

- [12] Das Agens **6c** ließ sich bequem aus 9,10-Dilithioanthracen und Oxetan (40%, bezogen auf 9,10-Dibromanthracen) und Bromierung des Diols **6b** herstellen.
 [13] R. G. Harvey, L. Nazareno, H. Cho, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 2376.
 [14] S. Mazur, V. M. Dixit, F. Gerson, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 5343.
 [15] Der intramolekulare Elektronenaustausch erfordert keine enge, durch Abstoßungskräfte benachteiligte Annäherung der π -Systeme, wie es für die Bildung von Ladungsübertragungskomplexen oder Excimeren notwendig wäre; siehe [5b].
 [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.
 [17] J. Mortensen, J. Heinze, D. Bender, J. Fiedler, K. Müllen, noch unveröffentlicht.

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

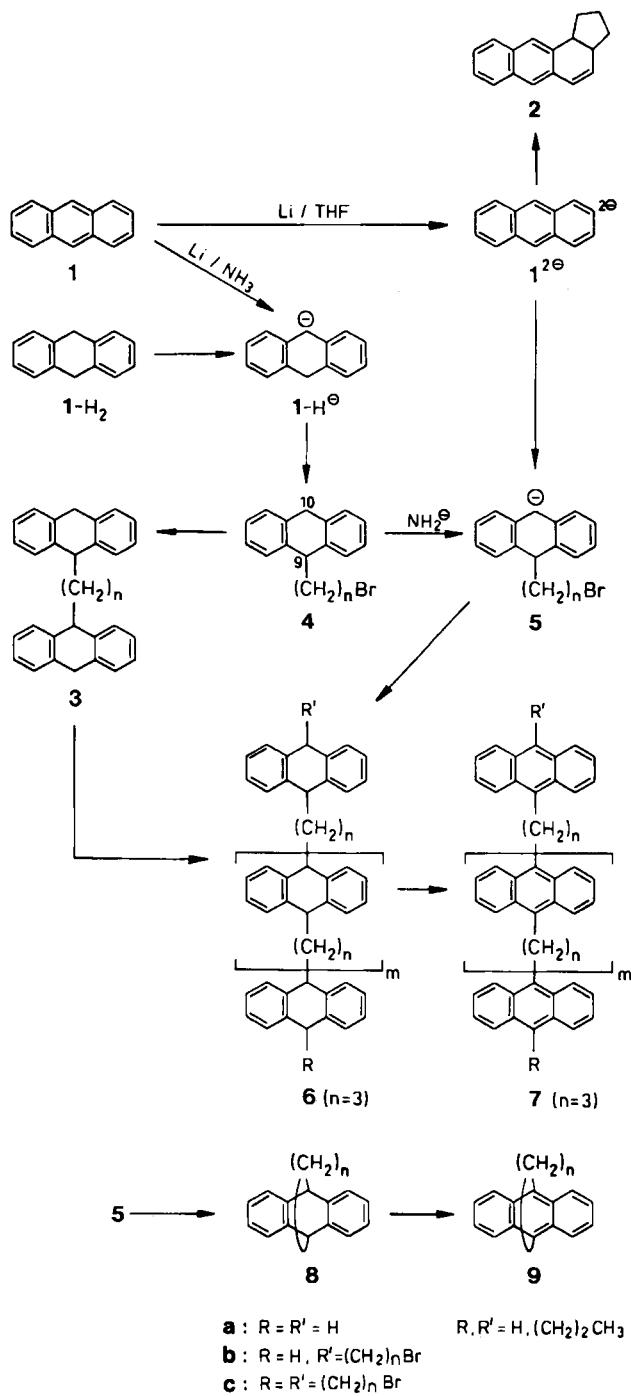
Von Dietmar Bender, Heinz Unterberg und Klaus Müllen*

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.

Schlüsselzwischenstufen 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-H[⊖]**^[4] durch Deprotonierung von **1-H₂** 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[⊖]** 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 [LiNH₂ oder KNH₂ in NH₃/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 LiNH₂ (3 Äq.) in NH₃/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 · 10⁻² M) und KNH₂ (NH₃, 3 · 10⁻² M) über mehrere Stunden synchron in vorgelegtes NH₃/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 (CdCl₂)^[10] des durch Deprotonierung aus **8** entstehenden Dianions. Anhand der ¹H-NMR-chemischen Verschiebungen der Methylenprotonen von **9** (n=10) und **9^{2⊖}/2Li[⊕]**



Schema 1.

