

eine C-H- $\pi$ -Wechselwirkung zwischen Benzol und Carboran eine Stabilisierung von 2.72 kcal mol<sup>-1</sup> liefert – der Abstand zwischen dem C-Atom und dem Zentrum des Benzolrings beträgt 2.694 Å (Struktur I). Dies ähnelt den Ergebnissen von Berechnungen der Wechselwirkungen zwischen den an Chloroform und Benzol gebundenen Wasserstoffatomen (Stabilisierung: 3.94 kcal mol<sup>-1</sup>),<sup>[17]</sup> und derartige nichtklassische Wasserstoffbrücken überwiegen in Dichlormethan<sup>[18]</sup> und Wasser-Einschlußkomplexen<sup>[19]</sup> 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 [(CTV)<sub>2</sub>(o-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>12</sub>)]: o-Carboran (o-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>12</sub>) (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 [(CTV')(o-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>12</sub>)]: 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. Harada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1976**, *49*, 1493.
- [9] H. Zhang, J. L. Atwood, *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.* **1990**, *20*, 465, zit. Lit.
- [10] J. Cancéll, A. Collet, G. Gottarelli, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 5997.
- [11] [(CTV)<sub>2</sub>(o-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>12</sub>)]: C<sub>56</sub>H<sub>72</sub>O<sub>12</sub>B<sub>10</sub>, monoklin, P<sub>2</sub>/<sub>1</sub>/n (Nr. 14), *a* = 17.848(6), *b* = 10.342(3), *c* = 29.64(1) Å,  $\beta$  = 94.35(3)°, *V* = 5456(3) Å<sup>3</sup>, *F*(000) = 2216,  $\rho_{\text{ber.}}$  = 1.272 g cm<sup>-3</sup>,  $\mu(\text{MoK}_\alpha)$  = 0.84 cm<sup>-1</sup> (keine Korrektur),  $0.4 \times 0.14 \times 0.15$  mm<sup>3</sup>, *Z* = 4, Nicolet R3m/V-Diffraktometer, MoK<sub>α</sub>-Strahlung, *T* = 183 K, 10909 unabhängige Reflexe (3052 beobachtete, *I* > 3.0σ(*I*)), *2θ* = 50°, Verfeinerung gegen *F*, 739 Parameter, *R* = 0.059, *wR* = 0.042 ( $\sigma$ -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@chemcrys.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-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>12</sub> und Benzol wurden in den Punktgruppen C<sub>2v</sub> und D<sub>6h</sub> vollständig optimiert, wobei die Symmetrien und ebenso das Benzolmolekül so festgehalten würden, 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. Ravishankar, 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)ethinylenen (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

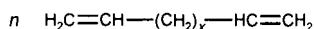
Konjugierte Polymere wie Poly(*p*-phenylen)vinylene (PPV)<sup>[1]</sup> und Poly(*p*-phenylen)e<sup>[2]</sup> werden seit geraumer Zeit wegen ihrer optischen und elektronischen Eigenschaften intensiv untersucht. Mögliche Anwendungen finden diese Polymere als antielektrostatische Beschichtungen, Solarzellen, Leuchtdioden<sup>[3]</sup> 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<sup>[4]</sup> und deren materialwissenschaftlich wertvollen optischen,<sup>[5]</sup> elektronischen<sup>[6]</sup> und schichtbildenden Eigenschaften<sup>[7]</sup> 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.<sup>[8]</sup> 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

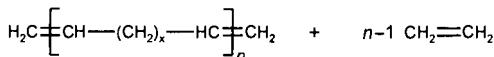
Dr. U. H. F. Bunz, Dipl.-Chem. T. Mangel, Prof. Dr. K. Müllen  
Max-Planck-Institut für Polymerforschung, Mainz

[\*\*] 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.

Die acyclische Metathesekondensation von Dienen ist seit 1973 bekannt.<sup>[19]</sup> Mit klassischen Metathesekatalysatoren liefert sie jedoch nur niedermolekulare Produkte. Wagener et al. erhielten hochmolekulare Polymere, wenn die Reaktionen im Vakuum durchgeführt und leichtflüchtige Metatheseprodukte wie Ethen oder 2-Buten aus dem Reaktionsgemisch entfernt wurden. Als Katalysatoren kamen Wolfram- oder Molybdän-Carbenkomplexe des Schrock-Typs zum Einsatz, die bei Bedarf dem Reaktionsgemisch mehrmals zugesetzt wurden. Dieser Reaktionstyp wird als ADMET-Reaktion (*Acyclische Dien-Metathese*)<sup>[1,0]</sup> bezeichnet (Schema 1).

