Hohlraum von **2**.
- [8] Siehe beispielsweise R. Macomber, *J. Chem. Educ.* **1992**, *69*, 375–378.
- [9] Zwischen den Werten von  $K_a$  in reinem ( $\text{CDCl}_3$ )<sub>2</sub> und in dem Gemisch von ( $\text{CDCl}_3$ )<sub>2</sub> und [ $\text{D}_6$ ]Toluol (1:6:1, v:v), welches für die Tieftemperatur-Experimente verwendet wurde, besteht kein signifikanter Unterschied.
- [10] M. L. Martin, G. J. Martin, J.-J. Delpuech, *Practical NMR Spectroscopy*, Heyden, Chichester, England, **1980**, S. 291.
- [11] J. Knabe, N. S. Agarwal, *Disch. Apoth. Ztg* **1973**, *113*, 1449–1453.
- [12] J. Cancell, L. Lacombe, A. Collet, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6993–6996.
- [13] Die <sup>1</sup>H- und <sup>19</sup>F-NMR-Spektren ergaben für  $K_a$  dieselben Werte.
- [14] Zwischen zwei neutralen Atomen herrscht maximale Anziehung bei einem Abstand, der 1.24mal größer ist als die Summe der van-der-Waals-Radien; siehe: J. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, 2. Aufl., Academic Press, London, **1992**. Diese Tatsache erklärt frühere Bemerkungen, daß in solchen Wirt-Gast-Komplexen das beste Gastmolekül ca. 20% kleiner ist als von CPK-Modellen vorgeschlagen; siehe [3] und F. Diedrich, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 372; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 362–386.
- [15] Der Besetzungs faktor (manchmal als Packungskoeffizient bezeichnet) ist definiert als  $\varrho = V_{vdw}(\text{Gast})/V_{vdw}(\text{Hohlraum})$ .
- [16] Dieser Druck wurde für einen Besetzungs faktor von 0.348 berechnet unter Verwendung des Theorems der übereinstimmenden Zustände. Für Einzelheiten siehe: P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, 1. Aufl., VCH, Weinheim, **1987**, S. 21–39.

## Polymere Hemiporphyrazine, eine neue Klasse kettensteifer Makromoleküle für die Langmuir-Blodgett-Technik

Von Andreas Ferencz, Roland Ries und Gerhard Wegner\*

Makromoleküle aus zu Stapeln geordneten makrocyclischen Grundeinheiten sind als Bausteine für supramolekulare Überstrukturen von größtem Interesse<sup>[1–7]</sup>. Die

durch Kettensteifheit bedingte Unlöslichkeit der Polymere muß durch Anbringen flexibler Seitenketten am Perimeter der Makrocyclen überwunden werden, damit sie in organischen Solventien löslich und damit handhabbar werden. Bei geeigneter Wahl der Geometrie der Makromoleküle und der Struktur der Seitenketten, die sich als angeheftetes Lösungsmittel betrachten lassen, können die als „haarige Stäbchen“ bezeichneten Polymere auf einem Langmuir-Trog zu monomolekularen Schichten gespreitet und mit der Langmuir-Blodgett(LB)-Technik auf plane Substrate Schicht für Schicht übertragen werden. Bedingt durch die auftretenden Fließprozesse innerhalb der Schicht an der Grenzfläche Wasser/Luft des Langmuir-Troges richten sich die Moleküle mit ihrer Längsachse in Richtung auf das Substrat, das beschichtet wird, aus. Diese Hauptkettenorientierung bleibt bei und nach der Übertragung erhalten, so daß wohlgeordnete anisotrope Schichten entstehen, in denen die einzelnen Makromoleküle parallel zueinander so in der Schichtebene liegen, daß ihre Direktorachsen in Tauchrichtung zeigen. Dieser Zusammenhang von Geometrie und chemischer Struktur der Makromoleküle mit dem Ordnungsverhalten und somit die Möglichkeit, neuartige supramolekulare Überstrukturen aufzubauen zu können, wurden am Beispiel der Alkoxy-substituierten Phthalocyaninatopolysiloxane **1a** entwickelt<sup>[8]</sup> und dann auf zahlreiche weitere, chemisch völlig unterschiedliche jedoch topologisch verwandte Verbindungen übertragen<sup>[9, 10]</sup>. Zu ihnen gehören unter anderem helicale Polypeptide wie Poly-L-glutaminsäurealkylester, Celluloseether, Polysilane mit sterisch anspruchsvollen Substituenten und Poly-2,5-dialkoxy-2,4-phenylene. Das allen diesen Molekültypen gemeinsame Merkmal ist die Umhüllung des steifen Rückgrates mit flexiblen Seitenketten, so daß sich eine ideale oder doch angenäherte Zylindersymmetrie zur topologischen Beschreibung anbietet. Diese führt zu einer hexagonal dichten Packung der Moleküle in den Schichten, die in vielen Fällen röntgenographisch nachgewiesen wurde. Allerdings werden durch die Polarisierung der Molekülketten („Haare“) an der Grenzfläche Wasser/Luft des Langmuir-Troges in der Regel zunächst Doppelschichten bei der Übertragung gebildet, die dann nach kurzem Tempern der Präparate in die hexagonal dichteste Packung relaxieren.

