

Wirkungsbereiche in dieser Struktur (Tabelle 2). Der kurze Al-Si-Abstand von 248.9 pm innerhalb der gewellten Sechsringsschicht entspricht ebenso wie der längere, schichtverknüpfende Abstand keiner 2e2c-Bindung ( $N_{\text{val}} = 1.67$  bzw. 1.00). Insgesamt findet man sechs Elektronen, die auf vier topologische Kontakte verteilt sind.

Die Volumina der Wirkungsbereiche der positiv polarisierten Erdalkalimetallatome sind 2- bis 2.5mal kleiner als die Atomvolumina aus den Elementstrukturen (vgl.  $V$  und  $V_{\text{elem}}$  in Tabelle 1). Dies spiegelt die bekannte Volumenkontraktion bei der Bildung dieser Verbindungen aus den Elementen wider, da die Volumenzunahme der Wirkungsbereiche der negativ polarisierten Komponenten nur zwischen 46% (Al in  $\text{CaAl}_2$ ) und 74% (Si in  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2$ ) liegt. Interessant wäre festzustellen, wie weit die elektronegative Komponente in intermetallischen Phasen und Zintl-Phasen überhaupt reduziert werden kann und welche Wirkungsbereichsvolumina daraus resultieren. Wichtig scheint uns, daß die gut definierten effektiven Ladungsübertragungen auch in intermetallischen Phasen erheblich sein können. Die Wirkungsbereiche der Erdalkalimetallatome gleichen im wesentlichen polarisierten Kugeln und sind damit der typischen Form von Ionen noch ähnlich.

Eingegangen am 13. April 1994 [Z 6846]

- [1] W. Biltz, *Raumchemie der festen Stoffe*, L. Voss Verlag, Leipzig, 1934.
- [2] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **1955**, 23, 1833.
- [3] L. Pauling, *The Nature of Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaca, New York, 1960; *Die Natur der chemischen Bindung*, Verlag Chemie, Weinheim, 1976.
- [4] R. Hoppe, *Angew. Chem.* **1970**, 82, 7; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1970**, 9, 25.
- [5] P. Niggli, *Z. Kristallogr.* **1927**, 65, 391; *ibid.* **1928**, 68, 404.
- [6] W. Fischer, E. Koch, E. Hellner, *Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.* **1971**, 227.
- [7] W. Fischer, E. Koch, *Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.* **1973**, 361.
- [8] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Clarendon Press, Oxford, 1990 (in diesem Buch ist eine umfassende Literaturübersicht enthalten); R. F. W. Bader, P. L. A. Popelier, T. A. Keith, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 647; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 620 (dieser aktuelle und schöne Übersichtsartikel stellt in leicht verständlicher Weise die quantenmechanische Definition eines Atoms oder einer funktionalen Gruppe in Molekülen vor; diese Definition ist auch die Grundlage für die Berechnung von Erwartungswerten für solche Subsysteme).
- [9] Sattelpunkte gehören zu den kritischen Punkten, an denen  $\nabla\rho(x,y,z) = 0$  ist. Insgesamt können vier Arten von kritischen Punkten auftreten, die mit den Eigenwerten der Matrix der zweiten Ableitung klassifiziert werden. Ein (3, -3)-Punkt ist ein lokales Maximum. Obwohl strenggenommen an den Orten der Kerne  $\nabla\rho(x,y,z)$  nicht definiert ist, verhalten sich die Kernpositionen topologisch wie (3, -3)-Punkte. (3, +1)- und (3, -1)-Punkte sind Sattelpunkte. Ein (3, -1)-Punkt tritt dabei häufig zwischen benachbarten Kernen auf, weshalb er auch als bindungskritischer Punkt bezeichnet wird. (3, +3)-Punkte sind lokale Minima.
- [10] Trajektorien sind Linien, die entlang der Gradientenvektoren von einem Raumpunkt zu einem anderen weisen. Sie verlaufen hier orthogonal zu den Linien gleicher Dichte. In Kristallstrukturen beginnen und enden sie an kritischen Punkten. Alle Raumpunkte, außer den kritischen Punkten, können jeweils nur von einer einzigen Trajektorie durchlaufen werden.
- [11] A. D. Becke, K. E. Edgecombe, *J. Chem. Phys.* **1990**, 92, 5397.
- [12] Die Nettoladung  $q_A$  eines Atoms A ist die Differenz zwischen der Kernladung  $Z_A$  und der Elektronenzahl  $N_A$ . Die Bestimmung der Nettoladung über das im Text definierte  $N_A$  hat den Vorteil, daß diese Definition eindeutig ist. Die Berechnung der Nettoladung aus quantenmechanischen Populationsanalysen ist dagegen einerseits von der gewählten Definition für die Größe  $N_A$  und andererseits von der Wahl des Basisatzes abhängig. Diese Faktoren können die erhaltenen Nettoladungen stark beeinflussen.
- [13] U. Häußermann, S. Wengert, P. Hofmann, A. Savin, O. Jepsen, R. Nesper, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2147; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, Nr. 20. Hier sind alle Strukturen abgebildet und ausführlich diskutiert.
- [14] Siehe Fußnote 9 in Lit. [13].
- [15] P. Pearce, *Structure in Nature is a Strategy for Design*, MIT Press, Cambridge, MA, USA, 1978, S. 90.
- [16] H. G. von Schnerring, R. Nesper, *Z. Phys. B* **1991**, 83, 407.
- [17] S. T. Hyde, S. Andersson, *Z. Kristallogr.* **1984**, 168, 221.