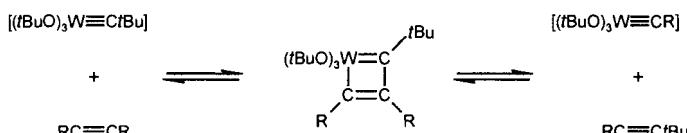


ADMET



Schema 1.

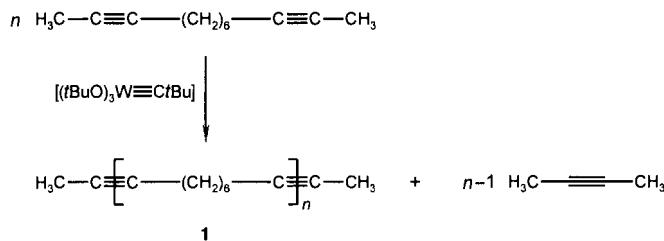
Die stöchiometrische und katalytische Metathese von Moalkinen mit Carbin-Wolframkomplexen wurde von Schrock et al. eingehend untersucht (Schema 2).<sup>[1,1]</sup>



Schema 2.

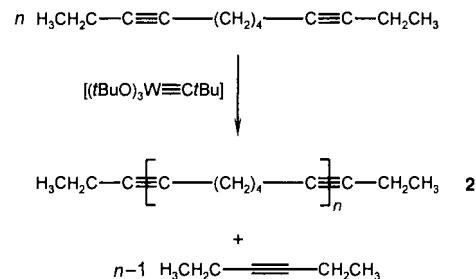
Er berichtete auch über die stöchiometrische Metathese eines konjugierten Diins<sup>[1,2]</sup> sowie über die Umsetzung von 2,10-Dodecadiin mit dem Carbinkomplex  $[(t\text{BuO})_3\text{W}\equiv\text{CtBu}]$ . Dabei entstand ein unlösliches polymeres Produkt, das nicht weiter untersucht wurde.<sup>[1,3]</sup> Die Reaktionen von 4,4-disubstituierten 1,6-Heptadiinen mit Carben-Mo<sup>VI</sup>-Komplexen lieferten Cyclopolymerisate.<sup>[1,4]</sup>

Wir begannen nun eine der ADMET-Polymerisation analoge Reaktion mit Alkinen zu entwickeln. Dazu muß das zu metathetisierende Alkin substituiert sein, da 1-Alkine durch Carbin-Wolframkomplexe bevorzugt polymerisiert werden.<sup>[1,5]</sup> Praktische Erwägungen führen zu dem Schluß, daß Bispropinylverbindungen und Bisbutinylverbindungen unter geeigneten Bedingungen (Vakuum) zu einer der ADMET-Reaktion analogen Kondensation durch Abspaltung der leichter flüchtigen Komponenten 2-Butin bzw. 3-Hexin in der Lage sein sollten. Die *Acyclische Diin-Metathese* (ADIMET-Reaktion) von 2,10-Dodecadiin mit  $[(t\text{BuO})_3\text{W}\equiv\text{CtBu}]$  als Katalysator lieferte unter 2-Butinabspaltung (25–60 °C, 0.01 hPa, 24 h) ein unlösliches Polyoctinylen **1** (Schema 3).



Schema 3.

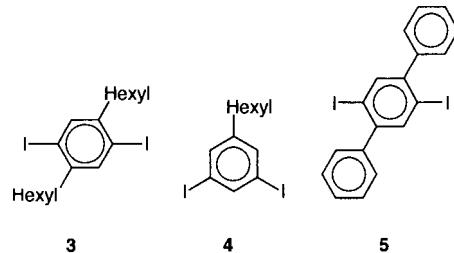
3,9-Dodecadiin reagierte nach Hexinabspaltung unter den gleichen Reaktionsbedingungen zu einem löslichen Polyhexinylen **2** (Schema 4).



Schema 4.

