

gab **1a** · x THF (2.73 g) als dunkelroten, mikrokristallinen Feststoff. Analytische Daten sind in Tabelle 1 und im Text zusammengefaßt. Komplex **1b** wurde in kleinerem Maßstab (**3b**:0.57 g) nach gleicher Vorschrift synthetisiert.

Eingegangen am 18. September,
veränderte Fassung am 6. November 1996 [Z 9565]

Stichworte: Anorganische Grignard-Reaktionen · Homogene Katalyse · Kohlendioxid-Aktivierung · P-Liganden · Rhodium

- [1] P. R. Sharp in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Vol. 8 (Hrsg.: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson), Pergamon Press, Oxford, 1995.
- [2] R. Hammer, H. F. Klein, *Z. Naturforsch. B* **1977**, 32, 138.
- [3] J. F. Nixon, B. Wilkins, D. A. Clement, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1974**, 1993.
- [4] a) L. Vaska, J. W. DiLuzo, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 274; b) G. M. Intille, M. J. Braithwaite, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1972**, 645.
- [5] G. G. Johnston, M. C. Baird, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 314, C51.
- [6] R. A. Jones, F. Mayor Real, G. Wilkinson, A. M. R. Galas, M. B. Hours-thouse, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1981**, 126.
- [7] Der Begriff „anorganische Grignard-Reagentien“ wird häufig auf Dimetall-Komplexe [L₂MgCl] beschränkt, bei denen röntgenstrukturanalytische Daten eine direkte M-Mg-Bindung nahelegen, beispielsweise a) H. Felkin, G. Swierczewski, *Tetrahedron* **1975**, 31, 2735; b) H. Felkin, P. J. Knowles, B. Meunier, *J. Organomet. Chem.* **1978**, 146, 151; c) S. G. Davies, M. L. H. Green, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1978**, 1510; d) K. Jonas, G. Koepe, C. Krüger, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 901; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 923; viele Übergangsmetall/Magnesium-Komplexe mit Carbonyl-Liganden weisen jedoch verbrückte M(μ-CO)Mg-Einheiten anstelle direkter M–Mg-Wechselwirkungen auf: e) G. B. Vicker, *Inorg. Chem.* **1975**, 14, 2087; f) S. W. Ulmer, P. M. Skarstad, J. M. Burlitch, R. E. Hughes, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 4469; g) J. L. Detrich, R. Konečný, W. M. Vetter, D. Doren, A. L. Rheingold, K. H. Theopold, *ibid.* **1996**, 118, 1703; wir bevorzugen es daher, die Bezeichnung „anorganische Grignard-Reagentien“ wegen der Analogie zu organischen Grignard-Reagentien hinsichtlich Zusammensetzung, Synthese und Reaktivität zu verwenden.
- [8] Liganden-freie „anorganische Grignard-Reagentien“: a) L. E. Aleandri, B. Bogdanović, P. Bons, C. Dürr, A. Gaidies, T. Hartwig, S. Hockett, M. Lagarden, U. Wilczok, R. A. Brand, *Chem. Mater.* **1995**, 7, 1153; b) L. E. Aleandri, B. Bogdanović, C. Dürr, D. J. Jones, J. Rozière, U. Wilczok, *Adv. Mater.* **1996**, 8, 600.
- [9] A. Sacco, R. Ugo, *J. Chem. Soc.* **1964**, 3274.
- [10] a) E. Bartmann, B. Bogdanović, N. Janke, S. Liao, K. Schlichte, B. Splithoff, J. Treber, U. Westeppe, U. Wilczok, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 1517; b) Kommerziell erhältlicher Mg-Staub (250 mesh) reagiert bei Aktivierung mit Ultraschall, doch die Reaktion verläuft schleppend und führt zur vermehrten Bildung von Nebenprodukten.
- [11] Zur Verwendung der Kationen [(2a)₂Rh]⁺ und [(2b)₂Rh]⁺ als leicht detektierbare Sonden in NMR-spektroskopischen Untersuchungen bei der katalytischen Hydrierung von CO₂ siehe: T. Burgemeister, F. Kastner, W. Leitner, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 781; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 739.
- [12] Das entsprechende Signal beinhaltet etwa 90% der gesamten Intensität im ³¹P-NMR-Spektrum, wobei das einzig andere nachweisbare Produkt das Hydrid **4a** ist [9]. Dieses Nebenprodukt resultiert sehr wahrscheinlich aus unvermeidbaren Spuren an Wasser oder MgH₂. Über Deuterierungsexperimente konnte THF als Hydridquelle ausgeschlossen werden. In separaten Experimenten wurde gezeigt, daß **4a** inert gegenüber Mg* ist.
- [13] J. Ott, L. M. Venanzi, C. A. Ghilardi, S. Midollini, A. Orlandini, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 291, 89.
- [14] Bis dato vereitelte die extreme Empfindlichkeit der Substanz alle Versuche, das Anion [(2a)₂Rh]⁻ über ESI-MS nachzuweisen. Diese Tatsache hat außerdem, in Verbindung mit der Neigung der Komplexe variable Mengen THF zu binden, eine exakte Elementaranalyse verhindert. Die Elementverhältnisse aus diesen Analysen stimmen jedoch für **1a** und **1b** gut mit Mg:Rh:Cl:P = 1:1:1:4 überein.
- [15] **1a**: 3.40 × 10⁻⁴ S (THF, c = 0.06 mol L⁻¹, RT); **1b**: 5.42 × 10⁻⁴ S (THF, c = 0.04 mol L⁻¹, RT).
- [16] Da die Qualität der Kristalle bisher keine röntgenstrukturanalytische Untersuchung ermöglichte, versuchten wir Hinweise über eine Rh-Mg-Wechselwirkung im festen Zustand durch EXAFS-Untersuchungen zu erhalten. Testberechnungen mit FEFF zeigen jedoch, daß ein Mg-Rückstreuer im Abstand um oder unterhalb 3.5 Å aufgrund seiner geringen Beeinflussung der χ(k) k⁻²-Funktion anhand der experimentellen Daten weder ausgeschlossen noch bestätigt werden kann.
- [17] Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten für **5a** ([D]₈THF, 300 K): ³¹P{¹H}-NMR (81.01 MHz): δ = 47.1 (d, J(Rh,P) = 140 Hz); ¹H-NMR (200.13 MHz): δ = -0.89 (qd, J(P,H) = 4.8 Hz, J(Rh,H) = 1.6 Hz, Rh-CH₃).

