

- C. G. Schwarzer, *Ind. Eng. Chem.* **1955**, *47*, 2311; L. A. Paquette, W. D. Klobucar, R. A. Snow, *Synth. Commun.* **1976**, *6*, 575.
- [5] H.-H. Hörhold, A. Müller, R. Ozegowski, *J. Prakt. Chem.* **1975**, *317*, 877.
- [6] M. S. Newman, L. F. Fee, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 4468.
- [7] Ausgewählte spektroskopische Daten von **3b**: $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 7.75$ (s, 2H, H10), 7.54–7.34 (m, 12H, arom. H), 7.28, 7.16 (2d, 4H, $J = 16$ Hz, äußere olefin. H), 7.24 (s, 4H, innere olefin. H), 1.45 (s, 36H, *tert*-Butyl); $^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 151.6$ (C3, C5), 138.6, 138.2, 137.0 (C1, C9, C11), 137.0, 129.5, 129.4, 128.3 (C7, C8, C13, C15), 126.3, 126.1, 125.2 (C10, C12, C14), 122.7 (C4), 121.4 (C2, C6), 35.4, 32.0 (*tert*-Butyl); MS (EI, 70 eV): m/z 608 (M^+ , 90%), 57 (*tert*-Butyl, 100).
- [8] R. Schenk, H. Gregorius, K. Meerholz, J. Heinze, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2634.
- [9] Abfangreaktion von **3a** $^{4-}$ mit Dimethylsulfat (vierfache Methylierung): MS (EI, 70 eV): m/z 566 (M^+ , 8%), 57 (*tert*-Butyl, 70).
- [10] Die Meßapparatur wurde bereits ausführlich beschrieben: A. Bohnen, H. J. Räder, K. Müllen, *Synth. Met.* **1992**, *47*, 37. Alle Messungen wurden in THF bei -10°C mit Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat als Leitelektrolyt ($c = 10^{-2}$ M) durchgeführt, die Konzentration an elektroaktiver Substanz war 10^{-4} M. Als Arbeitselektrode wurde eine Goldscheibe von 1 mm Durchmesser, als Gegenelektrode ein konzentrisch darum gewickelter Platindraht verwendet. Ein Silberdraht diente als Quasireferenz, und die Kalibrierung wurde mit Ferrocen/Ferrocenium ($E_{1/2} = +0.310$ V gegen die Standardkalomelektrode) durchgeführt.
- [11] R. Schenk, H. Gregorius, K. Müllen, *Adv. Mater.* **1991**, *3*, 492.
- [12] Die optischen Absorptionen der Neutralverbindungen zeigen ebenfalls im Gegensatz zu den *para*-Analoga **4** keine Verschiebung der Wellenlänge λ_{max} mit zunehmender Kettenlänge ($\lambda_{\text{max}} \approx 309$ nm; siehe Tabelle 1). Die Berechnung der Absorptionsspektren nach einem Closed-shell-PPP-SCF/CI-Verfahren ergibt eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten, wenn alternierende Bindungslängen für die Doppel- und Einfachbindungen und eine leichte Verdrillung (30°) um die formalen Einfachbindungen zugrunde gelegt werden ($\lambda_{\text{max}}(\text{ber.}) = 306$ nm).
- [13] H. C. Longuet-Higgins, J. A. Pople, *Proc. Phys. Soc. London Sect. A* **1955**, *68*, 591.
- [14] Mit der Ladungsfluktuation ist auch eine Gegenionenwanderung verbunden, die bei Vorliegen von Kontaktionenpaaren am stärksten verlangsamte sein sollte. Obwohl die gewählten experimentellen Bedingungen (siehe zuvor) die Bildung von Kontaktionenpaaren begünstigen, gelingt es bei -78°C nicht, die Umwandlung zwischen A und A' einzufrieren.
- [15] R. Chance, D. S. Boudreaux, J.-L. Brédas, R. Silbey in *Handbook of Conducting Polymers*, Vol. 2 (Hrsg.: T. A. Skotheim), Marcel Dekker, New York, **1986**, S. 825.
- [16] H. Fukutome, A. Takahashi, M. Ozaki, *Chem. Phys. Lett.* **1987**, *133*, 34.

