

atome eingeführt. Die kristallographischen Daten (ohne Struktur faktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-100886“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk). b) M. Fedurco, M. Olmstead, W. R. Fawcett, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 390–392.

- [19] a) M. Halit, D. Oehler, M. Perrin, A. Thozet, R. Perrin, J. Vicens, M. Bourakhoudar, *J. Inclusion Phenom.* **1988**, *6*, 613–623; b) G. D. Andreotti, F. Ugozzoli, A. Casnati, E. Ghidini, A. Pochini, R. Ungaro, *Gazz. Chim. Ital.* **1989**, *119*, 47–50; c) P. Thuery, N. Keller, M. Lance, J.-D. Vigner, M. Nierlich, *J. Inclusion Phenom.* **1995**, *20*, 373–397.
- [20] Y. P. Sun, C. E. Bunker, *Nature* **1993**, *365*, 398.
- [21] T. Harada, S. Shinkai, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1995**, 2231–2242.
- [22] J. W. Steed, C. P. Johnson, C. L. Barnes, R. K. Juneja, J. L. Atwood, S. R. Reily, R. L. Hollis, P. H. Smith, D. L. Clark, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11426–11433.
- [23] R. J. Blanch, M. Williams, G. D. Fallon, M. G. Gardiner, R. Kaddour, C. L. Raston, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 520–522; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 504–506.

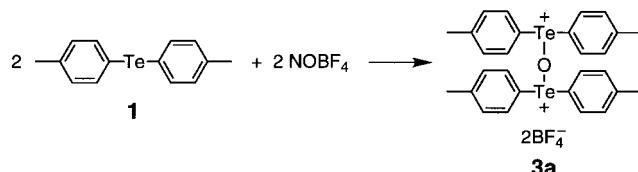
## Insertion eines O-Atoms zwischen Te-Atome bei der Oxidation von Diaryltellurverbindungen mit $\text{NOBF}_4$ oder mit $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{O}/\text{O}_2$ : Bis[diaryltellur(iv)]-oxid-Dikationen\*\*

Kenji Kobayashi, Nobuo Deguchi, Ernst Horn und Naomichi Furukawa\*

Obwohl über  $\sigma$ -gebundene Dichalkogen-Dikationen, die durch intramolekulare Reaktionen unter Ausnutzung trans-anularer Effekte entstehen, schon sehr viel bekannt ist,<sup>[1]</sup> wurde der Bindungsbildung durch intermolekulare Reaktionen viel weniger Aufmerksamkeit zuteil. Musker et al. haben darauf hingewiesen, daß das aus 1,5-Dithiacyclooctan und Nitrosyltetrafluoroborat  $\text{NOBF}_4$  (1 Äquiv.) hergestellte Radikalkation im festen Zustand unter Bildung eines intermolekularen Dithia-Dikations dimerisiert.<sup>[2]</sup> Unser Ziel ist die Synthese eines Ditellura-Dikations, das intermolekular gebildet wird, und von Multitelluran-Dikationen;<sup>[3]</sup> wir berichten hier über die Herstellung, die Kristallstruktur und die Eigenschaften des Bis[diaryltellur(iv)]-oxid-Dikations in **3**,<sup>[4, 5]</sup> das erstmals offenbar dadurch entstand, daß ein Sauerstoffatom aus einem Stickstoffmonoxid- oder aus einem Disauerstoffmolekül durch chemisch unterschiedliche Oxida-

tionen von Diaryltellurverbindungen zwischen zwei Telluratome eingebaut wurde.