[18] Die Volumenintegrale wurden nur näherungsweise berechnet:

$$\text{Volumen des Wirkungsbereichs A: } V_A \approx \sum_{i \in V_A} \Delta V_i$$

$$\text{zugehörige Elektronenzahl: } N_A \approx \sum_{i \in V_A} \rho_i \Delta V_i$$

Der Index  $i$  steht für einen Rasterpunkt  $(x, y, z)$ , an dem  $\rho$  und ELF berechnet wurden. Üblicherweise ergab die gewählte Rasterpunktdichte ein  $\Delta V_i$  um  $5 \times 10^{-4} \text{ \AA}^3$ . Die Rasterpunkte  $i$  wurden anschließend über einen einfachen Algorithmus den Wirkungsbereichen A zugeordnet. Falls ein Rasterpunkt auf eine Grenze von Wirkungsbereichen fiel, wurde entsprechend dem Trajektorienverlauf auf diese Wirkungsbereiche aufgeteilt. Die Summe der Wirkungsbereichsvolumina soll das Volumen der Elementarzelle ergeben. Die Abweichungen liegen unter 1% (siehe Tabelle 1 und 2). Zur Berechnung der Elektronenzahl eines atomaren Wirkungsbereichs wurde nur die Valenzelektronendichte herangezogen, da der Anteil der Rumpffunktionen wegen deren starker Änderung in Kernnähe mit dieser einfachen Methode nicht bestimmt werden kann. Die Summe der so erhaltenen Elektronenzahlen ergibt in guter Näherung die Gesamtvalenzelektronenzahl der Elementarzelle (Tabelle 1). Ob sich die Elektronenzahlen der elektronischen Wirkungsbereiche ebenfalls zur Gesamtvalenzelektronenzahl der Elementarzelle addieren, muß noch untersucht werden. Bei den Elementstrukturen von Al und Si scheint dies der Fall zu sein, während bei den anderen Verbindungen deutliche Abweichungen auftreten. Ein Grund ist wohl die starke Abhängigkeit der Erdalkalimetall-Rumpfvolumina von der Größe der Muffin-Tin-Kugeln. Diese Volumina sind daher unter Umständen fehlerbehaftet, wodurch auch die angrenzenden elektronischen Wirkungsbereiche beeinflußt werden.

[19] C. Zheng, R. Hoffmann, *Z. Naturforsch. B* **1986**, 41, 292.

[20] P. Hofmann, R. Nesper, *Programm COLTURE*, Laboratorium für Anorganische Chemie der ETH Zürich, 1993.

## Rastertunnelmikroskopische Untersuchung der Photoreaktion von 10-Diazo-2-hexadecylanthron auf Graphit\*\*

Roland Heinz, Andreas Stabel, Jürgen P. Rabe\*, Gerhard Wegner, Frans C. De Schryver\*, David Corens, Wim Dehaen und Carsten Süling

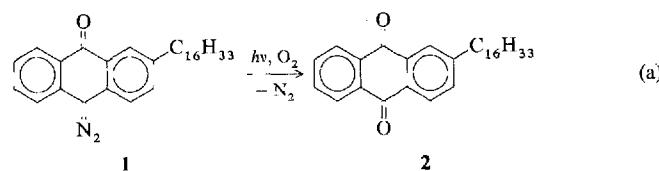
Diazoanthrone werden seit längerem in Photolacken eingesetzt<sup>[1]</sup>. Struktur und spektroskopische Eigenschaften einiger *p*-Benzochinondiazide, darunter auch 10-Diazoanthron, sind kürzlich diskutiert worden<sup>[2]</sup>. Die Eigenschaften von 10-Diazoanthron in elektronisch angeregten Zuständen sowie die Produkte einer Phototransformation in Lösung wurden eingehend untersucht<sup>[3]</sup>. Mit Hilfe der Rastertunnelmikroskopie (Scanning Tunnelling Microscopy, STM) gelingt es, eine Vielzahl von organischen Molekülen, die als zweidimensionale (2D) Kristallite auf der Basalfläche von hochorientiertem pyrolytischem Graphit (HOPG) aufwachsen, *in situ* an der Fest-flüssig-Grenzfläche abzubilden<sup>[4]</sup>. Bisher wurden nur photochemisch

