

117.06(3), $V = 4368.5(15) \text{ \AA}^3$, $4.1 < 2\theta < 52.1^\circ$, ω -Scan, $T = 200 \text{ K}$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.591 \text{ g cm}^{-3}$, 34592 gemessene, 4300 unabhängige und 3534 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, Lp-Korrektur ($\mu = 1.035 \text{ mm}^{-1}$), 264 verfeinerte Parameter mit $R = 0.032$, max./min. Restelextronendichte $0.404 / -0.309 \text{ e \AA}^{-3}$; $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, Strukturlösung mit Direkten Methoden (SHELXS-97), Verfeinerung gegen F^2 (SHELXL-97) mit anisotropen Temperaturfaktoren für alle Nichtwasserstoffatome. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-115684“ 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).

- [8] a) M. Krumpolc, B. G. DeBoer, J. Roczek, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 145; b) zu Salen-Komplexen siehe: E. G. Samsel, K. Srinivasan, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7606; K. Srinivasan, J. K. Kochi, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 4671; c) H. Nishino, J. K. Kochi, *Inorg. Chim. Acta* **1990**, *174*, 93.
- [9] G. B. Gill, D. Hands, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 181; H. Wynberg, E. Boelma, J. H. Wieringa, J. Strating, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 3613.
- [10] S. Murai, F. Kakiuchi, S. Sekine, Y. Tanaka, A. Kamatani, M. Sonoda, N. Chatani, *Nature* **1993**, *366*, 529.
- [11] Übersicht: R. K. Grasselli, J. D. Burrington, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1984**, *23*, 394.
- [12] Y. Tong, J. H. Lunsford, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4741.
- [13] I. Kretschmar, A. Fiedler, J. N. Harvey, D. Schröder, H. Schwarz, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 6253.

Hochgeordnete kolumnare Strukturen von Hexa-*peri*-hexabenzocoronenen – Synthese, Röntgenbeugung und heteronucleare Multiquanten-Festkörper-NMR-Untersuchungen**

Andreas Fechtenkötter, Kay Saalwächter, Martha A. Harbison, Klaus Müllen* und Hans Wolfgang Spiess*

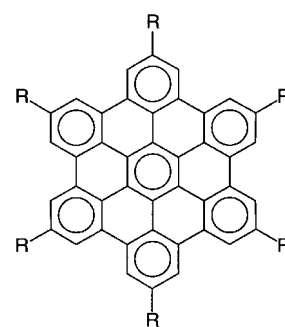
Die Herstellung neuer Funktionsmaterialien stellt Anforderungen an eine geschickte Strukturentwicklung und eine gezielte Synthese der Ausgangsverbindungen in hohen Ausbeuten. Darüber hinaus werden Methoden benötigt, die eine eindeutige Charakterisierung ihrer Überstrukturen im Festkörper ermöglichen.^[1] Eine interdisziplinäre Verknüpfung verschiedener moderner physikalischer Charakterisierungsmethoden, eng verbunden mit der präparativen Arbeit, ist eine wichtige Voraussetzung. In dieser Arbeit zeigen wir das Ergebnis einer solchen Zusammenarbeit anhand der Entwicklung neuer kolumnarer Strukturen.

[*] Prof. Dr. K. Müllen, Prof. Dr. H. W. Spiess, A. Fechtenkötter, K. Saalwächter, M. A. Harbison
Max-Planck-Institut für Polymerforschung
Postfach 3148, D-55021 Mainz
Fax: (+49) 6131-379-320

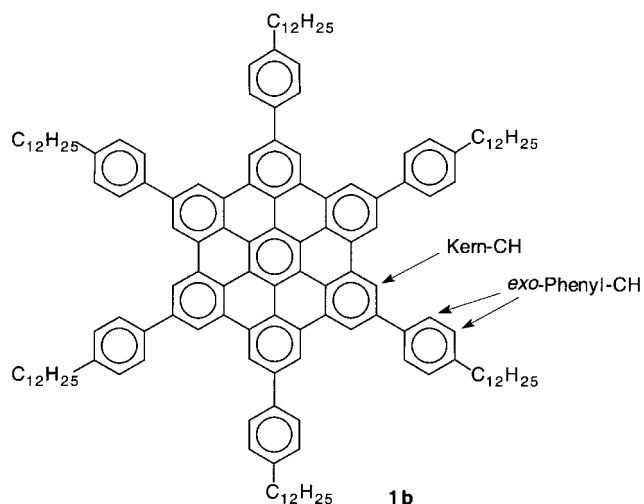
[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 262), von der Europäischen Kommission (TMR-Projekt „SISITOMAS“) und von der Volkswagenstiftung gefördert. Die Autoren danken Steven P. Brown und Ingo Schnell für hilfreiche Diskussionen, J. Diederich Brand für die Synthese von HBC- C_{12} und Christoph Kayser für die Röntgenbeugungsdaten von HBC- C_{12} .

