

- [16] Die gemessene Nullfeldaufspaltung hängt nicht nur von der Distanz der π -Einheiten, sondern auch von der Ionenpaarstruktur ab; siehe H. van Willigen, S. I. Weissman, *Mol. Phys.* 11 (1966) 175.

Poly(anthrylentrimethylene) und 9,10-überbrückte Anthracene durch reduktive Alkylierung**

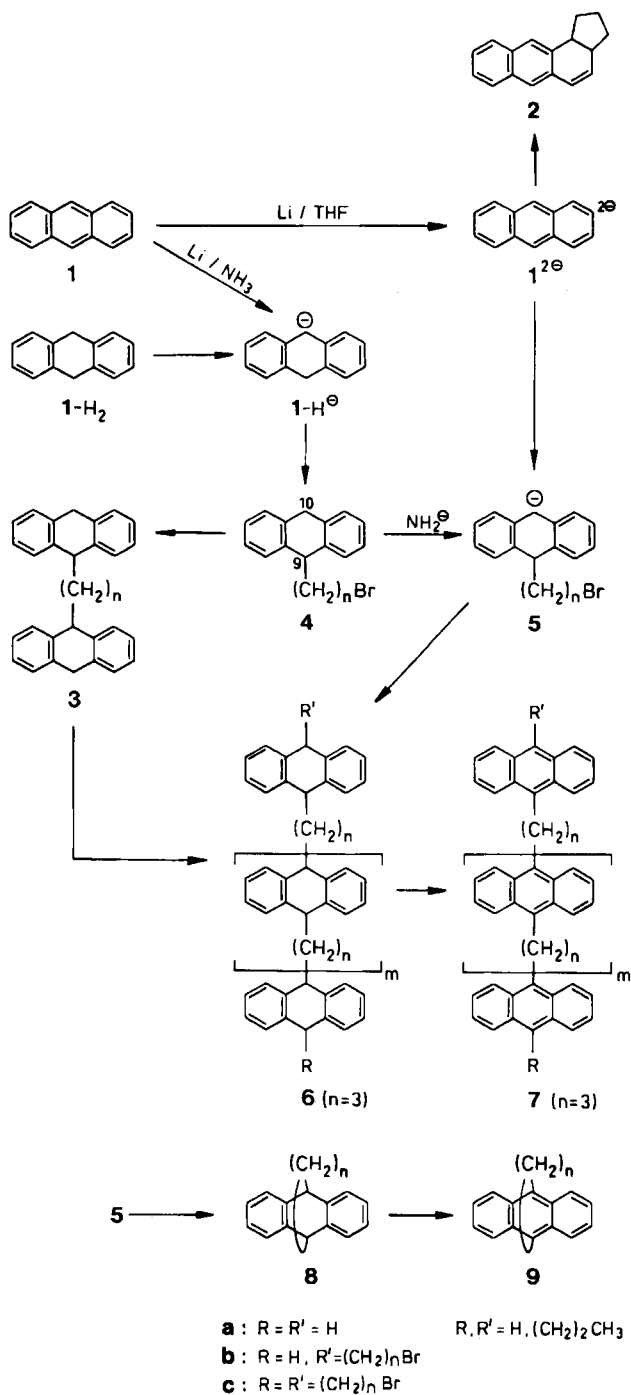
Von *Dietmar Bender, Heinz Unterberg und Klaus Müllen**

Die Synthese von Verbindungen aus mehreren separaten Anthraceneinheiten und die Untersuchung ihrer Elektronentransferprozesse lenkten die Aufmerksamkeit auf das Polymer 7^[1-3]. Das Verfahren zur Synthese von 7 und seinem Vorläufer 6 besteht in der Alkylierung von Carbanionen, die sich von Anthracen 1 ableiten, mit 1,n-Dibromalkanen. Diese Reaktion kann durch Wahl der Bedingungen zu den Polymeren 6 oder den Monomeren 8 (sowie deren Dehydrierungsprodukten 9) geführt werden.

Schlüsselselbstchenstufen sind 9-(n-Bromalkyl)-9,10-dihydroanthracen **4** und das Monoanion **5**. Ihre Herstellung aus **1** oder 1-H₂ sowie ihre Reaktionsmöglichkeiten sind in Schema 1 zusammengefaßt.

Erzeugte man $1\text{-H}^{\ominus[4]}$ durch Deprotonierung von 1-H_2 und gab das 1,n-Dibromalkan hinzu, so entstanden die Tetrahydrodianthrylalkane^[5] **3** (Ausbeute für $n=3$: 80%). Inverse Reaktionsführung, d. h. Zugabe von 1-H^{\ominus} zu einem großen Überschuß des Alkylierungsmittels, lieferte die substituierten Dihydroanthracene **4** ($n=3$ ^[6]: 60%; $n=6$: 40%; $n=8$: 38%; $n=10$: 35%).