[\*] Prof. Dr. J. P. Rabe<sup>[+]</sup>, Dipl.-Chem. R. Heinz, Dipl.-Chem. A. Stabel, Prof. Dr. G. Wegner, Max-Planck-Institut für Polymerforschung Postfach 31 48, D-55021 Mainz Telefax: Int. + 6131/379-100 Prof. Dr. F. C. De Schryver, D. Corens, Dr. W. Dehaen, Dr. C. Süling KU Leuven, Department of Chemistry Celestijnlaan 200 F, B-3001 Heverlee (Belgien)

[+] Neue Adresse: Institut für Physikalische Chemie der Universität Mainz Jakob-Welder-Weg 11, D-55099 Mainz Telefax: Int. + 6131/39-3768

[\*\*] Die belgischen Autoren danken dem Ministerium für Wissenschaft für die Unterstützung durch IUAP-16 und IUAP-040. Die deutschen Autoren wurden durch ESPRIT Basic Research Projects 7282 (TOPFIT) und 8523 (PRONO-NO) unterstützt. R. H. und A. S. danken für Kekulé-Stipendien des Fonds der Chemischen Industrie, F. C. De Schryver dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für die Förderung seines Aufenthaltes in Mainz.

inerte molekulare Systeme mit STM charakterisiert; zur Untersuchung von Photolysreaktionen *in situ* in einem dünnen Flüssigkeitsfilm wurde die hochauflösende STM bisher nicht eingesetzt. Wir stellen nun erstmals am Beispiel der chemischen Umwandlung von 10-Diazo-2-hexadecylanthron **1** in 2-Hexadecyl-9,10-anthrachinon **2** [Gl. (a)] eine derartige STM-Studie vor.



Eine 0.05 M Lösung (3 mL) des Diazoanthrons **1** in 1,2,4-Trichlorbenzol (Aldrich 99.9 %) wurde mit Sauerstoff gesättigt und 24 h in einer 1-cm-Quarzküvette mit einer Kaltlichtquelle bestrahlt (Schott, KL 1500, Lichtleistung 1.3 W). Um unerwünschte Nebenreaktionen, z.B. Insertion in eine C-H-Bindung, zu vermeiden, wurde ein Lösungsmittel gewählt, das keine leicht abstrahierbaren H-Atome aufweist. Die Sättigung der Lösung mit Sauerstoff optimiert die Photoreaktion von **1** nach **2**. Vor und nach der Lichteinstrahlung wurden UV-Spektren der Lösung angefertigt, um die Transformation von **1** (Photoprodukt,  $\lambda_{\text{max}} = 418 \text{ nm}$ ) zum Anthrachinon **2** (Photoprodukt,  $\lambda_{\text{max}} = 340 \text{ nm}$ ) zu bestätigen. Das Anthrachinon wurde zudem in einer von der Phototransformation unabhängigen Reaktion synthetisiert und UV-spektroskopisch charakterisiert.

Untersucht wurden die 2D-Kristalle, die aus den zuvor erwähnten Lösungen von **1** und **2** abgeschieden worden waren, mit einem selbstgebauten STM, das *In-situ*-Abbildungen an Fest-flüssig-Grenzflächen ermöglicht<sup>[5]</sup>. Im Experiment wurde

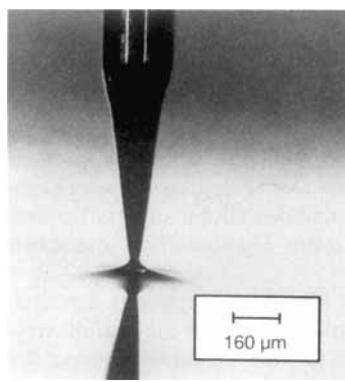
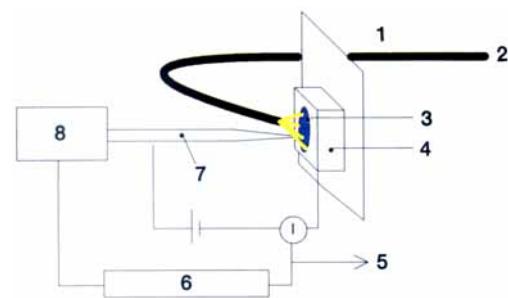


Abb. 1. Oben: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus. 1: Optische Faser, 2: Lichtquelle, 3: dünner Flüssigkeitsfilm, 4: HOPG, 5: Stromaufzeichnung, 6: Regelkreis, 7: STM-Spitze, 8: piezoelektrisches x,y,z-Stellsystem. Unten: Aufnahme der STM-Spitze.