Hexa-*peri*-hexabenzocoronene (HBC) **1** mit langkettigen Alkylsubstituenten, z. B. $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ (HBC- C_{12} , **1a**) oder $\text{C}_{14}\text{H}_{29}$, sind auf Grund des ungewöhnlich großen Stabilitätsbereichs ihrer flüssigkristallinen Phasen und ihrer bemerkenswerten physikalischen, elektronischen und optoelektronischen Eigenschaften von großer Bedeutung. Ein Beispiel hierfür ist die sehr hohe eindimensionale Ladungsträgerbeweglichkeit.^[2]

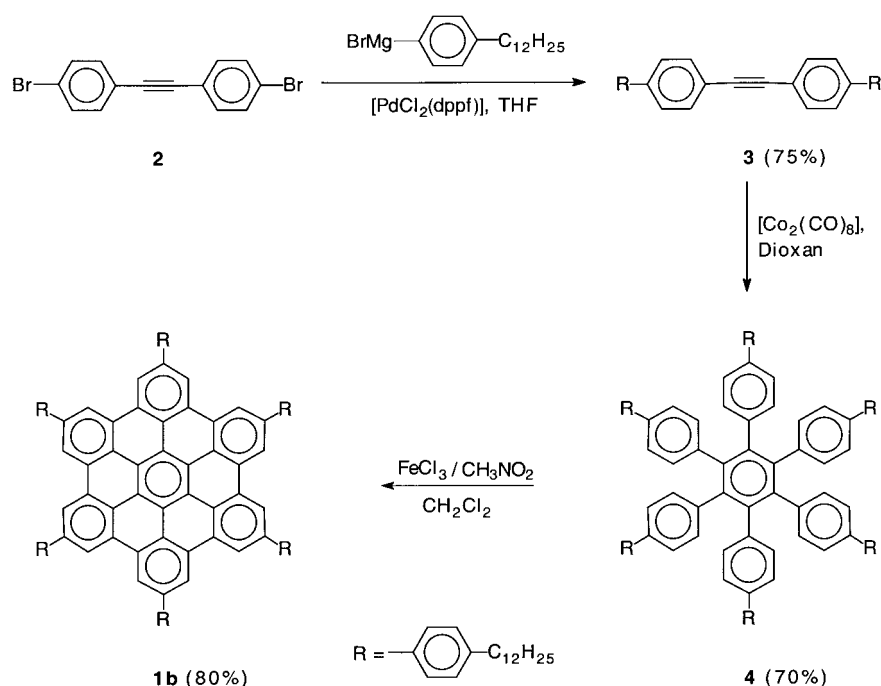
Zusätzlich hat HBC- C_{12} die Fähigkeit, Adsorbatschichten auf Graphit zu bilden, die z. B. mittels Raster-Tunnel-Mikroskopie (STM) untersucht werden konnten.^[3] Diese substituierten HBCs bilden kolumnare Flüssigkristalle,^[4] in denen der aromatische Kern eine schnelle axiale Rotation im μs -Bereich vollführt. Festgestellt wurde jedoch auch, daß der Ordnungsparameter der Scheiben, $S = 0.84$, merklich kleiner ist als bei anderen kolumnaren Diskoten.^[5] Da eine hohe Mobilität und eine niedrige Ordnung die Ladungsträgerbeweglichkeit begrenzen, haben wir uns zum Ziel gesetzt, eine weniger mobile Mesostuktur mit gleichzeitig verbesserter hexagonaler kolumnarer Ordnung zu synthetisieren. Auf Basis dieser Überlegungen wurden Phenylringe zwischen die planare HBC-Scheibe und die äußeren Alkylketten eingeschoben. Im folgenden berichten wir nun über die Synthese von Hexa(*para*-dodecylphenyl)-substituiertem HBC (HBC- PhC_{12} , **1b**) und die Untersuchung von Ordnung und Mobilität in der Mesophase durch Röntgenbeugung und Festkörper-NMR-Spektroskopie.



1 ($R = \text{H}$)
1a ($R = n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}$)



Die Synthese von HBC- PhC_{12} ist in Schema 1 dargestellt. Zunächst wurde dabei in einer Grignard-Reaktion nach Kumada, katalysiert mit $[\text{PdCl}_2(\text{dppf})]$ ^[6] ($\text{dppf} = 1,1'$ -Bis(diphenylphosphanyl)ferrocen), 4,4'-Dibromtolan **2** mit 4-Dodecylphenylmagnesiumbromid umgesetzt. Diese Reaktion lieferte Di(4-dodecylbiphenyl)acetylen **3** in 75 % Ausbeute.



Schema 1. Synthese von Hexaphenyl-substituiertem HBC (HBC-PhC₁₂).

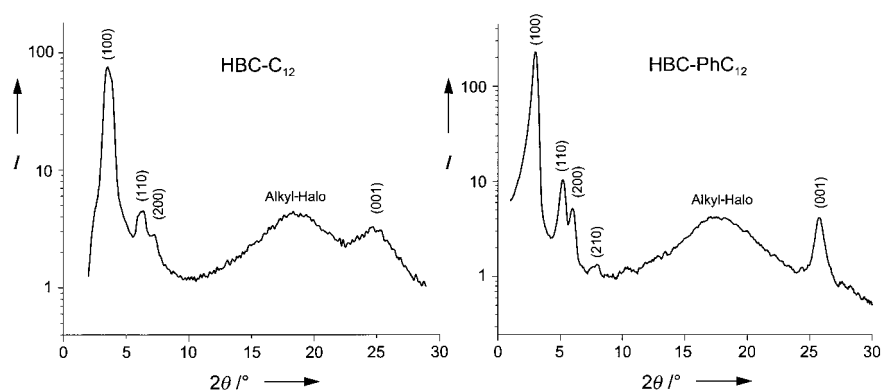


Abbildung 1. Röntgenbeugungsdiagramme der Col_{ho}-Mesophasen von HBC-PhC₁₂ und HBC-C₁₂ unter Verwendung einer CuK_α-Quelle. Die Intensitäten (willkürliche Einheiten) sind logarithmisch aufgetragen.

