

Polyethylenterephthalat sowie Plättchen aus Polytetrafluorethylen, Platin oder Silicium. Sowohl beim Ein- als auch beim Austauschen wird die Substanz entsprechend der angebotenen Fläche übertragen. Ebenso lassen sich Mischungen von 1 und 2 spreiten und übertragen.

Orientierung und Homogenität der Schichten erkennt man daran, daß Glasplättchen, die mit dem Polymer beschichtet sind, zwischen gekreuzten Polarisationsfiltern Doppelbrechung und homogene Auslöschung über das gesamte Präparat zeigen. Ferner zeigen die Proben dichroitisches Verhalten. Die Absorption von linear polarisiertem Licht hängt bei senkrechtem Einfall auf die Ebene des Substrats vom Winkel zwischen Polarisationssebene und Tauchrichtung ab, und zwar einheitlich über die Gesamtfläche eines Präparats von ca. 2 cm² (Abb. 2a). Die Absorption nimmt linear mit der Zahl der Einzelschichten zu. Im Maximum der Absorption des Polymers beträgt das dichroitische Verhältnis 2.7 (berichtigt für die Eigenabsorption des als Träger verwendeten hydrophobisierten Glases); dieser Wert ist unabhängig von der Zahl der Einzelschichten (vgl. Abb. 2b). Durch 30 min Tempern der frisch hergestellten Schichten bei 140°C kann das dichroitische Verhältnis ohne Veränderung der durch die Tauchrichtung festgelegten Orientierung auf 5.8 erhöht werden. Zwischenwerte sind durch Variation des Temperprozesses einstellbar. Der einmal fixierte Wert bleibt nach einem Alterungsprozeß bei Raumtemperatur von ca. zwei Wochen bei erneutem Erhitzen bis 260°C konstant; erst oberhalb 280°C beginnt die Zersetzung der Schichten.

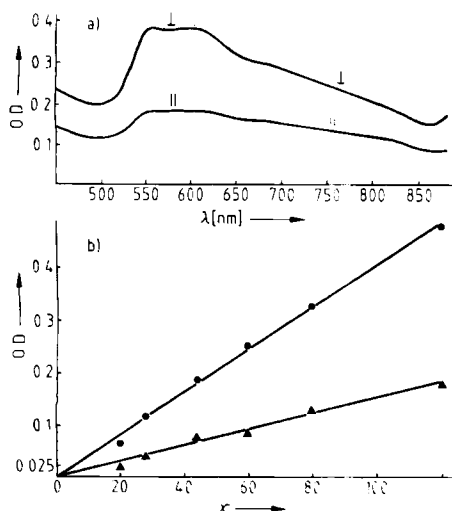


Abb. 2. a) UV/VIS-Absorptionsspektrum der Multischicht aus dem Polymer 1 (80 Einzelschichten) auf Glas, das mit Dichlordimethylsilan vorbehandelt worden war. I, Polarisationssebene senkrecht, II parallel zur Tauchrichtung des Substrats; — Eigenabsorption des hydrophobisierten Glases. b) Optische Dichte in Abhängigkeit von der Zahl x der Einzelschichten (Dicke einer Einzelschicht = 1.96 nm). (●) Polarisationssebene senkrecht, (▲) parallel zur Tauchrichtung des Substrats.

Auf Platinelektroden aufgezogene Schichten sind elektroaktiv. Das Polymer 1 zeigt im cyclovoltammetrischen Experiment (Acetonitril, Tetrabutylammoniumperchlorat, 1 mmol) den ersten Reduktionspeak bei -1.5 V und den ersten Oxidationspeak bei $+0.25$ V gegen eine Ag/AgCl-Referenzelektrode.

Die Herstellung von Multischichten aus unsubstituierten oder substituierten Phthalocyaninen ist von mehreren Autoren versucht worden^[6,7]. Dabei trat stets das Problem der Domänenbildung sowie einer undefinierten Lage der Ringebeine zur Wasseroberfläche auf. Polymere Phthalocyanine wurden unseres Wissens bisher nicht mit der LB-