ein Tropfen der Lösung von **1** oder **2** auf ein senkrecht befestigtes Stück HOPG gegeben. Auf diese Weise bildet sich ein dünner Flüssigkeitsfilm auf der Oberfläche (Abb. 1 oben). Die Dicke des Flüssigkeitsfilms in der Umgebung der STM-Spitze war kleiner als 20 μm (Abb. 1 unten). Die Photoreaktion wurde anschließend *in situ* mit dem STM an der Grenzfläche Graphit-Lösung mit dem STM verfolgt. Zur Bestrahlung mit Licht wurde eine optische PMMA-Multimode-Faser ( $\varnothing$  1 mm) verwendet (Abb. 1 oben). Auf der Graphitoberfläche betrug die Lichtintensität etwa 5 mWcm<sup>-2</sup>. Während des Experiments wurde seitlich an dem Graphitstück die Systemtemperatur mit einem PT-100-Thermowiderstand gemessen (Abb. 1 oben). Durch ein Kontrollexperiment, bei dem die Temperatur an der Seite und an der Oberfläche des Graphits gleichzeitig gemessen wurde, konnte ein meßbarer Temperaturgradient zwischen Oberfläche und Seite ausgeschlossen werden. In einem weiteren Kontrollexperiment wurden photochemisch nicht reaktive Monoschichten mit und ohne Bestrahlung abgebildet, wobei keine Unterschiede festgestellt werden konnten.

Die STM-Bilder wurden im Strommodus (constant height mode) unter Umgebungsbedingungen aufgenommen (Scangeschwindigkeit 0.3 Hz pro Bild, Spitzenspannung: positiv). Sie wurden auf Videoband aufgezeichnet und anschließend digitalisiert. Die im folgenden gezeigten STM-Bilder wurden nicht nachträglich digital verarbeitet. Die Tunnel spitzen wurden durch elektrochemisches Ätzen (2 N KOH + 6 N NaCN) eines 0.25 mm dicken Pt/Ir-(80:20)-Drahts präpariert; jede Spitz wurde *in situ* durch Abbildung des hexagonalen Graphitgitters ( $a = 246 \text{ pm}$ ) kalibriert.

Das Diazoanthron **1** und das Anthrachinon **2** aus 1,2,4-Trichlorbenzol werden auf HOPG unter Ausbildung von hochgeordneten 2D-Kristalliten physisorbiert. Wie in den Abbildungen 2 und 3 gezeigt, unterscheidet sich die Lamellenbreite der Kristallite um ca. 50 %. Die größere Lamellenbreite (Abb. 3) kann nur im Falle des Anthrachinons beobachtet werden. Dies wurde durch die Abbildung des unabhängig von **1** synthetisierten Anthrachinons nachgewiesen. Somit kann aus der Beobachtung der breiten Struktur direkt auf die Anwesenheit des Photoprodukts geschlossen werden. Tabelle 1 faßt die Strukturdaten der 2D-Kristalle von **1** und **2** zusammen.

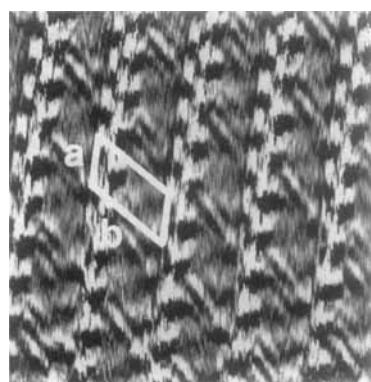


Abb. 2. STM-Aufnahme eines 2D-Kristalls des Diazoanthrons **1** auf HOPG mit submolekularer Auflösung ( $V_{\text{Spitze}} = 0.5 \text{ V}$ ;  $I = 3 \text{ nA}$ ).

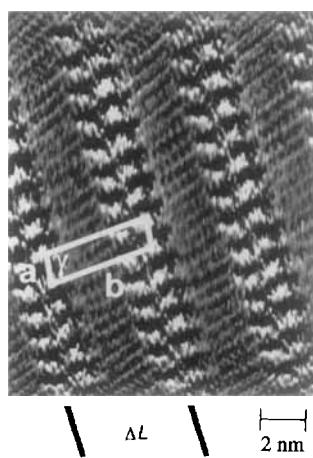


Abb. 3. STM-Aufnahme eines 2D-Kristalls des Anthrachinons **2** auf HOPG mit submolekularer Auflösung ( $V_{\text{Spitze}} = 0.5 \text{ V}$ ;  $I = 1 \text{ nA}$ ).

Tabelle 1. Strukturdaten der 2D-Kristalle der Verbindungen **1** und **2**.

