

# Ein elektrisch leitfähiges Polythiophen mit kovalent gebundenen Fullerenresten\*\*

Tiziana Benincori, Elisabetta Brenna,  
Franco Sannicolò\*, Licia Trimarco, Gianni Zotti  
und Piero Sozzani

Zur Zeit werden große Anstrengungen unternommen, funktionalisierte, „intelligente“ Materialien<sup>[1]</sup> zu planen und zu verwirklichen; die Synthese von Polymeren, die Fullerenreste entweder in der Haupt- oder in der Seitenkette<sup>[2, 3]</sup> enthalten und besondere elektronische<sup>[4]</sup> und elektrochemische<sup>[5]</sup> Eigenschaften zeigen, ist ein herausforderndes Thema in diesem Forschungsbereich. Wir berichten hier über das erste konjugierte, leitfähige Polymer<sup>[6]</sup>, das aus einem hochgeordneten Polythiophen-Grundgerüst mit Fullerenresten als Substituenten besteht. Möglicherweise findet zwischen dem p-leitenden, konjugierten Polythiophen und dem n-leitenden Fulleren ein Ladungsaustausch statt. Heeger, Wudl et al. fanden kürzlich einen derartigen Ladungsaustausch, allerdings nur in heterogenen Gemischen von C<sub>60</sub> und Poly(3-alkylthiophenen)<sup>[7]</sup>.

Unser Vorhaben bestand darin, eine C<sub>60</sub>-Einheit mit einem Thiophenderivat über eine stabile und möglichst starre Bindung, die einen Elektronentransfer zwischen diesen beiden Gruppierungen ermöglicht, zu verknüpfen und das resultierende Addukt anodisch zu einem leitfähigen Polymer zu oxidieren. Grundlage des Synthesepans bildeten die bekannte<sup>[8]</sup> Reaktivität von C<sub>60</sub> gegenüber Diazoalkanen sowie die Möglichkeit, von 4*H*-Cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophen **1**, das kürzlich einfach und reproduzierbar zugänglich geworden ist<sup>[9]</sup>, zu 4-Diazocyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophen **2** zu gelangen. Die Cyclopentadithiophen-Struktur genügt allen synthetischen, strukturellen und elektronischen Anforderungen:

1. Das Cyclopentadithiophen **1** sollte sich in ein Diazoderivat überführen lassen, das mit C<sub>60</sub> ähnlich wie Fluoren reagieren dürfte<sup>[6]</sup>.

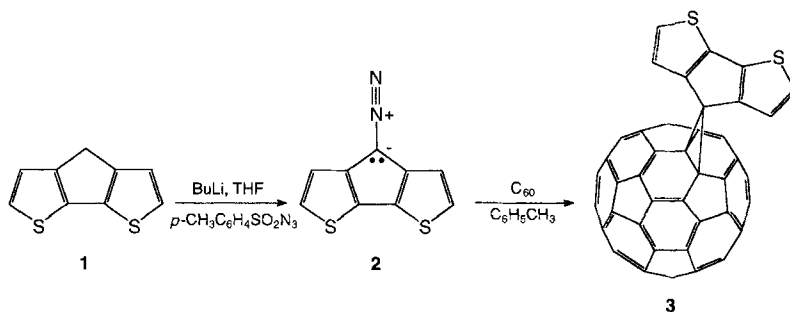
2. Das planare Cyclopentadithiophen kann elektrochemisch zu einem Produkt polymerisiert werden, das eine elektrische Leitfähigkeit ( $\sigma = 40 \text{ Scm}^{-1}$ ) und eine ausgeprägte Konjugation ( $\lambda_{\text{max}}$  des neutralen Polymers: 545 nm) aufweist<sup>[9]</sup>.

3. Die C<sub>2v</sub>-Symmetrie von **1** und die Homotopie der Positionen, die an der Polymerisation beteiligt sind, würden im Addukt erhalten bleiben – eine Grundvoraussetzung für eine regioselektive Polymerisation.

4. Der Durchmesser von C<sub>60</sub><sup>[5]</sup> und der Abstand der beiden  $\alpha$ -Kohlenstoffatome<sup>[10]</sup>, die an der Polymerisation beteiligt sind, sind ähnlich groß. Eine Behinderung der Polymerisation durch sterische Faktoren wäre somit ausgeschlossen.