Die Umsetzung von Bis(4-methylphenyl)tellurid **1** mit  $\text{NOBF}_4$  (1 Äquiv.) in wasserfreiem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$  bei  $-40^\circ\text{C}$  unter Argon lieferte in 30 min quantitativ Bis[bis(4-methylphenyl)tellur(iv)]-oxid-bis(tetrafluoroborat) **3a** (Schema 1). Das  $^{125}\text{Te}$ -NMR-Spektrum von in  $\text{CD}_3\text{CN}$  gelöstem **3a**



Schema 1. Synthese von **3a** aus **1** und  $\text{NOBF}_4$ .

zeigt ein Signal bei  $\delta = 1301.3$ , das relativ zu dem von **1** um 646 ppm tieffeldverschoben ist. Diese ausgeprägte Tieffeldverschiebung ist charakteristisch für eine kationische Spezies. Im FAB-MS-Spektrum von **3a** ist das Stammignal des Moleküliums  $M^+$  bei  $m/z$  655 enthalten [ $M^+ = (M - 2\text{BF}_4^- + \text{F}^-)^+$ ]. Die Verbindung **3a** reagierte unter Argon mit Thiophenol (4 Äquiv.) quantitativ zu **1** und Diphenyldisulfid. Die Umsetzung von **3a** mit Natronlauge lieferte quantitativ Bis(4-methylphenyl)tellur-oxid **2**. Diese Ergebnisse bestätigen zweifellos die Bildung von **3a** mit der dikationischen Te-O-Te-Brücke, in der die Te-Atome dreifach koordiniert sind (Schema 1).

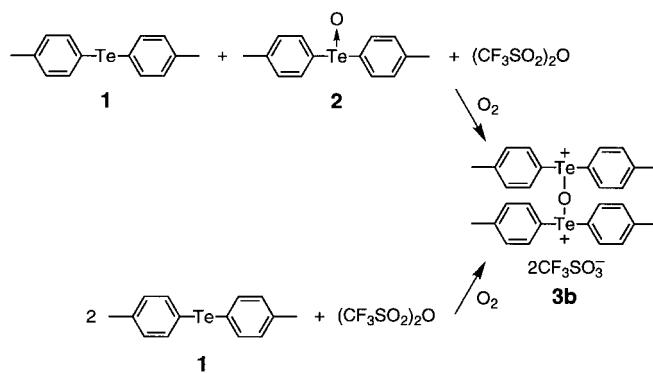
Bis[(halogeno)diaryltellur(iv)]-oxide mit vierfach koordinierten Te-Atomen werden im allgemeinen durch thermisches Dehydratisieren von Diaryltellur-hydroxid-halogeniden und deren Derivaten hergestellt.<sup>[4–6]</sup> Die vorliegende Reaktion ist nicht von dieser Art. Sie verläuft unter wasserfreien und anaeroben Bedingungen bei  $-40^\circ\text{C}$  spontan. Die Reaktion führte in Gegenwart von  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  (2 Äquiv.) zu **3a**, dessen FAB-MS-Spektrum keine Hinweise auf den Einbau eines  $^{18}\text{O}$ -Atoms enthielt. Demzufolge könnte Stickstoffmonoxid NO, das bei der Redoxreaktion von **1** mit  $\text{NOBF}_4$  entsteht, die Quelle des Sauerstoffatoms in **3a** sein. So würde ein Radikalkation von **1** oder das entsprechende, durch Dimerisierung gebildete Ditellura-Dikation mit NO zu **3a** reagieren.<sup>[7, 8]</sup>

Die Hypothese, daß NO die Sauerstoffquelle ist, wurde durch die Reaktion von **1** mit dem NO-Syntheseäquivalent Ethylnitrit (1 Äquiv., 10 Gew.-% in Ethanol) in Gegenwart von  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (1 Äquiv.) als Oxidationsmittel in  $\text{CH}_3\text{CN}$  unter Argon teilweise bestätigt, wobei quantitativ eine ähnliche dikationische Te-O-Te-verbrückte Spezies entstand.