Eine homologe Reihe stabiler Polyene: Synthese, Kristallstruktur und Redoxverhalten**

Von Alfred Kiehl, Anke Eberhardt, Martin Adam,
Volker Enkelmann und Klaus Müllen*

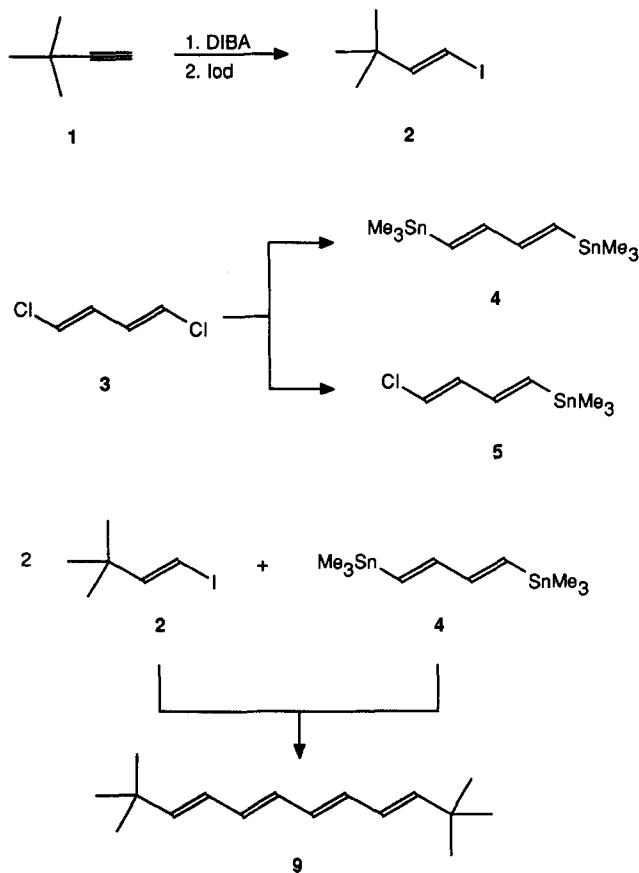
Professor Klaus Hafner zum 65. Geburtstag gewidmet

Lineare Polyene dienen einerseits in der MO-Theorie als Paradebeispiel zur Beschreibung des „Elektrons im eindimensionalen Kasten“^[1] und andererseits als defektfreie Modellverbindungen für elektrisch leitfähige Materialien wie Polyacetylen^[2]. Wir beschreiben einen einfachen Zugang zu einer homologen Reihe monodisperser Polyene, der auf der von Stille entwickelten palladiumkatalysierten Kupplung von Organozinnverbindungen mit Elektrophilen^[3] beruht. Es gelang uns zudem, cyclovoltammetrisch das Elektronentransferverhalten der Polyene zu verfolgen und kristallographisch für das Dodecahexaen all-(*E*)-**10** eine ungewöhnliche Schichtstruktur nachzuweisen.

Von Schrock und Knoll^[4] wurde kürzlich eine Synthese von Polyenen beschrieben, die auf der metathetischen Ringöffnung von Cyclobutenderivaten beruht und polydisperse

Gemische liefert; die Gewinnung definierter homologer Verbindungen muß durch chromatographische Trennung erfolgen. Wir haben einen „Bausatz“ von Olefinvorläufern hergestellt, der es ermöglicht, stabile und lösliche Polyene definierter Kettenlänge in guten Ausbeuten zu erhalten. Ein weiterer Vorteil unseres Verfahrens ist die wesentlich kleinere Katalysatormenge (2–5%), die die Gewinnung hochreiner Proben erleichtert^[5]. Die *tert*-Butyl-Endgruppen in den Titelverbindungen gewährleisten die sterische Abschirmung der Kettenenden und vermitteln gute Löslichkeit. Die Hauptkette der Polyene sollte im Gegensatz zu Carotinoiden unsubstituiert bleiben, um eine Verdrillung des π -Elektronensystems zu verhindern^[6].