5. Die Cyclopropanbindungen, die die C<sub>60</sub>- und die Cyclopentadithiophen-Einheiten verbinden, haben ausgeprägten  $\pi$ -Charakter<sup>[11]</sup>. Dies sollen eine konjugative Wechselwirkung zwischen der Polythiophenkette und den Fulleren substituenten ermöglichen.

Wir überführten **1** in das stabile Diazoderivat **2** durch „Diazogruppen-Transfer“<sup>[12]</sup> (Schema 1) und ließen **2** mit einem Äquivalent C<sub>60</sub> in Toluol bei Raumtemperatur 12 h reagieren. Das thermodynamisch begünstigte Addukt **3** hat die Struk-



Schema 1. Synthese des Cyclopentadithiophen-Fulleren-Addukts **3**.

tur eines geschlossenen, 6,6-überbrückten Methanofullerens (Elementaranalyse, Massenspektrum, <sup>1</sup>H- und CP/MAS-<sup>13</sup>C-NMR- sowie UV-Spektrum)<sup>[13]</sup>. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **3** zeigt nur zwei Dubletts, die den  $\alpha$ - und  $\beta$ -Thiophenwasserstoffatomen zuzuordnen sind. Dies beweist, daß die Addition des Cyclopentadithiophenrests an eine 6,6-Ringverbindung erfolgt war. Das CP/MAS-<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (CP/MAS = cross polarization/magic angle spinning) von **3** enthält ein Signal bei  $\delta = 45.9$ , das dem sp<sup>3</sup>-hybridisierten Kohlenstoffatom in Position 4 des Cyclopentadithiophens zuzuordnen ist ( $\delta = 31$  in **1**). Ein Signal bei  $\delta = 76.1$  wird den beiden homotopen, an der Bildung des Cyclopropanrings beteiligten Kohlenstoffatomen von C<sub>60</sub> zugewiesen. Die Signale der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Kohlenstoffatome des Cyclopentadithiophensystems bei  $\delta = 123.3$  und  $127.7$  erfuhren durch die Substitution keine nennenswerte Verschiebung ( $\delta = 122.7$  und  $124.2$  in **1**). Die Signale bei  $\delta = 139.5$  und  $147$  resultieren aus einer Resonanzüberlagerung von Thiophen- und Fullerenkohlenstoffatomen ( $\delta = 138.4$  und  $147.4$  in **1**). Eine komplexe Signalgruppe mit zwei Hauptpeaks bei  $\delta = 143.1$  und  $144.6$  rührt vom C<sub>60</sub>-Rest her. Das UV-Spektrum mit einer charakteristischen Absorptionsbande bei  $\lambda = 434 \text{ nm}$  ähnelt denen von anderen Fulleren-Cyclopropan-Derivaten<sup>[14]</sup>.

Das elektrochemische Verhalten von **3** wurde zuerst in einer  $5 \times 10^{-5} \text{ M}$  Toluol/Acetonitril-Lösung (5/1) untersucht. Das Cyclovoltammogramm (Abb. 1) zeigt im kathodischen Bereich drei reversible, für C<sub>60</sub>-Derivate typische Einelektronenübergänge bei  $-0.82$ ,  $-1.21$  und  $-1.73 \text{ V}$ , wie sie ähnlich für C<sub>60</sub> beschrieben sind<sup>[15]</sup>. Im anodischen Bereich wurde **3** irreversibel ohne Anzeichen von Polymerisation oxidiert.

Die elektrochemische Oxidation von **3** wurde in einer  $2 \times 10^{-4} \text{ M}$  Chlorbenzol-Lösung untersucht. Die anodische Kurve des Cyclovoltammogramms zeigte im ersten Durchlauf ( $0.1 \text{ Vs}^{-1}$ ) ein Spitzenpotential bei  $1.05 \text{ V}$ , das einer irreversiblen Zweielektronenoxidation des Cyclopentadithiophenrests entspricht. Dieser Wert ist  $0.55 \text{ V}$  positiver als das Oxidationspotential der Ausgangsverbindung **1**<sup>[9]</sup>, was auf die elektronenziehenden Eigenschaften des Fulleren substituenten zurückzuführen ist. Für C<sub>60</sub> und seine Derivate werden Oxidationspotentiale angegeben<sup>[16]</sup>, die  $2.3$ – $2.4 \text{ V}$  positiver liegen als die erste

