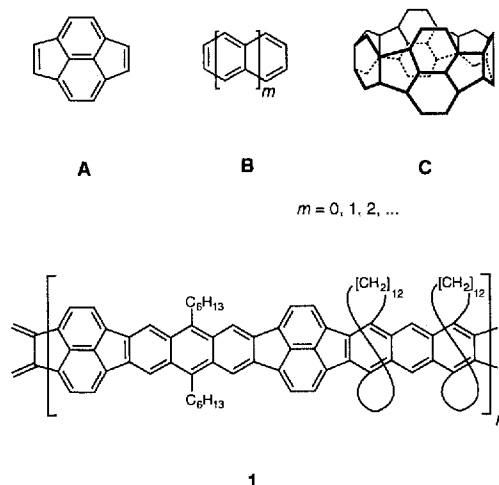


Synthese eines vollständig ungesättigten „molekularen Brettes“**

Matthias Löffler, Arnulf-Dieter Schlüter*, Katrin Geßler, Wolfram Saenger, Jean-Marc Toussaint und Jean-Luc Brédas

Professor Henry Hall, Jr., zum 70. Geburtstag gewidmet

Wir beschäftigen uns mit der Synthese strukturperfekter, vollständig ungesättigter doppelsträngiger Polymere^[1]. Diese sind potentiell interessant für Anwendungen auf Gebieten wie elektrisch leitende Polymere, nichtlineare Optik, Elektrolumineszenz oder Photovoltaik^[2–5]. Polymere dieser Art sollten eine planare, brettartige Struktur aufweisen, was unausweichlich zu Unlöslichkeit führt. Für die Synthese unlöslicher, aber dennoch strukturperfekter Polymere hat sich das Vorläuferkonzept als erfolgreich erwiesen, bei dem im ersten Schritt ein charakterisierbares und gut zu verarbeitendes Polymer hergestellt wird, das dann im zweiten Schritt in das gewünschte Polymer umgewandelt wird. Hier berichten wir über die Synthese eines doppelsträngigen Diels-Alder (DA)-Polymers und dessen polymeranaloger Umwandlung in das ungesättigte all-Kohlenstoff-Polymer **1** (Schema 1). Das Rückgrat von **1** besteht aus einer



Schema 1. Fulleren-Substrukturen **A**, **B** und **C** sowie die Struktur des vollständig ungesättigten, doppelsträngigen Polymers **1**.

regelmäßigen Abfolge typischer Substrukturen der Fulleren, wie dem Pyracen **A** und dem Oligoacen **B** ($m = 2$). Polymer **1**

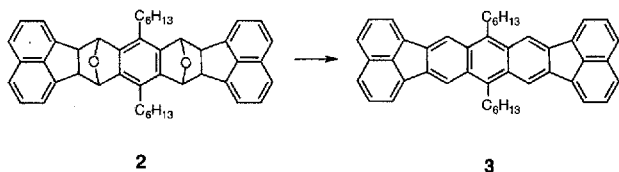
[*] Prof. Dr. A.-D. Schlüter, M. Löffler
Institut für Organische Chemie der Freien Universität
Takustraße 3, D-14195 Berlin
Telefax: Int. + 30/838-3357
K. Geßler, Prof. Dr. W. Saenger
Institut für Kristallographie der Freien Universität Berlin
Dr. J.-M. Toussaint, Prof. Dr. J.-L. Brédas
Université de Mons-Hainaut
Service de Chimie des Matériaux Nouveaux, Mons (Belgien)

[**] Diese Arbeit wurde vom Bundesministerium für Forschung und Technologie, vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. Unser Dank gilt W. Lamer für die GPC-Messungen, O. Klein und G. Buntkowski für die Aufnahme von ¹³C-CPMAS-NMR-Spektren und C. Bartel für die Hilfe bei einigen Experimenten. Die Arbeit in Mons wurde teilweise unterstützt durch das belgische „Pole d'Attraction Interuniversitaire en Chimie Supramoléculaire et Catalyse“ und das belgische „Programme d'Impulsion en Technologie de l'Information“ (contrat IT/SC/22), FNRS-FRFC, einer IBM Academic Joint Study, und der Commission of European Community durch das ESPRIT Basic Research Action TOPFIT Project 7282.