Über die Hydroaluminierung von *tert*-Butylacetylen mit Diisobutylaluminiumhydrid (DIBA) und anschließende Iodspaltung gewinnt man das Iodid **2** als reines (*E*)-Isomer in 67% Ausbeute^[7]. Das Butadien **4** kann aus (*E,E*)-Dichlorbutadien **3**^[8] und zwei Äquivalenten Trimethylstannyl-lithium^[9] hergestellt werden. Man erhält so ein destillierbares Gemisch aus 65% (*E,E*)-, 31% (*E,Z*)- und 4% (*Z,Z*)-Isomer^[10].



Für die Kupplung des Vinyljodids **2** mit der bifunktionellen Sn-Verbindung **4** erwiesen sich $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]/\text{DMF}$ und $[\text{Pd}(\text{tfp})_2]/\text{DMF}$ (tfp = Trifurylphosphan, DMF = Dimethylformamid) als Katalysatorsysteme der Wahl^[11]. Sie ermöglichen bei Reaktionszeiten von ca. 1 h die Gewinnung des Tetraens **9** in g-Mengen und befriedigenden Ausbeuten (42%). Man findet bei der Kupplung zu **9** auch etwa 20% an **10** und geringe Anteile an noch höheren, geradzahigen Oligomeren. Dieser Befund erklärt sich durch einen Austausch von Iod und Trimethylzinn als Katalysator, was beispielsweise zur Bildung von **8** führt.

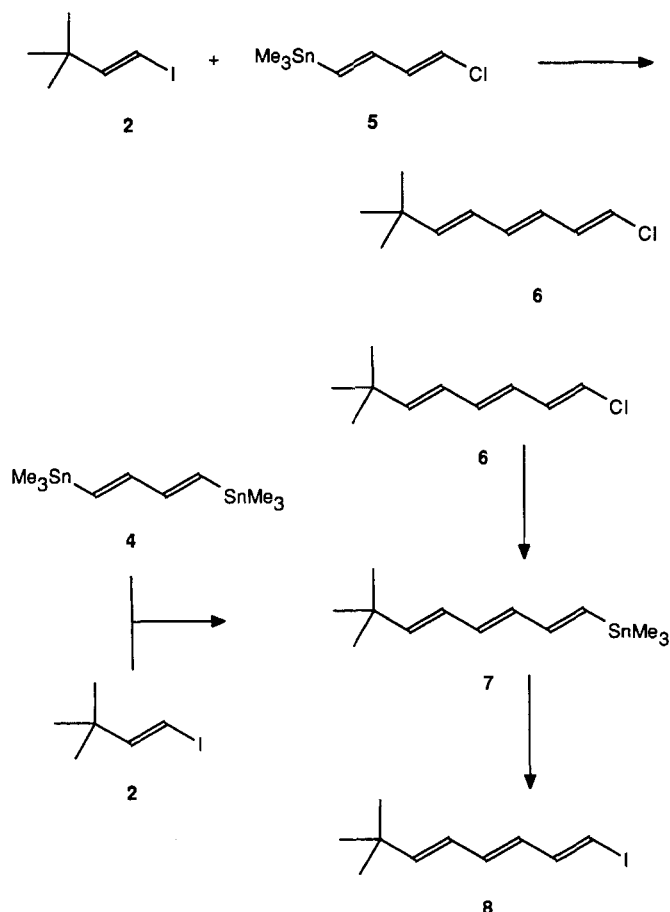
Alle Kupplungsreaktionen verlaufen unter völliger Erhaltung der Olefinconfigurationen, d. h. die Isomerenverteilung

[*] Prof. Dr. K. Müllen, Dipl.-Chem. A. Kiehl, A. Eberhardt, Dipl.-Chem. M. Adam, Dr. habil. V. Enkelmann, Max-Planck-Institut für Polymerforschung, Ackermannweg 10, W-6500 Mainz

[**] Diese Arbeit wurde von der Volkswagen-Stiftung gefördert. Wir danken der BASF AG für Cyclooctatetraen.

in den Edukten **2** und **4** findet sich exakt im Produkt **9** wieder. Reines all-(*E*)-Tetraen **9** läßt sich durch einfaches Umkristallisieren aus Ethylacetat erhalten.