- [18] Zur Synthese von [(Me₃P)₄RhMe] via klassischer Halogenid-Substitutionsreaktion siehe Lit. [6] und R. T. Price, R. A. Andersen, E. L. Muetterties, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 376, 407.
- [19] a) F. L. Joslin, S. R. Stobart, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 504; b) D. L. Thorn, R. L. Harlow, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 2017; c) G. P. Mitchell, T. D. Tilley, G. P. A. Yap, A. L. Rheingold, *Organometallics* **1995**, 14, 5472.
- [20] a) M. Aizenberg, D. Milstein, *Science* **1994**, 265, 359; b) M. Aizenberg, R. Goikham, D. Milstein, *Organometallics* **1996**, 15, 1075; c) M. Aizenberg, D. Milstein, *10th International Symposium on Homogeneous Catalysis*, Princeton, 11.–16. August **1996**, PP-B45.
- [21] a) A. Behr, *Carbon Dioxide Activation by Metal Complexes*, VCH, Weinheim, **1988**; b) W. Leitner, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2391; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2207; c) W. Leitner, *Coord. Chem. Rev.* **1996**, 153, 257.
- [22] G. Fachinetti, C. Floriani, P. F. Zanazzi, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 7405.

Komplexierung von 1,2-Dicarbado-decaboran(12) unter Bildung eines supramolekularen Verbandes**

Rodney J. Blanch,* Mark Williams, Gary D. Fallon, Michael G. Gardiner, Rana Kaddour und Colin L. Raston*