Lösliche und somit charakterisierbare Polyoctinylene **1** haben wir durch Umsetzung von 2,10-Dodecadiin unter Verkürzung der Reaktionszeit und/oder Durchführung der Reaktion bei Normaldruck erhalten (Tabelle 1). <sup>13</sup>C- und <sup>1</sup>H-NMR-Untersuchungen der löslichen nichtkonjugierten Polyalkinylen **1** und **2** zeigen die erwarteten Absorptionen im  $-\text{C}\equiv\text{C}-$ -Bereich, jedoch keine Absorptionen im olefinischen Bereich, wie sie vernetzte Produkte liefern sollten.

Nach der erfolgreichen Darstellung der nichtkonjugierten Polyalkinylen nahmen wir die Synthese der PPEs durch die Metathesekondensation in Angriff. Zur Darstellung der Bispropinylbenzolderivate wurden die Diodobenzolderivate **3–5** nach Heck-Cassar-Sonogashira<sup>[8]</sup> unter Palladium-Katalyse mit Propin umgesetzt.



Die chromatographische Aufarbeitung lieferte die Bispropinylbenzolderivate **6–8** in hohen Ausbeuten (99%, 97%, 98%) als hellgelbe Feststoffe (**6** und **8**) und hellgelbes Öl (**7**).

Tabelle 1. ADIMET-Reaktionen der nichtkonjugierten Diine. Molares Verhältnis Diin/W = 100/1.

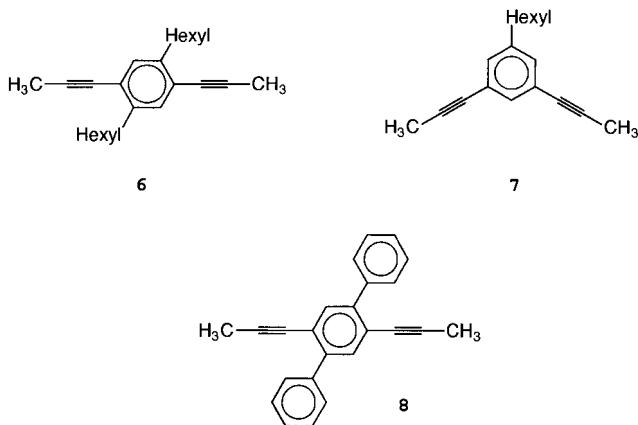
Diin	Druck [hPa]	T [°C]	t [h]	Polymer- produkt	Ausb. [%]	M <sub>w</sub> (PS) Polymer	D Polymer	T <sub>Zers.</sub> [°C]	Ausb. [%] Oligomer	M <sub>w</sub> (PS) Oligomer	D Oligomer
2,10-Dodecadiin	0.01	25–60	24	<b>1</b>	100	unlöslich	–	293.8	–	–	–
2,10-Dodecadiin [a]	0.01	40	14	<b>1</b>	100	63 900	245	94.7	–	–	–
2,10-Dodecadiin [a]	1013	40	14	<b>1</b>	–	–	–	flüssig	100	2600	11.2
3,9-Dodecadiin	0.01	25–60	24	<b>2</b>	13.7	27 000	7.6	291.2	86.3	390	1.7

[a] Für die Molekulargewichtsbestimmung und NMR-Untersuchungen bereits nach 14 h abgebrochen.

Tabelle 2. ADIMET-Reaktionen der konjugierten Diine 6, 7 und 8.

Diin	Diin/W	Lösungsmittel	Druck [hPa]	T [°C]	t [h]	Polymerprodukt	Ausb. [%] Polymer	M <sub>w</sub> (PS) Polymer [d]	M <sub>n</sub> (PS) Polymer [d]	D
6	30/1	1-Chlorooctan	1013 [a] 12	80 [a] 90	0.5 [a] 24	9a 9b	86 78	20 000 9 500	9 500 4 100	2.1 2.3
6	50/1	1,2,4-Trichlorbenzol	12	90	72 [c]	9c	68	84 000	40 000	2.1
7	30/1	1,2,4-Trichlorbenzol	12	85	72 [c]	10	72	5 800	2 800	2.1
8	30/1	1,2,4-Trichlorbenzol	12	85	72 [c]	11	81	2 100	1 000	2.0

[a] Startphase der ADIMET-Reaktion. [b] Erneute Katalysatorzugabe nach 5 h. [c] Erneute Katalysatorzugabe nach 24 h und 48 h. [d] Chloroformlöslicher Anteil.