Das Dichlorid **3** kann mit einem Überschuß an Trimethylstannyllithium in 1-Chlor-4-trimethylstannyl-1,3-butadien **5** überführt werden. **5** ergibt mit dem Iodid **2** in 64% Ausbeute das Chlorhexatrien **6**, wobei der im Vergleich zum Iod wesentlich reaktionsträgere Chlorsubstituent bei der Kupplungsreaktion unverändert bleibt. Durch erneute Stannylierung von **6** ist das Hexatrien **7** zugänglich. Man kann **7** auch



durch die direkte Kupplung des Iodids **2** mit dem Stannan **4** erhalten, muß dabei allerdings geringe Verunreinigungen des Monostannans **7** mit **4** (5–10%) in Kauf nehmen. Das Iodhexatrien **8** gewinnt man durch Iodspaltung des Stannylhexatriens **7**. Damit ist auch der Zugang zu höheren Polyenen eröffnet: durch die Kupplungsreaktion der Hexatriene **7** und **8** entsteht Di-*tert*-butyl-dodecahexaen **10** in 82% Ausbeute. Diese im Vergleich zum Tetraen **9** hohe Ausbeute ist durch die schon beschriebene Austauschreaktion bedingt. Da bei der Umsetzung von **7** und **8** in jedem Fall letztlich **10** als Kupplungsprodukt entsteht, ist hier die Bildung höherer Oligomere nicht zu beobachten. Das Hexadeca-octaen **11** schließlich entsteht aus dem Iodid **8** und dem Distannylbutadien **4** in 39% Ausbeute. Wie bei der Kupplung zum Tetraen **9** findet man auch hier UV-spektroskopisch und massenspektrometrisch als Nebenprodukte höhere Ene, hauptsächlich Di-*tert*-butylcosadecaen **12**. Die physikalischen Daten der Verbindungen **5–8** sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

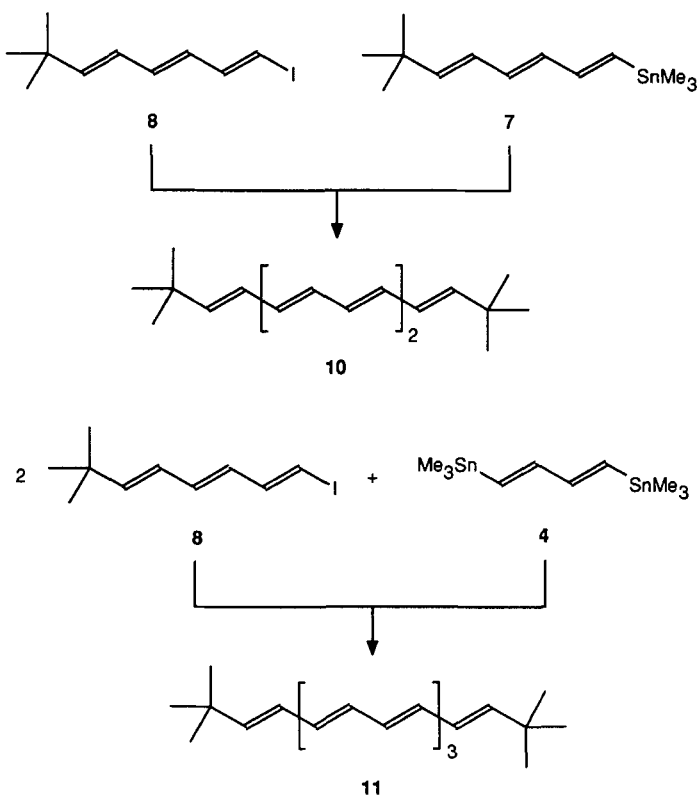
Die somit unter milden Reaktionsbedingungen zugänglichen Di-*tert*-butylpolyene (siehe [5] und *Experimentelles*) weisen im Vergleich zu anderen Polyenen^[12] eine bemerkenswerte thermische Stabilität und Beständigkeit gegen

Tabelle 1. Physikalische Daten der Verbindungen **5–8** [a].