Die isolierten Produkte **4** konnten nun durch Deprotonierung [LiNH_2 oder KNH_2 in NH_3 /Tetrahydrofuran (THF)] in das Monoanion **5** überführt werden. Die Reaktionen dieser Spezies, welche sowohl nucleophile als auch elektrophile Eigenschaften hat, hängen empfindlich von der Kettenlänge n und der Konzentration ab. Legte man LiNH_2 (3 Äq.) in NH_3 /THF (2:1, -33°C) vor und tropfte während 10 min eine 10^{-1} M Lösung von **4** (1 Äq.) in THF zu, so waren die Ausbeuten an Cyclisierungsprodukt **8** für größere Kettenlängen n gering ($n=3^{[7,8]}$: 62%; $n=6$: 8%; $n=8$: 0%; $n=10$: 8%). Als vorteilhafter erwies sich eine Verdünnungsreaktion, bei der getrennte Lösungen von **4** (THF, $2.5 \cdot 10^{-2}$ M) und KNH_2 (NH_3 , $3 \cdot 10^{-2}$ M) über mehrere Stunden synchron in vorgelegtes NH_3 /THF (2:1, -33°C) getropft wurden. Auch hier lag das Ausbeuteminimum der Cyclisierung bei $n=8$ ($n=6$: 34%; $n=8$: 10%; $n=10$: 38%). Die höheren Homologen von **8** ($n>4$) waren bisher unbekannt. **8** ($n=10$) dehydrierte leicht zum bekannten^[9] Anthracenderivat **9** ($n=10$). Die kontrollierte Umwandlung von **8** in **9** ($n=10$) gelang durch Oxidation (CdCl_2)^[10] des durch Deprotonierung aus **8** entstehenden Dianions. Anhand der ^1H -NMR-chemischen Verschiebungen der Methylenprotonen von **9** ($n=10$) und $9^{2-}/2\text{Li}^+$



Schema 1.

($n=10$) konnte die Anisotropie der diamagnetischen bzw. paramagnetischen Ringstromeffekte anschaulich verfolgt werden [9 ($n=10$): $\delta_H = 3.8$ ($\alpha\text{-CH}_2$), 1.8 ($\beta\text{-CH}_2$), 0.85 ($\gamma\text{-CH}_2$), 0.0 ($\delta,\epsilon\text{-CH}_2$); $9^{2+}/2\text{Li}^+$ ($n=10$), -50°C : $\delta_H = 0.70$ ($\alpha\text{-CH}_2$), 1.15 ($\beta\text{-CH}_2$), 1.70 ($\gamma\text{-CH}_2$), 2.35 ($\delta\text{-CH}_2$), 2.70 ($\epsilon\text{-CH}_2$); zwischen -100°C und -30°C beobachtet man temperaturabhängige Linienformänderung als Folge von Konformationsumwandlungen].

Die dritte Umwandlungsmöglichkeit von **4** und **5** besteht in der Polyreaktion zu **6**. Dieser Prozeß kann durch Verknüpfung zweier Monoanionen **5** oder durch nucleophilen Angriff der Anionen 1-H^\ominus (in NH_3/THF) bzw. $1^{2\ominus}$ (in THF) auf die Bromalkylreste von **4** bzw. **5** eingeleitet werden. Eine hohe Konzentration der Nucleophile 1-H^\ominus bzw. $1^{2\ominus}$ ist sichergestellt, wenn man **4** bzw. **5** reduktiv

[*] Prof. Dr. K. Müllen, Dipl.-Chem. D. Bender, Dr. H. Unterberg
Institut für Organische Chemie der Universität
Johann-Joachim-Becher-Weg 18-20, D-6500 Mainz 1

[**] Reduktive Umwandlungen, 7. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Stiftung Volkswagenwerk gefördert. – 6. Mitteilung: G. Neumann, K. Müllen. *Chimia* 39 (1985) 275.