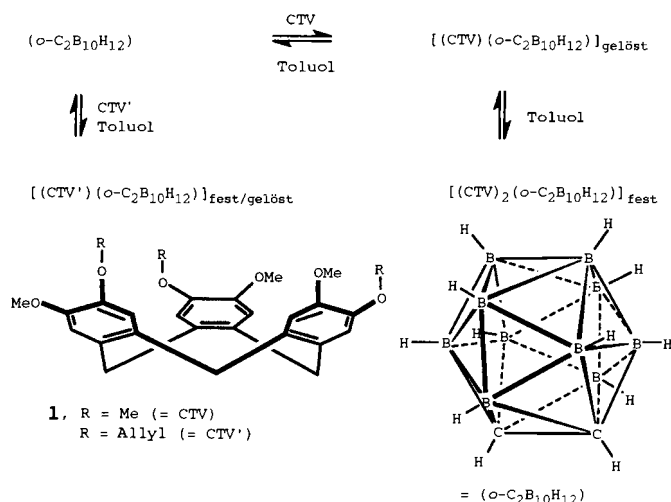
Das Potential der seit mehr als dreißig Jahren bekannten Carborane *o*-, *m*- und *p*-C₂B₁₀H₁₂ [1,2-, 1,7-, bzw. 1,12-Dicarbado-decaboran(12)] zur Synthese von Makromolekülen und supramolekularen Verbänden ist erst vor kurzem untersucht worden.^[1–4] Dabei wurden Verknüpfungen der Käfige über die Kohlenstoffzentren durch organische Gruppen^[1,2] und über Metallzentren sowie Einschlußkomplexe von *o*-C₂B₁₀H₁₂ in α-, β- oder γ-Cyclodextrinen als 2:1- und 1:1-Komplexe in wäßrigen Medien beschrieben.^[4] Bei den 2:1-Komplexen ist das Carboran von den beiden Wirtmolekülen eingeschlossen, während bei den 1:1-Komplexen polymere Strukturen vorherrschen können, in denen beide Seiten jedes Cyclodextrinmoleküls mit Carboranen wechselwirken. Die unterschiedlichen Dipolmomente der drei Carborane könnten bei der Entwicklung von Gast-Wirt-Komplexierungsmethoden zur Reinigung der Carborane nützlich sein. Mit konventionellen chromatographischen Techniken lassen sich *p*- und *m*-Isomer nur schwer trennen.^[5]

Bedenkt man die strukturelle Ähnlichkeit dieser Cluster mit Buckminsterfulleren C₆₀, so ist überraschend, daß es nur wenige Einschlußverbindungen von Carboranen gibt, von C₆₀ dagegen eine ganze Reihe.^[6,7] Carborane und C₆₀ sind thermisch bemerkenswert stabile, ikosaedrische Cluster, deren Durchmesser sich mit ca. 8 bzw. 10.0 Å nicht sehr voneinander unterscheiden. Von den drei Carboranen ist allerdings nur das *para*-Isomer wie C₆₀ im Grundzustand nicht polarisiert.

Wir berichten hier über die Komplexierung des *ortho*-Carborans mit dem starren, schalenförmigen Cyclotriveratrylen (CTV)^[8,9] und dessen symmetrisch triallylsubstituierten Analogon CTV' in nichtwäßrigen Medien (Schema 1),^[10] die beide mit C₆₀ komplexieren.^[6] CTV bildet mit *o*-C₂B₁₀H₁₂ im Kristall

[*] Dr. R. J. Blanch
School of Chemistry
University College
UNSW, ADFA Northcott Drive, Canberra ACT 2600 (Australien)
Prof. C. L. Raston, Dr. G. D. Fallon, Dr. M. G. Gardiner
Department of Chemistry, Monash University
Clayton, Melbourne Victoria 3168 (Australien)
Telefax: Int. + 3/9905 4597
E-mail: c.raston@sci.monash.edu.au
Dr. M. Williams, R. Kaddour
Department of Chemistry, University of Western Sydney, Nepean

[**] Diese Arbeit wurde vom Australian Research Council unterstützt.