- 1989, 8, 450–454; H. Yasuda, T. Okamoto, Y. Matsuo, A. Nakamura, Y. Kai, N. Kanehisa, N. Kasai, *ibid.* 1989, 8, 1139–1152; G. Erker, S. Friedrich, N. Ralf, *Chem. Ber.* 1990, 123, 821–827; G. Erker, M. Babil, *ibid.* 1990, 123, 1327–1329; D. R. Swanson, E. Negishi, *Organometallics* 1991, 10, 825–826; R. Beckhaus, D. Wilbrandt, S. Flatau, H. Böhmer, *J. Organomet. Chem.* 1992, 423, 211–222; G. Erker, R. Pfaff, C. Krüger, S. Werner, *Organometallics* 1993, 12, 3559–3568; G. Erker, R. Noe, C. Krüger, S. Werner, *ibid.* 1992, 11, 4174–4177; G. Erker, R. Pfaff, *ibid.* 1993, 12, 1921–1926.
- [2] a) S. Ciurli, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 1401–1403; b) C. Floriani, S. Ciurli, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *Angew. Chem.* 1987, 99, 86–88; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1987, 26, 70–72; c) C. Floriani, M. Mazzanti, S. Ciurli, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1988, 1361–1365; d) E. Solari, S. De Angelis, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *Inorg. Chem.* 1992, 31, 96–101; e) S. De Angelis, E. Solari, E. Gallo, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *ibid.* 1992, 31, 2520–2527; f) R. Uhrhammer, D. G. Black, T. G. Gardner, J. D. Olsen, R. F. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 8493–8494; g) C. H. Yang, J. A. Ladd, V. L. Goedken, *J. Coord. Chem.* 1988, 18, 317–323, zit. Lit.
- [3] Für Systeme, die mit $[\text{Cp}_2\text{M}]^+$ oder $[\text{M}(\text{tmata})]$ -Fragmenten verwandt sind, siehe a) C. Floriani, E. Solari, F. Corazza, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *Angew. Chem.* 1989, 101, 91–93; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1989, 28, 64–66; b) C. Floriani, *Polyhedron* 1989, 8, 1717–1722; c) F. Corazza, E. Solari, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1990, 1335–1344; d) J. M. Rosset, C. Floriani, M. Mazzanti, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *Inorg. Chem.* 1990, 29, 3991–3996; e) E. Solari, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1992, 367–373; f) H. Brand, J. Arnold, *Organometallics* 1993, 12, 3655–3665.
- [4] S. S. Wreford, J. F. Whitney, *Inorg. Chem.* 1981, 20, 3918–3924.
- [5] Kristallstrukturanalyse von **2**: $\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{Zr} \cdot 2\text{C}_7\text{H}_8$, $M = 672.0$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 16.319(3)$, $b = 18.426(5)$, $c = 12.084(3)$ Å, $\alpha = 104.93(2)^\circ$, $\beta = 95.17(2)^\circ$, $\gamma = 77.06(2)^\circ$, $V = 3419.7(15)$ Å³, $Z = 4$, $\delta_{\text{ver.}} 1.305 \text{ cm}^{-3}$, $F(000) = 1408$, MoK_α -Strahlung, ($\lambda = 0.71069$ Å), $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 3.47 \text{ cm}^{-1}$, Kristallabmessungen $0.16 \times 0.18 \times 0.25$ mm. Die Struktur wurde mit der Schweratommethode gelöst und für alle Nichtwasserstoffatome anisotrop verfeinert. Eines der vier unabhängigen Lösungsmittelmoleküle (Toluol, C61–C66) wurde statistisch verteilt über zwei Positionen (A und B) mit Besetzungsfaktoren von 0.5 isotrop verfeinert, wobei die Ringe als starre Gruppen festgehalten werden. Die Wasserstoffatome wurden durch eine Differenz-Fourier-Analyse lokalisiert und als fixierter Beitrag in die letzte Verfeinerung miteinbezogen ($U_{\text{iso}} = 0.05$ und 0.10 Å² für die des Komplexes bzw. der drei Toluolmoleküle). Die Lagen der an die Methylkohlenstoffatome C37, C47 und C57 gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet. Die Wasserstoffatome des fehlgeordneten Toluolmoleküls (C61–C67) wurden nicht berücksichtigt. Für 6073 unabhängige beobachtete Reflexe mit $[I > 2\sigma(I)]$, die auf einem Rigaku-AFC6S-Diffraktometer bei $T = 123$ K ($5 < 2\theta < 50^\circ$) gemessen und auf Absorption korrigiert wurden, betrug der endgültige R -Wert 0.056 (Einheitsgewichte). Alle Berechnungen wurden mit SHELX-76 auf einem IBM AT PC, der mit einem Transputer INMOS T800 ausgerüstet ist, durchgeführt [12].
- [6] D. J. Cardin, M. F. Lappert, C. L. Raston, *Chemistry of Organo-Zirconium and -Hafnium Compounds*, Horwood, Chichester, 1986.
- [7] ¹H-NMR-Spektren wurden mit einem Bruker-ARX-400-NMR-Spektrometer aufgenommen und mit dem PC Software Paket PERCH (PEak reseaRCH) analysiert.
- [8] J. Blenkins, B. Hessen, F. van Bolhuis, A. J. Wagner, J. H. Teuben, *Organometallics* 1987, 6, 459–469; M. D. Fryzuk, T. S. Haddad, S. J. Rettig, *ibid.* 1989, 8, 1723–1732; B. Hessen, J. Blenkins, J. H. Teuben, G. Helgenson, S. Jagner, *ibid.* 1989, 8, 2809–2812; P. J. Vance, T. J. Prins, B. E. Hauger, M. E. Silver, M. E. Wemple, L. M. Pederson, D. A. Kort, M. R. Kannisto, S. J. Geerlings, R. S. Kelly, J. J. McCandless, J. C. Huffman, D. G. Peters, *ibid.* 1991, 10, 917–924; G. M. Diamond, M. H. Green, N. M. Walker, J. A. K. Howard, S. A. Mason, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1992, 2641–2646.
- [9] T. R. Ward, C. Floriani, unveröffentlicht.
- [10] Die reversible Bindung von CO an $[\text{Zr}(\text{C}_6\text{H}_4)_2(\text{dmpe})]$ ist bekannt: R. P. Beatty, S. Datta, S. S. Wreford, *Inorg. Chem.* 1979, 18, 3139.
- [11] Kristallstrukturanalyse von **4**: $\text{C}_{31}\text{H}_{33}\text{N}_5\text{Zr} \cdot \text{C}_3\text{H}_3\text{N}$, $M = 646.0$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 13.922(6)$, $b = 12.145(5)$, $c = 18.275(8)$ Å, $\beta = 96.05(4)^\circ$, $V = 3073(2)$ Å³, $Z = 4$, $\delta_{\text{ver.}} 1.396 \text{ g cm}^{-3}$, $F(000) = 1344$, CuK_α -Strahlung, ($\lambda = 1.54178$ Å), $\mu(\text{CuK}_\alpha) = 32.23 \text{ cm}^{-1}$, Kristallabmessungen $0.11 \times 0.21 \times 0.28$ mm. Die Struktur wurde mit der Schweratommethode gelöst und für alle Nichtwasserstoffatome anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden mit einer Differenz-Fourier-Analyse lokalisiert und als fixierter Beitrag in die letzte Verfeinerung miteinbezogen ($U_{\text{iso}} = 0.04$ und 0.06 Å² für die des Komplexes bzw. die des Pyridinlösungsmittelmoleküls). 5090 unabhängige beobachtete Reflexe mit $[I > 2\sigma(I)]$ wurden auf einem Rigaku-AFC6S-Diffraktometer bei $T = 123$ K ($6 < 2\theta < 140^\circ$) gemessen und auf Absorption korrigiert, der vorläufige R -Wert betrug 0.055 ($R_w = 0.070$). Alle Berechnungen wurden mit SHELX-76 auf einem IBM AT PC, ausgerüstet mit einem Transputer INMOS T800, ausgeführt^[12]. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