Vor dem Hintergrund dieser Entwicklungen haben wir uns gefragt, ob es weitere Grundgeometrien für molekular definierte Systeme gibt, aus denen supramolekulare Überstrukturen mit anderer Symmetrie der Packung zusammengesetzt werden können. Angeregt durch die sehr interessanten optischen und elektrischen Eigenschaften von Systemen aus gestapelten Makrocyclen, für die das bereits erwähnte Phthalocyaninatopolysiloxan (PcPS) **1a** ein gutes Beispiel ist, wurden Hemiporphyrinatopolygermanoxane (hpPG) **1b** als Zielverbindungen gewählt (Abb. 1). Makromoleküle dieses Typs sollten quaderförmige Gestalt haben und verstärkt durch das Substitutionsmuster der Alkoxyseitenketten ein anderes Packungsverhalten aufweisen.

Zur Synthese von **1b** kondensiert man zunächst 2,6-Diamino-pyridin mit dialkoxy-substituiertem Isoindolin zum Hemiporphyrin (hpH<sub>2</sub>)<sup>[11]</sup>. Dieses wird durch Reaktion mit Germaniumtetrachlorid in Chinolin zum Hemiporphyrinatodichlorgerman umgesetzt, das als Monomer für die nachfolgende Polykondensation dient<sup>[12–14]</sup>. Diese erfolgt in Bis(2-methoxyethyl)ether unter Zusatz stöchiometrischer Mengen von Tetra(acetonitril)kupfer(I)-trifluormethansulfonat analog zur Herstellung von PcPS. Im Fall von Dimethoxy-diocyloxy-hemiporphyrinatopolygermanoxan (hpPGC<sub>1</sub>C<sub>8</sub>) fällt das Polymer beim Abkühlen des Reaktionsmediums von 140 °C auf Raumtemperatur als brauner Niederschlag an, der in  $\text{CHCl}_3$  oder THF vollständig löslich ist. Der mit HPLC bestimmte Polymerisationsgrad  $P_n$  ist

[\*] Prof. Dr. G. Wegner, A. Ferencz, R. Ries  
Max-Planck-Institut für Polymerforschung  
Ackermannweg 10, D-55021 Mainz  
Telefax: Int. + 6131/379-330

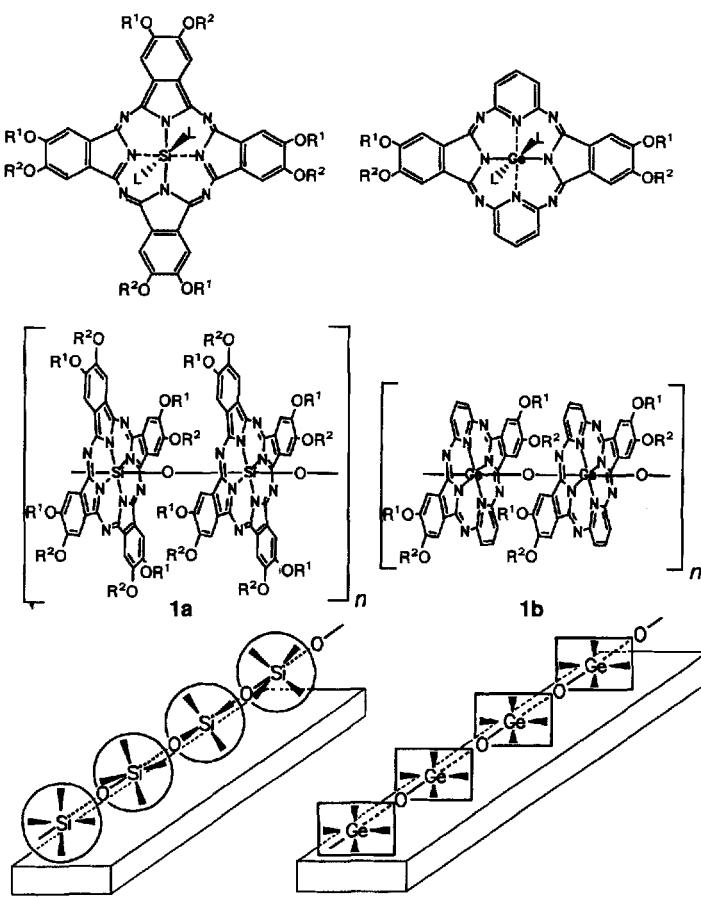


Abb. 1. Struktur grenzflächenaktiver Derivate von Phthalocyaninatopolysiloxan **1a** und Hemiporphyrinazinatopolygermanoxan **1b** im Vergleich; oben: monomere Ausgangsprodukte; L = Cl; Mitte: Ausschnitt aus der Polymerkette; unten: relative Lage der Makromoleküle bezogen auf die Substratenebene in Langmuir-Blodgett-Schichten. R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>; R<sup>2</sup> = C<sub>8</sub>H<sub>17</sub> (es handelt sich um Gemische der jeweiligen Stellungsisomere).