Schema 1.

ein 2:1-Addukt, obwohl äquimolare Mengen beider Verbindungen verwendet wurden. Während das 2:1-Verhältnis darauf hindeuten könnte, daß zwei Wirtmoleküle einen Cluster einschließen, ergab die Röntgenstrukturanalyse, daß nur einer der beiden Liganden an das Carboran gebunden ist und sich der andere im Kristallgitter befindet (siehe unten). Das IR-Spektrum enthält eine um 13.5 cm^{-1} zu niedrigerer Energie verschobene ν_{C-H} -Bande des Carborans und eine um 15.3 cm^{-1} zu höherer Energie verschobene ν_{B-H} -Bande. Dies ist mit der Gegenwart nichtklassischer Wasserstoffbrücken, an denen die C-H-Einheiten beteiligt sind, in Einklang. Dabei wird die zusätzliche Ladung auf die Kohlenstoffatome verteilt, was stärkere B-H-Bindungen zur Folge hat. CTV' bindet an $o-C_2B_{10}H_{12}$, und das erhaltene Produkt weist ähnliche IR-Verschiebungen auf ($\Delta\nu_{C-H} = 12.5\text{ cm}^{-1}$, $\Delta\nu_{B-H} = 3.2\text{ cm}^{-1}$). Kristalle dieser Verbindung erwiesen sich allerdings für kristallographische Untersuchungen als ungeeignet.

^1H -NMR-Spektren des gelösten 2:1-Komplexes zufolge tauschen komplexiertes und freies Carboran schnell aus, denn einzelne Signale der o -Carboran-CH-Gruppen waren signifikant hochfeldverschoben. Die Änderungen in den ^1H -NMR-Spektren von komplexiertem und freiem CTV waren unbedeutend. Eine Variation des Stoffmengenanteils von Carboran relativ zu CTV zeigte eine nichtlineare Beziehung zur chemischen Verschiebung der Carboran-CH-Protonen ($\delta = 3.53$ und 3.36 für 5:1- bzw. 1:5-Verhältnisse zwischen o -Carboran und CTV), was nahelegt, daß bei der Komplexbildung nicht einfach ein supramolekularer Verband mit 1:1-Verhältnis der Komponenten entsteht. Tatsächlich würde die Tatsache, daß die NMR-Daten diesem einfachen Modell nicht angepaßt werden können, darauf hindeuten, daß o -Carboran in der *endo*- und der *exo*-Form in der Vertiefung von CTV gebunden werden kann.

Im festen Zustand^[11] besteht der 2:1-Komplex aus einem $o-C_2B_{10}H_{12}$ -Molekül in engem Gast-Wirt-Kontakt mit einem der CTV-Moleküle (Abb. 1). Das andere CTV-Molekül ist Teil einer zickzackförmigen Säule, die über π -Stapelwechselwirkungen zusammengehalten wird, wobei die intermolekularen CTV-Abstände im Bereich von van-der-Waals-Abständen liegen (Abb. 2). Die asymmetrische Einheit besteht aus einer Gast-Wirt-Einheit und einem CTV-Molekül der Säule, die in einer Schraubenachse entlang der *b*-Achse so aufgebaut ist, daß die π -Stapelwechselwirkungen nur für einen Teil von zwei der aromatischen Ringe jedes CTV-Moleküls wirksam sind. Diese Struktur ist nach Verbindungen mit C_{60} ^[6] die erste, in der ein

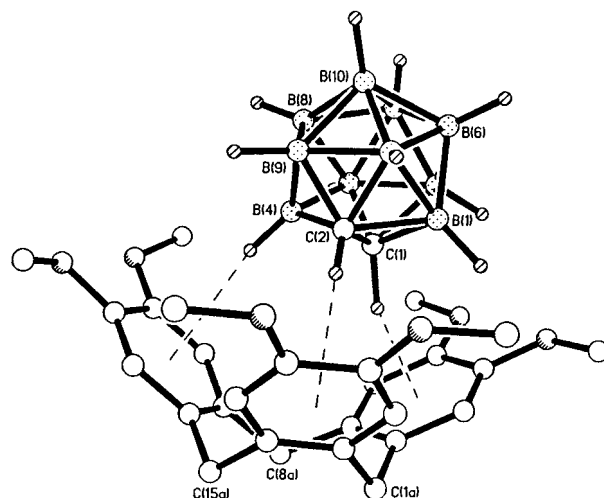


Abb. 1. Projektion der Gast-Wirt-Struktur, wobei die nächsten Kontakte als unterbrochene Linien dargestellt sind. Die Abstände von den Zentren der aromatischen Ringe zu den an C(1), C(2) und B(4) gebundenen Wasserstoffatome betragen 2.184, 2.556 bzw. 2.765 Å (entsprechende Abstände zwischen C(1), C(2) und B(4) zu den Zentren: 3.299, 3.503 bzw. 3.701 Å).