Technik untersucht. Unsere Ergebnisse sind insofern überraschend, als

- 1) die untersuchten Polymere nicht im üblichen Schema als amphiphile Moleküle zu klassifizieren sind;
- 2) die Makrocyclen in der Wiederholungseinheit mit ihrer Ringebeine senkrecht zur Wasseroberfläche, d. h. in der Multischicht senkrecht zur Substratebene angeordnet sind. Letzteres ergibt sich eindeutig aus dem Schub-Flächen-Diagramm und den Reflexlagen in den Beugungsdiagrammen; diese und das optische Verhalten belegen ferner, daß die Richtung der Polymerketten mit der Tauchrichtung übereinstimmt;
- 3) offenbar eine festanaloge Phase des Polymers auf der Wasseroberfläche vorliegt, die bei der Übertragung mechanisch so beeinflusst wird, daß auf dem Träger eine einheitliche Molekülorientierung ohne Bildung von Domänen resultiert; als Ordnungsparameter dient das dichroitische Verhältnis. Im Zusammenhang mit der Beobachtung, daß durch nachträgliches Tempern die Molekülorientierung erheblich verbessert werden kann, vermuten wir, daß der Zustand des Polymers sowohl auf der Wasseroberfläche als auch in der Multischicht als flüssig-kristallin zu beschreiben ist^[8].

Eingegangen am 31. Juli,
veränderte Fassung am 9. September 1986 [Z 1882]

- [1] H. Kuhn, D. Möbius, *Angew. Chem.* 83 (1971) 672; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 10 (1971) 620; Special Issue on LB-Films, *Thin Solid Films* 66 (1980); Proc. First Int. Conf. on LB-Films, Durham 1982, *ibid.* 99 (1983); Proc. Second Int. Conf. on LB-Films, Schenectady, NY 1985, *ibid.* 134-136 (1985/1986).
- [2] G. Lieser, B. Tieke, G. Wegner, *Thin Solid Films* 68 (1980) 77.
- [3] M. Sugi, *J. Mol. Electronics* 1 (1985) 3.
- [4] a) E. Orthmann, G. Wegner, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 7 (1986) 243; b) E. Orthmann, *Dissertation*, Universität Mainz 1986.
- [5] Das Monomer 2 wurde durch zweifache Bromierung von Guajacol im Kern, Veretherung der freien Hydroxygruppe nach Williamson, Austausch des Broms durch Nitrilgruppen und Umsetzung des Dinitrils zum Isoindoldiimin in üblicher Weise gewonnen. Die ausführliche Beschreibung der Synthese findet sich in [4b].
- [6] A. W. Snow, N. L. Jarvi, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 4706; J. R. Fryer, R. A. Hann, B. L. Eyres, *Nature (London)* 313 (1985) 382; S. Baker, C. G. Roberts, M. C. Petty, M. V. Twigg, *Thin Solid Films* 129 (1983) 71.
- [7] D. W. Kalina, S. W. Crane, *Thin Solid Films* 134 (1985) 109. Diese Autoren konnten mit octaalkoxysubstituierten Kupferphthalocyaninen Monoschichten auf dem Langmuir-Trog erzeugen, wobei die Makrocyclen anfangs coplanar zur Wasseroberfläche liegen, beim Aufziehen unter Aggregatbildung jedoch ziegelartig zu Mikrostackeln übereinander geschoben werden. Die Einzelstackel zeigen ähnlich wie in unserem Fall Vorzugsorientierung in Tauchrichtung.
- [8] Mit Polymeren aus symmetrisch substituierten Phthalocyaningrundeinheiten konnten wir bisher keine vergleichbaren Ergebnisse erhalten. Wir vermuten, daß die Orientierbarkeit der hier beschriebenen Systeme mit deren nicht zur Bildung eines regulären Gitters befähigten Struktur zusammenhängt.

Ein einfacher Weg zu 2,3,11,12-Dibenzo-1,4,7,10,13,16-hexathia-2,11-cyclooctadecadien (Hexathio-dibenzo[18]krone-6)**

Von Dieter Sellmann* und Peter Frank

Cyclische Polythioether sind potentiell starke Liganden für viele Übergangsmetalle und deswegen wichtige Bau-

[*] Prof. Dr. D. Sellmann, Dipl.-Chem. P. Frank
Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Egerlandstraße 1, D-8520 Erlangen

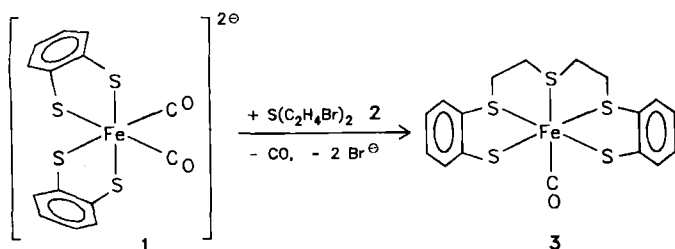
[**] Übergangsmetallkomplexe mit Schwefelliganden, 25. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Dr.-Otto-Röhm-Gedächtnisstiftung gefördert. — 24. Mitteilung: D. Sellmann, J. Keller, H. P. Beck, W. Milius, *Z. Naturforsch.*, im Druck.

steine, unter anderem für Modellverbindungen von Redox-enzymen, deren aktive Zentren schwefelkoordinierte Metallatome aufweisen^[1].