ist das zweite Beispiel für eine neue Klasse von Polymeren, die aus Untereinheiten der Fullerene aufgebaut sind^[6]. Es entspricht dem offenkettigen Analogon **C** der Gürtelregion von C_{60} . Darüber hinaus berichten wir über die Resultate von Rechnungen zur elektronischen Struktur der Stammverbindung von **1**, die keine Hexylsubstituenten trägt. Diese Rechnungen zielen auf eine Beschreibung der Wechselwirkung zwischen den Untereinheiten ab.

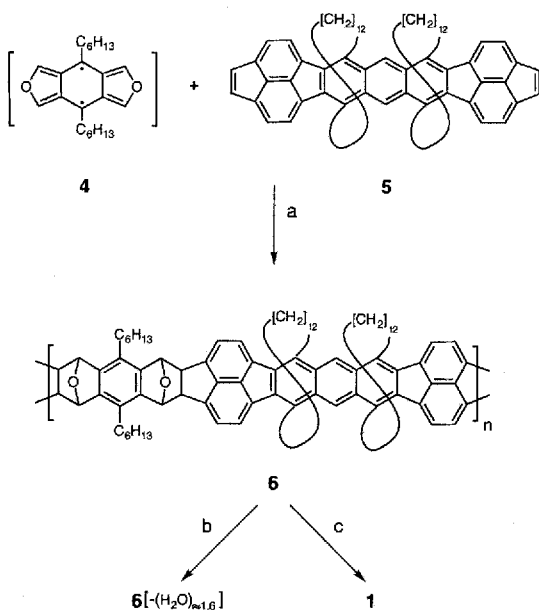
Die Wahl des Vorläuferpolymers sowie der Reaktionen, die für die Umwandlung in die Zielstruktur nötig sind, resultierte aus der Beobachtung, daß Verbindung **2** unabhängig von der Stereochemie (sechs Diastereomere) mit *p*-Toluolsulfonsäure (*p*-TsOH) vollständig zum Benzodifluoranthren-Derivat **3** dehydratisiert werden konnte (Schema 2)^[7]. Soweit uns bekannt, ist