Das ähnliche dikationische Bis[diaryltellur(iv)]-oxid-ditriflat **3b** erhielt man quantitativ durch Umsetzen eines 1:1-Gemisches aus **1** und **2** mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid ( $\text{Tf}_2\text{O}$ , 1 Äquiv.) in wasserfreiem  $\text{CH}_3\text{CN}$  zwischen  $-40^\circ\text{C}$  und Raumtemperatur unter Sauerstoff in 1 h (Schema 2).<sup>[9]</sup> Die Reaktion von **1** mit  $\text{Tf}_2\text{O}$  (0.5 Äquiv.) unter den gleichen Bedingungen lieferte ebenfalls quantitativ **3b**. Es ist nicht zu erwarten, daß das Triflat-Ion in Lösung als Gegenion die Te-Atome koordiniert, da die chemische Verschiebung

[\*] Prof. Dr. N. Furukawa, Dr. K. Kobayashi, N. Deguchi, Dr. E. Horn  
Department of Chemistry and Tsukuba Advanced Research Alliance  
Center, University of Tsukuba  
Tsukuba, Ibaraki 305 (Japan)  
Fax: (+81) 298-53-4313  
E-mail: furukawa@staff.chem.tsukuba.ac.jp

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom japanischen Ministerium für Erziehung, Wissenschaft, Sport und Kultur (Nr. 07404035) sowie von der University of Tsukuba (TARA-Projekt) gefördert.

Schema 2. Synthese von **3b**.

von **3b** im  $^{125}\text{Te}$ -NMR-Spektrum ( $\delta = 1288.4$ ) der von **3a** nahezu gleicht. Unter Argon führte keine der beiden in Schema 2 gezeigten Reaktionen zu **3b**, und daher ist molekularer Sauerstoff für die Bildung von **3b** wesentlich.<sup>[10]</sup> Der folgende Mechanismus scheint plausibel zu sein: Die Reaktion von **2** mit  $Tf_2O$  kann zu einem Diaryl(trifluormethansulfonyloxy)telluronium-Salz<sup>[11]</sup> oder zu Diaryltellurditriflat<sup>[12]</sup> führen, das mit **1** intermolekular zu einem Ditellura-Dikation und zwei Molekülen Triflat reagiert. Durch Insertion von  $O_2$  in das resultierende Ditellura-Dikation entsteht **3b**. Im anderen Fall kann die Reaktion von **1** mit  $Tf_2O$ , die zu einem Diaryl(trifluormethansulfonyl)telluronium-Salz<sup>[13]</sup> führt, und die anschließende Reaktion mit dem zweiten Molekül von **1** das Ditellura-Dikation und Trifluormethansulfat liefern, die beide durch  $O_2$  zu **3b** oxidiert werden.

Die Struktur von **3b** im Kristall wurde röntgenstrukturanalytisch bestimmt und ist in Abbildung 1 gezeigt.<sup>[14]</sup> Es fallen mehrere wichtige Ergebnisse auf. 1) Die Moleküle von **3b** bilden Paare um ein zwischen den Atomen O1 und O1' befindliches Inversionszentrum (Abb. 1b; die mit Strichen versehenen Atombezeichnungen kennzeichnen die symmetriäquivalenten Atome, die durch die Symmetrieroberung  $1 - x, -y, -z$  erhalten werden). Jedes der vier Gegenionen wechselwirkt über die O-Atome mit den Te-Atomen der gepaarten Dikationen, und die Abstände sind mit 2.64–2.98 Å erheblich kürzer als die Summe der van-der-Waals-Radien (3.60 Å) der beiden Elemente. 2) Jedes Te-Atom ist pseudooktaedrisch koordiniert. 3) Die Paare der Bis[diaryltellur(iv)]-oxid-Dikationen sind in Säulen gestapelt, die ungefähr parallel zur *a*-Achse verlaufen. Die resultierenden Kanäle, die durch die Dikationen gebildet werden, sind von zwei Säulen der Triflat-Ionen besetzt.