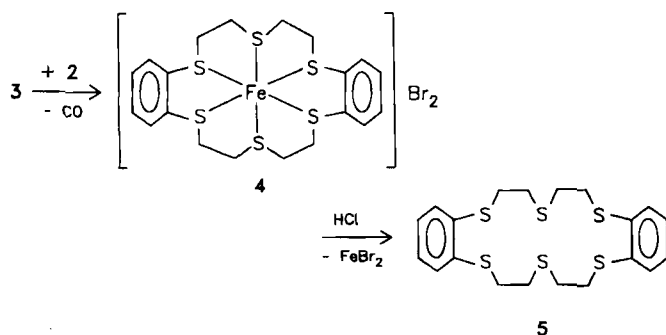
Die systematische Erforschung der Komplexchemie dieser Liganden wird jedoch dadurch behindert, daß sie vielfach nur schwierig oder gar nicht zugänglich sind. Die Synthese solcher Verbindungen durch Kondensationsreaktionen liefert auch nach dem Verdünnungs- oder Phasentransfer-Prinzip häufig in niedrigen Ausbeuten nur Substanzgemische, die aufwendig getrennt werden müssen^[2,3].

Wie sich solche Verbindungen mit geeigneten Templat-Zentren leicht erhalten lassen können, wurde kürzlich am Beispiel von 1,4,7-Trithiacyclononan gezeigt: Es wird aus 2,2'-Thiodiethanthiol bei Reaktionen nach dem Verdünnungsprinzip nur in 0.04 bis 4.4%^[3b], an $[\text{Mo}(\text{CO})_3]$ -Zentren hingegen in 60% Ausbeute gebildet^[4]. Da jedoch Templat-Reaktionen im Prinzip katalytische Reaktionen sind, läßt sich erwarten, daß sie im Hinblick auf Reaktionsablauf und Substrat empfindlich durch die Eigenschaften der Metall-Templat-Zentren beeinflusst werden. Wie wir jetzt gefunden haben, sind $[\text{Fe}^{\text{I}}\text{CO}]$ -Zentren hervorragend für die Synthese des neuen Liganden 2,3,11,12-Dibenzo-1,4,7,10,13,16-hexathia-2,11-cyclooctadecadien **5** geeignet; **5** ist das Schwefelanalogon des bekannten cyclischen Polyethers Dibenzo[18]krone-6.

Bei der Synthese des Komplexes **3**^[5] werden die Thiolatliganden von **1** bei Raumtemperatur in Tetrahydrofuran (THF) stufenweise durch **2** alkyliert. Wie an entsprechenden Ruthenium-Komplexen beobachtet wurde, lassen sich Liganden wie in **3** nur dann unter milden Bedingungen zu Polythioethern alkylieren, wenn an das Metallzentrum substitutionslabile (neutrale) Coliganden koordiniert sind. Der Ersatz dieser Coliganden durch Anionen (aus dem Alkylierungsmittel) vermeidet die Bildung von schwer alkylierbaren Komplexkationen^[6].



Da der CO-Ligand in **3** bei Raumtemperatur substituierungsinert ist, haben wir versucht, ihn unter energischeren Bedingungen (7 h Rückfluß in THF) abzuspalten (**3** braucht nicht isoliert zu werden). Dabei entsteht ein rotbrauner Feststoff, dessen Elementaranalyse auf die Bildung des Komplexes **4** hinweist. Die Hydrolyse von **4** mit



HCl liefert eine gelbliche Lösung, aus der die Titelverbindung **5** mit 55% Ausbeute isoliert werden kann.

Arbeitsvorschrift

5: 5.1 g (11.17 mmol) **1** und 2.77 g (11.17 mmol) **2** werden in 500 mL siedendem THF 7 h erhitzt, wobei sich eine braune Suspension bildet, aus der das Lösungsmittel vollständig abgezogen wird. Der rotbraune Rückstand wird mit 2×50 mL Et_2O digeriert, in 300 mL THF aufgenommen, mit 8 mL conc. HCl versetzt und ca. 2 h zum Sieden erhitzt, bis sich eine gelbliche Lösung bildet. Abziehen des Lösungsmittels ergibt ein gelbliches Pulver, das mit 2×25 mL Et_2O gewaschen und in 200 mL CH_2Cl_2 gelöst wird. Ausschütteln der CH_2Cl_2 -Lösung mit 2×50 mL H_2O , Trocknen über Na_2SO_4 , Einengen auf ein Fünftel und Köhlen auf -30°C liefern einen gelblichen Feststoff. Umkristallisation aus 50 mL CH_2Cl_2 bei $30^\circ\text{C} \rightarrow -30^\circ\text{C}$ ergibt 2.85 g (55%) analysenreines **5** in farblosen Kristallen; $\text{Fp} = 161^\circ\text{C}$; $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CD_2Cl_2): $\delta(\text{C}_6\text{H}_5) = 7.3$ (m, 4), 7.2 (m, 4); $\delta(\text{CH}_2) = 3.1$ (m, 8), 2.7 (m, 8); MS (FD): m/z 456 (M^+).