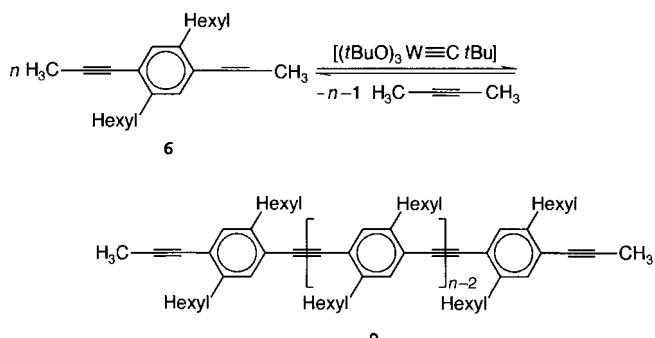
Diese konjugierten Bispropinyllderivate wurden der ADIMET-Reaktion unterworfen: Dazu wurde z.B. eine konzentrierte Lösung von **6** in 1,2,4-Trichlorbenzol mit 2 Mol-%  $[(t\text{BuO})_3\text{W}\equiv\text{C}t\text{Bu}]$  versetzt und 24 h bei 80 °C und 12 hPa gehalten, worauf eine geringe Portion Katalysator sowie weiteres Lösungsmittel in die viskose Reaktionslösung gegeben wurde. Nach 72 h wurden 68 % des leuchtend gelben Polymers **9** nach Ausfällen mit Methanol gewonnen und analysiert. Das erreichte Molekulargewicht  $M_n$  des löslichen Anteils (50 Gew-% in  $\text{CHCl}_3$ ) wurde nach Gelpermeationschromatographie(GPC)-Messung zu 40 000 mit einer Polydispersität  $M_w/M_n = 2.1$  bestimmt (Tabelle 2).

Um den Anteil an schwerlöslichem Polymer **9** zu vermindern, wurde **6** in Trichlorbenzol unter ansonsten identischen Bedingungen polymerisiert, die Reaktion jedoch nach 24 h abgebro-

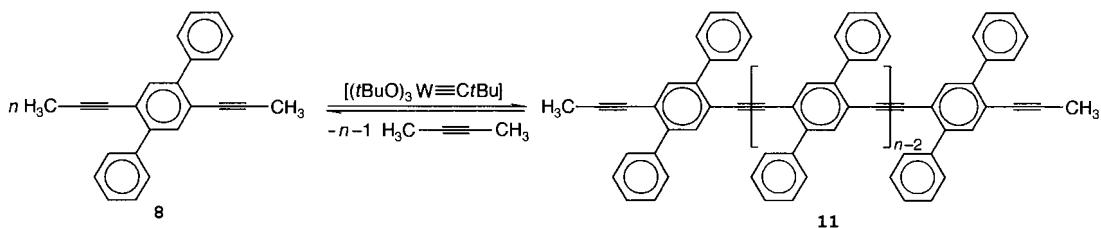
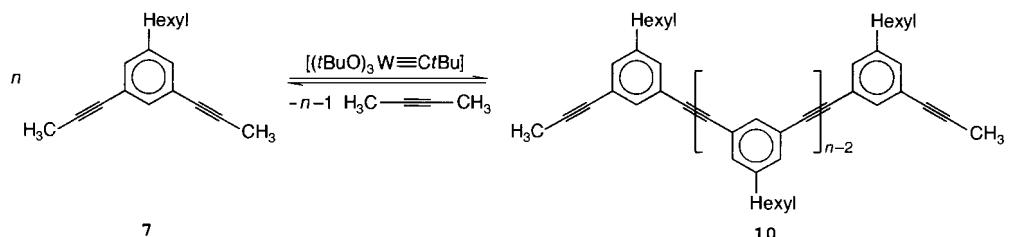
chen; das erhaltene, nun vollkommen lösliche Material konnte NMR-spektroskopisch und mit GPC untersucht werden. Bei einem Molekulargewicht  $M_n$  von 4100 und einer Polydispersität von 2.3 wurden im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **9b** keine zusätzlichen Signale im Bereich sp<sup>2</sup>-hybridisierter C-Atome detektiert. Eine Vernetzung von **9b** ist daher vermutlich auszuschließen. Auch die gefundene monomodale Verteilung der Molekulargewichte stützt diese Interpretation.