breit verteilt, wobei Fraktionen bis  $P_n = 12$  erhalten werden. Lösungen der Polymere in CHCl<sub>3</sub> zeigen im UV/VIS-Spektrum breite Banden, deren genaue Lage und Extinktion von  $P_n$  abhängig sind. Für das Polymer **1b** (hpPGC<sub>1</sub>C<sub>8</sub>, R<sup>1</sup> = Methyl, R<sup>2</sup> = n-Octyl) liegen sie bei  $\lambda \approx 280, 340$  und 390 nm. **1b** ist ein Copolymer aus den beiden stellungsisomeren Monomeren. Die Monomere wurden nicht in die Isomere aufgetrennt, da aus früheren Untersuchungen über das Spreit- und Ordnungsverhalten „haariger Stäbchen“ bekannt war, daß das Unterdrücken von Ordnungsphänomenen im Bereich der Seitenketten durch Einführen stellungsisomerer Grundeinheiten den Aufbau supramolekularer Überstrukturen mit der LB-Technik erleichtert.

Das Polymer hpPGC<sub>1</sub>C<sub>8</sub>, als Mischung von Homologen mit annähernder Normalverteilung, kann aus einer verdünnten Lösung in Chloroform auf einem Langmuir-Trog zu einem monomolekularen Film gespreitet werden. Das Schubflächen-Diagramm (20 °C, reines Wasser als Subphase) ähnelt stark dem von PcPS. Die Filme kollabieren bei einem Druck  $p > 30 \text{ mN m}^{-1}$ ; der Platzbedarf pro Monomereinheit errechnet sich zu 1.00 nm<sup>2</sup>. Der Transfer auf hydrophobe Substrate gelingt problemlos bei  $p = 20 \text{ mN m}^{-1}$  (20 °C) und einer Übertragungsgeschwindigkeit von ca. 1 cm min<sup>-1</sup>. Das Übertragungsverhältnis ist 1 und bleibt selbst bei einer Übertragung von mehr als 100 Schichten auf das gleiche Substrat konstant. Im Rahmen unserer bisherigen Untersuchungen wurde eine Abhängigkeit der Spreit- und Übertragungseigenschaften vom Polymerisationsgrad nicht gefunden. Die im folgenden genauer beschriebenen Messungen

zur Charakterisierung der Struktur der Schichten wurden an Präparaten einer Schichtdicke von jeweils 20–30 Monolagen durchgeführt.

Die UV/VIS-Spektren in polarisiertem Licht zeigen dichroisches Verhalten der Präparate, wobei die Absorption senkrecht zur Tauchrichtung größer als parallel dazu ist. Die Filme sind erwartungsgemäß doppelbrechend mit  $n_{\parallel}$  (parallel zur Tauchrichtung) <  $n_{\perp}$  (senkrecht zur Tauchrichtung). Besonders ausgeprägt zeigt sich der Dichroismus im IR-Bereich des Spektrums. Das Verhältnis der Intensitäten der parallel zur Molekülhauptachse polarisierten Schwingungsbanden im Bereich von 860–710 cm<sup>-1</sup> für parallel und senkrecht zur Tauchrichtung polarisiertes IR-Licht (bei senkrechter Inzidenz bezogen auf die Schichtebene) ergibt den Wert des Dichroismus  $D = A_{\parallel}/A_{\perp} = 7$  für ungetemperte Proben<sup>[15]</sup>. Gerade umgekehrt verhalten sich die Banden der Ringschwingungen um 1600 cm<sup>-1</sup>, während im Bereich der Valenzschwingungen der Alkylseitengruppen bei 2800–3000 cm<sup>-1</sup> überhaupt kein dichroisches Verhalten gefunden wird. Somit müssen die den Seitengruppen zuzuordnenden Bindungen und Gruppen isotrop, d.h. flüssigkeitsähnlich verteilt sein. Mit Grazing-Incidence-Reflection(GIR)-Spektroskopie kann man ferner die Orientierung von IR-aktiven Gruppen in der Schichtnormalen überprüfen<sup>[16]</sup>. Hier sind die Banden mit Dipolübergangsmoment in Richtung der Moleküalachse sehr klein; die Banden der Alkylgruppen zeigen gleiche Intensitätsverteilung wie in den Transmissions-Spektren, jedoch ergeben sich auffällige Veränderungen im Intensitätsmuster der Ringschwingungen. Dies deutet auf eine Doppelorientierung der Makromoleküle bezogen auf die Lage der Hauptachsen der Makrocyclen in der Substratenebene hin und läßt vermuten, daß die einzelnen Makrocyclen ohne gegenseitige Verdrillung entlang der Ge-O-Ge-O-Hauptkette aufgefächert sind. Ein weiterer Hinweis, darauf ergibt sich aus dem Pulverdiagramm der gefriergetrockneten Proben. Es zeigt drei Maxima, denen die Bragg-Abstände  $d = 2.80, 1.32$  und 0.35 nm zugeordnet werden können. Dies entspricht den Dimensionen, die man ausgehend von Moleküllmodellen für Breite und Höhe der Grundbausteine sowie für die Periodizität ihrer Abfolge (0.35 nm) erwartet. Das Produkt aus Molekülbreite (2.80 nm) und Periodizität (0.35 nm) ergibt den Wert der Grundfläche von 0.98 nm<sup>2</sup> in sehr guter Übereinstimmung mit dem aus der Schubflächen-Isothermen ermittelten Wert von 1.00 nm<sup>2</sup>.