[\*] Prof. F. Sannicolò, Dr. T. Benincori, Dr. E. Brenna, Dr. L. Trimarco, Prof. P. Sozzani

Dipartimento di Chimica Organica e Industriale  
Centro CNR Sintesi e Stereochimica Speciali Sistemi Organici  
Università degli Studi di Milano  
Via Golgi 19, I-20133 Mailand (Italien)  
Telefax: Int. + 2/236-4369  
E-mail: staclaous@icil64.cilea.it

Dr. G. Zotti  
Istituto di Polarografia ed Elettrochimica Preparativa del CNR  
Padua (Italien)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Consiglio Nazionale delle Ricerche (CNR), Progetto Strategico Materiali Innovativi, gefördert.

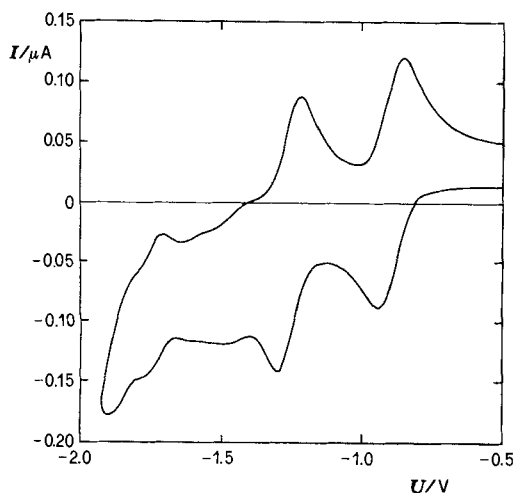


Abb. 1. Kathodisches Cyclovoltammogramm von **3** in Toluol/Acetonitril (5/1). Vorschubgeschwindigkeit:  $0.1 \text{ Vs}^{-1}$ .

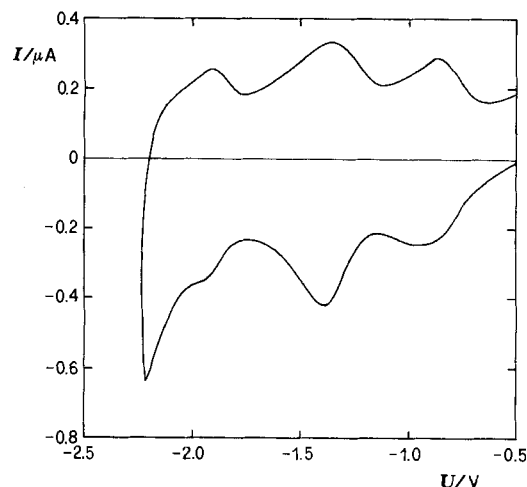


Abb. 3. Kathodisches Cyclovoltammogramm von Poly-**3** in Acetonitril. Vorschubgeschwindigkeit:  $0.1 \text{ Vs}^{-1}$ .

Reduktionsstufe. Bei kontinuierlicher Cyclovoltammetrie zeigte sich nach einiger Zeit das Redoxverhalten des an der Anode gebildeten Polymers (Abb. 2, links).

Das anodische und kathodische Cyclovoltammogramm von Poly-**3** wurde in Acetonitril untersucht. Das Polythiophen-Grundgerüst wird reversibel bei 0.1 und 0.5 V oxidiert (Abb. 2, rechts), während das entsprechende Poly-**1** ein bei 0.0 V zen-

von **3**, als auf eine Verdrillung des Polythiophen-Grundgerüsts zurückzuführen.

Poly-**3** ist das erste konjugierte Polymer, das kovalent gebundene Fullereinheiten als funktionelle Gruppen enthält. Die Cyclovoltammetrie hat gezeigt, daß sowohl das Polythiophen-Grundgerüst als auch die  $C_{60}$ -Substituenten ihre elektrochemischen Eigenschaften unverändert bewahren, allerdings sind aufgrund ihrer Wechselwirkung neue Eigenschaften zu erwarten. Unter folgenden Gesichtspunkten werden weitere Untersuchungen durchgeführt:

1. Charakterisierung der Leitfähigkeit des p-dotierbaren Polythiophens, das mit einer Anzahl von n-dotierbaren Fullerenresten verbunden ist.
2. Untersuchung des lichtinduzierten, intermolekularen Elektronenübergangs zwischen den  $C_{60}$ -Einheiten und der konjugierten Polythiophenkette, der für  $C_{60}$ -dotierte Polythiophene schon beschrieben wurde<sup>[1, 19]</sup>.
3. Copolymerisation von **3** mit einem Thiophenderivat mit löslichkeitsfördernden Gruppen, um ein zwar an  $C_{60}$ -Einheiten ärmeres, dafür aber leichter charakterisierbares Material zu erhalten.

