

spektroskopisch bestimmten ν_{CO} -Werte bei 1942, 1952 bzw. 1975 cm^{-1} (Nujol) deutlich werden. Diese Werte zeigen auch, daß die $(\text{CH}_2)_2$ -Spacer in **2** das Iridiumatom nicht vollständig vor den elektronegativen Fluoratomen abschirmen.^[16]

Die Geschwindigkeiten der oxidativen Addition sowohl von polaren als auch von unpolaren Substraten können also durch fluorierte Lösungsmittel stark beeinflusst werden. Dies bietet eine Grundlage für das Design von Katalysatoren mit grundsätzlich neuen Selektivitäten. Beispielsweise sollten fluorierte Lösungsmittel die Addition von CH_3I , die bei der rhodiumkatalysierten, durch Iod geförderten Umsetzung von Methanol und Kohlenmonoxid zu Essigsäure den Schlüsselschritt bildet, ungünstig beeinflussen.^[17] Auf das Fehlen jeglicher intra- oder intermolekularer Reaktionen zur Aktivierung von C-F-Bindungen mit **2** sei ebenfalls hingewiesen.^[18]

Experimentelles

2: $[\{\text{IrCl}(\text{cod})\}_2]$ (0.069 g, 0.10 mmol) wurde in einem Schlenk-Kolben unter Rühren mit Hexan/ CH_2Cl_2 (50/50, 10 mL) und $[\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_3)_2)_3\text{CF}_3]_3$ (0.440 g, 0.412 mmol) versetzt. Nach 10 min wurde CO (1 atm) zugegeben und das Gemisch 15 min gerührt. Anschließend wurden die flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt. Danach wurde Diethylether (10 mL) zugegeben und die Probe filtriert. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und das zurückgebliebene, hellgelbe Pulver im Ölpumpenvakuum getrocknet, wobei **2** erhalten wurde (0.479 g, 0.199 mmol, 97%) [7a]. Schmp. 75 °C; C,H-Analyse: ber. für $\text{C}_{49}\text{H}_{24}\text{ClF}_{18}\text{IrO}_2$: C 24.52, H 1.01; gef.: C 24.46, H 1.07; IR ($\text{CF}_3\text{C}_6\text{F}_{11}$): ν_{CO} [cm^{-1}] = 1975 s; ^1H -NMR (Aceton): δ = 2.80 (m, 6 CH_2), 2.71 (m, 6 CH_2); ^{31}P [^1H]-NMR (Aceton): δ = 22.52 (s).

4: In einem Schlenk-Kolben wurde **2** (0.100 g, 0.0416 mmol) unter Rühren mit $\text{CF}_3\text{C}_6\text{F}_{11}$ (3 mL) und $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$ (0.047 g, 0.082 mmol) versetzt. Nach 1 h wurden die flüchtigen Stoffe im Ölpumpenvakuum entfernt. Der Rückstand wurde mit CH_2Cl_2 (5 mL) gewaschen, in Diethylether/Pentan (50/50, 10 mL) gelöst und an Kieselgel chromatographisch gereinigt, wobei **4** nach Entfernen des Lösungsmittels als gelbes Öl erhalten wurde (0.100 g, 0.033 mmol, 84%) [7a]. C,H-Analyse: ber. für $\text{C}_{49}\text{H}_{28}\text{ClF}_{18}\text{IrO}_2$: C 23.83, H 0.95; gef.: C 23.95, H 1.01; IR ($\text{CF}_3\text{C}_6\text{F}_{11}$): ν_{CO} [cm^{-1}] = 2035 s; ^1H -NMR ($\text{CF}_3\text{C}_6\text{F}_{11}$): δ = 3.0–2.4 (m, 6 PCH_2CH_2), 2.3–2.0 (m, IrCH_2CH_2); ^{31}P [^1H]-NMR ($\text{CF}_3\text{C}_6\text{F}_{11}$): δ = –30.50 (s, 73%), –21.35 (s, 8%), –20.23 (s, 19%).