Eine wichtige Frage ist nun, wie die Moleküle in der LB-Schicht bezogen auf die Substratenebene liegen: flach, hochkant, dachziegelartig oder ungeordnet? Zur Beantwortung dieser Frage bieten sich Röntgenuntersuchungen bei streifendem Einfall des Röntgenstrahls an. Das entsprechende Diagramm, erhalten von einer Multischicht (30 Monolagen) auf Silizium, ist in Abbildung 2 gezeigt. Man erkennt eine Reihe von Kiessig-Interferenzen, die die hervorragende Qualität (Homogenität, Fehlen von Oberflächendefekten) des Films andeuten. Die Oberflächenrauhigkeit beträgt  $\pm 50 \text{ pm}$ . Aus dem Abstand aufeinanderfolgende Minima ergibt sich die Filmdicke zu  $D = 38.85 \text{ nm}$ ; aus dem schwachen Bragg-Peak folgt die Periodizität der Schichten zu  $d = 2.59 \text{ nm}$ . Aus diesen Daten ergibt sich, daß Doppelschichten vorliegen, da  $(30/2) \cdot 2.59 \text{ nm} = 38.85 \text{ nm}$  und daß ferner die Moleküle flach in den Schichten angeordnet sind ( $2.59 \text{ nm}/2 \approx 1.30 \text{ nm}$ ). Weitere Bestätigung dieser Befunde ergeben sich aus Elektronenbeugungsuntersuchungen an Filmen aus 20 Monolagen, die direkt auf ein mit Kohle befilmtes Elektronenmikroskopienetzchen aufgezogen worden waren. Bei senkrechter Inzidenz des Elektronenstrahles findet man ein Beugungsbild mit einem sichelförmigen Reflex mit  $d = 0.35 \text{ nm}$  auf dem Meridian und einem Reflex mit  $d = 2.87 \text{ nm}$  auf dem Äquator. Ein Reflex mit einem  $d$ -Wert

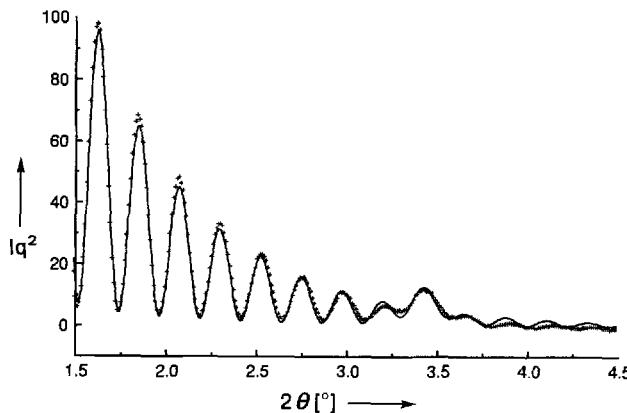


Abb. 2. Röntgenreflektogramm von 30 LB-Monoschichten des Polymers  $hpPGC_1C_8$  1b auf einem Silicium-Wafer in den Koordinaten [Streuintensität  $I \cdot (Impulsübertrag q = 2 \sin \theta / \lambda)^2$  gegen Streuwinkel  $\theta$ ]; gemessene Werte (+ -), berechnete [19] Kurve (—).

der Größenordnung 1.30 nm tritt nicht auf. Dies bestätigt das Bild der flachen, in den Schichten als ausgedehnte Quader vorliegenden Moleküle. Die laterale Wechselwirkung der Moleküle innerhalb der einzelnen Schichten erfolgt über die Alkoxyseitenketten, die sozusagen als „Kitt“ wirken. Diese Packung der Makromoleküle in Schichten ist in Abbildung 3 schematisch dargestellt. Die Diskrepanzen in den Bragg-

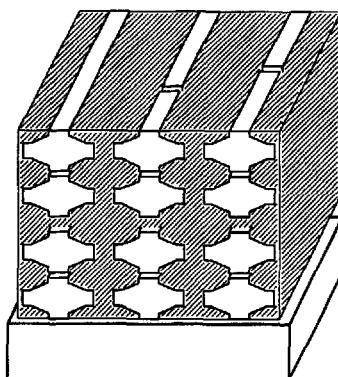


Abb. 3. Schematische Darstellung der supramolekularen Struktur von LB-Multischichten aus  $hpPGC_1C_8$  1b; die durch die Seitenketten ( $C_1$  und  $C_8$ ) ausgefüllten Volumenanteile sind schraffiert.