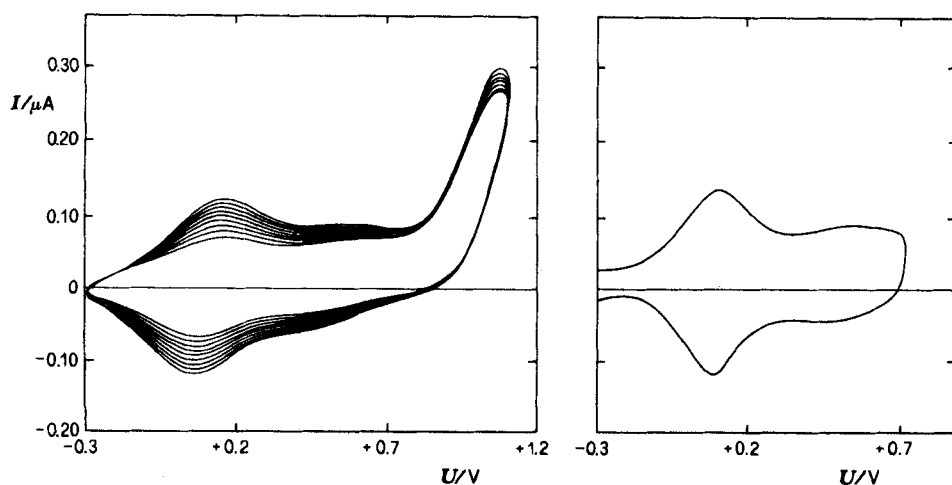


Abb. 2. Links: Kontinuierliches Cyclovoltammogramm von **3** in Chlorbenzol. Vorschubgeschwindigkeit:  $0.1 \text{ Vs}^{-1}$ . Rechts: Anodisches Cyclovoltammogramm von Poly-**3** in Acetonitril. Vorschubgeschwindigkeit:  $0.1 \text{ Vs}^{-1}$ .

triertes Redoxsystem<sup>[9]</sup> zeigt. Der Ladungstransfer entspricht ungefähr 50 % eines im reduktiven Bereich gemessenen Einelektronenübergangs. Die Oxidation steht somit in Einklang mit einem Transfer von ca. 0.25 Elektronen pro Thiophenring, ein Wert, der für Polythiophene üblich ist. Die  $C_{60}$ -Substituenten werden reversibel in drei Stufen bei -0.88, -1.38 und -1.85 V reduziert (Abb. 3).

Der neutrale Polymerfilm, eine violette Schicht, zeigt ein Absorptionsmaximum bei 440 nm und eine Schulter bei 600 nm (Abb. 4). Diese wird den Niedrigenergie-Übergängen des Fulleren<sup>[17]</sup>, die im festen Zustand vibronisch verstärkt werden<sup>[18]</sup>, zugeordnet. Die Bande bei 440 nm rührt von der Polythiophenkette her und ist gegenüber der entsprechenden Bande von Poly-**1** ( $\lambda_{\text{max}}$  des neutralen Polymers: 545 nm) blauverschoben. Diese Blauverschiebung ist eher auf einen niedrigen Polymerisationsgrad, bedingt durch die sehr geringe Löslichkeit

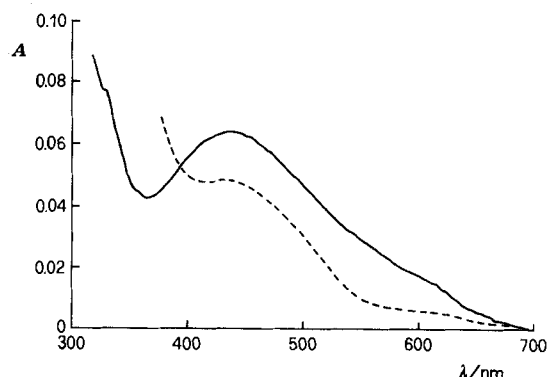


Abb. 4. UV-Spektrum eines neutralen Poly-**3**-Films auf einer Indiumzinnoxid-Elektrode (—); UV-Spektrum von  $C_{60}$  auf einer Indiumzinnoxid-Elektrode (---).