7: In einem Schlenk-Kolben wurde **2** (0.058 g, 0.024 mmol) unter Rühren mit $\text{CF}_3\text{C}_6\text{F}_{11}$ (4 mL) und O_2 (1 atm) versetzt. Nach 3 d wurden die flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt, Diethylether (10 mL) wurde zugegeben und die Probe filtriert. Das Lösungsmittel wurde entfernt, wobei **7** als gelbes Öl erhalten wurde (0.039 g, 0.016 mmol, 67%) [7a]. C,H-Analyse: ber. für $\text{C}_{49}\text{H}_{24}\text{ClF}_{18}\text{IrO}_3\text{P}_2$: C 24.20, H 0.99; gef.: C 24.70, H 1.20; IR ($\text{CF}_3\text{C}_6\text{F}_{11}$): ν_{CO} [cm^{-1}] = 2021 s, ν_{OO} [cm^{-1}] = 864 m; ^1H -NMR (Aceton): δ = 2.82–2.66 (m, 6 PCH_2CH_2); ^{31}P [^1H]-NMR (Aceton): δ = 1.59 (s).

Eingegangen am 13. Januar 1997 [Z9989]

Stichworte: Iridium • Ligandeneffekte • O-O-Aktivierung • Radikalreaktionen • Zweiphasenkatalyse

zient 2.082 mm^{-1} , min./max. Transmission 83.6/99.9%, 1262 Parameter, GOF = 1.050, R_1 (2σ) = 0.046, wR_2 = 0.1195, R_{int} = 0.0324; R-Indices (alle Daten): R_1 = 0.0637, wR_2 = 0.1442. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-100131“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: deposit@chemcryst.cam.ac.uk).

- [8] Beispielsweise weist *trans*- $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{P}(\text{Pr}_3)_2)_2]$ bei Raumtemperatur die Bindungslängen Ir–P 2.347(2), Ir–Cl 2.421(5) und Ir–C 1.80(2) Å sowie L–Ir–L-Bindungswinkel von (90 ± 1) und $(180 \pm 1)^\circ$ auf: L. Dahlenburg, A. Yardimcioglu, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 291, 371.
- [9] Die Cambridge Structural Database enthält viele Verbindungen mit $(\text{CF}_2)_4$ -, aber nur zwei mit $(\text{CF}_2)_6$ -Segmenten: a) $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6$ -*p*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2$ -*p*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{CN}$: P. Kromm, J.-P. Bideau, M. Cotrait, C. Destrade, H. Nguyen, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1994**, 50, 112; b) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7)\text{Co}(\text{CO})\{(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3\}]$: C. R. Jablonski, Z. Zhou, *Can. J. Chem.* **1992**, 70, 2544.
- [10] B. Albinsson, J. Michl, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 3418.
- [11] Übersichtsartikel über unterschiedliche Mechanismen zur oxidativen Addition von Alkylhalogeniden: a) J. P. Collman, L. S. Hegedus, J. R. Norton, R. G. Finke, *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, CA, **1987**, S. 306–322; b) S. Henderson, R. A. Henderson, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1987**, 23, 1.
- [12] a) PPh_3 wird durch CH_3I viel schneller als durch $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$ alkylisiert: P. Bernatis (University of Utah), unveröffentlichte Ergebnisse. b) Ein Gutachter stellte die Frage nach den relativen Geschwindigkeiten von Radikalreaktionen in Fluorkohlenwasserstoffen und in organischen Lösungsmitteln. Diesbezüglich ist relevant, daß **2** und $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHICH}_3$ in $\text{CF}_3\text{C}_6\text{F}_{11}$ schneller als in THF reagieren.
- [13] J. A. Labinger, J. A. Osborn, N. J. Coville, *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 3236.
- [14] Zur Addition von H_2 an **1** siehe P. P. Deutsch, R. Eisenberg, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 1147.
- [15] Zu Additionen von $^3\text{O}_2$ und $^1\text{O}_2$ an **1** siehe M. Selke, W. L. Karney, S. I. Khan, C. S. Foote, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 5715.
- [16] Daher ist *trans*- $[\text{IrCl}(\text{CO})\{\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_2]$ (ν_{CO} = 1994 cm^{-1}) inert gegenüber O_2 : L. Vaska, L. S. Chen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1971**, 1080.
- [17] P. M. Maitlis, A. Haynes, G. J. Sunley, M. J. Howard, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 2187.
- [18] a) J. L. Kiplinger, T. G. Richmond, C. E. Osterberg, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 373; b) M. J. Atherton, J. Fawcett, J. H. Holloway, E. G. Hope, A. Karaçar, D. R. Russell, G. C. Saunders, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 3215.