Werten des Lateralreflexes bei Röntgen- und Elektronenbeugung ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß die Packungsdichte in einem gewissen Rahmen durch die Präparations- und Temperbedingungen beeinflußt werden kann – ein Effekt, der aus Untersuchungen an Pcps wohlbekannt ist<sup>[9]</sup>.

Aus der Intensität des 2.87 nm-Reflexes in Abhängigkeit vom Kippwinkel bei Drehung des Präparates um die Richtung der Längssachsen der Moleküle ergibt sich eine Aussage zur Güte der Korrelation der einzelnen Schichten untereinander. Die Korrelationslänge beträgt ca. vier Monolagen, d. h. aufeinanderfolgende Schichten befinden sich in Register.

Wie vielfältig hpPG 1b einsetzbar ist, lassen erste Experimente in Verbindung mit Pcps 1a erahnen: Es ist nicht nur möglich, alternierende Doppelschichten guter Qualität herzustellen, sondern auch Mischungen aus Pcps und hpPG gemeinsam zu spreiten ( $c(Pcps):c(hpPG) = 1:2$ ); das Schub-Flächen-Diagramm zeigt nur eine Stufe (Kollaps bei  $\pi \approx 30 \text{ mN m}^{-1}$ ), der Flächenbedarf von Pcps und hpPG ist

additiv und das Übertragungsverhältnis ( $\pi \approx 20 \text{ mN m}^{-1}$ ,  $20^\circ$ ,  $1 \text{ cm min}^{-1}$ ) beträgt wiederum ca. 1. Der LB-Film ist zwar vergleichsweise rauh, die beteiligten Moleküle haben ja auch eine sehr unterschiedliche Dicke, aber es sind doch Kiessig-Interferenzen im Röntgendiffraktogramm zu erkennen. Auch scheint das hpPG weiterhin vornehmlich flach zu liegen, denn die Intensitätsmuster in den GIR-Spektren bleiben erhalten.

### Experimentelles

Die verwendeten Lösungsmittel wurden von Fluka oder Aldrich bezogen und falls nicht anders angegeben ohne weitere Reinigung eingesetzt. Dialkoxyindolenin und Tetra(acetonitril)kupfer(I)-trifluormethansulfonat wurden nach Lit. [8, 17, 18] hergestellt.

Dimethoxydiacetoxy-hemiporphyrin,  $hpH_2$  ( $C_1, C_8$ ): 9.56 g gefriergetrocknetes 5-Methoxy-6-octyloxy-1,3-diimino-isoindolenin (31.5 mmol) und 3.44 g 2,6-Diaminopyridin (31.5 mmol) werden in 80 g Chlornaphthalin gelöst, mehrfach entgast und 40 Stunden bei  $170^\circ\text{C}$  unter Stickstoff gerührt. Nach Abkühlen auf ca.  $50^\circ\text{C}$  wird das Reaktionsgemisch in 200 mL *n*-Hexan gegeben. Es fällt ein feiner, rot- bis grünbrauner Niederschlag, der nacheinander mit *n*-Hexan und Aceton gewaschen wird. Das rote Endprodukt erhält man durch mehrfaches Umkristallisieren aus Toluol. Ausbeute nach Gefrieren trocknen aus Benzol ca. 15%.

IR(KBr):  $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 3445 \text{ m, } 3070 \text{ vw, } 2990 \text{ vw, } 2950 \text{ m sh, } 2920 \text{ m, } 2870 \text{ m sh, } 2850 \text{ m, } 1660 \text{ s sh, } 1655 \text{ s, } 1605 \text{ w, } 1585 \text{ m, } 1545 \text{ m, } 1495 \text{ s, } 1465 \text{ m, } 1455 \text{ m sh, } 1435 \text{ w, } 1350 \text{ s br, } 1270 \text{ m, } 1225 \text{ s, } 1215 \text{ s sh, } 1150 \text{ w, } 1140 \text{ w, } 1035 \text{ m, } 860 \text{ w, } 815 \text{ m, } 760 \text{ w, } 730 \text{ w, } 710 \text{ w, } 550 \text{ w br, } 500 \text{ w br; } ^1\text{H-NMR (CDCl}_3, 300 \text{ MHz}): \delta = 10.21 \text{ (s, 2H, N-H), } 7.68 \text{ (t, 2H, Pyr-H), } 7.38 \text{ (d, 4H, Ind-H), } 6.96 \text{ (d, 4H, Pyr-H), } 4.14 \text{ (t, 4H, CH}_2\text{), } 3.99 \text{ (d, 6H, OCH}_3\text{), } 1.90 \text{ (q, 4H, CH}_2\text{), } 1.52\text{--}1.10 \text{ (m, 20H, CH}_2\text{), } 0.87 \text{ (t, 6H, CH}_3\text{); UV/VIS: } \lambda_{\text{max}} [\text{nm}] = 266, 306, 344 \text{ sh, } 358, 376 \text{ sh.}$