## Experimentelles

**2:** Zu einer Lösung von **1** (0.500 g, 2.8 mmol) in 10 mL THF wurden bei  $-10^{\circ}\text{C}$  unter Stickstoff 2 mL einer 1.6-M-BuLi-Lösung in *n*-Hexan getropft. Nach 15 min wurde die Reaktionslösung bei  $-30^{\circ}\text{C}$  zu einer Lösung von *p*-Toluolsulfonylazid (0.600 g, 3.0 mmol) in 10 mL THF gegeben. Nach Abdampfen des Lösungsmittels bei vermindertem Druck wurde der Rückstand mit Petroether behandelt und die Lösung filtriert. Das Filtrat wurde bei vermindertem Druck eingedunstet, und die Diazoverbindung **2** fiel als roter Feststoff aus (0.497 g, 87%). Schmp.  $65-67^{\circ}\text{C}$  (Zers.);  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.2$  (d,  $J = 5$  Hz, 2H), 7.1 (d,  $J = 5$  Hz, 2H); IR (Nujol):  $\tilde{\nu} = 2099\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{N}_2$ ); passende Elementaranalyse.

**3:** Bei Raumtemperatur wurde **2** (0.051 g, 0.25 mmol) zu einer Lösung von  $\text{C}_{60}$  (0.178 g, 0.25 mmol) in 200 mL Toluol gegeben. Nach 12 h wurde das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt. Der feste Rückstand wurde mit Diethylether gewaschen; Ausbeute an **3**: 0.112 g (50%).  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CS}_2/\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.60$  (d,  $J = 5$  Hz, 2H), 7.13 (d,  $J = 5$  Hz, 2H); CP/MAS- $^{13}\text{C-NMR}$  (75.5 MHz, Rotationsfrequenz: 4.5 kHz, Kontaktzeit: 1.5 ms, TMS): Hauptsignale bei  $\delta = 45.9, 76.1, 123.3, 127.4, 139.5, 143.1, 144.6, 147.5$ ; FAB-MS (4-Nitrobenzylalkohol):  $m/z$  720 [ $M^+ - \text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2$ ], 176 [ $\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2^+$ ]; UV/Vis (Cyclohexan):  $\lambda_{\text{max}} = 209, 258, 328, 404, 434\text{ nm}$ ; **3** ist bei  $500^{\circ}\text{C}$  thermisch stabil (DSC, Stickstoffatmosphäre); passende Elementaranalyse.

Die elektrochemischen Untersuchungen wurden bei  $25^{\circ}\text{C}$  unter Stickstoff in einer 3-Elektrodenzelle mit Platinelektroden als Arbeits- ( $0.003\text{ cm}^2$ ) und Gegenelektrode durchgeführt. Als Referenzelektrode diente das System Silber/ $0.1\text{ M}$  Silberperchlorat in Acetonitril (0.34 V gegen die gesättigte Kalomelektrode (SCE)).  $0.1\text{ M}$  Tetraäthylammoniumperchlorat wurde als Leitelektrolyt benutzt. Polymere Filme zur UV/Vis-spektroskopischen Untersuchung wurden auf Indiumzinnoxid-Platten ( $0.8 \times 2.5\text{ cm}$ , Schichtwiderstand:  $20\ \Omega$  pro Quadrat) erzeugt.

Eingegangen am 16. Oktober 1995 [Z 8478]