Die Cyclotrimerisierung von **3**, katalysiert mit [Co₂(CO)₈] in Dioxan, lieferte Hexa(4-dodecylbiphenyl)benzol **4** in 70 % Ausbeute. Der entscheidende Schritt bei der Synthese von HBCs ist die oxidative Cyclodehydrierung.^[7] Hierbei wurde Hexa(4-dodecylbiphenyl)benzol **4** in CH₂Cl₂ gelöst und die Lösung mehrere Male mit Argon gespült, bevor in CH₃NO₂ gelöstes FeCl₃ zugesetzt wurde. Fällung mit MeOH und Aufarbeitung lieferten dann HBC-PhC₁₂ in 80 % Ausbeute. Die Synthese von **1a** wurde bereits kürzlich veröffentlicht.^[7]

Sowohl HBC-PhC₁₂ **1b** als auch HBC-C₁₂ **1a** bilden thermotrope Mesophasen. Die differenzkalorimetrischen (DSC-) Daten zeigen, daß ein Übergang von der Raumtemperaturphase für HBC-PhC₁₂ bei 80 °C, für HBC-C₁₂ allerdings erst bei 107 °C auftritt, wobei der Temperaturbereich, in dem dieser Phasenübergang stattfindet, für HBC-PhC₁₂ merklich breiter ist. HBC-PhC₁₂ ist in den meisten organischen Lösungsmitteln wesentlich besser löslich als alle

bisher synthetisierten HBC-Derivate. Die Löslichkeit von HBC-PhC₁₂ in THF beträgt mehr als 10 g L⁻¹, die von HBC-C₁₂ dagegen weniger als 1 g L⁻¹. Die Röntgenbeugungsdiagramme von **1a** und **1b** zeigen, daß die Hochtemperatur-LC-Mesophasen geordnete, kolumnar-hexagonale (Col_{ho}-) Überstrukturen aufweisen. Für eine perfekte hexagonale Anordnung werden Reflexe bei kleinen Winkeln mit relativen Abständen von 1:√3:√4:√7:√9 erwartet, wobei die Intensitäten von der Regelmäßigkeit der Anordnung und dem Ordnungsparameter abhängen. Wie in Abbildung 1 dargestellt, werden für HBC-C₁₂ nur die ersten drei Signale bei (100), (110) und (200) beobachtet, wohingegen für HBC-PhC₁₂ ein viertes Signal bei (210) deutlich aus dem Grundrauschen hervortritt. Dieses Signal deutet auf eine verbesserte Fernordnung der kolumnaren hexagonalen Strukturen hin. Zusätzlich wurde die Packung der Kerne innerhalb der Säulen verbessert, was durch ein scharfes Signal (001) bei 2θ ≈ 25.6° angezeigt wird. Dies entspricht einem intrakolumnaren Abstand von 0.350 nm zwischen den aromatischen Kernen, was dem Abstand von 0.355 nm in der LC-Phase von HBC-C₁₂ ähnelt, wobei hier jedoch das (001)-Signal wesentlich breiter ist.

Zur Untersuchung von Struktur und Dynamik fester Materialien auf molekularer Ebene eignet sich insbesondere die moderne Festkörper-NMR-Spektroskopie.^[8] Die schnelle Rotation der scheibenförmigen Moleküle um die kolumnare Achse in der Hochtemperatur-LC-Phase wurde so mittels ²H-NMR-Messungen nachgewiesen^[5] und kürz-

lich durch ¹H-Doppelquanten(DQ)-NMR-Messungen unter Probenrotation am magischen Winkel (magic-angle spinning, MAS) bestätigt.^[7] Die schnelle Rotation der Scheiben führt zu einer partiellen Mittelung der in den jeweiligen Experimenten entscheidenden Wechselwirkungstensoren, d.h. des Quadrupolkopplungstensors im Falle der ²H-NMR- und des homonuclearen Dipolkopplungstensors bei der ¹H-DQ-MAS-NMR-Spektroskopie. Die Untersuchung schneller dynamischer Prozesse wird also durch Messung der bewegungsmittelten Kopplungskonstanten möglich. Für den speziellen Fall, daß die Symmetrieachsen (d.h. der CH-Bindungsvektor einer und der H-H-Verbindungsvektor zweier Kern-CH-Einheiten) der genannten Wechselwirkungstensoren senkrecht zur Rotationsachse liegen, ergeben sich bei axialer Rotation um den Faktor 0.5 verminderte Kopplungskonstanten. Mit den beiden Methoden wurden Faktoren von 0.40 bzw. 0.42 ermittelt, was Ordnungsparametern^[5] der Scheiben

von 0.80 bzw. 0.84 entspricht. Diese weitere Verringerung der Kopplungskonstanten deutet zusätzliche Librationsbewegungen der Moleküle an.