Induzierung und signifikante Stabilisierung einer flüssigkristallinen Phase durch Komplexierung eines Polymer-Rückgrats, das sich von 2,6-Bis(amino)pyridin ableitet, mit einer Phenylbenzoesäure**

Takashi Kato,* Yasuo Kubota, Toshiyuki Uryu und Seiji Ujiie

Das Nutzen spezifischer Wechselwirkungen für das Design und die Herstellung von molekularen Materialien wie Flüssigkristallen interessiert vor allem wegen des Potentials dieser Substanzen als dynamisch funktionelle molekulare Systeme.^[1] Bei

[*] Dr. T. Kato
Department of Chemistry and Biotechnology, Graduate School of Engineering
The University of Tokyo
Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113 (Japan)
Telefax: Int. + 3/3818-4868
E-mail: kato@chiral.t.u-tokyo.ac.jp

Y. Kubota, Prof. T. Uryu
Institute of Industrial Science, The University of Tokyo
Roppongi, Minato-ku, Tokyo 106 (Japan)

Dr. S. Ujiie
Department of Material Science, Shimane University
Matsue, Shimane 690 (Japan)

[**] Diese Arbeit wurde vom Ministerium für Erziehung, Wissenschaft, Sport und Kultur gefördert (Grant-in-Aid for Scientific Research in Priority Areas No. 277/08246101 für TK).

[1] B. Cornils, W. A. Herrmann, *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, VCH, Weinheim, **1996**.

[2] a) I. T. Horváth, J. Rábai, *Science* **1994**, 266, 72; b) US-A 5,463,082, **1995**.

[3] J. J. Juliette, I. T. Horváth, J. A. Gladysz, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1682; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1610.

[4] a) R. P. Hughes, H. A. Trujillo, *Organometallics* **1996**, 15, 286; b) S. G. Di-Magno, P. H. Dussault, J. A. Schultz, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 5312; c) A. Studer, S. Hadida, R. Ferritto, S.-Y. Kim, P. Jeger, P. Wipf, D. P. Curran, *Science* **1997**, 275, 823, zit. Lit.

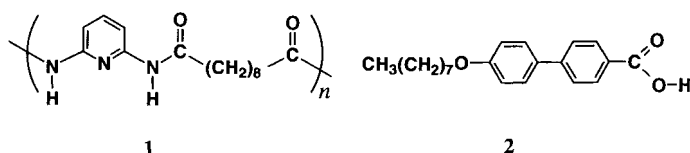
[5] a) L. Vaska, *Science* **1963**, 140, 809; b) P. B. Chock, J. Halpern, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 3511.

[6] Zur früheren Anwendung verwandter Reaktionen: M. J. Burk, R. H. Crabtree, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 931.

[7] a) Alle Komplexe wurden IR- sowie ^1H - und ^{31}P -NMR-spektroskopisch charakterisiert. Mit Ausnahme von **2** lagen alle Verbindungen als Öle vor und gaben nicht immer korrekte Mikroanalysen. Die ^{13}C -NMR-Spektren waren wegen ausgedehnter ^{19}F -Kopplungen kompliziert. b) Kristallographische Daten von **2** ($\text{C}_{49}\text{H}_{24}\text{ClF}_{18}\text{IrO}_2$, M_r = 2400.27): triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, T = –80 °C, a = 11.277(6), b = 15.094(5), c = 22.595(4) Å, α = 84.83(2), β = 85.85(2), γ = 80.15(3)°, V = 3768(2) Å³, Z = 2, $\rho_{\text{ber.}}$ = 2.116 g cm^{-3} , $\rho_{\text{gef.}}$ ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}/\text{CH}_2\text{I}$, 22 °C) = 2.085 g cm^{-3} , Kristallabmessungen 0.34 × 0.28 × 0.22 mm, MoK_α -Strahlung (λ = 0.71073 Å), Scanmodus $\theta/2\theta$, 12450 gemessene Reflexe, $0 \leq h \leq 12$, $-17 \leq k \leq 17$, $-25 \leq l \leq 25$, $2.00^\circ \leq \theta \leq 24.03^\circ$, 11783 unabhängige Daten, 9781 beobachtete Daten ($> 2\sigma(I)$), Absorptionskoeffi-