**Stichworte:** Cyclovoltammetrie · Fullerene · Leitfähigkeit · Polythiophen · Polymere

- [1] F. Garnier, *Angew. Chem. Adv. Mater.* **1989**, *101*, 529; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. Adv. Mater.* **1989**, *28*, 517; *Adv. Mater.* **1989**, *1*, 117.  
 [2] Zur Einteilung von Fullerenpolymeren siehe: A. Hirsch, *Adv. Mater.* **1993**, *5*, 859.  
 [3] a) T. Suzuki, Q. Li, K. C. Khemani, F. Wudl, Ö. Almarsson, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7300; b) S. Shi, K. C. Khemani, Q. „Chan“ Li, F. Wudl, *ibid.* **1992**, *114*, 10656; c) D. Loy, R. Assink, *ibid.* **1992**, *114*, 3977; d) A. M. Rao, P. Zhou, F. Wang, G. T. Hager, J. M. Holden, Y. Wang, X. X. Lee, P. C. Eklund, D. S. Cornett, M. A. Duncan, I. J. Amster, *Science* **1993**, *259*, 955; e) N. Tokahashi, H. Dock, N. Matsuzawa, M. Ata, *J. Appl. Phys.* **1993**, *74*, 5790.  
 [4] M. Fedurco, D. A. Costa, A. L. Balch, W. R. Fawcett, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 220; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 194.  
 [5] H. L. Anderson, C. Boudon, F. Diederich, J. P. Gisselbrecht, M. Gross, P. Seiler, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1691; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1628.  
 [6] F. Wudl, *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 157.  
 [7] a) N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger, F. Wudl, *Science* **1992**, *258*, 1474; b) L. Smilowitz, N. S. Sariciftci, R. Wu, C. Gettinger, A. J. Heeger, F. Wudl, *Phys. Rev. B* **1993**, *47*, 13835; c) B. Kraabel, C. H. Lee, D. McBranch, D. Moses, N. S. Sariciftci, A. J. Heeger, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *213*, 389; d) C. H. Lee, G. Yu, D. Moses, N. S. Sariciftci, A. J. Heeger, *Phys. Rev. B* **1993**, *48*, 15425; e) C. H. Lee, A. J. Janssen, N. S. Sariciftci, A. J. Heeger, *ibid.* **1994**, *49*, 5781.  
 [8] F. Diederich, L. Isaacs, P. Douglas, *Chem. Soc. Rev.* **1994**, 243.  
 [9] T. Benincori, E. Brenna, F. Sannicolò, L. Trimarco, G. Moro, D. Pitea, T. Pilati, G. Zerbi, G. Zotti, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 881.  
 [10] T. Pilati, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1995**, *51*, 690.  
 [11] R. Hoffmann, R. B. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 5699; T. Tsuji, T. Shibata, Y. Hienuki, S. Nishida, *ibid.* **1978**, *100*, 1806; A. de Meijere, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 867; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 809.  
 [12] W. von E. Doering, C. H. De Puy, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 5955.  
 [13] Wegen der Unlöslichkeit konnte kein zufriedenstellendes  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum erhalten werden. Ähnliche Beobachtungen machten beispielsweise auch T. Suzuki et al.: T. Suzuki, Q. Li, K. C. Khemani, F. Wudl, Ö. Almarsson, *Science* **1991**, *254*, 1186.  
 [14] A. B. Smith III, R. M. Strongin, L. Brard, G. T. Furst, W. J. Romanow, K. G. Owens, R. J. Goldschmidt, R. C. King, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5492.  
 [15] D. Dubois, K. M. Kadish, S. Flanagan, R. E. Haufler, L. P. F. Chibante, L. J. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4364.  
 [16] T. Suzuki, Y. Maruyama, T. Akasaka, W. Ando, K. Kobayashi, S. Nagase, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1359.  
 [17] J. P. Hare, H. W. Kroto, R. Taylor, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *177*, 394.  
 [18] A. Skumanich, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *182*, 486.  
 [19] S. Morita, A. A. Zachidov, T. Kawai, H. Araki, K. Yoshino, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1992**, *31*, L890.

# $[\{\text{Na}^+(\text{thf})_2\}_4(\text{Rubren}^{4-})]$ : Kristallisation und Strukturbestimmung eines Kontaktionen-Quintupels des ersten $\pi$ -Kohlenwasserstoff-Tetraanions\*\*

Hans Bock\*, Katayoun Gharagozloo-Hubmann,  
 Christian Näther, Norbert Nagel und Zdenek Havlas