Parameter der Elementarzelle	<b>1</b>	<b>2</b>
<i>a</i>	$1370 \pm 50$ pm	$930 \pm 50$ pm
<i>b</i>	$2750 \pm 100$ pm	$3800 \pm 100$ pm
$\gamma$	$120 \pm 5^\circ$	$85 \pm 2^\circ$
Moleküle pro Elementarzelle	2	2
$\alpha$ (Alkylkette, Graphitachse)	$0 \pm 2^\circ$	$0 \pm 2^\circ$
$\alpha$ (Lamellenachse, Graphitachse)	$15 \pm 2^\circ$	$15 \pm 2^\circ$
Alkylkettenabstand	$473 \pm 2$ pm	$450 \pm 2$ pm
Lamellenbreite ( $\Delta L$ )	$2450 \pm 100$ pm	$3600 \pm 100$ pm

men. Die entsprechenden Modelle sind in den Abbildungen 4 und 5 wiedergegeben. Sie stimmen mit den STM-Abbildungen überein. Diese Modelle dürfen jedoch nur als gemittelte Bilder eines Systems angesehen werden, das einer schnellen Molekül-dynamik unterliegt, die im STM-Experiment nicht zeitaufgelöst beobachtet werden kann.

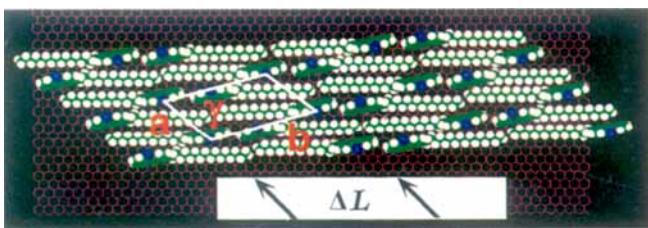


Abb. 4. Molekülmodell des Diazoanthrons **1** auf HOPG.

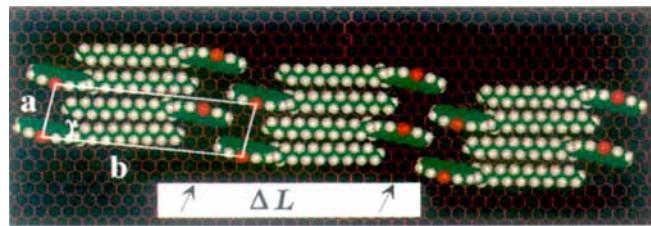


Abb. 5. Molekülmodell des Anthrachinons **2** auf HOPG.

Die lichtinduzierte Transformation des Diazoanthrons **1** in das Anthrachinon **2**, durchgeführt in 1,2,4-Trichlorbenzol, kann mit dem STM *in situ* beobachtet werden. Zu Beginn des Experiments liegt ein stabiler 2D-Kristall von **1** vor. Wurde eine seiner Domänengrenzen (Abb. 6a) mit Licht bestrahlt, so konnte die Auflösung der hochgeordneten Molekülpakungen beobachtet werden. Sie setzt vorzugsweise an Domänengrenzen ein (Abb. 6b–d). Nach Beendigung der Einstrahlung bildete sich unter Rekristallisation der Moleküle die hochgeordnete Struktur erneut aus (Abb. 6e, f). Der Cyclus aus Auflösung und Rekristallisation, der in Abbildung 6 gezeigt ist, wurde innerhalb einer Stunde mehrmals wiederholt. Das zeitverzögerte Einsetzen der Auflösung nach Einschalten des Lichts *reduzierte* sich hierbei innerhalb von sechs Cycles von 30 s auf weniger als 5 s. Im Gegensatz dazu *erhöhte* sich die Zeitverzögerung der Rekristallisation nach Beendigung der Lichteinstrahlung von 30 s auf mehrere Minuten. Die Lichteinstrahlung führte innerhalb von  $\pm 0.1$  °C zu keiner Veränderung der Oberflächentemperatur. Das Photoedukt und das Photoprodukt konnten nicht simultan auf der Graphitoberfläche abgebildet werden. Nach der vollständigen photochemischen Umwandlung von **1** in **2** (Lichteinstrahlung über mehrere Stunden), wurde nur das Produkt **2**