Die Anwendung der beiden genannten Methoden unterliegt gewissen Einschränkungen. Für die ^2H -NMR-Spektroskopie werden isotoopenmarkierte Substanzproben benötigt, was einen hohen präparativen Aufwand bedeutet, wohingegen die ^1H -DQ-MAS-NMR-Spektroskopie für das hier betrachtete HBC-PhC₁₂ **1b** aufgrund einer Überlappung der ^1H -Signale von Kern-CH- und *exo*-Phenyl-CH-Protonen nicht angewendet werden konnte. Eine in dieser Hinsicht vielseitig anwendbare Alternative ist eine erst kürzlich entwickelte heteronucleare Multiquantenkorrelationsmethode. REPT-HMQC (*Recoupled Polarization-Transfer Heteronuclear Multiple-Quantum Correlation*) ist ein zweidimensionales Korrelationsexperiment für Festkörper unter sehr schnellem MAS, das an das Konzept der Spektroskopie des lokalen Feldes (*separated local field*)^[8] angelehnt ist. Ein Vorteil der Technik ist die verbesserte spektrale Auflösung durch die Detektion von ^{13}C - statt von ^1H -Signalen. Wie in ^1H -DQ-MAS-Spektren treten auch in der MQ-Dimension Rotationsseitenbandenmuster auf, in denen die Intensitätsverteilung von der Dipolkopplung und der Rotationsfrequenz abhängt.^[10, 11] Die relativen Seitenbandintensitäten können zur quantitativen Auswertung der heteronuclearen Dipolkopplung eines mit hoher Selektivität detektierten ^{13}C -Atoms mit seinen benachbarten Protonen herangezogen werden. Die Empfindlichkeit der Technik hinsichtlich Kopplungskonstanten verschiedener Größenordnung kann durch einfache Wahl der Wiedereinkopplungszeit (*recoupling time*, τ_{recpl}), während der die MQ-Kohärenzen angeregt werden und die in ganzzahligen Vielfachen der Rotorperiode (τ_{R}) inkrementiert werden kann, angepaßt werden.

Mit einem solchen 2D-Experiment werden über die Messung der Dipolkopplungskonstanten innerhalb einer CH-Einheit also gruppenspezifische Informationen über schnelle dynamische Prozesse im System zugänglich, ohne daß dazu auf eine Isotoopenmarkierung zurückgegriffen werden muß. Für die REPT-HMQC-Technik werden nur kleinste Mengen (typischerweise 10–15 mg) Substanz mit ^{13}C in natürlicher Häufigkeit benötigt. Der heteronucleare Dipolkopplungstensor und der Quadrupolkopplungstensor einer C- ^1H - bzw. einer C- ^2H -Einheit haben dieselben Symmetrieeigenschaften, so daß die hier vorgestellten Ergebnisse als analog zu solchen aus ^2H -NMR-Messungen anzusehen sind, wobei sich die letztere Methode als Standardverfahren zur Untersuchung von Flüssigkristallen etabliert hat.^[4]

In Abbildung 2 sind die MQ-Rotationsseitenbandenmuster der ^{13}C -Signale der Kern-CH-Einheiten in HBC-C₁₂ und HBC-PhC₁₂ bei zwei verschiedenen Temperaturen und Wiedereinkopplungszeiten dargestellt. Wie aus den ebenfalls abgebildeten ^{13}C -CP-MAS-Spektren zu erkennen ist, sind für HBC-PhC₁₂ die Signale der Kern-CH- und der *exo*-Phenyl-CH-Gruppe spektroskopisch aufgelöst. Im Falle des sehr schnellen MAS^[11, 12] entspricht das beobachtete Rotationsseitenbandenmuster dem eines Spinpaars, d.h., es besteht lediglich aus Seitenbanden ungerader Ordnung, wobei die Intensitätsverteilung nur vom Produkt aus Wiedereinkopplungszeit und Dipolkopplungskonstante abhängt.^[9, 10]

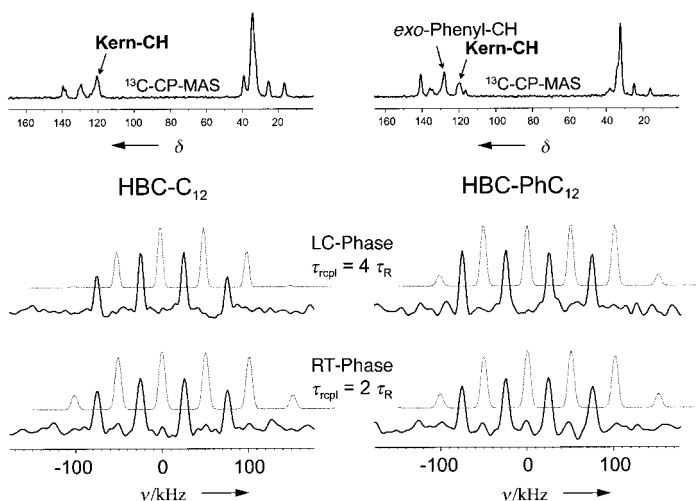


Abbildung 2. Heteronucleare Festkörper- ^1H - ^{13}C -Multiquanten-Rotationsseitenbandenmuster, aufgenommen bei einer Rotationsfrequenz von 25 kHz unter Verwendung der REPT-HMQC-Pulssequenz. Die Seitenbandenspektren sind Summenprojektionen über die ^{13}C -Signale der Kern-CH-Einheiten aus den 2D-Spektren von HBC-C₁₂ und HBC-PhC₁₂. Die Spektren der Raumtemperatur- und der Hochtemperatur-LC-Phasen wurden bei 35 bzw. 120 °C gemessen. Die simulierten Spektren aus der numerischen Anpassung zur Bestimmung der Kopplungskonstanten sind gepunktet dargestellt. Die Wiedereinkopplungszeit τ_{recpl} ist in Vielfachen der Rotorperiode τ_{R} angegeben. In den darüber gezeigten ^{13}C -CP-MAS-Spektren, aufgenommen bei einer Rotorfrequenz von 15 kHz, sind die ^{13}C -Signale der aromatischen CH-Einheiten angezeigt.