Gast-Wirt-Komplex vorliegt, an dem ein Hauptgruppenelementcluster beteiligt ist. Die Längen der kovalenten Bindungen in den CTV-Molekülen^[9] und im Carboran^[13] sind im erwarteten Bereich.

CTV hat eine verglichen mit dem Durchmesser des Carborans flache Mulde, und die Assoziation der beiden Einheiten läßt sich am besten als „über der Mulde liegend“ (engl. perching complex) beschreiben.^[14]

Die Röntgenbeugung wurde bei -100°C durchgeführt, was die Verfeinerung der Wasserstoffatome des Clusters erleichterte und eine vernünftige Diskussion der Natur des Gast-Wirt-Komplexes ermöglichte. Untersucht man die nichtbindenden Wechselwirkungen genau, so zeigt sich, daß drei Wasserstoffatome einer Dreiecksfläche des Ikosaeders zu den aromatischen Ringen des CTV-Moleküls gerichtet sind, wenn auch unsymmetrisch (Abb. 1). Diese Anordnung ist wahrscheinlich Ergebnis des Wechselspiels von energetisch begünstigten nichtklassischen Wasserstoffbrücken zwischen jedem der zwei an die Kohlenstoffzentren des Clusters gebundenen sauren Wasserstoffatome und den aromatischen Ringen des CTV-Moleküls mit der Abstoßung zwischen dem an das Borzentrum des Clusters gebundenen Wasserstoffatom und dem dritten aromatischen Ring des CTV-Moleküls. So ist die Ausrichtung des Carborans in der Vertiefung des CTV-Moleküls in Einklang mit der aciden Natur der Protonen, die an die Kohlenstoffzentren des Carborans gebunden sind. Dies wird durch die Ergebnisse von Rechnungen unterstützt, nach denen die Protonen an den Kohlenstoffzentren eine Restladung von $+0.299$ tragen, während die borgebundenen Protonen Ladungen von 0.068 bis 0.091 aufweisen^[15] und

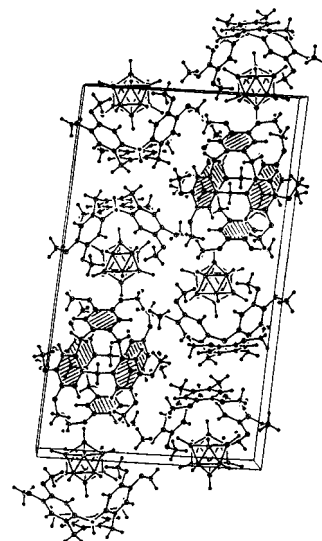
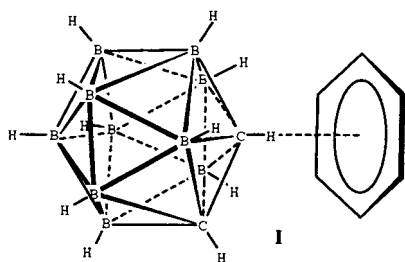


Abb. 2. Projektion der Packung in Kristallen von $[(CTV)_2(o-C_2B_{10}H_{12})]$ entlang der *b*-Achse.



eine C-H- π -Wechselwirkung zwischen Benzol und Carboran eine Stabilisierung von $2.72 \text{ kcal mol}^{-1}$ liefert – der Abstand zwischen dem C-Atom und dem Zentrum des Benzolrings beträgt 2.694 \AA (Struktur I). Dies äh-

nelt den Ergebnissen von Berechnungen der Wechselwirkungen zwischen den an Chloroform und Benzol gebundenen Wasserstoffatomen (Stabilisierung: $3.94 \text{ kcal mol}^{-1}$),^[17] und derartige nichtklassische Wasserstoffbrücken überwiegen in Dichlormethan^[18] und Wasser-Einschlußkomplexen^[19] mit Calix[4]arenen.

Wir haben gezeigt, daß nichtklassische Wasserstoffbrücken die Bildung von Gast-Wirt-Komplexen aus Carboranen und Gastmolekülen, die aus aromatischen Ringen aufgebaut sind, ermöglichen können. Dies birgt Möglichkeiten zum Aufbau komplexer Strukturen.