Zudem lässt sich anhand der NMR- und Massenspektren die Existenz der Propinyl-Endgruppen nachweisen, welche für weitere Umsetzungen zur Verfügung stehen. Die optischen und spektroskopischen Eigenschaften von **9** entsprechen vollkommen denen, die von uns an, nach der Heck-Cassar-Sonogashira-Methode, dargestelltem **9** (Schema 5) bestimmt wurden.<sup>[5]</sup>

Auch **7** und **8** lassen sich unter identischen Bedingungen in Trichlorbenzol zu den ockerfarbenen und hellbeigen Festkörpern **10** bzw. **11** polymerisieren (Schema 6). Dabei liegen die Molekulargewichte  $M_n$  von **10** und **11** bei 2800 bzw. 1000 amu.



Scheme 5.



Scheme 6.

Das geringere Molekulargewicht im Falle von **11** ist auf die deutlich verminderte Löslichkeit dieses Materials in organischen Lösungsmitteln (48% in  $\text{CHCl}_3$ ) zurückzuführen. Die Phenylgruppen üben keinen besonderen solubilisierenden Einfluß auf die Kette aus. Die Molekulargewichte der entstandenen Polymere sind abhängig von der Reaktionszeit, der Temperatur, dem Druck sowie der Löslichkeit (Tabelle 2). Die ADIMET-Reaktion von **6** lieferte erwartungsgemäß das Polymer **9** mit dem höchsten Molekulargewicht. Die beiden Hexylsubstituenten von **6** wirken als Lösungsvermittler des Polymers.

Damit haben wir erstmals zeigen können, daß PPEs nicht nur durch die Heck-Cassar-Sonogashira-Kupplung,<sup>[8]</sup> sondern auch durch einen völlig anderen Prozeß, den der ADIMET-Kondensation, sauber und in teilweise sehr hohen Molekulargewichten zugänglich sind. Wir werden in weiteren Arbeiten über die Kontrolle des Molekulargewichts verschiedener PPEs im

Tabelle 3. Physikalische Daten der Verbindungen **1**, **2**, **6–11**.