Schema 2. Dehydratisierung der Modellverbindung **2**.

dies der erste und bisher einzige erfolgreiche Weg, Vorläufermoleküle durch Dehydratisierung reproduzierbar und sauber in die entsprechenden polycyclischen aromatischen Verbindungen umzuwandeln. Die Dehydratisierung scheint nicht durch *p*-TsOH katalysiert zu werden, so daß es möglich sein sollte, die Zahl der zu entfernenden Wassermoleküle durch die Stöchiometrie zu kontrollieren. Diese Beobachtungen machen ein Polymer mit den Unterstrukturen von **2** zu einem idealen Kandidaten für eine polymeranaloge Umwandlung. Deshalb synthetisierten wir Polymer **6** und dehydratisierten es anschließend mit *p*-TsOH.

Die Syntheseroute zu **6** basiert auf einer DA-Polyaddition des in situ erzeugten Bisdiens **4** mit dem Bisdienophil **5** (Schema 3).



Schema 3. Synthese des Vorläuferpolymers **6** und dessen Umwandlung in das Polymer **1**: a) **4** (583 mg, 0.51 mmol), **5** (410 mg, 0.51 mmol), 110 °C, Toluol (50 mL), 24 h, Fällung in Methanol/Hexan; b) **6** (24.3 mg), *p*-TsOH (5.4 mg, 1.3 Äquiv./WE (WE = Wiederholungseinheit), 110 °C, Toluol (15 mL), 24 h, Fällung in Methanol; c) **6** (48.6 mg), *p*-TsOH (25 mg, 4.0 Äquiv./WE), 110 °C, Toluol (20 mL), 24 h, Fällung in Methanol.

„Monomer“ **4** hat sich in zahllosen Poly-DA-Additionen als sehr wertvoll erwiesen^[1]; zu Monomer **5** sind einige Bemerkungen nötig^[8]. Zunächst ist **5** mit flexiblen „Alkylbügeln“ überspannt. Dies sollte die Löslichkeit von Vorläufer- und Zielpolymer soweit wie möglich erhöhen. Die Bügel sind – wie offene Alkylketten^[9] – aus entropischen Gründen gute Löslichkeitsvermittler. Hinzu kommt aber auch noch ihr enthalpischer Beitrag, weil sie das Packen von „flachen Brettern“ behindern. Außerdem besteht Polymer **6** bereits aus Wiederholungseinheiten, die ausgedehnte aromatische Bereiche beinhalten. Es sind also nur wenige Dehydratisierungsschritte notwendig, um großflächige konjugierte Bereiche zu generieren.

Was nun die Löslichkeit derartiger Verbindungen betrifft, so vermittelt die Struktur^[10, 11] eines Diastereomers der Modellverbindung **7**^[8] im Kristall einige Einblicke in das zu erwartende Packungsverhalten von molekularen „Brettern“ ohne Alkylbügel (Abb. 1). Das gezeigte Diastereomer von **7** bildet

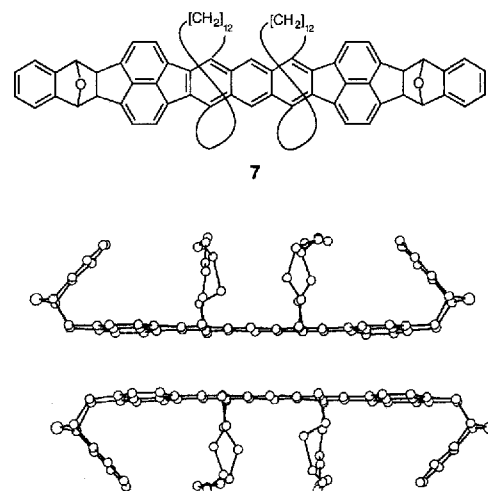


Abb. 1. Modellverbindung **7** und ihre Struktur im Kristall (ORTEP-Darstellung).

sandwichartige Strukturen aus, in denen die planaren Regionen fast genau übereinander im van-der-Waals-Abstand angeordnet sind. Im Polymer ist eine solche Anordnung unmöglich, da die relative Orientierung der Bügel statistisch ist und so immer wieder Bügel zwischen den Rückgraten zu liegen kommen.