Experimentelles

Synthese von $[(\text{CTV})_2(o\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12})]$: *o*-Carboran ($o\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$) (0.032 g , 0.22 mmol) wurde zu einer Lösung aus CTV (0.1 g , 0.22 mmol) in ca. 10 mL Toluol gegeben. Man ließ das Lösungsmittel langsam verdampfen. Nach einer Woche hatten sich Kristalle gebildet, die IR- und NMR-spektroskopisch sowie röntgenstrukturanalytisch untersucht wurden (Ausb. 60 mg , 52%).

Synthese von $[(\text{CTV})'(o\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12})]$: Die Synthese wurde analog durchgeführt. Es konnten allerdings keine für die Röntgenstrukturanalyse tauglichen Kristalle erhalten werden.

Eingegangen am 10. September 1996 [Z 9548]

Stichworte: Ab-initio-Rechnungen · Bor · Carborane · Supramolekulare Chemie · Wirt-Gast-Chemie

- [1] X. Yang, W. Jiang, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9719–9721; J. Miller, K. Base, T. F. Magnera, J. Michi, *ibid.* **1992**, *114*, 9721; W. Jiang, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 3056.
- [2] X. Yang, C. B. Knobler, Z. Zheng, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7142, zit. Lit.; W. Jiang, D. E. Harwell, M. D. Mortimer, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 4355; D. Armsprach, M. Cattalini, E. C. Constable, C. E. Housecroft, D. Philips, *Chem. Commun.* **1996**, 1823.
- [3] R. N. Grimes, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1350; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1289, zit. Lit.; Z. Zheng, M. Diaz, C. B. Knobler, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12338; A. A. Zinn, Z. Zheng, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *ibid.* **1996**, *118*, 70; Z. Zheng, C. B. Knobler, M. D. Mortimer, G. Kong, M. F. Hawthorne, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1235.
- [4] A. Harada, S. Takahashi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 1352.
- [5] R. N. Grimes, *Carboranes*, Academic Press, New York, **1970**.
- [6] J. L. Atwood, M. Barnes, M. G. Gardiner, C. L. Raston, *Chem. Commun.* **1996**, 1449, zit. Lit.; J. L. Atwood, M. J. Barnes, R. S. Burkhalter, P. C. Junk, J. W. Steed, C. L. Raston, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10346.
- [7] J. L. Atwood, G. A. Koutsantonis, C. L. Raston, *Nature* **1994**, *368*, 229; T. Suzuki, K. Nakashima, S. Shinkai, *Chem. Lett.* **1994**, 699.
- [8] K. Harata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1976**, *49*, 1493.
- [9] H. Zhang, J. L. Atwood, *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.* **1990**, *20*, 465, zit. Lit.
- [10] J. Canceill, A. Collet, G. Gottarelli, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 5997.
- [11] $[(\text{CTV})_2(o\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12})]$: $\text{C}_{56}\text{H}_{72}\text{O}_{12}\text{B}_{10}$, monoklin, $P2_1/n$ (Nr. 14), $a = 17.848(6)$, $b = 10.342(3)$, $c = 29.64(1) \text{ \AA}$, $\beta = 94.35(3)^\circ$, $V = 5456(3) \text{ \AA}^3$, $F(000) = 2216$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.272 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.84 \text{ cm}^{-1}$ (keine Korrektur), $0.4 \times 0.14 \times 0.15 \text{ mm}^3$, $Z = 4$, Nicolet-R3m/V-Diffraktometer, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, $T = 183 \text{ K}$, 10909 unabhängige Reflexe (3052 beobachtete, $I > 3.0\sigma(I)$), $2\theta = 50^\circ$, Verfeinerung gegen F , 739 Parameter, $R = 0.059$, $wR = 0.042$ (σ -gewichtet). Strukturlösung mit Direkten Methoden [12]. Die Wasserstoffatome des Carborans wurden in x -, y - und z -Richtung verfeinert, wobei alle anderen als invariant behandelt wurden. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-148“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +12 23/3 36 0 33; E-mail: deposit@chemcrs.cam.ac.uk).