In der vorliegenden Untersuchung haben wir gezeigt, daß es sich bei der Sauerstoffquelle, die bei chemischen Oxidationen von Diaryltellurverbindungen die dikationischen Spezies mit Te-O-Te-Brücke liefert, um NO und  $O_2$  handeln kann.<sup>[15]</sup>

### Experimentelles

**3a:** Zu einer Lösung von **1** (0.56 mmol) in 2 mL wasserfreiem  $CH_2Cl_2$  gab man bei  $-40^\circ\text{C}$  unter Argon eine Lösung von  $NOBF_4$  (0.67 mmol) in 4 mL wasserfreiem  $CH_3CN$ . Die resultierende tiefrote Lösung wurde 30 min bei dieser Temperatur gerührt und wurde dabei blaßgelb. Das Reaktionsgemisch wurde im Vakuum eingedampft, wobei **3a** quantitativ als weißes Pulver entstand. Durch Umkristallisieren aus  $CH_3CN$ /Benzol erhielt man farblose Kristalle. Schmp. 155–160 °C (Zersetzung);  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,

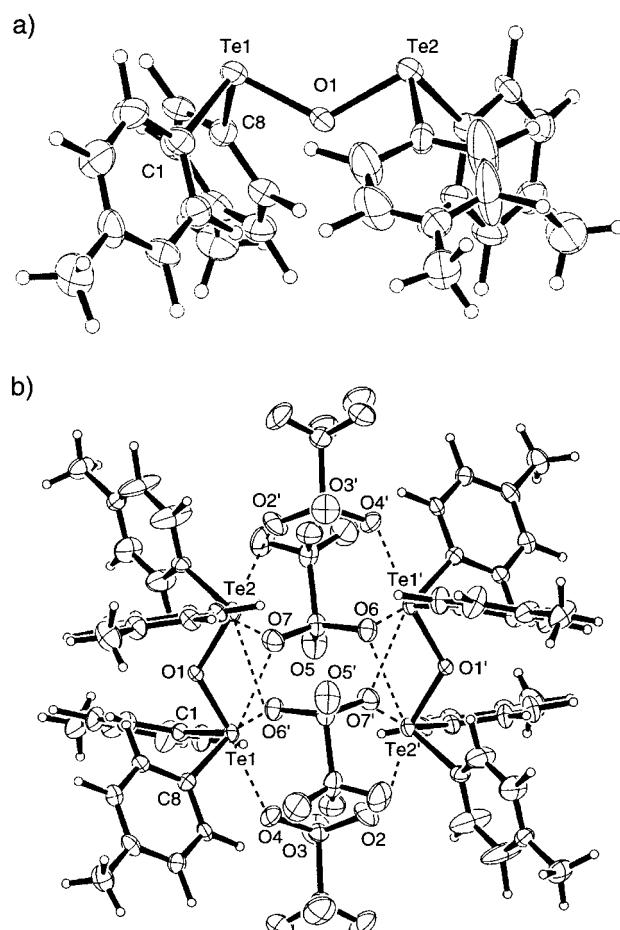


Abb. 1. a) ORTEP-Darstellung der Struktur von **3b** im Kristall (Schwingsellipsoide für 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; der Übersichtlichkeit halber wurden die Gegenionen weggelassen). b) Ansicht eines Paares von **3b**-Molekülen mit Gegenionen. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Te1-O1 1.937(6), Te1-O4 2.639(7), Te1-O6' 2.901(7), Te1-O7 2.898(7), Te2-O1 1.957(6), Te2-O2' 2.680(7), Te2-O6' 2.977(7), Te2-O7 2.922(8); Te1-O1-Te2 123.8(3), O1-Te1-C1 90.0(3), O1-Te1-C8 90.9(3), C1-Te1-C8 98.3(4), O4-Te1-O1 174.4(2), O7-Te1-C8 161.4(2), O6'-Te1-C1 160.2(2).