<b>1:</b>	$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, $\text{CDCl}_3$ ): $\delta = 2.05$ ( $\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2$ ), 1.7 ( $\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$ ), 1.4 ( $-\text{CH}_2-$ ); $^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz, $\text{CDCl}_3$ ): $\delta = 80.1$ ( $\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2$ ), 79.1 ( $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2$ ), 75.3 ( $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2$ ), 28.6, 18.6 ( $-\text{CH}_2-$ ), 3.3 ( $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}$ )
<b>2:</b>	$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, $\text{CDCl}_3$ ): $\delta = 2.12$ ( $\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2$ ), 1.54 ( $\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ), 1.1 ( $-\text{CH}_2-$ ); $^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz, $\text{CDCl}_3$ ): $\delta = 81.6$ ( $\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2$ ), 28.2, 18.3 ( $-\text{CH}_2-$ )
<b>6:</b>	Schmp. 43 °C; $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz; $\text{CDCl}_3$ ): $\delta = 7.15$ (s, 2H; H-3, H-6), 2.64 (t, $J = 7.7$ Hz, 4H; $\alpha\text{-CH}_2$ ), 2.06 (s, 6H; $\text{CH}_3$ ), 1.65–1.52 (m, 4H; $\beta\text{-CH}_2$ ), 1.38–1.23 (m, 12H; $\text{CH}_3$ ), 0.88 (t, $J = 6.5$ Hz, 6H; $\text{CH}_3$ ); $^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz; $\text{CDCl}_3$ ): $\delta = 141.8$ (C-2, C-5), 132.2 (C-3, C-6), 122.6 (C-1, C-4), 89.6 ( $-\text{C}\equiv\text{C}-$ ), 78.6 ( $-\text{C}\equiv\text{C}-$ ), 33.8, 31.7, 30.4, 29.1, 22.6, 14.1, 4.4 ( $\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$ ); IR (KBr): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ : 2959, 2949, 2926, 2889, 2867, 2847, 2228, 1491, 1465, 1454, 1427, 1394, 1378, 1367, 1338, 1259, 991, 908, 873, 729; MS (FD): $m/z$ (%): 322.3 (100) [ $M^+$ ]
<b>7:</b>	$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, $\text{CDCl}_3$ ): $\delta = 7.24$ (s, 1H; H-2), 7.11 (s, 2H; H-4, H-6), 2.50 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H; $\alpha\text{-CH}_2$ ), 2.01 (s, 6H; $-\text{CH}_3$ ), 1.65–1.45 (m, 2H; $\beta\text{-CH}_2$ ), 1.35–1.20 (m, 6H; $\text{CH}_2$ ), 0.88 (t, $J = 6.6$ Hz, 3H; $\text{CH}_3$ ); $^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, $\text{CDCl}_3$ ): $\delta = 142.9$ (C-5), 131.8 (C-2), 130.8 (C-4, C-6), 123.9 (C-1, C-3), 85.6 ( $-\text{C}\equiv\text{C}-$ ), 79.4 ( $-\text{C}\equiv\text{C}-$ ), 35.5, 31.7, 31.1, 28.9, 22.6, 14.0, 4.2 ( $\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$ ); IR (KBr): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ : 3043, 2956, 2927, 2867, 2856, 2248, 1590, 1465, 1456, 1442, 1376, 882, 869, 694; MS (FD): $m/z$ (%): 238.2 (100) [ $M^+$ ]
<b>8:</b>	Schmp. 176 °C; $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz; $\text{CDCl}_3$ ): $\delta = 7.67$ –7.59 (m, 4H; H'-2, H'-6), 7.53 (s, 2H; H-3, H-6), 7.48–7.31 (m, 6H; H'-3, H'-4, H'-5), 1.94 (s, 6H; $\text{CH}_3$ ); $^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz; $\text{CDCl}_3$ ): $\delta = 142.0$ (quart. C), 139.8 (quart. C), 134.2 (C-3, C-6), 129.1 (tert. C des äußeren Ringes), 127.9 (tert. C des äußeren Ringes), 127.4 (tert. C des äußeren Ringes), 121.8 (C-1, C-4), 90.1 ( $-\text{C}\equiv\text{C}-$ ), 79.0 ( $-\text{C}\equiv\text{C}-$ ), 4.5 ( $\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$ ); IR (KBr): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ : 3061, 3039, 3026, 2955, 2922, 2914, 2870, 2851, 2232, 1600, 1508, 1480, 1445, 1432, 1384, 1372, 1178, 1074, 1028, 979, 917, 904, 767, 720, 697, 684; MS (FD): $m/z$ (%): 306.1 (100) [ $M^+$ ]
<b>9a:</b>	$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, $\text{CDCl}_3$ ): $\delta = 7.36$ (Ph-H), 2.81 ( $\text{Ph}-\text{CH}_2$ ), 2.08 ( $\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$ ), 1.70–1.53 ( $\text{CH}_2$ ), 1.33–1.23 ( $\text{CH}_2$ ), 0.87 ( $\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ); $^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz, $\text{CDCl}_3$ ): $\delta = 141.9$ (Ph), 132.4 (Ph), 122.8 (Ph), 93.1 ( $\text{Ph}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ph}$ ), 34.2, 31.8, 30.7, 29.3, 22.6 ( $\text{CH}_2$ ), 14.1 ( $\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ); IR (KBr): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ : 3020, 2954, 2922, 2853, 2196, 1773, 1502, 1457, 1376, 1259, 1185, 1113, 968, 892, 812, 722, 667
<b>9b:</b>	$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, $\text{CDCl}_3$ ): $\delta = 7.36$ (Ph-H), 2.82 ( $\text{Ph}-\text{CH}_2$ ), 2.09 ( $\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$ ), 1.70–1.52 ( $\text{CH}_2$ ), 1.33–1.23 ( $\text{CH}_2$ ), 0.87 ( $\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ); $^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz, $\text{CDCl}_3$ ): $\delta = 141.9$ (Ph), 132.4 (Ph), 122.8 (Ph), 93.1 ( $\text{Ph}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ph}$ ), 34.2, 31.8, 30.7, 29.3, 22.6 ( $\text{CH}_2$ ), 14.1 ( $\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ), 4.5 ( $\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$ ). IR (KBr): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ : 2953, 2922, 2853, 1581, 1501, 1457, 1376, 1260, 1110, 892, 766, 656
<b>9c:</b>	$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, $\text{CDCl}_3$ ): $\delta = 7.36$ (Ph-H), 2.81 ( $\text{Ph}-\text{CH}_2$ ), 2.08 ( $\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$ ), 1.69–1.54 ( $\text{CH}_2$ ), 1.33–1.23 ( $\text{CH}_2$ ), 0.87 ( $\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ); $^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz, $\text{CDCl}_3$ ): $\delta = 141.9$ (Ph), 132.4 (Ph), 122.8 (Ph), 93.1 ( $\text{Ph}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ph}$ ), 34.2, 31.8, 30.7, 29.3, 22.6 ( $\text{CH}_2$ ), 14.1 ( $\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ), IR (KBr): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ : 3022, 2955, 2924, 2855, 2195, 1770, 1502, 1466, 1377, 1258, 1185, 894, 723
<b>10:</b>	$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, $\text{CDCl}_3$ ): $\delta = 7.35$ (Ph-H), 7.18 (Ph-H), 2.59 ( $\text{CH}_2$ ), 2.03 ( $\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$ ), 1.63 ( $\text{CH}_2$ ), 1.30–1.24 ( $\text{CH}_2$ ), 0.87 ( $\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ); $^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz, $\text{CDCl}_3$ ): $\delta = 143.4$ (Ph), 132.0 (Ph), 130.8 (Ph), 123.3 (Ph), 89.1 ( $\text{Ph}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ph}$ ), 35.5, 31.7, 31.1, 28.8, 22.6 ( $\text{CH}_2$ ), 14.0 ( $\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ), 4.2 ( $\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$ ). IR (KBr): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ : 3025, 2925, 2853, 2212, 1770, 1591, 1450, 1376, 1016, 880, 724, 683, 526
<b>11:</b>	$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ): $\delta = 7.70$ –7.48 (Ph-H'), 7.45–7.00 (Ph-H'), Ph-H), 1.92 ( $\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$ ). IR (KBr): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ : 3049, 2914, 2850, 2231, 1599, 1511, 1484, 1445, 1396, 1156, 1075, 1023, 980, 900, 814, 764, 698