Die gezeigten Seitenbandenmuster für die Raumtemperatur- und die Hochtemperatur-LC-Phasen beider Materialien sind einander sehr ähnlich. Da aber die Wiedereinkopplungszeiten $2\tau_{\text{R}}$ und $4\tau_{\text{R}}$ für die RT- bzw. die HT-LC-Phasen betragen, muß die Dipolkopplung in den HT-LC-Phasen um etwa 50 % verringert sein. Bei genauerer Betrachtung fällt auf, daß im Falle der HT-Phase von HBC-C₁₂ die Seitenbanden 3. Ordnung eine geringere Intensität aufweisen, was auf eine kleinere Kopplungskonstante hinweist als bei HBC-PhC₁₂.

Die quantitative Bestimmung der Kopplungskonstanten erfolgte über eine numerische Anpassung der gezeigten Seitenbandenmuster an entsprechende analytisch berechnete Spektren für ein heteronucleares Spinpaar. Die jeweils besten Anpassungen sind als gepunktete Linien im Hintergrund der Spektren in Abbildung 2 gezeigt. Die Dipolkopplungskonstante für eine starre, aromatische CH-Gruppe, wie sie in der RT-Phase beider Materialien vorliegt, wurde aus verschiedenen unabhängigen Messungen zu 20.9 ± 0.5 kHz bestimmt, was einer Bindungslänge von 113 ± 1 pm entspricht. Die bewegungsgemittelten Kopplungskonstanten betragen 8.2 ± 0.9 und 9.7 ± 0.9 kHz für HBC-C₁₂ bzw. HBC-PhC₁₂. Daraus ergeben sich für den dynamischen Prozeß in beiden Materialien Reduktionsfaktoren von 0.39 ± 0.04 bzw. 0.46 ± 0.04 , womit sich die Ordnungsparameter zu 0.78 ± 0.09 bzw. 0.93 ± 0.09 berechnen. Das Ergebnis für HBC-C₁₂ bestätigt innerhalb der Fehlergrenzen die früheren Messungen.^[5, 7] Dagegen ist der Ordnungsparameter für die Scheiben in HBC-PhC₁₂ um 15 % erhöht, was auf eine wesentlich definiertere Rotationsbewegung und erfolgreich unterdrückte Librationsbewegungen hindeutet. Es soll hier noch darauf hingewiesen werden, daß die *Erhöhung* des Ordnungspara-

meters besser definiert ist als der Absolutwert desselben, der systematischen Abweichungen unterliegen kann.

Weiterhin ist zu erwähnen, daß die MQ-Messungen der Hochtemperaturphasen bei 120 °C durchgeführt wurden, so daß sicher davon ausgegangen werden kann, daß die Bewegungsprozesse in beiden Proben auf der NMR-Zeitskala schnell, also mindestens im Bereich von μ s, ablaufen. Dabei zeigte sich, daß – abgeleitet aus der temperaturabhängigen Abnahme der Linienbreiten in ^1H -Spektren – in HBC-PhC₁₂ trotz seiner geringeren kalorimetrischen Phasenübergangstemperatur von 80 °C die Bewegungsmittelung noch bis etwa 110 °C zunimmt. Wichtig ist auch, daß solche auf der NMR-Zeitskala schnellen, thermisch aktivierten Bewegungen wenig Einfluß auf die Dynamik der für den Ladungstransport verantwortlichen Sprungprozesse haben, die sich auf einer wesentlich kürzeren Zeitskala von weniger als 1 ns abspielen.

Die Ergebnisse der NMR-Untersuchungen bestätigen die aus der Röntgenstreuung gewonnen Erkenntnisse und lassen schließen, daß die Ordnungsphänomene in der Hochtemperatur-LC-Phase von HBC-PhC₁₂ nicht nur längerreichweitig sind – wie aus den Beugungsmessungen zu ersehen –, sondern sich auch in einer wohldefinierten Packung der rotierenden Scheiben auf molekularer Ebene äußern. Vorläufige Ergebnisse bezüglich der Seitenkettenbeweglichkeit bei verschiedenen Temperaturen deuten auf eine zunächst überraschend höhere Mobilität in HBC-PhC₁₂ hin. Eine verbesserte Packung der HBC-Kerne führt also nicht notwendigerweise zu einer globalen Erniedrigung der Mobilität im Gesamtsystem. Da die Ladungstransporteigenschaften solcher Systeme letztlich durch das Ausmaß langreichweitiger Ordnung innerhalb der Säulen bestimmt werden, erscheint eine Fähigkeit des Systems zu molekularen Reorientierungen, die durch solch eine erhöhte Mobilität vermittelt werden könnte, äußerst wünschenswert, da sie letztlich zu einer Art Selbstheilung führen könnten.