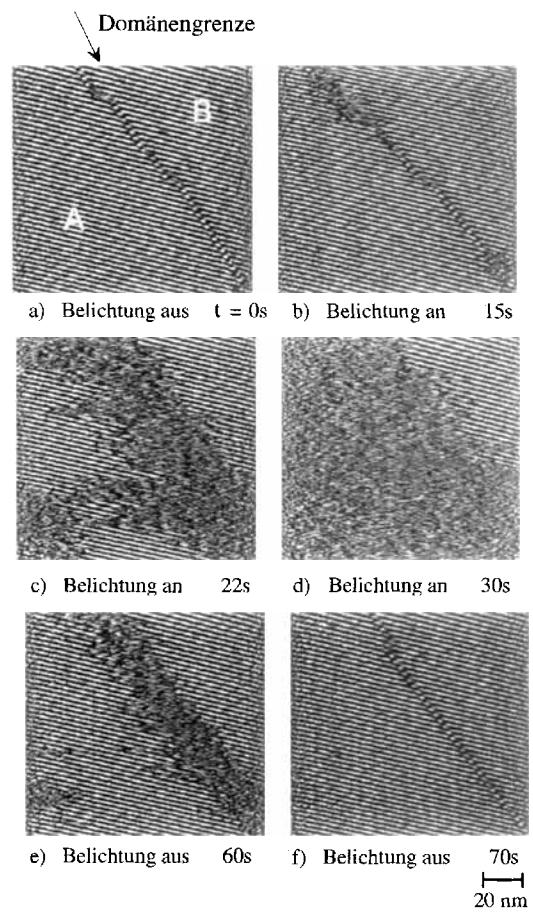


Abb. 6. Lichtinduzierter Cyclus aus Auflösung und Rekristallisation von Diazoanthron-Kristalliten auf der Basalfäche von Graphit ( $V_{\text{Spitze}} = 0.3$  V;  $I = 1$  nA).

beobachtet. Um die Adsorption des 2D-Kristalls mit breitem Lamellenabstand zu begünstigen (Photoprodukt), ist ein großer Überschuß des Produkts im Verhältnis zum Edukt notwendig. Selbst die in einem Kontrollexperiment untersuchte Lösung einer 90/10-Mischung von **2** und **1** führte nur zur Ausbildung der Kristallite kleinerer Lamellenbreite.

In den STM-Aufnahmen (Abb. 2, 3 und 6) werden die hellen Streifen (hoher Tunnelstrom) dem aromatischen Teil der Moleküle zugeschrieben, die dunkleren Streifen (niedriger Tunnelstrom) hingegen den Alkylketten. Der Einsatz des STM als Hilfsmittel zur Verfolgung der ex situ durchgeführten Photoreaktion wurde durch die großen Strukturunterschiede der 2D-Kristallite des Diazoanthrons und des Anthrachinons ermöglicht. Durch In-situ-Kalibrierung des Graphitgitters unter den 2D-Kristallen und durch Analyse von Moiré-Strukturen innerhalb der Lamellen<sup>[6]</sup> können die Strukturdaten der 2D-Kristalle sehr genau bestimmt werden. Aus diesen Daten kann auf eine Alkylkettenorientierung parallel zu einer der drei Hauptachsen des Graphits geschlossen werden. Domänengrenzen, wie in Abbildung 6 gezeigt, sind in 2D-Kristallen häufig anzutreffen und können als eine ihrer intrinsischen Eigenschaften angesehen werden<sup>[7]</sup>.

In den In-situ-Experimenten blieb die Temperatur der Graphitoberfläche unverändert. Folglich können die Auflösungs- und Rekristallisationsvorgänge an den Domänengrenzen der Kristallite von **1** (Abb. 6) nur photoinduziert sein. An einer Fest-flüssig-Grenzfläche stehen 2D-Kristalle immer im Gleichgewicht mit der überstehenden Lösung<sup>[8]</sup>. In unserem Experiment sind die molekularen Prozesse zu schnell, um zeitaufgelöst

beobachtet werden zu können. Aus diesem Grund muß die beobachtete Dynamik die Folge einer Gleichgewichtsverschiebung zwischen Lösung und den 2D-Kristalliten sein: Wird das System bestrahlt, so tritt eine Störung des Gleichgewichts ein, und die 2D-Kristalle an der Graphitoberfläche lösen sich auf. Domänengrenzen sind hierbei offensichtlich die thermodynamisch begünstigten Stellen für den Beginn der Auflösung (Abb. 6 b–d). Dies legt folgende Erklärung für den Cyclus aus Auflösung und Rekristallisation nahe: Das System besteht aus zwei verschiedenen Phasen a und b. Zu Beginn des Prozesses stellt Phase a den 2D-Kristall dar, der mit einigen weniger gut geordneten Schichten von **1** bedeckt ist und insgesamt wenige Nanometer dick ist<sup>[9]</sup>. Phase b besteht aus der überstehenden Lösung. Ist nun die Dicke der Phase b kleiner als 20 µm (siehe Abb. 1 b), so wird gemäß dem Beerschen Gesetz ( $C_0 = 0.05 \text{ M}$ ,  $\epsilon = 10^{-4} \text{ molem}^{-1}$  bei  $\lambda_{\text{max}}$ ) 90% des einfallenden Lichts in Phase b absorbiert. Dies führt zu einer Verarmung der Phase b an Diazoanthron durch die Photoreaktion. Allerdings ist die Konzentration von **1** in Phase a ungefähr 100mal größer als in Phase b. Somit reduzieren die verbliebenen 10% Lichtintensität die Diazanthron-Konzentration absolut gesehen in Phase a stärker als in Phase b. Folglich beginnt die Auflösung des 2D-Kristalls in Phase a. Wird die Einstrahlung hingegen unterbrochen, so relaxiert das System, und die 2D-Kristalle bilden sich erneut aus. Phase b dient hierbei als Eduktreservoir. Jeder Cyclus aus Auflösung und Rekristallisation reduziert die absolute Konzentration an **1** in Phase b. Dies führt zu einer Verkleinerung der Zeitverzögerung des Auflösungsprozesses und einer Vergrößerung der Zeitverzögerung des Relaxationsprozesses, bis letztendlich das Produkt kristallisiert.

