

Ein elektrisch leitfähiges Polythiophen mit kovalent gebundenen Fullereneinheiten**

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

Zur Zeit werden große Anstrengungen unternommen, funktionalisierte, „intelligente“ Materialien^[1] zu planen und zu verwirklichen; die Synthese von Polymeren, die Fullerene entweder in der Haupt- oder in der Seitenkette^[2, 3] enthalten und besondere elektrochemische^[4] und elektrochemische^[5] Eigenschaften zeigen, ist ein herausforderndes Thema in diesem Forschungsbereich. Wir berichten hier über das erste konjugierte, leitfähige Polymer^[6], das aus einem hochgeordneten Polythiophen-Grundgerüst mit Fullereneinheiten als Substituenten besteht. Möglicherweise findet zwischen dem p-leitenden, konjugierten Polythiophen und dem n-leitenden Fullerene ein Ladungsaustausch statt. Heeger, Wudl et al. fanden kürzlich einen derartigen Ladungsaustausch, allerdings nur in heterogenen Gemischen von C₆₀ und Poly(3-alkylthiophen)^[7].

Unser Vorhaben bestand darin, eine C₆₀-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 Syntheseplans bildeten die bekannte^[8] Reaktivität von C₆₀ gegenüber Diazoalkanen sowie die Möglichkeit, von 4H-Cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen **1**, das kürzlich einfach und reproduzierbar zugänglich geworden ist^[9], 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 C₆₀ ähnlich wie Fluoren reagieren dürfte^[6].
2. Das planare Cyclopentadithiophen kann elektrochemisch zu einem Produkt polymerisiert werden, das eine elektrische Leitfähigkeit ($\sigma = 40 \text{ S cm}^{-1}$) und eine ausgeprägte Konjugation (λ_{max} des neutralen Polymers: 545 nm) aufweist^[9].
3. Die C_{2v}-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 C₆₀^[5] und der Abstand der beiden α -Kohlenstoffatome^[10], die an der Polymerisation beteiligt sind, sind ähnlich groß. Eine Behinderung der Polymerisation durch sterische Faktoren wäre somit ausgeschlossen.

[*] 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: staclaus@icil64.cilea.it

Dr. G. Zotti

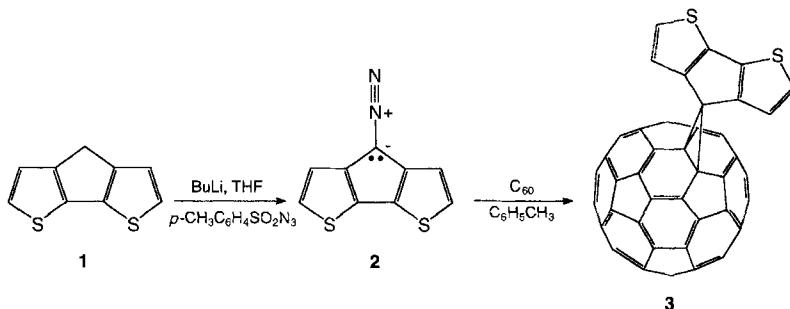
Istituto di Polarografia ed Elettrochimica Preparativa del CNR

Padua (Italien)

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

5. Die Cyclopropanbindungen, die die C₆₀- und die Cyclopentadithiophen-Einheiten verbinden, haben ausgeprägten π -Charakter^[11]. Dies sollen eine konjugative Wechselwirkung zwischen der Polythiophenkette und den Fullerensubstituenten ermöglichen.

Wir überführten **1** in das stabile Diazoderivat **2** durch „Diazogruppen-Transfer“^[12] (Schema 1) und ließen **2** mit einem Äquivalent C₆₀ in Toluol bei Raumtemperatur 12 h reagieren. Das thermodynamisch begünstigte Addukt **3** hat die Struktur



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

tur eines geschlossenen, 6,6-überbrückten Methanfullerens (Elementaranalyse, Massenspektrum, ¹H- und CP/MAS-¹³C-NMR- sowie UV-Spektrum)^[13]. Das ¹H-NMR-Spektrum von **3** zeigt nur zwei Dubletts, die den α - und β -Thiophenwasserstoffatomen zuzuordnen sind. Dies beweist, daß die Addition des Cyclopentadithiophenrests an eine 6,6-Ringverbindung erfolgt war. Das CP/MAS-¹³C-NMR-Spektrum (CP/MAS = cross polarization/magic angle spinning) von **3** enthält ein Signal bei $\delta = 45.9$, das dem sp³-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 C₆₀ zugewiesen. Die Signale der α - und β -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 röhrt vom C₆₀-Rest her. Das UV-Spektrum mit einer charakteristischen Absorptionsbande bei $\lambda = 434 \text{ nm}$ ähnelt denen von anderen Fullerene-Cyclopropan-Derivaten^[14].