Der hier vorgestellten Synthese und Mesophasencharakterisierung von hexaphenylsubstituiertem HBC zufolge kann also eine symmetrische Substitution zusätzliche Librationen des Mesogens unterdrücken, ohne die kolumnar-hexagonale Überstruktur zu stören. Sowohl die MQ-NMR- als auch die Röntgenbeugungsdaten deuten auf eine höhere inter- und intrakolumnare Ordnung in den Mesophasen hin. Die Möglichkeit, mit modernen heteronuclearen Multiquantenkorrelationsmethoden gruppenspezifisch und ohne den großen präparativen Aufwand einer Isotopenmarkierung die Dynamik in der Mesophase zu untersuchen, hat die Möglichkeiten, strukturelle und dynamische Eigenschaften dieser faszinierenden Materialien zu untersuchen und zu verstehen, wesentlich erweitert.

Experimentelles

Di(4-*n*-dodecylbiphenyl)acetylen **3**: In einem 250-mL-Schlenk-Kolben wurden 18 mL einer 1 M Lösung von 4-Dodecylphenylmagnesiumbromid tropfenweise zu 1 g (3 mmol) 4,4'-Dibromtolan **2**, gelöst in 100 mL wasserfreiem THF, gegeben. Danach wurden dieser Lösung 200 mg [PdCl₂(dppf)]-Katalysator zugesetzt. Die Mischung wurde 20 h unter Rückfluß erhitzt. Nachdem die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt war, fiel ein weißer Niederschlag aus, der abfiltriert und mehrmals mit Petrolether und Methanol gewaschen wurde: 1.5 g (75 %)

3. ^1H -NMR (500 MHz, C₂D₂Cl₄): δ = 7.58 (s, 8H; CH), 7.51 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 7 Hz, 4H; CH), 7.24 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 7 Hz, 4H; CH), 2.65 (m, 4H; α -CH₂), 1.67 (m, 4H; β -CH₂), 1.25–1.45 (m, 36H; CH₂), 0.91 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 6 Hz, 6H; CH₃); ^{13}C -NMR (125 MHz, C₂D₂Cl₄): δ = 143.10, 141.40, 138.0, 132.50, 129.30, 127.23, 127.17, 122.60, 90.70, 36.00, 32.30, 31.50, 30.04, 30.03, 30.00, 29.96, 29.87, 29.67, 23.00, 14.36; MS (FD, 8 kV): m/z (%): 666.9 (100) [M^+] (ber. für C₅₀H₆₆: 666.5).

Hexa(4-*n*-dodecylbiphenyl)benzol **4**: In einem 100-mL-Rundkolben mit Rückflußkühler wurde eine Suspension von 1 g (1.5 mmol) **3** und 50 mL Dioxan mehrere Male entgast; 78 mg (0.23 mmol) [Co₂(CO)₈] wurden danach zugegeben, und die Mischung wurde 3 h unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und das Produkt anschließend säulenchromatographisch an Silicagel mit Petrolether/CH₂Cl₂ (8/2) als Eluent gereinigt. Trocknung des Produkts gab 0.7 g (70 %) **4** in Form farbloser Kristalle. ^1H -NMR (500 MHz, C₂D₂Cl₄): δ = 7.31 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8 Hz, 12H; CH), 7.1 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8 Hz, 12H; CH), 7.06 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8 Hz, 12H; CH), 6.88 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8 Hz, 12H; CH), 2.51 (m, 12H; α -CH₂), 1.52 (m, 12H; β -CH₂), 1.30–1.15 (m, 108H; CH₂), 0.83 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 6 Hz, 18H; CH₃); ^{13}C -NMR (125 MHz, C₂D₂Cl₄): δ = 142.05, 140.37, 139.94, 138.10, 137.26, 132.27, 128.91, 126.83, 125.18, 35.82, 32.21, 31.76, 29.98 (2CH₂), 29.94, 29.90, 29.82, 29.70, 29.65, 23.02, 14.52; MS (FD, 8 kV): m/z (%): 2002.1 (100) [M^+] (ber. für C₁₅₀H₁₉₆: 2001.2).

Hexa(4-*n*-dodecylphenyl)-hexa-*peri*-hexabenzocoronene **1b**: In einem 250-mL-Zweihalskolben wurden 0.53 g (0.27 mmol) **4** in 70 mL CH₂Cl₂ gelöst. Mit einer Glaskapillare wurde anschließend ein Argonstrom durch die Lösung geleitet. Nach Zugabe von 0.8 g (5 mmol) FeCl₃, gelöst in CH₃NO₂, wurde die Reaktion durch Zusatz von Methanol nach 30 min abgebrochen. Der ausgefallene, gelbe Feststoff wurde abfiltriert, mit Methanol gewaschen und aus THF umkristallisiert. Trocknung des gelben Feststoffes im Vakuum gab 0.42 g (80 %) **1b**. ^1H -NMR (500 MHz, *p*-C₆D₄Cl₂, 85 °C): δ = 8.57 (s, 12H; CH), 7.92 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 6.5 Hz, 12H; CH), 7.58 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 6.5 Hz, 12H; CH), 3.18 (m, 12H; α -CH₂), 2.25 (m, 12H; β -CH₂), 1.95 (m, 12H; γ -CH₂), 1.88 (m, 12H; δ -CH₂), 1.8–1.45 (m, 84H; CH₂), 1.13 (m, 18H; CH₃); ^{13}C -NMR (125 MHz, C₂D₂Cl₄, 85 °C): δ = 141.87, 140.65, 136.73, 129.83, 129.35, 128.93, 122.63, 120.31, 118.32, 37.37, 33.25, 33.22, 31.40, 31.34, 31.27, 31.21, 31.08, 30.90, 30.7, 23.91, 15.12; MS (MALDI-TOF): m/z (%): 1989.1 (100) [M^+] (ber. für C₁₅₀H₁₈₆: 1989.1).