- [12] teXsan, Crystal Structure Analysis Package, Molecular Structure Corporation, **1992**.
- [13] V. S. Mastryukov, O. V. Dorofeeva, L. V. Vilkov, *Russ. Chem. Rev. (Engl. Transl.)* **1980**, *49*, 1181; *Usp. Khim.* **1980**, *49*, 2377.
- [14] F. Vögtle, E. Weber, *Host Guest Complex Chemistry, Macrocycles, Synthesis, Structure, Applications*, Springer, Berlin, **1985**.
- [15] Die Berechnungen wurden auf 6-31G*-Niveau mit Gaussian92 durchgeführt [16]. $o\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$ und Benzol wurden in den Punktgruppen C_{2v} und D_{6h} vollständig optimiert, wobei die Symmetrien und ebenso das Benzolmolekül so festgehalten wurden, daß sich dessen Zentrum entlang eines C-H-Vektors des Carborans und mit der Ebene des Benzolrings senkrecht zu diesem befand. Zusätzlich wurde der C-C-Vektor von zwei *para*-Kohlenstoffatomen des Benzolrings willkürlich parallel zum C-C-Vektor des Carborans positioniert.
- [16] Gaussian 92/DFT, Revision G.4; cG.4, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. W. Wong, J. B. Foresman, M. A. Robb, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, R. Gomperts, J. L. Andres, K. Raghavachari, J. S. Binkley, C. Gonzalez, R. L. Martin, D. J. Fox, D. J. Defrees, J. Baker, J. J. P. Stewart, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **1993**.
- [17] W. Jorgenson, D. Steverance, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4768.
- [18] J. L. Atwood, S. G. Bott, C. Jones, C. L. Raston, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1349.
- [19] J. L. Atwood, F. Hamada, K. D. Robinson, G. W. Orr, R. L. Vincent, *Nature* **1991**, *349*, 683.

Acyclische Diinmetathese (ADIMET), ein effizienter Weg zu hochmolekularen Poly(phenylen)ethynylenen (PPEs) und nichtkonjugierten Polyalkinylenen**

Weiss,* Armin Michel, Eva-Maria Auth, Uwe H. F. Bunz, Timo Mangel und Klaus Müllen

Professor Max Herberhold
zum 60. Geburtstag gewidmet

Konjugierte Polymere wie Poly(*p*-phenylen)vinylene (PPV)^[1] und Poly(*p*-phenylen)en^[2] werden seit geraumer Zeit wegen ihrer optischen und elektronischen Eigenschaften intensiv untersucht. Mögliche Anwendungen finden diese Polymere als anti-elektrostatische Beschichtungen, Solarzellen, Leuchtdioden^[3] und als „molekulare Drähte“. Die dem PPV entsprechenden dehydrierten Analoga, die Poly(phenylen)ethynylene (PPEs) sind eine Klasse von Polymeren, die weniger Aufmerksamkeit gefunden hatten^[4] und deren materialwissenschaftlich wertvollen optischen,^[5] elektronischen^[6] und schichtbildenden Eigenschaften^[7] erst seit kürzester Zeit intensiv genutzt werden. Der Zugang zu PPEs und dazugehörigen oligomeren Modellen besteht in der Polykondensation aromatischer Dihalogenide (bevorzugt Diiodide) mit Diinen unter Palladium-Katalyse.^[8] Dieser Reaktionstyp ist aber behaftet mit den typischen Problemen Palladium-katalysierter Reaktionen, wie der Dehalogenierung, dem Auftreten von Diin-Einheiten im Polymer sowie der zuweilen nicht einfachen Abtrennung phosphor- und palladiumhaltiger Katalysatorrückstände.

[*] Prof. Dr. K. Weiss, Dipl.-Chem. A. Michel, Dipl.-Chem. E.-A. Auth
Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität
D-95440 Bayreuth
Telefax: Int. + 921/552535

Dr. U. H. F. Bunz, Dipl.-Chem. T. Mangel, Prof. Dr. K. Müllen
Max-Planck-Institut für Polymerforschung, Mainz

[**] Untersuchungen von Polymerisations- und Metathesereaktionen, 24. Mitteilung. Wir danken der Volkswagen-Stiftung für die großzügige finanzielle Unterstützung. U. H. F. B. ist Empfänger eines DFG-Habilitandenstipendiums. – 23. Mitteilung: K. Weiss, U. Neugebauer, S. Blau und H. Lang, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.