flüssigkristallinen Polymeren hat man seit einigen Jahren spezifische intermolekulare Kräfte wie Wasserstoffbrückenbindungen,^[1–4] ionische^[5] und Charge-Transfer-Wechselwirkungen^[6] zur Bildung mesogener Strukturen genutzt. So wurde das erste wasserstoffbrückengebundene supramolekulare mesogene Polymer, das aus verschiedenen und unabhängigen molekularen Komponenten besteht, aus einem Stilbazol und einem Polyacrylat mit Benzoësäureresten in der Seitenkette hergestellt.^[2] Das erste supramolekulare mesogene Hauptkettenpolymer wiederum wurde aus zwei difunktionellen, komplementären Komponenten erhalten.^[3] Seitdem ist eine große Vielfalt an wasserstoffbrückengebundenen supramolekularen Polymeren, die sich mesomorph verhalten, durch Selbstorganisationsprozesse hergestellt worden.^[4] Kürzlich haben wir gezeigt, daß 2,6-Bis(acylamino)pyridine als molekulare Komponente für supramolekulare flüssigkristalline Verbindungen geeignet sind, wobei die Komplexbildung über doppelte Wasserstoffbrückenbindungen erfolgt.^[7] Diese Komplexe bilden nur monotrope Mesophasen mit vergleichsweise kleinen Temperaturbereichen. Aminopyridine wurden schon häufig als nützliche molekulare Einheiten zur Steuerung der molekularen Aggregation eingesetzt.^[3, 8]

Wir wollten nun durch den Einbau eines difunktionellen Pyridins zu einem Nylon mit heterocyclischen Einheiten im Rückgrat gelangen, das zu molekularer Erkennung und zur Selbstorganisation fähig ist, und berichten hier über eine neue Form der Selbstorganisation eines Hauptkettenpolymers, bei der durch Komplexbildung zwischen 2,6-Bis(amino)pyridin-Einheiten im Polymer-Rückgrat, die dafür sorgen, daß das Polymer mit seinem Rückgrat Moleküle erkennen kann, die Wasserstoffbrückenbindungen eingehen, und einer Phenylbenzoësäure eine stark stabilisierte Mesophase resultiert. Das Polymer **1** wurde durch Tieftemperatur-Polykondensation in Lösung aus 2,6-Bis(amino)pyridin und Sebacinsäurechlorid hergestellt. Es ist nicht mesogen. Beim Erhitzen wurde der Glasübergang bei 118 und der Schmelzpunkt bei 222 °C beobachtet. 4-(4-(Octyloxy)phenyl)benzoësäure **2** zeigt zwischen 179 und 250 °C eine smektische C-Phase und dann bis 259 °C eine nematische Phase.



Für **1** und **2** wurde die Bildung eines supramolekularen Komplexes erwartet.^[7, 8] Der 1:1-Komplex aus **1** und **2** (äquimolare Mengen an Aminopyridin- und Carbonsäure-Einheiten) wurde durch direktes Mischen im geschmolzenen Zustand hergestellt. Mikroskopische Beobachtungen und Differentialkalorimetrie (DSC)-Messungen ergaben keine Hinweise auf einen Übergangsverhalten, das dem der Einzelkomponenten entsprechen würde. Daraus folgt, daß sich der Komplex wie eine einzige makroskopische Komponente verhält. Sein Schmelzübergang liegt bei 212 °C. Im Polarisationsmikroskop wurde nach dem Schmelzen Doppelbrechung beobachtet, was das Vorliegen einer Mesophase nahelegt. Bemerkenswert ist, daß die Mesophase bis über 350 °C stabil ist; danach zersetzt sich das Polymer langsam. Die Ergebnisse von Röntgenbeugungsmessungen am Komplex stützen das Vorliegen einer Mesophase. Abbildung 1 zeigt die Röntgenbeugungsdiagramme des kristallinen Zustands (A) und des mesomorphen Zustands (B). Bei 100 °C treten sowohl der Reflex, der einem Schichtabstand von 31.5 Å entspricht, als auch weitere Reflexe im Weitwinkelbereich auf. Das Röntgenbeugungsmuster bei 290 °C besteht aus einem