Polymer **6** wird in 85–90% Ausbeute als gelb-oranges Material erhalten. Im Gegensatz zu anderen DA-Leiterpolymeren hat die Molmasse von **6** einen erheblichen Effekt auf die Löslichkeit in gängigen organischen Lösemitteln bei Raumtemperatur. Das Verhältnis zwischen relativ niedermolekularem und löslichem sowie hochmolekularem und unlöslichem Material kann durch Variation der Reaktionsbedingungen eingestellt werden. Erhitzt man z.B. eine 0.005 M Mischung der Monomere **4** und **5** 24 h auf 110 °C, so erhält man ein in Benzol vollständig lösliches Material [Gelpermeationschromatographie in THF gegen Polystyrolstandard: $M_n = 5,000$ ($P_n = 4-5$); $M_w = 11,100$ ($P_w = 10$); $D = 2.2$]. Führt man dasselbe Experiment dagegen bei höherer Monomerkonzentration durch (0.135 M), reduziert sich die Ausbeute an löslichem Material auf 25–30% [$M_n = 7,200$ ($P_n = 6-7$); $M_w = 30,200$ ($P_w = 26$); $D = 4.2$]. Zwei Befunde sind in diesem Zusammenhang erwähnenswert: a) Eine Probe des löslichen Materials bleibt auch nach drei Tagen Erhitzen in Toluol unter Rückfluß noch vollständig löslich. Vernetzungsreaktionen scheinen demnach keine Rolle zu spielen; b) die Bildung von unlöslichem Material kann durch Verwendung von Dodecyl- anstelle von Hexyl-Seitenketten als Löslichkeitsver-

mittler unterdrückt werden. Die Strukturermittlung von Polymer **6** basiert hauptsächlich auf den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren für den löslichen sowie auf einem ^{13}C -CPMAS-Festkörper-NMR-Spektrum (CPMAS = Cross Polarization Magic Angle Spinning) für den unlöslichen Anteil. Letzteres ist zusammen mit der Signalzuordnung, für die die chemischen Verschiebungen von vier Diastereomeren von Modellverbindung **2** herangezogen wurden, in Abbildung 2 gezeigt. Die ^1H -NMR-Signale von **6** sind relativ breit, weshalb auf eine detaillierte stereochemische (Sequenz-)Analyse verzichtet wurde. Die C,H-Werte der Elementaranalyse weichen um maximal 0.5% von den berechneten Werten ab. Die exzellente Übereinstimmung zwischen den UV-Spektren der Verbindungen **3** und **6** (Abb. 3) ist ebenfalls in Einklang mit der erwarteten Struktur.

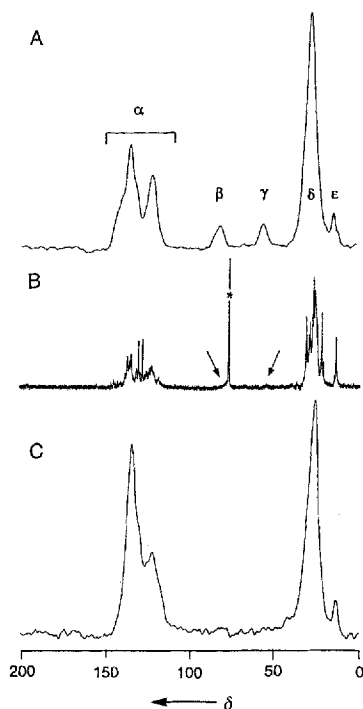


Abb. 2. ^{13}C -CPMAS-NMR-Spektrum (300 MHz) von Polymer **6** (A) (α = C-arom., β = C-O, γ = H-C-C-O, δ = CH_2 , ϵ = CH_3) und **1** (C) und ^{13}C -NMR-Spektrum (270 MHz, CDCl_3) des teilweise dehydratisierten Polymers **6** (B). Signale der verbliebenen β - und γ -C-Atome und des Lösungsmittels sind mit Pfeilen und Sternen markiert.

Die ersten Dehydratisierungsexperimente zielten auf eine teilweise Dehydratisierung ab, um sich langsam an den Punkt heranzutasten, bei dem das Polymer unlöslich wird. Hierfür wurden zunächst niedermolekulare Fraktionen von **6** ($M_n = 5000$, $M_w = 10\,500$) 24 h mit 1.3 Äquivalenten *p*-TsOH pro Wiederholungseinheit in Toluol unter Rückfluß erhitzt. Dabei tritt ein Farbumschlag von Orange nach Rot auf. Die Reaktionsmischung bleibt bis zum Schluß homogen. Ein repräsentatives UV-Spektrum des erhaltenen Materials zeigt eine bathochrome Verschiebung der λ_{max} -Werte von 500 auf 600 nm. Der Grad der Dehydratisierung wurde noch nicht quantitativ bestimmt. Ein Vergleich des ^{13}C -NMR-Spektrums (Abb. 2 B) mit dem des Ausgangsmaterials deutet aber darauf hin, daß mehr als 80% der Sauerstoffbrücken sowie deren benachbarte Wasserstoffatome entfernt worden sind. Die Intensitäten der Signale der zu den Sauerstoffbrücken benachbarten Kohlenstoffatome (β) und der Brückenkopf-Kohlenstoffatome (γ) sind nur noch gering. Das teilweise dehydratisierte Material ist trotz erheblicher Abnahme von löslichkeitsfördernden Knickstellen noch gut in vielen organischen Lösemitteln löslich, was die Effizienz der Alkylsubstituenten als Löslichkeitsvermittler unterstreicht. Im nächsten Schritt wurde versucht, eine vollständige Dehydratisierung zu