aus Anthracen erzeugt. Abfangen des Dianions $1^{2\ominus}$ (Dilithiumsalz, 0,01 M in THF, -20°C) mit 1,3-Dibrompropan lieferte die Produkte **1**, **2**, **8** und polymeres Material (jeweils $n=3$) in 33, 20, 42 bzw. $\leq 5\%$ Ausbeute. Der Polymeranteil ist gering, läßt sich aber durch Temperatur- und Konzentrationserhöhung steigern; die reduktive Alkylierung von Anthracen ist unter den genannten Bedingungen nicht regioselektiv^[7,8]. Die relative Ausbeute der monomeren Cyclisierungsprodukte **2** und **8** konnte durch die Wahl der Versuchsbedingungen nicht beeinflusst werden. Demgegenüber ergab Reduktion von **1** in NH_3 und Alkylierung mit 1,3-Dibrompropan bis zu 90% Poly(9,10-dihydroanthryltrimethylen) des Typs **6**. Mit 1,2-Dibromethan fand statt einer Alkylierung die oxidative Kupplung von 1-H^{\ominus} zu 9,9',10,10'-Tetrahydro-9,9'-bianthryl (46%) statt.

Für die Chloroform-löslichen Anteile der Proben von **6** ($n=3$) beträgt das Zahlenmittel des Molekulargewichts laut Dampfdruckosmometrie je nach Synthesebedingungen zwischen 1200 und 3500. Diese Werte lassen sich durch Gelpermeationschromatographie^[11] und FD-Massenspektroskopie^[12] bestätigen. Nach den FD-Massenspektren besteht **6** ($n=3$) aus **6a**, **6b** und **6c**. Der Strukturbeweis für **6**^[13,14] wurde anhand der ^{13}C -NMR-Spektren geführt, wobei als Modelle 9,10-Dipropyl-9,10-dihydroanthracen, das Tetrahydrodianthrylpropan **3**, dessen 10,10'-Dipropylderivat sowie die von uns auf unabhängigem Wege^[12] dargestellte Modellverbindung **6a** ($m=2$, $n=3$) mit vier Dihydroanthraceneinheiten herangezogen wurden. Die Signale dieser Referenzverbindungen stimmen mit den entsprechenden des Polymers^[13] innerhalb von ± 0.3 ppm überein. Eine Quervernetzung der Ketten durch doppelte Alkylierung an C-9 oder C-10 ist anhand der NMR-Spektren von **6** nicht zu erkennen; die Anthraceneinheiten sind nur über die Positionen 9 und 10 verknüpft. Dies ist auf die hohe Selektivität der reduktiven Alkylierung in NH_3 (Alkylierung von 1-H^{\ominus}) zurückzuführen, die in THF (Alkylierung von $1^{2\ominus}$) nicht gewährleistet ist^[8,15].

Die Bildung von **6** ($n=3$) ist Nebenreaktion bei der baseinduzierten Cyclisierung von **4** zu **8**. Die wesentlich besseren Polymerausbeuten bei der reduktiven Alkylierung von **1** in NH_3 belegen, daß die Polyreaktion dabei überwiegend durch nucleophilen Angriff von 1-H^{\ominus} auf **4** oder **5** und weniger wahrscheinlich durch Reaktion zweier Moleküle **5** eingeleitet wird. In Einklang mit diesem Reaktionsablauf ist der Befund, daß das Polymer **6** ($n=3$) auch aus **3**, Lithiumamid und Dibrompropan gewonnen werden kann.

Die Dehydrierung von **6** zu **7** ($n=3$) gelang (nach Entfernen des Broms mit LiAlH_4) mit Schwefel bei 200°C . Die Löslichkeit des entstehenden braunen Materials hängt stark vom Molekulargewicht des Edukts **6** und vom Dehydrierungsgrad ab. Vollständige Dehydrierung höhermolekularer Proben lieferte in organischen Solventien unlösliche Produkte^[16].

Diese Polymersynthese kann durch Variation der Brücken und des reduzierbaren π -Systems sehr flexibel gestaltet werden^[12].

Eingegangen am 21. November 1985,
veränderte Fassung am 24. Februar 1986 [Z 1548]

[1] J. Fiedler, W. Huber, K. Müllen, *Angew. Chem.* 98 (1986) 444; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) Nr. 5.

[2] W. Huber, H. Unterberg, K. Müllen, *Angew. Chem.* 95 (1983) 239; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 242; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 288.

[3] J. H. Golden, *J. Chem. Soc.* 1961, 3741.

[4] K. Müllen, W. Huber, G. Neumann, C. Schnieders, H. Unterberg, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 801.