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 C₆₀-Derivate typische Einelektronenübergänge bei -0.82 , -1.21 und -1.73 V , wie sie ähnlich für C₆₀ beschrieben sind^[15]. 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 Vs^{-1}) ein Spitzenspotential bei 1.05 V, das einer irreversiblen Zweiselektronenoxidation des Cyclopentadithiophenrests entspricht. Dieser Wert ist 0.55 V positiver als das Oxidationspotential der Ausgangsverbindung **1**^[9], was auf die elektronenziehenden Eigenschaften des Fullerensubstituenten zurückzuführen ist. Für C₆₀ und seine Derivate werden Oxidationspotentiale angegeben^[16], die 2.3–2.4 V positiver liegen als die erste

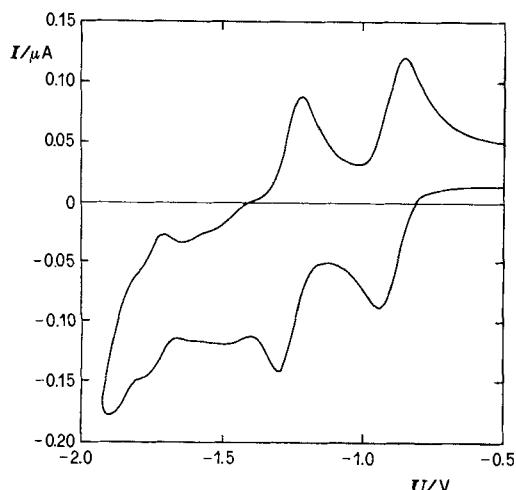


Abb. 1. Kathodisches Cyclovoltammogramm von 3 in Toluol/Acetonitril (5/1). Vorschubgeschwindigkeit: 0.1 Vs^{-1} .

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-

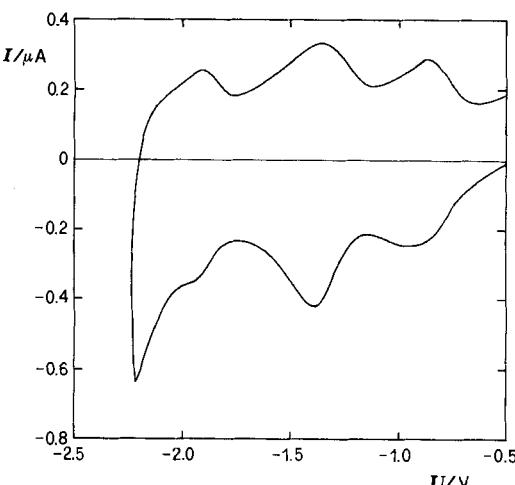


Abb. 3. Kathodisches Cyclovoltammogramm von Poly-3 in Acetonitril. Vorschubgeschwindigkeit: 0.1 Vs^{-1} .