$CD_3CN, 25^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 2.42$  (s, 6 H), 7.45, 7.65 (AB-*q*,  $J = 7.9$  Hz, 8 H);  $^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $CD_3CN, 25^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 21.5, 131.0, 131.9, 133.7, 145.0$ ;  $^{19}\text{F}$ -NMR (254 MHz,  $CD_3CN, 25^\circ\text{C}$ ):  $\delta = -150.7$ ;  $^{125}\text{Te}$ -NMR (126 MHz,  $CD_3CN, 25^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 1301.3$ ; FAB-MS (2-Nitrophenyloctylether als Matrix):  $m/z: 655$  [ $M^+ = (M - 2BF_4 + F^-)$ ]; Elementaranalyse (%): ber. für  $C_{28}H_{28}OTe_2 \cdot 2BF_4$ : C 41.55, H 3.49; gef.: C 41.53, H 4.08.

**3b:** Zu einer Suspension von **1** (0.12 mmol) und **2** (0.12 mmol) in 2 mL wasserfreiem  $CH_3CN$  gab man bei  $-40^\circ\text{C}$  unter Sauerstoff Trifluormethansulfonsäureanhydrid (0.12 mmol). Die resultierende homogene, tiefrote Lösung wurde 1 h bei Raumtemperatur gerührt; dabei wurde sie blaßorangefarben. Das Reaktionsgemisch wurde im Vakuum eingedampft, wobei **3b** quantitativ als weißes Pulver anfiel. Durch Umkristallisieren aus  $CH_3CN$  bei  $-20^\circ\text{C}$  erhielt man farblose, für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle. Schmp. 273–274 °C (Zersetzung);  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $CD_3CN, 25^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 2.42$  (s, 6 H), 7.45, 7.66 (AB-*q*,  $J = 7.9$  Hz, 8 H);  $^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $CD_3CN, 25^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 21.4, 121.2$  ( $J_{C,F} = 317.3$  Hz), 131.0, 131.6, 133.6, 144.8;  $^{19}\text{F}$ -NMR (254 MHz,  $CD_3CN, 25^\circ\text{C}$ ):  $\delta = -79.7$ ;  $^{125}\text{Te}$ -NMR (126 MHz,  $CD_3CN, 25^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 1288.4$ ; Elementaranalyse (%): ber. für  $C_{28}H_{28}OTe_2 \cdot 2CF_3SO_3^-$ : C 38.59, H 3.02; gef.: C 38.40, H 2.93.

Eingegangen am 3. September 1997 [Z 10886]