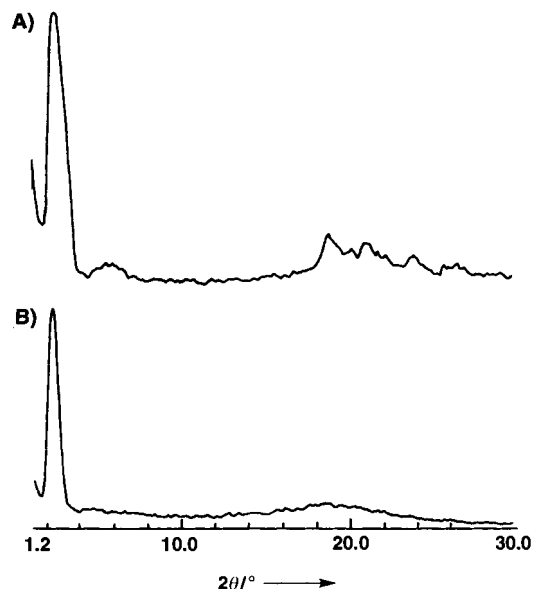


Abb. 1. Röntgenbeugungsintensitäten des Komplexes aus **1** und **2** bei 100 °C (A) und bei 290 °C (B).

scharfen Reflex, der aus einem Schichtabstand von 35.9 Å resultiert, und einem diffusen Halo für 4.6 Å. Diese flüssigkristalline Anordnung der Moleküle mit einem Schichtabstand von 35.9 Å wird auch noch bei einer Temperatur von 350 °C beobachtet, bei der man die Doppelbrechung optisch feststellen kann. Im Gegensatz dazu wird die Einzelkomponente **2** bei 259 °C isotrop, und das Polyamid **1** ist vollständig nicht mesomorph. Diese Befunde lassen den Schluß zu, daß ein supramolekulares flüssigkristallines Polyamid vom Typ **3** gebildet und eine thermisch stabile Mesophase des smektischen A-Typs durch die Selbstorganisation induziert wurde. Die Länge des mesogenen Teils von der Pyridineinheit bis zum Ende der Octylgruppe wurde durch Molecular Modeling zu 26.0 Å abgeschätzt. In Abbildung 2 ist eine denkbare Anordnung der Moleküle in der flüssigkristallinen Phase gezeigt.

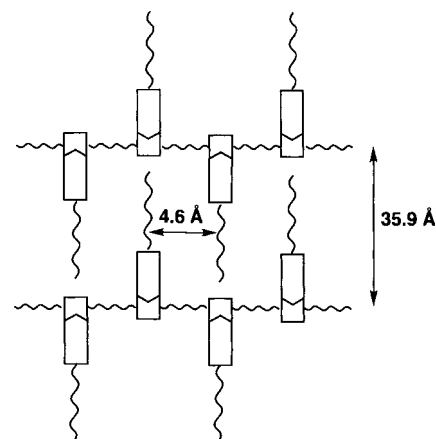
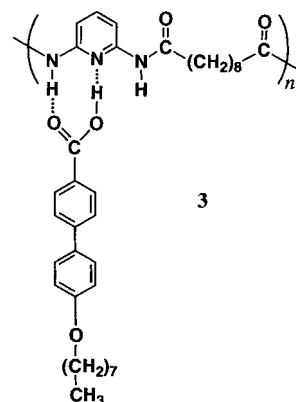


Abb. 2. Schematische Darstellung der molekularen Anordnung des supramolekularen Polymerkomplexes aus **1** und **2** im flüssigkristallinen Zustand.

Die polymere Struktur aus **1** und **2** ist für flüssigkristalline Polymere ziemlich ungewöhnlich, da die mesogenen Einheiten lateral verknüpft sind und die Struktur nicht einfach als Hauptketten- oder Nebenkettentyp klassifiziert werden kann. Außerdem ist die Gesamtstruktur des supramolekularen mesogenen Teils, der seitliche Amidgruppen enthält, nicht als einfach stäbchen- oder scheibenförmig zu bezeichnen. Bei einem niedermolekularen Komplex mit einer ähnlichen Struktur – die Biphenyleinheit ist durch einen Benzolring ersetzt – wurde nur bis etwa 100 °C eine monotrope smektische B-Phase beobachtet,^[7b] während der Komplex aus **1** und **2** bis 350 °C eine Mesophase aufweist. Die Bildung des Drei-Ring-Mesogens durch die supramolekulare Anordnung und der Einbau des Mesogens in das Polyamid-Rückgrat tragen somit offensichtlich besonders zur Stabilisierung der Mesophase bei. Aromatische Polyamide sind als Folge der Stapelung der aromatischen Ringe und der Bildung eines Netzwerks aus Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Amideinheiten oft durch fehlende Schmelzübergänge oder hohe Schmelztemperaturen gekennzeichnet. Diese Wechselwirkungen könnten ebenfalls zur Stabilisierung der Mesophase beitragen. Vor kurzem wurde ein thermotroper mesogener Polyester mit seitlichen Pyridyl-Substituenten hergestellt, um wasserstoffbrückengebundene mesomorphe Polymer-Blends zu erhalten.^[9] In unserem Fall dagegen enthält das Polymer-Rückgrat Pyridineinheiten und wird somit direkt ein Teil des Mesogens. Der Komplex, den wir hier vorgestellt haben, gehört zu einer neuen Klasse supramolekularer mesogener Polymere, die von einem Polyamid abgeleitet und über Wasserstoffbrückenbindungen am Rückgrat zu molekularer Erkennung fähig sind.