Professor Herbert W. Roesky zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Elektronenaufnahme in  $\pi$ -Kohlenwasserstoffe  $\text{C}_x\text{H}_y$  setzt weniger Energie frei als für eine Elektronenabgabe aufzubringen ist, und die Molekülanionen  $[\text{C}_x\text{H}_y]^{n-}$  befinden sich auf einer Molekülzustandsenergieskala im Gegensatz zu den Molekülkationen  $[\text{C}_x\text{H}_y]^{n+}$  unterhalb des ungeladenen Molekül-Grundzustandes<sup>[1]</sup>. Einelektronen-Reduktionen erzeugen Radikalanionen-Salze, die solvensgetrennt  $[\text{M}^+_{\text{solv}}][\text{C}_x\text{H}_y]^{1-}$  oder in einer Lösungsmittelhülle als Kontaktionenpaare  $[\text{M}^+(\text{C}_x\text{H}_y)]^{1-}_{\text{solv}}$  vorliegen können; die Strukturänderungen beim Übergang vom Neutramolekül zum Radikalanion sind nur gering<sup>[1, 2]</sup>. Zweifach-Reduktionen zu solvensgetrennten oder solvensumhüllten Kontaktionen-Tripeln,  $[\text{M}^+_{\text{solv}}]_2[\text{C}_x\text{H}_y]^{2-}$  oder  $[\text{M}^+(\text{C}_x\text{H}_y)]^{2-}_{\text{solv}}$ <sup>[3]</sup>, bewirken demgegenüber meist drastische Strukturänderungen<sup>[1]</sup>. So wird in Ethylen-Derivaten  $\text{R}_2\text{C}=\text{CR}_2$  bei Reduktion des Neutramoleküls zum Dianion die Doppel- zur Einfachbindung verlängert, um welche die ehemals coplanaren Molekülhälften nunmehr gegeneinander verdreht sind<sup>[1]</sup>; Allene  $\text{R}_2\text{C}=\text{C}=\text{CR}_2$  werden an ihrem zentralen C-Zentrum geknickt und protoniert<sup>[1]</sup>, Benzol-Sechsringe zur „Wanne“ deformiert<sup>[4]</sup>. In cyclovoltammetrischen Untersuchungen konnten zwar bis zu vier aufeinanderfolgende reversible Einelektronen-Oxidationen beobachtet werden<sup>[1]</sup>, dagegen gelingt bei Benzol selbst die Einfach-Reduktion nur unter extrem aprotischen Bedingungen und am Rande des Meßbereiches<sup>[5]</sup>. Umfangreiche Chemical-Abstracts-Service(CAS)- und Cambridge-Structural-Database(CSD)-Recherchen lieferten keine Hinweise auf bekannte Strukturen von  $\pi$ -Kohlenwasserstoff-Trianionen und -Tetraanionen<sup>[6]</sup>.

Unser Erstaunen war daher groß, als sich das Produkt der Reduktion von Rubren an einem Natriummessspiegel<sup>[7]</sup> als ein Kontaktionen-Quintupel des ersten  $\pi$ -Kohlenwasserstoff-Tetraanions erwies (Abb. 1). In Tetrakis[bis(tetrahydrofuran)-natrium]-5,6,11,12-tetraphenyltetracen (triklin,  $P\bar{1}$ ,  $Z = 1$ ) befinden sich die vier, jeweils doppelt THF-solvatisierten  $\text{Na}^+$ -Ionen in zwei unterschiedlichen Positionen: ober- und unterhalb des zentralen Tetracengerüsts einerseits sowie in den seitlichen Bis(phenyl)-Zangen andererseits. Erstere  $\text{Na}^+$ -Ionen sind achtfach koordiniert; und die kürzesten Kontakte  $\text{Na}^+ \cdots \text{C}^{\delta-}$  von 260 und 263 pm Länge bestehen zu den beiden phenylsubstituierten Kohlenstoffzentren, gefolgt von zwei 272 pm langen zu den Kohlenstoffzentren des Tetracengerüsts und den über 290 pm betragenden zu den *ipso*-C-Zentren der jeweils gegenüberliegenden Phenylringe. Die Kontakte  $\text{Na}^+ \cdots \text{O}_{\text{THF}}$  sind mit

[\*] Prof. Dr. H. Bock, Dipl.-Chem. K. Garagozloo-Hubmann, Dr. C. Näther, Dipl.-Chem. N. Nagel  
 Chemische Institute der Universität  
 Marie-Curie-Straße 11, D-60439 Frankfurt am Main  
 Dr. Z. Havlas  
 Institut für Organische Chemie und Biochemie der Tschechischen Akademie der Wissenschaften  
 Flemingovo Nam 2, CS-16610 Prag (Tschechische Republik)

[\*\*] Wechselwirkungen in Kristallen, 100. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Adolf-Messer-Stiftung, der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Land Hessen und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 99. Mitteilung: H. Bock, C. Näther, N. Nagel, *Angew. Chem. und Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, eingereicht.