erzielen. Dafür wurden dieselben Experimente mit *p*-TsOH im Überschuß durchgeführt. Das dabei erhaltene Material ist kaum noch löslich. Sein UV-Spektrum (Abb. 3) zeigt keine weitere bathochrome Verschiebung, dafür aber eine signifikante Intensitätserhöhung der längstwelligsten Absorption. Dies ist ein deutlicher Hinweis darauf, daß mehr Wassermoleküle aus dem Polymerrückgrat entfernt worden sind. Darüber hinaus läßt sich im ^{13}C -CPMAS-NMR-Spektrum (Abb. 2 C) kein „Restwasser“ mehr nachweisen. Die Daten der Elementaranalyse stimmen bis auf 1.0% mit den erwarteten Werten überein. Die noch löslichen höhermolekularen Anteile von **6** geben entsprechende Resultate.

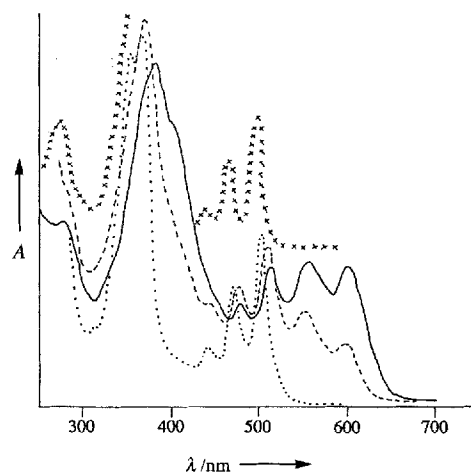


Abb. 3. UV/VIS-Spektren der Modellverbindung **7** in Chloroform (λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 497 (4.700)) (gekreuzte Linie) und des Polymers **6** (gepunktete Linie) sowie von teilweise dehydratisiertem **6** (gestrichelte) und vollständig dehydratisiertem **1** (durchgezogene Linie). *A* = Absorption (willkürliche Einheiten).

Die präparativen Arbeiten wurden durch theoretische Untersuchungen an unsubstituiertem **1** mit dem Ziel begleitet, die elektronische Struktur und die Ursache der Bandlücke^[4] des Polymers zu bestimmen. Die Struktur des Trimers wurde zunächst mit der semiempirischen AM1-Methode optimiert, mit der sich die Geometrie konjugierter Verbindungen zuverlässig bestimmen läßt^[12]. Anschließend wurde der zentrale Teil des geometrieoptimierten Trimers als Eingabe für die Bandstrukturberechnungen mit der Valence-Effective-Hamiltonian (VEH)-Technik^[13] verwendet. Mit dieser Methode können die wesentlichen elektronischen Parameter organischer Verbindungen, wie das Ionisierungspotential, die Elektronenaffinität und die Werte für die Bandlücke akkurat bestimmt werden. Der geometrieoptimierten Struktur von **1** zufolge kann das Polymerrückgrat als eine reguläre Abfolge von Naphthalin- und Anthraceneinheiten aufgefaßt werden, die über Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfachbindungen verknüpft sind. Die Bindungslängen und -winkel entlang des konjugierten Rückgrates sind der Rechnung zufolge nahezu identisch mit denen diskreter Anthracen- und Naphthalinmoleküle. Die wichtigsten berechneten elektronischen Parameter für das unsubstituierte Polymer **1** sind in Tabelle 1 mit denen von Anthracen und Naphthalin zusammengefaßt. Die berechnete Bandlücke für das Polymer ist 2.1 eV. Dieser Wert stimmt exzellent mit der längstwelligsten Absorption im UV-Spektrum des unsubstituierten Polymers (Abb. 3) überein. Die bindenden-antibindenden Elektronenverteilungen innerhalb der Bänder des Polymers wurden analysiert und mit denen der Elektronenniveaus von Naphthalin und Anthracen verglichen.

Tabelle 1. VEH-berechnete Werte des Ionisierungspotentials in festem Zustand (IP), der Elektronenaffinität (EA) und der Bandlücke (Eg) von unsubstituiertem Polymer 1, Naphthalin und Anthracen. Angaben in eV.