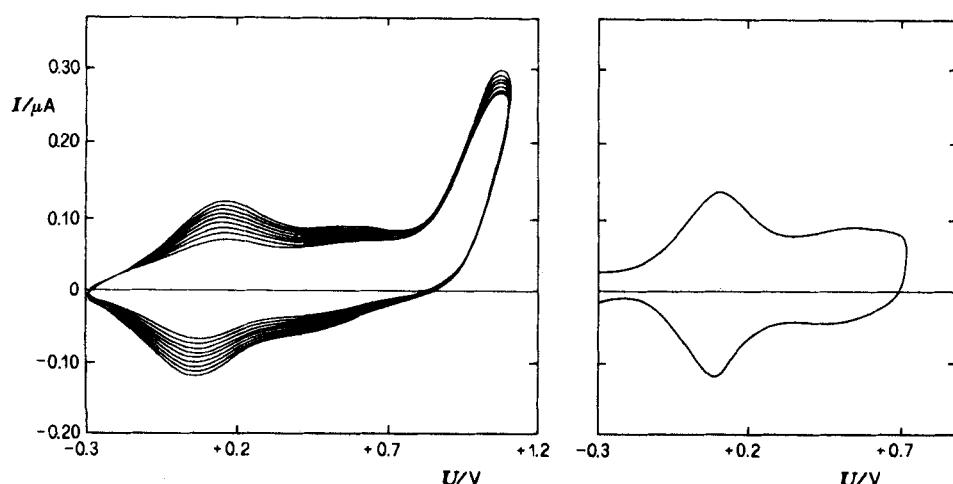


Abb. 2. Links: Kontinuierliches Cyclovoltammogramm von 3 in Chlorbenzol. Vorschubgeschwindigkeit: 0.1 Vs^{-1} . Rechts: Anodisches Cyclovoltammogramm von Poly-3 in Acetonitril. Vorschubgeschwindigkeit: 0.1 Vs^{-1} .

triertes Redoxsystem¹⁹ 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 Fulleren¹⁷, die im festen Zustand vibronisch verstärkt werden¹⁸, zugeordnet. Die Bande bei 440 nm röhrt von der Polythiophenkette her und ist gegenüber der entsprechenden Bande von Poly-1 (λ_{max} des neutralen Polymers: 545 nm) blauverschoben. Diese Blauverschiebung ist eher auf einen niedrigen Polymerisationsgrad, bedingt durch die sehr geringe Löslichkeit

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

Poly-3 ist das erste konjugierte Polymer, das kovalent gebundene Fullereninheiten 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^{11, 19}.
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.

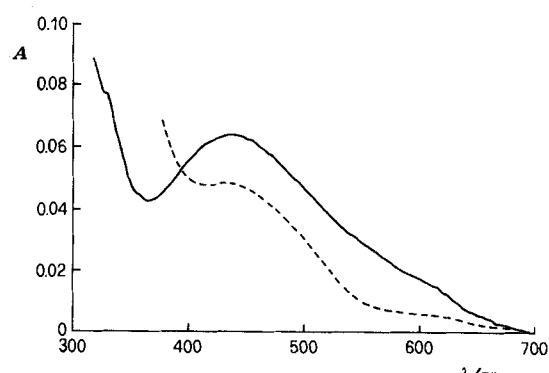


Abb. 4. UV-Spektrum eines neutralen Poly-3-Films auf einer Indiumzinnoxid-Elektrode (—); UV-Spektrum von C_{60} auf einer Indiumzinnoxid-Elektrode (---).

Experimentelles

2: Zu einer Lösung von **1** (0.500 g, 2.8 mmol) in 10 mL THF wurden bei -10°C unter Stickstoff 2 mL einer 1.6-M-BuLi-Lösung in *n*-Hexan getropft. Nach 15 min wurde die Reaktionslösung bei -30°C zu einer Lösung von *p*-Toluolsulfonylazid (0.600 g, 3.0 mmol) in 10 mL THF gegeben. Nach Abdampfen des Lösungsmittels bei verminderter Druck wurde der Rückstand mit Petrolether behandelt und die Lösung filtriert. Das Filtrat wurde bei verminderter Druck eingeengt, und die Diazoverbindung **2** fiel als roter Feststoff aus (0.497 g, 87%). Schmp. $65\text{--}67^{\circ}\text{C}$ (Zers.); $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.2$ (d, $J = 5$ Hz, 2H), 7.1 (d, $J = 5$ Hz, 2H); IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 2099 \text{ cm}^{-1}$ (N_2); passende Elementaranalyse.

3: Bei Raumtemperatur wurde **2** (0.051 g, 0.25 mmol) zu einer Lösung von C_{60} (0.178 g, 0.25 mmol) in 200 mL Toluol gegeben. Nach 12 h wurde das Lösungsmittel bei verminderter 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): $m/z = 720$ [$M^+ - \text{C}_9\text{H}_8\text{S}_2$], 176 [$\text{C}_9\text{H}_8\text{S}_2^+$]; UV/Vis (Cyclohexan): $\lambda_{\text{max}} = 209, 258, 328, 404, 434 \text{ nm}$; **3** ist bis 500°C thermisch stabil (DSC, Stickstoffatmosphäre); passende Elementaranalyse.