### Experimentelles

**1:** Tosylazid (0.523 g, 2.7 mmol) und Piperidin (0.226 g, 22.7 mmol) wurden zu einer Suspension von 2-Hexadecylanthron (1 g, 2.4 mmol) in Ethanol (30 mL) gegeben. Die Mischung wurde bei Raumtemperatur ca. 12 h gerührt, eingeengt und chromatographisch gereinigt (Silicagel; Laufmittel Chloroform/Hexan, 1:1). Die Ausbeute an **1** betrug 47% (500 mg); Schmp. 64–65 °C (Methanol); IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2055 (C=N<sub>2</sub>), 1636 (C=O); <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.90 (t, 3 H), 1.25 (m, 26 H), 1.65 (m, 2 H), 2.70 (t, 2 H), 7.27 (d,  $J_a$  = 8 Hz, 1 H), 7.34 (d,  $J_a$  = 8 Hz, 1 H), 7.40 (td,  $J_a$  = 8 Hz,  $J_m$  = 2 Hz, 1 H), 7.53 (dd,  $J_a$  = 8 Hz,  $J_m$  = 2 Hz, 1 H), 7.69 (td,  $J_a$  = 8 Hz,  $J_m$  = 2 Hz, 1 H), 8.37 (d,  $J_m$  = 2 Hz, 1 H), 8.55 (dt,  $J_a$  = 8 Hz,  $J_m$  = 2 Hz, 1 H), 8.69 (t, 1 H, 1 H); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 14.1, 22.7, 29.2, 29.3, 29.5, 29.6, 29.7, 30.9, 31.4, 31.9, 35.6, 64.5 (C=N<sub>2</sub>), 120.6, 125.1, 127.0, 127.7, 128.3, 128.3, 128.4, 129.0, 129.9, 132.7, 133.7, 140.4, 180.1 (C=O); MS (CI):  $m/z$  (%): 445 (1, M<sup>+</sup>), 417 (16, M<sup>+</sup> – N<sub>2</sub>).

**2:** Eine Suspension von 2-Hexadecylanthrachinon (0.5 g, 1.2 mmol) in Eisessig (20 mL) wurde zu einer gerührten Suspension von Chromtrioxid (0.5 g, 5 mmol) in Eisessig (20 mL) bei 10 °C gegeben. Nach einer Rührzeit von 30 min bei 0 °C und 2 h bei Raumtemperatur wurde das Gemisch in Eiswasser überführt (200 mL), mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert (3 × 100 mL) und mit Wasser gewaschen (2 × 100 mL). Die vereinten Extrakte wurden getrocknet (MgSO<sub>4</sub>), das Lösungsmittel eingeengt und das Rohprodukt chromatographisch gereinigt (Silicagel; Laufmittel CHCl<sub>3</sub>/Hexan, 3:1). Die Ausbeute an **2** betrug 75% (400 mg), Schmp. 102–103 °C (Hexan; Lit. [10]: 100–103 °C); IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1673 (C=O); <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz):  $\delta$  = 0.9 (t, 3 H), 1.25 (m, 26 H), 1.65 (m, 2 H), 2.75 (t, 2 H), 7.60 (dd, 1 H), 8 (m, 2 H), 8.11 (d, 1 H), 8.22 (d, 1 H), 8.30 (m, 2 H); MS (CI):  $m/z$  (%): 432 (29, M<sup>+</sup>), 222 (18, M<sup>+</sup> – C<sub>15</sub>H<sub>31</sub>), 43 (100, C<sub>5</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>).

Eingegangen am 7. April 1994 [Z 6832]

- [1] V. V. Ershov, G. A. Nikiforov, C. R. I. de Jonge, *Quinone Diazides*, Elsevier, Amsterdam, 1981.
- [2] W. Sander, G. Bucher, P. Komnick, J. Morawietz, P. Buhenischek, P. G. Jones, A. Chrapkowski, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 2101–2109.
- [3] K. W. Field, G. B. Schuster, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 4000–4006; M. W. Shaffer, E. Leyva, N. Soundararajan, E. Chang, D. H. S. Chang, V. Capuano, M. S. Platz, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 7273–7277; M. Regitz, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* 4th ed. 1952, Bd. 19 b, 1989; W. Sander, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 362–372; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 344–354; W. Sander, G. Zucher, S. Wierlacher, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 1583–1621.
- [4] H.-J. Butt, R. Guckenberger, J. P. Rabe, *Ultramicroscopy* **1992**, 46, 375–393; J. Frommer, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1325–1357; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1298–1328; H. Fuchs, *J. Mol. Struct.* **1993**, 292, 29–47; J. P. Rabe,