(n=10) konnte die Anisotropie der diamagnetischen bzw. paramagnetischen Ringstromeffekte anschaulich verfolgt werden [**9** (n=10): δ_H = 3.8 (α-CH₂), 1.8 (β-CH₂), 0.85 (γ-CH₂), 0.0 (δ,ε-CH₂); **9^{2⊖}/2Li[⊕]** (n=10), -50°C: δ_H = 0.70 (α-CH₂), 1.15 (β-CH₂), 1.70 (γ-CH₂), 2.35 (δ-CH₂), 2.70 (ε-CH₂); 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[⊖]** (in NH₃/THF) bzw. **1^{2⊖}** (in THF) auf die Bromalkylreste von **4** bzw. **5** eingeleitet werden. Eine hohe Konzentration der Nucleophile **1-H[⊖]** bzw. **1^{2⊖}** 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. Afsangen des Dianions **1²⁻** (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. <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 NH₃ 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⁺** 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 ¹³C-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 NH₃ (Alkylierung von **1-H⁺**) zurückzuführen, die in THF (Alkylierung von **1²⁻**) nicht gewährleistet ist^[8,15].

Die Bildung von **6** (n=3) ist Nebenreaktion bei der baseninduzierten Cyclisierung von **4** zu **8**. Die wesentlich besseren Polymerausbeuten bei der reduktiven Alkylierung von **1** in NH₃ belegen, daß die Polyreaktion dabei überwiegend durch nucleophilen Angriff von **1-H⁺** 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 LiAlH₄) 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 reduziblen 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.

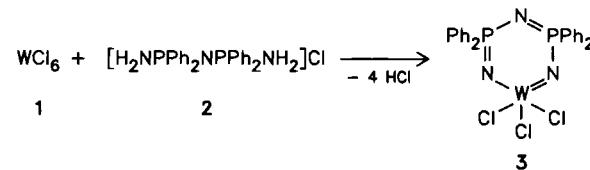
- [5] M. Daney, G. F. R. Lapouyade, H. Bouas-Lourent, *Fr. Pat.-Anm.* 2314165 (1977).
- [6] E. Hobolt, H. Lund, *Acta Chem. Scand.* B31 (1977) 395.
- [7] D. Lipkin, G. J. Divis, R. W. Jordan, *Am. Chem. Soc. Div. Pet. Chem. Prepr.* 13 (1968) D60.
- [8] F. J. Burgess, A. V. Cunliffe, D. H. Richards, *Eur. 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] Säulenkomposition: μ-Ultrastyragel 10³ 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 ¹³C-NMR-chemische Verschiebungen von **6** (n=3) (CDCl₃, 100 MHz): δ_C für nichtterminale Fragmente: 46.2 (-CH), 42.2 (α-CH₂), 27.0 (β-CH₂).
- [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 nBuLi/Tetramethylmethylethyldiamin und Iod^[10]; 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 ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopisch verfolgt werden.

Ein Übergangsmetallatom als Baustein eines cyclischen Phosphazens – Synthese und Struktur von [Cl₃WN₃(PPh₂)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 [Cl₂VN₃S₂]¹, einem 1,3-Dithia-2,4,6-triazin mit einem Metallatom als sechstem Ringbaustein^[1]. Wir beschreiben hier das erste cyclische Phosphazene 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 Phosphazengitter ein Phosphoratom durch ein Übergangsmetallatom zu ersetzen. Wolframhexachlorid **1** reagiert mit [H₂NPPh₂NPPh₂NH₂]Cl **2** in Chloroform unter HCl-Abspaltung zu [Cl₃WN₃(PPh₂)₂]³^[4].



3 liegt im festen Zustand wahrscheinlich als über Chlrorbrücken verknüpftes Polymer vor. Hinweise auf die cyclische Struktur von **3** ergaben sowohl ein Massenspektrum als auch ein ³¹P-NMR-Spektrum. Bei Elektronenstoß-Anregung gibt das Ion [M-Cl]⁺ 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.