Die elektrochemischen Untersuchungen wurden bei 25°C unter Stickstoff in einer 3-Elektrodenzelle mit PlatinElektroden als Arbeits- (0.003 cm^2) und GegenElektrode durchgeführt. Als Referenzelektrode diente das System Silber/0.1 M Silberperchlorat in Acetonitril (0.34 V gegen die gesättigte Kalomelektrode (SCE)). 0.1 M Tetrabutylammoniumperchlorat wurde als Leitelektrolyt benutzt. Polymere Filme zur UV/Vis-spektroskopischen Untersuchung wurden auf Indiumzinnoxid-Platten ($0.8 \times 2.5 \text{ cm}$, Schichtwiderstand: 20Ω 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 Fulleropolymeren 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 machen 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. Haufner, 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 π -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 π -Kohlenwasserstoffe C_xH_y setzt weniger Energie frei als für eine Elektronenabgabe aufzubringen ist, und die Molekulanionen $[\text{C}_x\text{H}_y]^{n-}$ befinden sich auf einer Molekülzustandsenergieskala im Gegensatz zu den Molekülkationen $[\text{C}_x\text{H}_y]^{n+}$ unterhalb des ungeladenen Molekül-Grundzustandes^[1]. Einelektronen-Reduktionen erzeugen Radikal-anionen-Salze, die solvensgetrennt $[\text{M}_{\text{solv}}^+][\text{C}_x\text{H}_y]^{n-}$ oder in einer Lösungsmittelhülle als Kontaktionenpaare $[\text{M}^+(\text{C}_x\text{H}_y)^{n-}]_{\text{solv}}$ vorliegen können; die Strukturänderungen beim Übergang vom Neutralmolekül zum Radikal-anion sind nur gering^[1, 2]. Zweifach-Reduktionen zu solvensgetrennten oder solvens-umhüllten Kontaktionen-Tripeln, $[\text{M}_{\text{solv}}^+]_2[\text{C}_x\text{H}_y]^{2-}$ oder $[\text{M}_2^+(\text{C}_x\text{H}_y)^2]_{\text{solv}}$ ^[3], bewirken demgegenüber meist drastische Strukturänderungen^[1]. So wird in Ethylen-Derivaten $\text{R}_2\text{C}=\text{CR}_2$ bei Reduktion des Neutralmoleküls zum Dianion die Doppel- zur Einfachbindung verlängert, um welche die ehemals coplanaren Molekühlhälfte nunmehr gegeneinander verdrillt sind^[1]; Allene $\text{R}_2\text{C}=\text{C}=\text{CR}_2$ werden an ihrem zentralen C-Zentrum geknickt und protoniert^[1]; Benzol-Sechsringe zur „Wanne“ deformiert^[4]. In cyclovoltammetrischen Untersuchungen konnten zwar bis zu vier aufeinanderfolgende reversible Einelektronen-Oxidationen beobachtet werden^[1], dagegen gelingt bei Benzol selbst die Einfach-Reduktion nur unter extrem aprotischen Bedingungen und am Rande des Meßbereiches^[5]. Umfangreiche Chemical-Abstracts-Service(CAS)- und Cambridge-Structural-Database(CSD)-Recherchen liefern keine Hinweise auf bekannte Strukturen von π -Kohlenwasserstoff-Trianionen und -Tetraanionen^[6].

Unser Erstaunen war daher groß, als sich das Produkt der Reduktion von Rubren an einem Natriummetallspiegel^[7] als ein Kontaktionen-Quintupel des ersten π -Kohlenwasserstoff-Tetraanions erwies (Abb. 1). In Tetrakis[bis(tetrahydrofuran)-natrium]-5,6,11,12-tetraphenyltetracen (triklin, $\text{P}\bar{1}$, $Z = 1$) befinden sich die vier, jeweils doppelt THF-solvatisierten Na^+ -Ionen in zwei unterschiedlichen Positionen: ober- und unterhalb des zentralen Tetracengerüstes einerseits sowie in den seitlichen Bis(phenyl)-Zangen andererseits. Erstere 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 Tetracengerüstes 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. Gharagozloo-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.