Verlauf der ADIMET-Kondensation berichten. Ein weiteres Ziel ist die Einführung zweier gleicher oder unterschiedlicher funktioneller Gruppen an den Enden der PPE-Kette.

### Experimentelles

Der Katalysator [(*t*BuO)<sub>3</sub>W≡C*t*Bu] wurde nach Schrock [16] dargestellt. Die Diiodbenzole **3** und **4** wurden nach [4], **5** nach [17] synthetisiert. Physikalische Daten der Verbindungen **1**, **2**, **6–11** siehe Tabelle 3.

Synthesen von Polyoctinylen **1** und Polyhexinylen **2**: 10 mg (0.021 mmol) [(*t*BuO)<sub>3</sub>W≡C*t*Bu] werden in einem Schlenk-Rohr unter jeweils mit 2.11 mmol Monomer versetzt und über eine Kühlfläche mit einer Hochvakuum(HV)-Pumpe verbunden oder bei Normaldruck belassen. Die Reaktionen werden entweder isotherm geführt oder innerhalb von 1 h auf die Endtemperatur gebracht (Tabelle 1). Durch Zugabe von Methanol wird die Reaktion abgebrochen und die oligomeren, methanollöslichen Produkte von den braunen Polymeren abgetrennt.

**6**, **7** und **8**: In einem inertisierten 100-mL-Dreihalskolben mit Gaseinleitungsrohr, Septum, Argonballon und einem mit Aceton/Trockeneis gekühlten Kondensator werden **3** (4.98 g, 10 mmol), [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>] (351 mg, 0.5 mmol) und CuI (190 mg, 1 mmol) in Piperidin (75 mL) vorgelegt. Anschließend leitet man langsam das Propin in die Lösung ein (2–3 h). Die Reaktionslösung wird vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand mit Petrolether über Kieselgel filtriert. Man erhält 3.20 g (99%) **6**. Analog erhält man **7** in 97% (hellgelbes Öl) und **8** (hellgelber Feststoff) in 98% Ausbeute.