Experimentelles

1: Eine Lösung von Sebacinäurechlorid (2.19 g, 9.16 mmol) in wasserfreiem Dimethylacetamid (DMAc) (5.0 mL) wurde tropfenweise unter Argon bei Raumtemperatur zu einer Lösung von 2,6-Bis(amino)pyridin (1.00 g, 9.16 mmol) in einer Mischung aus DMAc (30 mL) und LiCl (1.5 g) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 24 h gerührt und danach in 400 mL Aceton gegossen. Der Niederschlag wurde abfiltriert und mit 5proz. wäßriger Na₂CO₃-Lösung, Wasser und schließlich Aceton gewaschen. Das Produkt wurde bei 70 °C 24 h im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 1.30 g (52 %); Schmp. 222 °C; $[\eta] = 0.27$ (in DMF bei 30 °C). ¹H-NMR (270 MHz, [D₂]DMF, 60 °C): $\delta = 9.85$ (2H; NH), 7.83 (2H; ArH *meta* zu N), 7.72 (1H; ArH *para* zu N), 2.47 (4H; COCH₂), 1.67 (4H; COCH₂CH₂), 1.34 (8H; CO(CH₂)₂CH₂CH₂); ¹³C-NMR (67.5 MHz, [D₂]DMF, 60 °C): $\delta = 172.9$ (CO), 151.7, 140.3, 109.3 (Pyridin-C), 37.3, 25.9 (CH₂-Gruppen). Zwei Signale des Alkan-diylspacers überlappen mit den DMF-Signalen.

Komplexierung: Unter Argon wurden auf die Pyridineinheiten von **1** bezogen äquimolare Mengen **1** und **2** gemischt und zur Komplexbildung in den geschmolzenen, isotropen Zustand gebracht. Die Probe wurde schnell auf Raumtemperatur abgekühlt und für die Messungen verwendet.

Charakterisierung: Die DSC-Thermogramme wurden mit einem DSC-30-Gerät von Mettler bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 10 K min⁻¹ unter Stickstoff aufgezeichnet. Als Übergangstemperaturen der Polymere wurden die Temperaturen der Maxima der Schmelzendothermen und der Mittelpunkt der Glasübergänge genommen. Ein Polarisationsmikroskop (Olympus BH2), das mit einer Mettler-FP82HT-Heizbank ausgestattet ist, wurde für die optische Untersuchung der Proben verwendet. Die Röntgenbeugungsmessungen wurden mit einem Rigaku-System (X-ray Rad 2B) durchgeführt, wobei Ni-gefilterte CuK α -Strahlung verwendet wurde und die Proben sich auf einer Mettler-FP-52-Heizbank befanden.

Eingegangen am 31. Januar 1997 [Z10060]

Stichworte: Flüssigkristalle · Polyamide · Selbstorganisation · Supramolekulare Chemie · Wasserstoffbrücken

[1] a) T. Kato, J. M. J. Fréchet, *Macromol. Symp.* **1995**, *98*, 311–326; b) M. Paleos, D. Tsiourvas, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1839–1855; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1696–1711; c) J.-M. Lehn, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* **1993**, *69*, 1–17.

[2] T. Kato, J. M. J. Fréchet, *Macromolecules* **1989**, *22*, 3818–3819; *ibid.* **1990**, *23*, 360.