Dimethoxydiacetoxy-hemiporphyrinatogeranium dichlorid,  $GehpCl_2$  ( $C_1, C_8$ ): 1.8 g gefriergetrocknetes  $hpH_2$  ( $C_1, C_8$ ) (2.38 mmol) und 7 mL frisch destilliertes Chinolin werden unter Stickstoff zusammen gegeben und entgast. Durch ein Septum spritzt man 0.51 mL  $GeCl_4$  (4.47 mmol) dazu und erhitzt die Mischung möglichst schnell in einem auf  $170^\circ\text{C}$  vorgeheizten Ölbad. Nach ca. 8 Minuten, wenn die Farbe nach grünblau umgeschlagen ist, wird die Reaktion abgebrochen, indem die Reaktionsmischung in 150 mL Methanol gegossen wird. Der grünblaue Niederschlag wird mit Methanol und Aceton gewaschen, mit Chloroform aus dem Filter gespült (rot/violette Lösung) und nach Abziehen des Lösungsmittels aus Benzol gefriergetrocknet. Die Ausbeute beträgt ca. 75%, zur weiteren Reinigung kann über eine mit neutralem  $Al_2O_3$  gefüllte Säule säulenfiltriert werden; Laufmittel ist Chloroform mit 1% Methanol.

IR(KBr):  $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 3430 \text{ m br, } 2950 \text{ m sh, } 2920 \text{ m, } 2870 \text{ m sh, } 2850 \text{ m, } 1670 \text{ m, } 1620 \text{ s, } 1580 \text{ s, } 1550 \text{ m, } 1495 \text{ m, } 1470 \text{ m, } 1455 \text{ w sh, } 1445 \text{ w, } 1360 \text{ s, } 1290 \text{ w, } 1245 \text{ s, } 1215 \text{ w, } 1155 \text{ w br, } 1055 \text{ m, } 820 \text{ w, } 770 \text{ vw, } 725 \text{ w; } ^1\text{H-NMR (CDCl}_3, CD_3OD = 20:1, 300 \text{ MHz}): \delta = 7.44 \text{ (t, 2H, Pyr-H), } 7.15 \text{ (d, 4H, Ind-H), } 6.80 \text{ (d, 4H, Pyr-H), } 4.05 \text{ (t, 4H, CH}_2\text{), } 3.89 \text{ (s, 6H, OCH}_3\text{), } 1.84 \text{ (q, 4H, CH}_2\text{), } 1.50\text{--}1.10 \text{ (m, 20H, CH}_2\text{), } 0.87 \text{ (t, 6H, CH}_3\text{); UV/VIS: } \lambda_{\text{max}} [\text{nm}] = 271, 353, 385, 407, 532 \text{ sh, } 562, 622 \text{ sh.}$

Dimethoxydiacetoxy-hemiporphyrinatopolygermanoxan,  $hpPGC_1C_8$ : In frisch über Natrium destilliertem 2-(*methoxyethyl*)ether werden 100 mg gefriergetrocknetes  $GehpCl_2$  ( $C_1, C_8$ ) (0.11 mmol) und 102 mg Tetrakis(acetonitril)kupfer(I)-trifluormethansulfonat (0.27 mmol) gelöst, entgast und unter Stickstoff eine Stunde auf  $140^\circ\text{C}$  erhitzt. Anschließend wird die auf Raumtemperatur abgekühlte Reaktionsmischung in ca. 50 mL Methanol gegeben. Der braune Niederschlag wird mit Methanol gewaschen, in Chloroform aufgenommen und durch einen Teflon-Membranfilter (Porengröße 5  $\mu\text{m}$ ) filtriert. Nach Abdampfen des Lösungsmittels und aus Benzol gefriergetrocknet beträgt die Ausbeute nahezu 100%. Das HPLC-Chromatogramm (RP18-Säule, 12.8 cm Länge, 5  $\mu\text{m}$  Durchmesser, in Methanol-THF-Gradient (0 bis 100%)) ergibt scharf aufgelöste Peaks, denen Molekülgrößen zwischen Trimeren (1. Peak) und Dodekameren (letzter Peak) zugeordnet werden.