Verb.	IP	EA	Eg
Polymer 1 [a]	4.96	-2.81	2.15
Naphthalin	6.20	-1.60	4.60
Anthracen	5.65	-2.17	3.48

[a] Stammverbindung ohne Hexylsubstituenten.

Es scheint, daß das HOMO des Polymers aus der antibindenden Wechselwirkung zwischen dem HOMO von Naphthalin und Anthracen herrührt, während das LUMO des Polymers aus der Wechselwirkung zwischen dem LUMO von Naphthalin und dem LUMO + 1 von Anthracen entsteht. Die Eigenschaften des Polymers werden zur Zeit unter den eingangs erwähnten anwendungstechnischen Aspekten untersucht.

Eingegangen am 1. Juni 1994 [Z 6987]

- [1] A.-D. Schlüter, *Adv. Mater.* **1991**, *3*, 282–291.
 [2] S. Kivelson, O. L. Chapman, *Phys. Rev. B* **1983**, *28*, 7236–7243.
 [3] L. Yu, M. Chen, L. R. Dalton, *Chem. Mater.* **1990**, *2*, 649–659.
 [4] J. J. Brédas, R. Silbey, *Conjugated Polymers, The Novel Science and Technology of Highly Conducting and Nonlinear Optically Active Materials*, Kluwer, Dordrecht, **1991**.
 [5] M. Schwoerer, *Phys. Bl.* **1994**, *50*, 52–55.
 [6] Erstes Beispiel: A.-D. Schlüter, M. Löffler, V. Enkelmann, *Nature* **1994**, *368*, 831–834.
 [7] H. Schirmer, A.-D. Schlüter, V. Enkelmann, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 2543–2546.
 [8] M. Löffler, A.-D. Schlüter, *Synlett* **1994**, 75–78.
 [9] Beispielsweise M. Ballauff, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 261–276; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 253–267.
 [10] 7 wurde aus Toluol umkristallisiert. Mit einem Enraf-Nonius Turbo-CAD4-Diffraktometer mit Ni-gefilterter Cu_{Kα}-Strahlung von einem Drehanodengenerator wurden 6565 unabhängige Reflexe gemessen ($\lambda = 1.542 \text{ \AA}$, $\omega/2\theta$ -Abtastung, $2\theta_{\text{max}} = 120^\circ$, nominelle Auflösung $\lambda/2\sin\theta_{\text{max}} = 0.89 \text{ \AA}$, ψ -Scan-Absorptionskorrektur, $T = 260 \text{ K}$). Die Referenzreflexe zeigen einen Intensitätsverlust von 12%, die Daten wurden entsprechend für Strahlenschäden korrigiert. Raumgruppe triklin, $P1$, $Z = 2$ mit zwei Toluolmolekülen pro Formeleinheit in der asymmetrischen Einheit, $a = 12.390(4)$, $b = 16.164(6)$, $c = 18.96(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 87.67(5)$, $\beta = 83.30(5)$, $\gamma = 68.66(3)^\circ$, $V = 3514(4) \text{ \AA}^3$. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst (SIR-92) und mit den Programmen SHELX76 und SHELX93 auf der Grundlage von 3643 Reflexen mit $|F_o| \leq 3\sigma(|F_o|)$ verfeinert. Die Lagen von H-Atomen, die an die aromatischen C-Atome gebunden sind, wurden berechnet. Zwei Atome eines Alkylbügels sind zweifach mit je 50% Besetzung fehlgeordnet. Die kokristallisierten Toluolmoleküle sind wohlgeordnet. Der relativ hohe kristallographische R -Faktor (0.15) beruht auf den Strahlenschäden des Kristalls, auf den verhältnismäßig schlechten Daten (nur 55% der Reflexe $> 3\sigma(|F_o|)$) und auf der Fehlordnung. Das ausgedehnte aromatische System ist fast ideal planar; die größte Abweichung aus der gewichteten Ebene beträgt 0.105 \AA [11].
 [11] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58461 angefordert werden.
 [12] M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3902–3909.
 [13] G. Nicolas, P. Durand, *J. Chem. Phys.* **1979**, *70*, 2020–2021; J. M. André, L. A. Burke, G. Delhalle, G. Nicolas, P. Durand, *Int. J. Quantum Chem.* **1979**, *13*, 283–287; J.-L. Brédas, R. R. Chance, R. Silbey, G. Nicolas, P. Durand, *J. Chem. Phys.* **1981**, *75*, 255–267.