**9**: 338 mg (1.05 mmol) **6** wurden in 1,2,4-Trichlorbenzol (7 mL) bei 80 °C gelöst und anschließend mit dem Katalysator [(*t*BuO)<sub>3</sub>W≡C*t*Bu] (10 mg, 0.021 mmol) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde erst 0.5 h bei Normaldruck geführt und anschließend 72 h bei einem Druck von 12 hPa. Nach 24 h sowie nach 48 h wurde erneuter Katalysator (2 mg) zugegeben. Der Abbruch der Reaktion erfolgte mit 20 mL Methanol. Das Polymer wurde vom Lösungsmittel abgetrennt, mehrfach mit Methanol gewaschen und getrocknet. 230 mg (68%) **9** als hellgelber Feststoff.

**10**: Darstellung analog zu der von **9**: 170 mg (0.71 mmol) **7**; 1,2,4-Trichlorbenzol (3 mL); [(*t*BuO)<sub>3</sub>W≡C*t*Bu] (11 mg, 0.023 mmol); 122 mg (72%) **10** als hellbeiger Feststoff.

**11**: 110 mg (0.36 mmol) **8**; 1,2,4-Trichlorbenzol (8 mL); [(*t*BuO)<sub>3</sub>W≡C*t*Bu] (6 mg, 0.012 mmol); 89 mg (81%) **11** als ockerfarbener Feststoff.

Eingegangen am 21. Mai, ergänzte Fassung am 28. August 1996 [Z 9139]

### Stichworte:

Carbinkomplexe · Metathese · Polymerisationen · Wolfram

- [1] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackey, R. H. Friend, P. L. Burns, A. B. Holmes, *Nature (London)* **1990**, 347, 539.
- [2] G. Grem, G. Leditzky, G. Leising, *Adv. Mater.* **1992**, 4, 36.
- [3] *Conjugated Polymeric Materials: Opportunities in Electronics, Optoelectronics and Molecular Electronics* (Hrsg.: J. L. Bredas, R. R. Chance), Kluwer Academic Press, Dordrecht, 1990.
- [4] T. Mangel, A. Eberhardt, U. Scherf, U. H. F. Bunz, K. Müllen, *Macromol. Rapid Commun.* **1995**, 16, 571, zit. Lit.
- [5] R. Giese, R. C. Schulz, *Macromol. Chem. Phys.* **1990**, 191, 857.
- [6] a) U. H. F. Bunz, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1127; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1073; b) J. M. Tour, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 537.
- [7] A.-A. Dhirani, R. W. Zehner, R. P. Hsung, P. Guyot-Sionnest, L. R. Sita, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 3319.
- [8] a) R. F. Heck, *Palladium Reagents in Organic Syntheses*, Academic Press, New York **1990**, 298; b) L. Cassar, *J. Organomet. Chem.* **1975**, 93, 253; c) K. Sonoshigara, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 4467.
- [9] K. J. Ivin, *Olefin Metathesis*, Academic Press, London, **1983**.
- [10] K. B. Wagener, J. M. Bonella, J. G. Nell, R. P. Duttweiler, M. A. Hillmeier, *Makromol. Chem.* **1990**, 191, 365.
- [11] J. Sancho, R. R. Schrock, *J. Mol. Catal.* **1982**, 15, 75.
- [12] S. A. Krouse, R. R. Schrock, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 355, 257.
- [13] S. A. Krouse, R. R. Schrock, *Macromolecules* **1989**, 22, 2569.
- [14] H. H. Fox, M. O. Wolf, R. O'Dell, B. L. Lin, R. R. Schrock, M. S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 2827.
- [15] a) K. Weiss, R. Goller, G. Löbel, *J. Mol. Catal.* **1988**, 46, 267; b) K. Weiss in *Transition Metal Carbyne Complexes* (Hrsg.: F. R. Kreißl), VCH, Weinheim **1988**, S. 206.
- [16] R. R. Schrock, D. N. Clark, J. Sancho, J. H. Wengrovius, S. F. Pederson, *Organometallics* **1982**, 1, 1645.
- [17] H. Hart, K. Harada, C.-J. Frank Du, *J. Org. Chem.* **1985**, 50, 3104.