Bei etwa halb so großen Ansätzen wurden Ausbeuten bis zu 75% erhalten; das Eintopfverfahren mit den Edukten $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{SH})_2$, LiOH, CO und **2** lieferte 45% Ausbeute.

Eingegangen am 4. August,
ergänzt am 19. September 1986 [Z 1890]

- [1] a) K. Wieghardt, W. J. Küppers, J. Weiss, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 3067; b) P. W. R. Corfield, C. Ceccarelli, M. D. Glick, J. W.-Y. Moy, L. A. Ochrymowycz, D. B. Rorabacher, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 2399; c) A. J. Blake, R. O. Gould, A. J. Lavery, M. Schröder, *Angew. Chem.* 98 (1986) 282; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 274 und dort jeweils zit. Lit.
- [2] Vgl. dazu [1a, b] sowie C. Baldoli, P. DelButtero, S. Maiorana, A. Papagni, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 1181; P. Singh, G. Arora, *Heterocycles* 23 (1985) 2815; J. S. Bradshaw, J. Y. K. Hui, *J. Heterocycl. Chem.* 11 (1974) 649. Spezielle Kondensationsmittel oder Ionen, z.B. Cs_2CO_3 [3a] bzw. Benzyltrimethylammonium-Ionen [3b], können die Ausbeute in einigen Fällen drastisch steigern; die Trennungprobleme werden allerdings nicht beseitigt [1b].
- [3] a) J. Buter, R. M. Kellogg, *J. Org. Chem.* 46 (1981) 4481; b) W. N. Setzer, C. A. Ogle, G. S. Wilson, R. S. Glass, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 266.
- [4] D. Sellmann, L. Zapf, *Angew. Chem.* 96 (1984) 799; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 807.
- [5] D. Sellmann, U. Kleine-Kleffmann, *J. Organomet. Chem.* 247 (1983) 307.
- [6] Vgl. dazu die systematische Beeinflussung der Alkylierung von $[\text{Ru}(\text{PR}_3)_2\text{dtd}]$ ($\text{PR}_3 = \text{PMe}_3$, PPh_3 ; $\text{dtd}^{2-} = 2,3,8,9$ -Dibenzo-1,4,7,10-tetrathia-2,8-decadien(2-)) durch die PR_3 -Liganden: D. Sellmann, M. Waerber, G. Huttner, L. Zsolnai, *Inorg. Chim. Acta* 118 (1986) 49.

Gruppentransfer-Polymerisation von Acrylsäureestern mit Alkylthio- oder Arylthiosilanen als Initiatoren

Von Manfred T. Reetz*, Ralph Ostarek,
Karl-Erwin Piejko, Dieter Arlt und Bruno Bömer

Die Polymerisation von Methacrylsäureestern zu lebenden Polymeren mit enger Molmassenverteilung bei Raumtemperatur ist erst vor kurzem durch die Gruppentransfer-Polymerisation möglich geworden^[1]. Dieser technisch vielversprechende Prozeß wird durch eine Michael-Addition, z.B. des *O*-Silylketenacetals **1**, an Methylmethacrylat **2** in Gegenwart von anionischen Katalysatoren eingeleitet. Beispiele sind $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{S}^+\text{Me}_3\text{SiF}_2^-$ (TASF) oder $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{S}^+\text{HF}_2^-$ (TASHF₂). Das Kettenwachstum erfolgt durch wiederholte Michael-Additionen, bei denen die Silylgruppe jeweils auf das Kettenende übertragen wird. Dabei bildet sich das lebende Polymer **3** mit einer *O*-Silylketenacetal-Endgruppe, das sich zum Beispiel durch Methanolyse desilylieren läßt.

[*] Prof. Dr. M. T. Reetz, Dr. R. Ostarek
Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg
Dr. K.-E. Piejko, Prof. Dr. D. Arlt, Dr. B. Bömer
Bayer AG, 5090 Leverkusen, Bayerwerk