**Stichwörter:** Insertionen • Oxidationen • Stickstoffoxide • Tellur

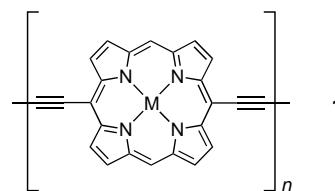
- [1] a) W. K. Musker, *Acc. Chem. Res.* **1980**, *13*, 200–206; b) H. Fujihara, R. Akaishi, N. Furukawa, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 1605–1618.
- [2] a) W. K. Musker, T. L. Wolford, P. B. Roush, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 6416–6421; b) M. Tamaoki, M. Serita, Y. Shiratori, K. Itoh, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 6052–6058.
- [3] H. Fujihara, Y. Takaguchi, T. Ninoi, T. Erata, N. Furukawa, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1992**, 2583–2584.
- [4] K. L. Irgolic, *The Organic Chemistry of Tellurium*, Gordon & Breach, New York, **1974**, S. 187–188.
- [5] a) C. S. Mancinelli, D. D. Titus, R. F. Ziolo, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *140*, 113–125; b) V. I. Naddaka, K. V. Avenesyan, M. L. Cherkinskaya, V. I. Minkin, *Zh. Org. Khim.* **1987**, *23*, 885–886; c) I. D. Sadekov, A. A. Maksimento, B. B. Rivkin, V. I. Minkin, *Zh. Obsch. Khim.* **1989**, *59*, 2015–2021; d) P. Magnus, M. B. Roe, V. Lynch, C. Hulme, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1609–1610.
- [6] Die einzige Ausnahme beschreiben E. A. Meyers et al. Die Reaktion von Phenoxatellurin mit dessen Dinitrat in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei Raumtemperatur liefert Bisphenoxatelluronium-dinitrat: M. M. Mangion, M. R. Smith, E. A. Meyers, *J. Heterocycl. Chem.* **1973**, *10*, 543–549.
- [7] Das Schicksal des N-Atoms von NO ist zur Zeit noch ungewiß. Das ESR-Spektrum des Reaktionsgemisches enthält unter den gleichen Bedingungen keine Signale, wahrscheinlich wegen der Instabilität eines Radikalations von **1** oder einer sehr schnellen Reaktion. Zum ähnlichen isolierbaren  $\text{Te}^{\text{III}}$ -Radikalation von  $\text{Te}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  siehe: M. Björgvinsson, T. Heinze, H. W. Roesky, F. Pauer, D. Stalke, G. M. Sheldrick, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1671–1672; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1677–1678.
- [8] Wir berichteten, daß 1,5-Ditelluracyclooctan, bei dem die beiden Te-Atome nebeneinanderliegen, mit  $\text{NOBF}_4$  (2 Äquiv.) zum stabilen Ditellura-Dikation reagiert (H. Fujihara, T. Ninoi, R. Akaishi, T. Erata, N. Furukawa, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 4537–4540). Durch Dimerisierung zweier Radikalationen von **1** kann bei der vorliegenden Reaktion auch intermolekular ein Ditellura-Dikation entstehen, das im deutlichen Unterschied hierzu wegen einer flexiblen Konformation sehr instabil wäre und daher mit NO zu **3a** reagieren könnte.
- [9] Die Reaktion von **2** mit  $\text{Tf}_2\text{O}$  (0.5 Äquiv.) lieferte **3b** in sehr geringer Ausbeute (ca. 16%). Dieser Unterschied könnte teilweise darauf zurückzuführen sein, daß die Reaktivität von **2** gegenüber einem Diaryl(trifluormethansulfonyloxy)telluronium-Salz, das zunächst gebildet werden könnte, geringer ist als die von **1**.
- [10] Beide Reaktionen wurden in  $\text{CH}_3\text{CN}$  ohne  $\text{O}_2$  ESR-spektroskopisch verfolgt. Es traten jedoch keine ESR-Signale auf. Selbst wenn Radikalationen entstünden, lägen sie nur in sehr niedrigen Konzentrationen vor.
- [11] Diphenylsulfoxid reagiert mit  $\text{Tf}_2\text{O}$  unter Bildung eines Diphenyl(trifluormethansulfonyloxy)sulfonium-Salzes: B. A. Garcia, J. L. Poole, D. Y. Gin, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7597–7598.
- [12] Zu Diaryltelluriumbis(trifluoracetat) siehe: Y. Takaguchi, H. Fujihara, N. Furukawa, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *498*, 49–52.
- [13] Dimethylsulfid reagiert mit  $\text{Tf}_2\text{O}$  unter Bildung eines Dimethyl(trifluormethansulfonyloxy)sulfonium-Salzes: V. G. Nenajdenko, P. V. Vertelezkij, A. B. Koldobskij, I. V. Alabugin, E. S. Balenkova, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 2483–2486.
- [14] Kristallstrukturanalyse von **3b**: Kristallabmessungen  $0.15 \times 0.25 \times 0.30$  mm, monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $a = 13.318(4)$  Å,  $b = 18.319(7)$  Å,  $c = 14.871(4)$  Å,  $\beta = 104.01(2)^\circ$ ,  $V = 3520(1)$  Å $^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.76 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $2\theta_{\text{max}} = 51.9^\circ$ . Rigaku-AFC-7R-Vierkreisdiffraktometer,  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 0.71069$  Å,  $\omega/2\theta$ -Scan,  $T = 253$  K, 5330 gemessene Reflexe, Lorentz- und Polarisationskorrektur, Absorptionskoeffizient  $18.5 \text{ cm}^{-1}$ , halbempirische Absorptionskorrektur ( $\Psi$ -Scans; Transmissionsfaktoren 0.60–1.00), Direkte Methoden (SIR92), Programm paket teXsan (1992), Volle-Matrix-kleinste-Quadrat-Verfeinerung ( $F$ ), 2893 beobachtete Reflexe ( $I > 3.0\sigma(I)$ ), 424 Parameter, Wasserstoffatome wurden in das Strukturmodell einbezogen, aber nicht verfeinert,  $R = 0.036$ ,  $R_w = 0.039$ , Restelektronendichte  $0.51 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$ . Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-100642“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