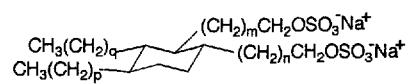
- S. Buchholz, I. Askadskaya, *Phys. Scr. I* **1993**, 57, 260–263; *Synth. Met.* **1993**, 54, 339–349; J. P. Rabe in *Atomic and Nanoscale Modification of Materials: Fundamentals and Applications* (Hrsg.: P. Avouris) (NATO ASI Ser. Ser. E) **1993**, 239, 263–274.
- [5] J. P. Rabe, M. Sano, D. Batchelder, A. A. Kalatchev, *J. Microsc. (Oxford)* **1988**, 152, 573–583.
- [6] J. P. Rabe, S. Buchholz, *Science* **1991**, 253, 424–427.
- [7] J. P. Rabe, S. Buchholz, *Phys. Rev. Lett.* **1991**, 66, 2096–2099.
- [8] G. H. Findenegg, M. Liphard, *Carbon* **1987**, 25, 119–128.
- [9] R. Hentschke, B. L. Schürmann, J. P. Rabe, *J. Chem. Phys.* **1992**, 96, 6213–6221.
- [10] S. B. Bowlus, *Synth. Commun.* **1984**, 14, 391–395.

### Das Aggregationsverhalten von Bolaamphiphilen aus Dimersäuren\*\*

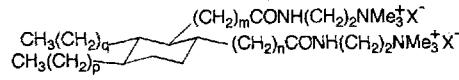
Pilar Bosch\*, José L. Parra und Alfonso de la Maza

Selbstorganisation spielt bei biologisch relevanten Molekülen eine große Rolle<sup>[1]</sup>. Eine der interessantesten sich hier stellenden Fragen lautet, ob es möglich ist, neue Substanzen zu entwickeln, die natürlichen supramolekularen Systemen ähneln, deren Funktion durch ihre dreidimensionale Selbstorganisation bestimmt wird<sup>[2]</sup>. Newkome et al. haben die Synthesen einiger Verbindungen beschrieben, die automorphe Superstrukturen mit helicaler oder bandartiger Morphologie, bekannt als Arborole oder Dendrimere, bilden<sup>[3]</sup>. Ziel unserer Untersuchung war es, zu zeigen, daß sich das Konzept der supramolekularen Selbstorganisation auf andere organische Verbindungen mit Cyclohexanstruktur und verschiedenen ionischen Substituenten sowie Gegenionen ausdehnen läßt.

Ausgehend von einer preiswerten Mischung aus  $\alpha,\omega$ -Dicarbonsäuren (Dimersäuren, Versadyme)<sup>[4]</sup>, die durch thermische Diels-Alder-Cyclisierung von Methyl-(10E,12E)-linoleat (aus Tallöl) erhalten wurden, synthetisierten wir mehrere Bolaamphiphile, bei denen es sich um tetrasubstituierte Cyclohexane handelt. Das dianionische Bolaamphiphil **DAS 1** wurde durch Reduktion der Dimersäuren mit LiAlH<sub>4</sub> und anschließende Umsetzung mit Chlorsulfonsäure und Zugabe von Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> synthetisiert. Man erhielt die Disulfate in einer Gesamtausbeute von 65%. Aktivierung der Säuregruppen der Dimersäuren mit Thionylchlorid und Umsetzung mit *N,N*-Dimethylmethylenediamin, gefolgt von einer Quaternisierung ergab **DAC-I 2** (81%).



**DAS 1**



**DAC-I 2, X=I; DAC-Cl 3, X=Cl; DAC-CO<sub>3</sub> 4, X=HCO<sub>3</sub>**

$$\begin{aligned} m + n + p + q &= 26 \\ m, n &= 7-10 \\ p, q &= 3-6 \end{aligned}$$

[\*] Dr. P. Bosch, Prof. Dr. J. L. Parra, Dr. A. de la Maza  
Departamento de Tensioactivos, CID-CSIC  
C/Jorge Girona Salgado 18-26, E-08034 Barcelona (Spanien)  
Telefax: Int. + 3/204-5904

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Generalitat Catalunya durch ein Postdoc-Stipendium CIRIT (Fördernr. EE92/1-111) für einen Aufenthalt an der Freien Universität Berlin (Prof. Dr. J. H. Fuhrhop) gefördert. J. Blavia und A. del Giorgio danken wir für die TEM- bzw. Bildanalyse-Untersuchungen, G. von Knotting für die ausgezeichnete technische Unterstützung.