[3] C. Fouquey, J.-M. Lehn, A.-M. Levelut, *Adv. Mater.* **1990**, *2*, 254–257.
[4] a) T. Kato, H. Kihara, T. Uryu, A. Fujishima, J. M. J. Fréchet, *Macromolecules* **1992**, *25*, 6836–6841; b) U. Kumar, T. Kato, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6630–6639; c) U. Kumar, J. M. J. Fréchet, T. Kato, S. Ujiie, K. Imura, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1545–1547; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1531–1533; d) T. Kato, H. Kihara, U. Kumar, T. Uryu, J. M. J. Fréchet, *ibid.* **1994**, *106*, 1728–1730 bzw. **1994**, *33*, 1644–1645; e) T. Kato, N. Hirota, A. Fujishima, J. M. J. Fréchet, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **1996**, *34*, 57–62; f) C. G. Bazuin, F. A. Brandys, T. M. Eve, M. Plante, *Macromol. Symp.* **1994**, *84*, 183–196; g) S. Malik, P. K. Dahl, R. A. Mashelkar, *Macromolecules* **1995**, *28*, 2159–2164; h) R. V. Tal'roze, S. A. Kuptsov, T. I. Sycheva, V. S. Bezborodov, N. A. Platé, *ibid.* **1995**, *28*, 8689–8691.
[5] a) H. Ringsdorf, R. Wüstefeld, E. Zerta, M. Ebert, J. H. Wendorff, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 934–938; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 914–918; b) H. Bengs, R. Renkel, H. Ringsdorf, C. Baehr, M. Ebert, J. H. Wendorff, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1991**, *12*, 439–446.
[6] a) S. Ujiie, K. Imura, *Macromolecules* **1992**, *25*, 3174–3178; b) C. G. Bazuin, A. Tork, *ibid.* **1995**, *28*, 8877–8880.
[7] a) T. Kato, M. Nakano, T. Moteki, T. Uryu, S. Ujiie, *Macromolecules* **1995**, *28*, 8875–8876; b) T. Kato, Y. Kubota, M. Nakano, T. Uryu, *Chem. Lett.* **1995**, 1127–1128.
[8] a) E. Fan, C. Vincent, S. J. Geib, A. D. Hamilton, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 1113–1117; b) C. Vincent, S. C. Hirst, F. Garcia-Tellado, A. D. Hamilton, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5466–5467.
[9] A. Sato, T. Kato, T. Uryu, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **1996**, *34*, 503–505.

Hinweise auf eine schrittweise Addition von Carbenen an gespannte Doppelbindungen: Reaktionen von Dihalogencarbenen mit Cyclopropenen**

Jürgen Weber und Udo H. Brinker*

Professor William von Eggers Doering
zum 80. Geburtstag gewidmet

Der am gründlichsten untersuchte Weg der Carben-Stabilisierung ist wohl die Addition an Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen. Schon in frühen Studien erwägen Skell und Woodward,^[1] daß die Singulett-Carben-Addition ein Einstufenprozeß ist, bei dem gleichzeitig zwei neue Bindungen gebildet werden. Obwohl die Addition von Singulett-Carbenen konzertiert ist, kann sie aus Gründen der Orbitalsymmetrie nicht synchron erfolgen.^[2] Jones et al.^[3] schlugen vor, daß das Konzept von Nucleophilie und Elektrophilie im Rahmen der unterschiedlichen Beiträge der höchsten besetzten und der niedrigsten unbesetzten Molekülorbitale (HOMOs bzw. LUMOs) interpretiert werden kann, wenn es auf intermolekulare Additionen von Carbenen an Alkene angewendet wird. Zum Beispiel wird während des elektrophilen Angriffs eines Dihalogencarbens Ladung vom HOMO des Olefins in das unbesetzte p-Orbital des Carbens (LUMO) übertragen. Diese Richtung des Ladungstransfers, die während der Addition von Dihalogencarbenen an einfache Alkene auftritt, wird durch Berechnungen der Übergangszustände^[4] bestätigt. Diese Berechnungen zeigen überdies auch eine kürzere Entfernung vom Carbenkohlenstoffatom zu einem der

[*] Prof. U. H. Brinker
Institut für Organische Chemie der Universität
Währinger Straße 38, A-1090 Wien (Österreich)
Telefax: Int. +1/31367/2240
E-mail: Udo.Brinker@univie.ac.at

Dr. J. Weber
Department of Chemistry
State University of New York at Binghamton
Binghamton, NY 13902-6016 (USA)

[**] Carbenumlagerungen, 47. Mitteilung. Wir danken Prof. W. M. Jones, University of Florida, und Dr. L. Xu für hilfreiche Diskussionen. – 46. Mitteilung: J. Weber, U. H. Brinker, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 14641.