- [15] Bei Verbindungen mit Elementen der Gruppe 15 (E = Sb, Bi) sind Insertionen von  $\text{O}_2$ -Molekülen in die E-E-Bindung beschrieben worden: a) F. Calderazzo, R. Poli, G. Pelizzi, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 2365–2369; b) H. J. Breunig, T. Krüger, E. Lork, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 654–655; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 615–617.

## Verstärkte elektronische Konjugation in Porphyrin-Anthracen-Porphyrin-Ketten<sup>\*\*</sup>

Peter N. Taylor, Andrew P. Wylie, Juhani Huuskonen und Harry L. Anderson\*

Porphyrin-Polymeren wie **1** (im Formelbild sind die Seitenketten nicht abgebildet) zeigen aufgrund ihrer starken elektronischen Konjugation ein ausgeprägtes nichtlineares opti-



sches (NLO-)Verhalten dritter Ordnung.<sup>[1]</sup> Dies könnte bei der Entwicklung elektrooptischer Modulatoren für die Telekommunikation nützlich sein, aber selbst bei **1** ist der NLO-Koeffizient  $\chi^{[3]}$  für praktische Zwecke zu klein. Wir suchen deshalb nach einem Zugang zu noch stärker konjugierten Porphyrin-Polymeren. Nach Müllen verkleinert der Einbau von 9,10-Anthrylen-Einheiten in konjugierten Polymeren die Bandlücke, indem der Energieunterschied zwischen der aromatischen und der chinoiden Grenzstruktur verringert wird.<sup>[2]</sup> Daher sollte die Konjugation im Anthracen/Porphyrin-Polymer **2** stärker sein als in **1**, da die Anthrylen-Einheiten die Chinon/Kumulen-Grenzstruktur **3** stabilisieren. 9,10-Die-thinylanthracen-Einheiten sind außerdem wegen ihrer intensiven Fluoreszenz und ihrer möglichen Elektrolumineszenz interessant, und es wurden bereits einige konjugierte Polymere mit solchen Einheiten synthetisiert.<sup>[3]</sup> Wir zeigen hier anhand von Modell-Oligomeren, daß 9,10-Die-thinylanthracen-Brücken eine stärkere Konjugation zwischen Por-

[\*] Dr. H. L. Anderson, Dr. P. N. Taylor, A. P. Wylie, Dr. J. Huuskonen  
Dyson Perrins Laboratory, University of Oxford  
South Parks Road, GB-Oxford OX1 3QY (Großbritannien)  
Fax: (+44) 1865-275674  
E-mail: harry.anderson@chem.ox.ac.uk

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Engineering and Physical Sciences Research Council (Großbritannien), der Finnish Academy und der Emil Aaltonen Foundation gefördert. Wir danken dem EPSRC Mass Spectrometry Service in Swansea für die Anfertigung von FAB-Massenspektren, der Abteilung „Chemical Crystallography“ der University of Oxford (insbesondere Dr. D. J. Watkin) für die kristallographischen Arbeiten, Dr. Garry Rumbles für nützliche Diskussionen und die Fluoreszenzmessungen am Department of Chemistry des Imperial College in London, der Micromass UK Ltd. für die MALDI-TOF-Massenspektrometerzeit und Dr. R. T. Aplin für die Anfertigung der MALDI-TOF-Massenspektren.