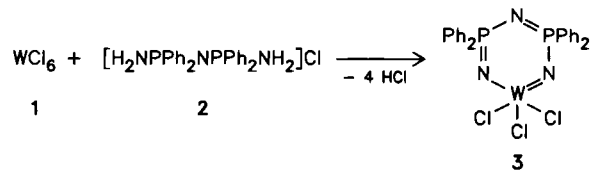
- [5] M. Daney, G. F. R. Lapouyade, H. Bouas-Lourent, *Fr. Pat.-Anm.* 2314165 (1977).
[6] E. Hobolth, H. Lund, *Acta Chem. Scand. B31* (1977) 395.
[7] D. Lipkin, G. J. Divis, R. W. Jordan, *Am. Chem. Soc. Div. Pet. Chem. Prepr.* 13 (1968) D60.
[8] F. J. Burgess, A. V. Cunliffe, D. H. Richards, *Eur. Polym. J.* 10 (1974) 665.
[9] F. Vögtle, P. K. T. Mew, *Angew. Chem.* 90 (1978) 58; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 60.
[10] R. G. Harvey, L. Nazareno, H. Cho, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 2376.
[11] Säulenkombination: μ -Ultrastayragel 10^3 Å, μ -Styragel 500 Å und 100 Å; mobile Phase: Chloroform. Wir danken Prof. Dr. R. C. Schulz und Dipl.-Chem. K. Mühlbach für experimentelle Unterstützung.
[12] Chemische und physikalische Eigenschaften von **6** und **7**: D. Bender, K. Müllen, M. Przybylski, noch unveröffentlicht.
[13] Typische ^{13}C -NMR-chemische Verschiebungen von **6** ($n=3$) (CDCl_3 , 100 MHz): δ_{C} für nichtterminale Fragmente: 46.2 ($-\text{CH}$), 42.2 ($\alpha\text{-CH}_2$), 27.0 ($\beta\text{-CH}_2$).
[14] Die Elementaranalysen ergeben korrekte Werte und zeigen zugleich, daß der Typ **6a** (mit zwei Dihydroanthracen-Endgruppen) überwiegt.
[15] F. J. Burgess, A. V. Cunliffe, D. H. Richards, *Eur. Polym. J.* 10 (1974) 657.
[16] Die Dehydrierung gelang auch mit Chloranil sowie mit $n\text{BuLi}$ /Tetramethylethyldiamin und Iod^{100} ; dabei traten jedoch Reinigungsprobleme auf. Die Strukturzuordnung der unlöslichen Proben von **7** geschah durch IR-spektroskopischen Vergleich mit Modellverbindungen (siehe 1-3 in [1]). Bei den partiell dehydrierten (löslichen) Proben konnte die Bildung der Anthracen- π -Systeme 1-H - und ^{13}C -NMR-spektroskopisch verfolgt werden.

Ein Übergangsmetallatom als Baustein eines cyclischen Phosphazens – Synthese und Struktur von $[\text{Cl}_3\text{WN}_3(\text{PPh}_2)_2]^{**}$

Von Herbert W. Roesky*, Kattesh V. Katti, Ulrich Seseke, Michael Witt, Ernst Egert, Regine Herbst und George M. Sheldrick

Frau Professor Marianne Baudler
zum 65. Geburtstag gewidmet

1983 berichteten wir über Darstellung und Struktur von $[\text{Cl}_2\text{VN}_3\text{S}_2]$, einem 1,3-Dithia-2,4,6-triazin mit einem Metallatom als sechstem Ringbaustein^[1]. Wir beschreiben hier das erste cyclische Phosphazen mit einem Metallatom im Ring. Cyclische trimere Phosphazene sind seit 1834 bekannt, und ihre Chemie ist seitdem Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen^[2]. Bisher wurden aber nur Derivate mit Substituenten am Ring, Metallkomplexe oder Polymere synthetisiert^[3]. Uns gelang jetzt, im sechsgliedrigen Phosphazenenring ein Phosphoratom durch ein Übergangsmetallatom zu ersetzen. Wolframhexachlorid **1** reagiert mit $[\text{H}_2\text{NPPH}_2\text{NPPH}_2\text{NH}_2]\text{Cl}$ **2** in Chloroform unter HCl -Abspaltung zu $[\text{Cl}_3\text{WN}_3(\text{PPh}_2)_2]$ **3**^[4].



3 liegt im festen Zustand wahrscheinlich als über Chlorbrücken verknüpftes Polymer vor. Hinweise auf die cyclische Struktur von **3** ergaben sowohl ein Massenspektrum als auch ein ^{31}P -NMR-Spektrum. Bei Elektronenstoß-Anregung gibt das Ion $[\text{M}-\text{Cl}]^{\oplus}$ eine Linie bei m/z

[*] Prof. Dr. H. W. Roesky, Dr. K. V. Katti, Dipl.-Chem. U. Seseke, Dr. M. Witt, Dr. E. Egert, R. Herbst, Prof. G. M. Sheldrick
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. K. V. K. dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für ein Stipendium.