IR(KBr):  $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2950 \text{ m sh, } 2920 \text{ m, } 2870 \text{ m sh, } 2850 \text{ m, } 1660 \text{ w, } 1625 \text{ s, } 1580 \text{ s, } 1545 \text{ m, } 1495 \text{ s, } 1470 \text{ w sh, } 1450 \text{ w, } 1360 \text{ s, } 1300 \text{ w, } 1245 \text{ s, } 1215 \text{ m, } 1150 \text{ w br, } 1070 \text{ s, } 1030 \text{ w, } 860 \text{ m br, } 810 \text{ m, } 770 \text{ vw, } 715 \text{ m, } 635 \text{ w; } ^1\text{H-NMR (CDCl}_3, 300 \text{ MHz}): \delta = 7.0\text{--}5.7 \text{ (m, br, } \approx 10\text{ H), } 3.65 \text{ (s br, } \approx 10\text{ H), } 1.78 \text{ (s br, } \approx 8\text{ H), } 1.32 \text{ (m, } \approx 20\text{ H), } 0.88 \text{ (s br, } \approx 6\text{ H); UV/VIS: } \lambda_{\text{max}} [\text{nm}] = 276, 343, 387, 414 \text{ sh.}$

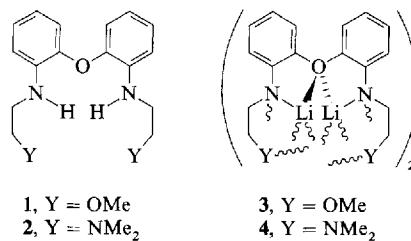
Für die Elektronenbeugungsaufnahmen wurden Kohlefilme mit einer Dicke von ca. 6 bis 10 nm auf Elektronenmikroskopnetzchen aus Nickel aufgeschwemmt. Diese Netze konnten mit einem teflonüberzogenen Magnetstab festgehalten und so direkt mit der LB-Methode beschichtet werden.

Die Vorbereitung der übrigen LB-Substrate sowie die Charakterisierung der LB-Filme erfolgte mit den Methoden und Geräten, wie sie in Lit. [9, 10] beschrieben sind.

Eingegangen am 5. März 1993 [Z 5905]

- [1] J. Simon, J.-J. André, A. Skoulios, *New J. Chem.* **1984**, *10*, 295.  
 [2] M. Hanack, G. Pawłowski, *Naturwissenschaften* **1982**, *69*, 266.  
 [3] M. Hanack, A. Datz, R. Fay, K. Fischer, U. Keppler, J. Koch, J. Metz, M. Mezger, O. Schneider, H.-J. Schulz in *Handbook of Conducting Polymers* (Hrsg.: T. A. Skotheim), Dekker, New York, 1986, S. 133.  
 [4] T. Shimidzu, T. Iyoda, *Chem. Lett.* **1981**, 853.  
 [5] J. F. van der Pol, M. P. de Haas, J. M. Warman, W. Drenth, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1990**, *183*, 411.  
 [6] C. W. Dirk, E. A. Mintz, A. F. Schoch, Jr., T. J. Marks, *J. Macromol. Sci. Chem. A* **1981**, *16*, 275.  
 [7] D. Adam, F. Closs, T. Frey, D. Funhoff, D. Haarer, H. Ringsdorf, P. Schuhmacher, K. Siemensmeyer, *Phys. Rev. Lett.* **1993**, *70*, 457.  
 [8] E. Orthmann, G. Wegner, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 1114; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 1105.  
 [9] G. Wegner, *Thin Solid Films* **1990**, *216*, 105, zit. Lit.  
 [10] G. Wegner, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 1326, zit. Lit.  
 [11] J. A. Elvidge, R. P. Linstead, *J. Chem. Soc.* **1952**, 5008.  
 [12] J. N. Eposito, L. E. Sutton, M. E. Kenney, *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 1116.  
 [13] G. Meyer, D. Wöhrl, *Makromol. Chem.* **1974**, *175*, 714.  
 [14] C. W. Dirk, T. J. Marks, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 4325.  
 [15] T. Sauer, T. Arndt, D. N. Batchelder, A. A. Kalachev, G. Wegner, *Thin Solid Films* **1990**, *187*, 357.  
 [16] D. L. Allara, J. D. Swalen, *J. Phys. Chem.* **1982**, *86*, 2700.  
 [17] W. Caseri, T. Sauer, G. Wegner, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1988**, *9*, 651.  
 [18] T. Sauer, G. Wegner, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1988**, *162*, 97.  
 [19] M. Schaub, K. Mathauer, S. Schwiegk, P.-A. Albouy, G. Wenz, G. Wegner, *Thin Solid Films* **1992**, *210/211*, 397.

2,2'-Bis(*N,N*-Dimethylaminoethoxyethoxy)di phenylether **2**, die zu den Lithiumamiden **3** bzw. **4** führt.



Die Möglichkeit der intramolekularen Koordination sowie die im Vergleich zu Kronenethern höhere Flexibilität von **1** und **2** legten nahe, daß ein zusätzlicher Lewis-Basen-Donorligand wie (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O oder HMPT überflüssig sein würde. Die Dilithiierung der Diamine **1** und **2** und die Kristallisation der Produkte **3** und **4** aus Toluol gelang tatsächlich in Abwesenheit einer zusätzlichen Lewis-Base.

Die Röntgenstrukturanalysen<sup>[6]</sup> von **3** und **4** ergaben ein adamantanartiges Gerüst, das für Alkalimetallkomplexe beispiellos ist<sup>[7, 8]</sup> (Abb. 1 und 2).