Ein neues Hexamer von *t*BuCP: Synthese, Struktur und theoretische Untersuchungen**

Vicinus Caliman, Peter B. Hitchcock, John F. Nixon*, Matthias Hofmann und Paul von Ragué Schleyer*

Sowohl die Organische wie auch die Organometallchemie von Phosphaalkinen $\text{RC}\equiv\text{P}$ entwickeln sich rasch^[1–4]. Kürzlich berichteten de Meijere et al.^[5] über den käfigartigen Kohlenwasserstoff $\text{C}_{12}\text{H}_{12}$ **1** mit D_{3d} -Symmetrie. Wir beschreiben nun Synthese und Struktur der neuartigen, isostrukturellen Käfigverbindung $\text{P}_6\text{C}_6\text{tBu}_6$ **2**, des bislang größten bekannten Oligomers des Phosphaalkins *t*BuCP.

Ein Markstein in der Chemie der Phosphaalkine war die Synthese und strukturelle Charakterisierung des sehr stabilen Tetraphosphacubans $\text{P}_4\text{C}_4\text{tBu}_4$ **3** durch Regitz et al. **3** ist thermisch aus *t*BuCP oder effizienter aus dem Vorläuferkomplex $[\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{tBu}_5)_2(\text{P}_2\text{C}_2\text{tBu}_2)]$ erhältlich^[6, 7]. Zu diesem Zeitpunkt war bereits bekannt, daß die verwandte pentamere Käfigverbindung $\text{P}_5\text{C}_5\text{tBu}_5$ **4** bequem durch oxidative Kopplung von 1,3-Di- und 1,2,4-Triphosphacyclopentadienyleinheiten hergestellt werden kann. Die Struktur des Pentamers **4** ist eng verwandt mit der des Tetraphosphacubans **3**: Ersetzt man in **3** ein C-Eckatom des „Würfels“ durch ein CCP-Dreieck, so gelangt man zu **4** (Abb. 1).

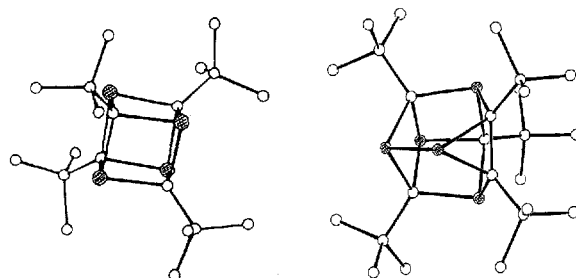


Abb. 1. Struktur von **3** (links) und **4** (rechts) im Kristall (○ Kohlenstoff, ● Phosphor) [6–8].

Während das ringförmige Anion $\text{P}_3\text{C}_2\text{tBu}_2^-$ gegenüber Übergangsmetallen als η^1 - und η^5 -Ligand fungiert, koordiniert das entsprechende Anion $\text{P}_2\text{C}_3\text{tBu}_3^-$ ausschließlich η^5 oder η^3 ^[1, 9, 10]. Da die strukturell gut charakterisierten Komplexe der Art $[\text{M}(\eta^1\text{-P}_3\text{C}_2\text{tBu}_2)_x(\text{PR}_3)_y\text{X}_z]$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$; $\text{X} = \text{Halogenid}$; $x = 2$, $y = 2$, $z = 0$; $x = 1$, $y = 2$, $z = 1$) allesamt stabilisierende Phosphanliganden enthalten^[11], haben wir eine Reaktion mit dem labileren Komplex $[\text{PtCl}_2(\text{cod})]$ ($\text{cod} = 1,5\text{-Cyclooctadien}$) und einer Mischung aus $\text{P}_3\text{C}_2\text{tBu}_2^-$ und $\text{P}_2\text{C}_3\text{tBu}_3^-$ durchgeführt. Dabei entstanden Organophosphorverbindungen, die alle kein Metall enthalten, aber vermutlich über instabile, organometallische Zwischenstufen gebildet wurden.

Durch Chromatographieren der Produktmischung wurden die bekannten Substanzen $\text{P}_5\text{C}_5\text{tBu}_5$ **4** und $\text{P}_5\text{C}_5\text{tBu}_5\text{H}_2$ **7** sowie

[*] Prof. Dr. J. F. Nixon, V. Caliman, Dr. P. B. Hitchcock
 School of Chemistry and Molecular Sciences, University of Sussex
 GB-Brighton BN1 9QJ (Großbritannien)
 Telefax: Int. +273/67-7196

Prof. P. von R. Schleyer, Dipl.-Chem. M. Hofmann
 Computer-Chemie-Centrum des Instituts für Organische Chemie
 der Universität Erlangen-Nürnberg
 Nägelsbachstraße 25, D-91052 Erlangen
 Telefax: Int. +9131/85-9132

[**] Diese Arbeit wurde vom Science and Engineering Research Council, von der brasilianischen Regierung (CNPq) (V. C.) und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Graduiertenkolleg für Phosphorchemie) gefördert.