NMR-Spektroskopie: Alle NMR-Experimente wurden mit einem Bruker-DSX-300-Spektrometer und einem handelsüblichen 2.5-mm-MAS-Doppelresonanzprobenkopf bei einer ^1H -Frequenz von 300.23 MHz bzw. einer ^{13}C -Frequenz von 75.49 MHz durchgeführt. Auf beiden Kanälen betragen die 90°-Pulszeiten etwa 2 μ s, die Protonenentkopplungsleistung während der Akquisition entsprach einer B₁-Frequenz von 125 kHz. Die CP-Kontaktzeit war 2 ms, die Wiederholzeit 1 s. Für Details zur Pulssequenz verweisen wir auf Lit. [9].

Eingegangen am 11. Mai 1999 [Z13407]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 3039–3042

Stichwörter: Coronene • Flüssigkristalle • NMR-Spektroskopie • Röntgenbeugung

- [1] *Electronic Materials: The Oligomer Approach* (Hrsg.: K. Müllen, G. Wegner), WILEY-VCH, Weinheim, **1998**.
- [2] A. M. van de Craats, J. M. Warman, K. Müllen, Y. Geerts, J. D. Brand, *Adv. Mater.* **1998**, 10, 36.
- [3] A. Stabel, P. Herwig, K. Müllen, J. P. Rabe, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1768, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1609.
- [4] *Handbook of Liquid Crystals* (Hrsg.: D. Demus, J. W. Goodby, G. W. Gray, H. W. Spiess, V. Vill), WILEY-VCH, Weinheim, **1998**.
- [5] P. Herwig, C. W. Kayser, K. Müllen, H. W. Spiess, *Adv. Mater.* **1996**, 8, 510.
- [6] T. Hayashi, M. Konishi, Y. Kobori, M. Kumada, T. Higuchi, K. Hirotsu, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 158.
- [7] S. P. Brown, I. Schnell, J. D. Brand, K. Müllen, H. W. Spiess, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 6712.
- [8] K. Schmidt-Rohr, H. W. Spiess, *Multidimensional Solid-State NMR and Polymers*, Academic Press, New York, **1994**.
- [9] K. Saalwächter, R. Graf, H. W. Spiess, *J. Magn. Reson.*, im Druck.

- [10] H. Geen, J. J. Titman, J. Gottwald, H. W. Spiess, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, 227, 79; J. Gottwald, D. E. Demco, R. Graf, H. W. Spiess, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 243, 314.
 [11] K. Saalwächter, R. Graf, D. E. Demco, H. W. Spiess, *J. Magn. Reson.* **1999**, 139, 287.
 [12] C. Filip, S. Hafner, I. Schnell, D. E. Demco, H. W. Spiess, *J. Chem. Phys.* **1999**, 110, 423.

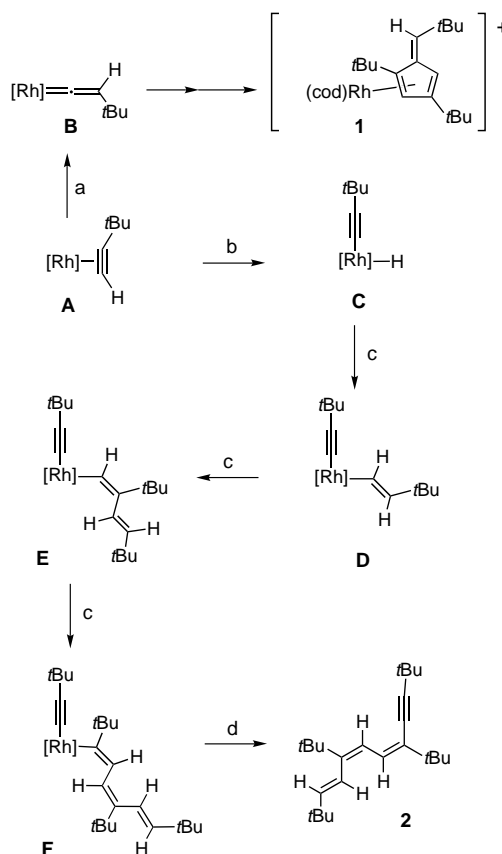
Rhodium-vermittelte lineare Tetramerisierung und Cyclisierung von 3,3-Dimethylbut-1-in**

Andrew D. Burrows, Michael Green,* John C. Jeffery, Jason M. Lynam und Mary F. Mahon

Professor Helmut Werner zum 65. Geburtstag gewidmet

Seit den frühen Arbeiten von Reppe^[1] und über die Entwicklung der modernen Organoubergangsmetallchemie^[2] hinaus besteht ein reges Interesse an den Reaktionen von Alkinen mit Übergangsmetallzentren. Vor wenigen Jahren richtete sich die Aufmerksamkeit sowohl auf lineare Oligomerisierungen^[3–5] als auch auf die Trimerisierung von Alkinen zu Fulvenen,^[6–8] potentiellen Synthesebausteinen für substituierte Cyclopentadienyl-Liganden.^[7, 9]