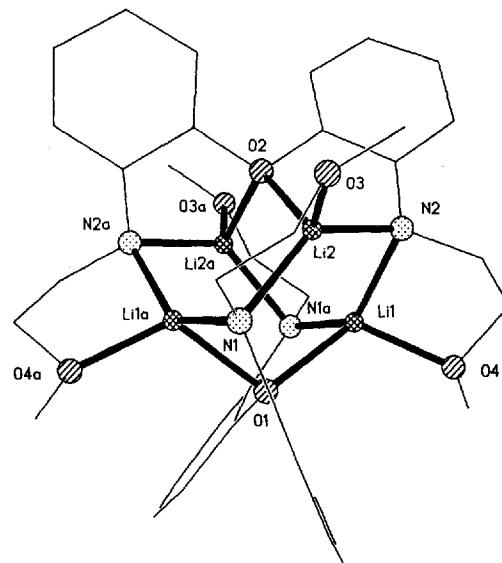


Abb. 1. Molekülstruktur von **3** im Kristall (zur besseren Übersicht wurde das organische Gerüst nicht im Detail abgebildet, und Wasserstoffatome wurden weggelassen).

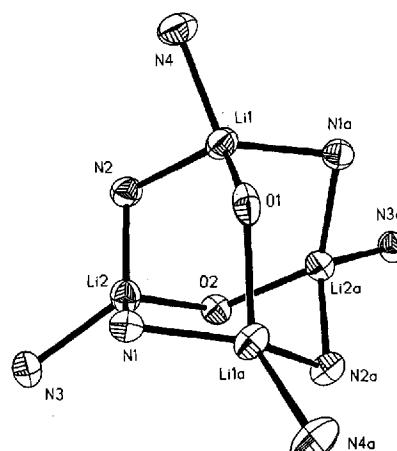


Abb. 2. Zentrale adamantanartige Li<sub>4</sub>O<sub>2</sub>N<sub>8</sub>-Einheit von **4** im Kristall (Auslenkungsellipsoide für 50 % Wahrscheinlichkeit).

## Dilithiierung zweier Diphenylether mit zwei NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Y-Seitenarmen in *ortho*-Position (Y = OCH<sub>3</sub>, NMe<sub>2</sub>); „adamantanartige“ Li<sub>4</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>-Gerüste\*\*

Von Ian Cragg-Hine, Matthew G. Davidson\*, Oldrich Kocian, Francis S. Mair, Ehmke Pohl, Paul R. Raithby, Ronald Snaith, Neil Spencer und J. Fraser Stoddart\*

Lithiumamide sind wichtige Reagentien in der Organischen Chemie, weshalb der Aufklärung ihrer Struktur in Lösung und im Festkörper große Aufmerksamkeit gewidmet wurde<sup>[1, 2]</sup>. Bis vor kurzem kannte man fast nur Strukturen einfacher, monolithierter sekundärer Amine. Unseres Wissens sind nur zwei dilithiierte Amid-Komplexe bekannt. Wir berichteten kürzlich über dilithiertes Naphthylamin – das erste dilithiierte primäre Amin –, dessen Struktur aus einer Li<sub>20</sub>-Einheit besteht, die durch (C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>N)<sup>2-</sup>-Ionen und Ether-Liganden zusammengehalten wird<sup>[3]</sup>, sowie über das dilithierte Diamin (PhLiNCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NLiPh) · 3HMPT<sup>[4]</sup> (HMPT = Hexamethylphosphorsäuretriamid), das die häufig beobachtete Li<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-Einheit<sup>[2]</sup> enthält. Auch die erste lithiierte Diazakronen-Verbindung enthält dieses Strukturelement<sup>[5]</sup>. Wir berichten hier über die Dilithiierung der beiden Diamine 2,2'-Bis(2-methoxyethylamino)diphenylether **1** und

[\*] M. G. Davidson, I. Cragg-Hine, Dr. F. S. Mair, Dr. P. R. Raithby, Dr. R. Snaith  
 University Chemical Laboratory  
 Lensfield Road, GB-Cambridge CB21EW  
 Telefax: Int. + 223/336362

Prof. J. F. Stoddart, Dr. O. Kocian, Dr. N. Spencer  
 School of Chemistry, University of Birmingham  
 Edgbaston, GB-Birmingham B15 2TT

E. Pohl  
 Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom U. K. Science and Engineering Research Council (O. K., R. S., J. F. S.) und der Associated Octel Company (CASE-Stipendien für M. G. D. und I. C.-H.) gefördert. F. S. M. dankt dem Queens' College sowie der Associated Octel Company, M. G. D. dem St. John's College für ein Forschungsstipendium. Wir danken Prof. Dr. G. M. Sheldrick und Dr. D. Stalke (Universität Göttingen) für die Unterstützung bei der Kristallstrukturanalyse von Verbindung **3**.