Wie wir bereits zuvor festgestellt hatten,^[6] führt die Reaktion von $[\text{Rh}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{cod})_2]$ ($\text{cod} = 1,5\text{-Cyclooctadien}$) mit $t\text{BuC}_2\text{H}$ und AgPF_6 in CH_2Cl_2 selektiv zum kationischen Fulvenkomplex **1** (Schema 1), aus dem das freie Fulven durch Acetonitril ohne weiteres verdrängt werden konnte. Auf der Suche nach einer katalytischen Variante dieser Reaktion gaben wir $t\text{BuC}_2\text{H}$ zu einer Dichlormethanolösung des labilen Komplexes $[\text{Rh}(\text{NCMe})_2(\text{cod})][\text{BF}_4]$,^[10] mußten aber überrascht feststellen, daß bei 40°C keine Reaktion stattfand. Bei Verwendung von Tetrahydrofuran (THF) als Lösungsmittel sollte sich hingegen durch Ligandenaustausch der labilere Komplex $[\text{Rh}(\text{thf})_2(\text{cod})][\text{BF}_4]$ bilden: Die Farbe der Reaktionsmischung wechselte schnell (0.5 h, 50°C) von Gelb nach Tiefrot. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde ein orangefarbener Feststoff isoliert, der in seinem ^1H -NMR-Spektrum Signale für $[\text{Rh}(\text{cod})]^+$ -Spezies sowie für ein einfaches organisches Produkt zeigt. Die organische Verbindung wurde durch Säulenchromatographie (Kieselgel; Diethylether) und Umkristallisieren (Aceton/Ethanol, 1/1) gereinigt, man erhielt Kristalle von **2** in 70 % Ausbeute, die durch MS- und ^1H -NMR-Messungen als ein Tetramer von 3,3-Dimethylbut-1-in identifiziert wurden.^[11] Eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse^[12] ergab, daß **2** ein lineares Tetramer ist, das



Schema 1. Vorgeschlagener Reaktionsweg zu dem Trienin **2**. $[\text{Rh}] = [\text{Rh}(\text{cod})]^+$. a) CH_2Cl_2 ; b) THF; c) $t\text{BuC}_2\text{H}$; d) $-\text{[Rh(cod)(thf)]}^+$.

spektroskopisch als ein Trienin identifiziert wurde (Schema 1).

Obwohl mehrere Berichte über die Bildung von Eninen,^[3] Butatrienen^[4] und Dieninen^[5] durch metallvermittelte lineare Dimerisierungen und Trimerisierungen von Alkinen vorliegen, ist die regio- und stereoselektive Synthese von **2** das erste Beispiel für eine lineare Tetramerisierung, welche aufgrund ihrer Lösungsmittelabhängigkeit besonders interessant ist.

Vermutlich wird in der Reaktion zwischen $[\text{Rh}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{cod})_2]$, AgPF_6 und $t\text{BuC}_2\text{H}$ in Dichlormethan der η^2 -Alkinkomplex **A** (Schema 1) gebildet, welcher sich selektiv in die Vinylidenspezies **B**, eine Vorstufe des Fulvenliganden, umlagert.^[6, 8] In THF wird jedoch ein anderer Reaktionsweg eingeschlagen: Der η^2 -Alkinkomplex **A** wandelt sich in den Hydridoacetylid-Rhodium(III)-Komplex **C** um,^[13] wodurch der Weg für die schrittweise „Insertion“^[14, 15] von $t\text{BuC}_2\text{H}$ ($\text{C} \rightarrow \text{D} \rightarrow \text{E} \rightarrow \text{F}$) und die Bildung des Trienins **2** über eine reduktive Eliminierung eingeleitet wird. Jeder dieser Schritte ist hochselektiv und, obwohl im Prinzip sowohl **D** als auch **E** in einer reduktiven Eliminierung ein Enin bzw. ein Dienin bilden könnten, wird der Oligomerisierungsprozeß nur dann durch eine reduktive Eliminierung abgebrochen, wenn das dritte Alkin mit anderer Selektivität^[14] als die beiden vorherigen Schritte inseriert wird ($\text{E} \rightarrow \text{F}$).^[16]

In Kenntnis dieser Sachverhalte scheint der Weg zur Entwicklung eines katalytischen Verfahrens zur Bildung des Trienins **2** klar zu sein. So wurde eine THF-Lösung von $[\text{Rh}(\text{NCMe})_2(\text{cod})][\text{BF}_4]$ mit 100 Moläquivalenten $t\text{BuC}_2\text{H}$

[*] Prof. M. Green, Dr. A. D. Burrows, Dr. J. M. Lynam, Dr. M. F. Mahon
 Department of Chemistry, University of Bath
 Claverton Down, Bath BA2 7AY (Großbritannien)
 Fax: (+44) 1225-826-231
 E-mail: m.green@bath.ac.uk

Dr. J. C. Jeffery
 School of Chemistry, University of Bristol, Bristol BS8 1TS (Großbritannien)

[**] Diese Arbeit wurde vom EPSRC gefördert.