5 : ¹ H-NMR: δ = 0.16, 0.23 (2s, 9H, CH ₃), 6.10–7.00 (m, 4H, olefin. CH); ¹³ C-NMR: δ = –9.29, –8.06 (CH ₃), 121.30, 123.41 (C4), 135.97, 136.77, 136.86, 137.22, 142.12, 142.26 (C1–C3); MS (70 eV): <i>m/z</i> 161 (17.0%), 163 (26.3%), 165 (36.0%, (H ₃ C) ₃ Sn), 233 (35.7%), 235 (73.6%), 237 (100%), 239 (35.9%), <i>M</i> ⁺ – CH ₃), 248 (1.6%), 250 (3.9%), 252 (5.0%), 254 (1.6%, <i>M</i> ⁺).
6 : ¹ H-NMR: δ = 1.04, 1.06 (2s, 9H, CH ₃), 5.75–7.00 (m, 6H, olefin. CH); ¹³ C-NMR: δ = 29.90 (CH ₃), 33.95, 34.00 (quart. C), 119.84, 120.39, 121.18, 123.23, 125.21, 126.59, 129.93, 131.59, 134.35, 134.89, 148.25, 149.08 (olefin. C1–C6); MS (70 eV): <i>m/z</i> 170, 172 (<i>M</i> ⁺ mit ³⁵ Cl, ³⁷ Cl).
7 : ¹ H-NMR: δ = 0.14, 0.22 (2s, 9H, (H ₃ C) ₃ Sn), 1.04, 1.05 (2s, 9H, (H ₃ C) ₃ C), 5.7–7.1 (m, 6H, olefin. CH); ¹³ C-NMR: δ = –9.23, –8.00 ((H ₃ C) ₃ Sn), 30.01 (<i>tert</i> -Butyl-CH ₃), 33.79 (quart. C), 125.95, 125.63, 132.98, 133.45, 133.80, 133.89, 134.29, 135.97, 146.94, 147.12, 147.43, 147.68 (C1–C6); MS (70 eV): <i>m/z</i> 57 (18.7%, <i>tert</i> -Butyl), 135 (100%, <i>M</i> ⁺ – (H ₃ C) ₃ Sn), 281 (7.8%), 283 (13.72%), 285 (17.0%, <i>M</i> ⁺ – CH ₃), 296 (2.1%), 298 (3.1%), 300 (3.9%, <i>M</i> ⁺).
8 : ¹ H-NMR: δ = 1.04, 1.06 (2s, 9H, CH ₃), 5.8–7.1 (m, 6H, olefin. CH); ¹³ C-NMR: δ = 29.84 (CH ₃), 33.99 (quart. C), 77.68, 81.35 (C1), 125.01, 125.65, 130.44, 130.80, 134.81, 138.36, 138.93, 145.92, 149.02, 149.49 (C2–C6); MS (70 eV): <i>m/z</i> 57 (66.9%, <i>tert</i> -Butyl), 105 (100%, C ₈ H ₉), 135 (20.6%, <i>M</i> ⁺ – I), 262 (53.0%, <i>M</i> ⁺).

[a] ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃), ¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃); 30°C, alle Werte bezogen auf Tetramethylsilan.

Sauerstoff auf. Durch Tieftemperaturkristallisation aus *n*-Pentan konnten quaderförmige Kristalle des Dodecahexaens **10** erhalten werden. Die Kristallstruktur^[13] von **10** ist in Abbildung 1 in zwei Projektionen gezeigt. In der Schichtstruktur sind die Moleküle sowohl bezogen auf die Schichtebene als auch auf die gezeigten Projektionsebenen geneigt, so daß der Winkel zwischen Oligoenketten in benachbarten Schichten etwa 90° beträgt. Bemerkenswerterweise erlaubt es diese Packung, die sperrigen *tert*-Butylgruppen in den Zwischenschichten so auf Lücke einzubauen, daß jede Oligoenkette von sechs Nachbarn umgeben ist und eine Anordnung entsteht, deren Subzelle der Struktur des *trans*-Polyacetylen^[14] sehr ähnlich ist. Wie andere Oligoene^[15] kann **10** deshalb auch als Modell der Packung im *trans*-Polyacetylen angesehen werden. Die Subzelle ist in Abbildung 1 oben ein-



gezeichnet und als Projektion entlang der Kettenrichtung in Abbildung 1 unten gezeigt.

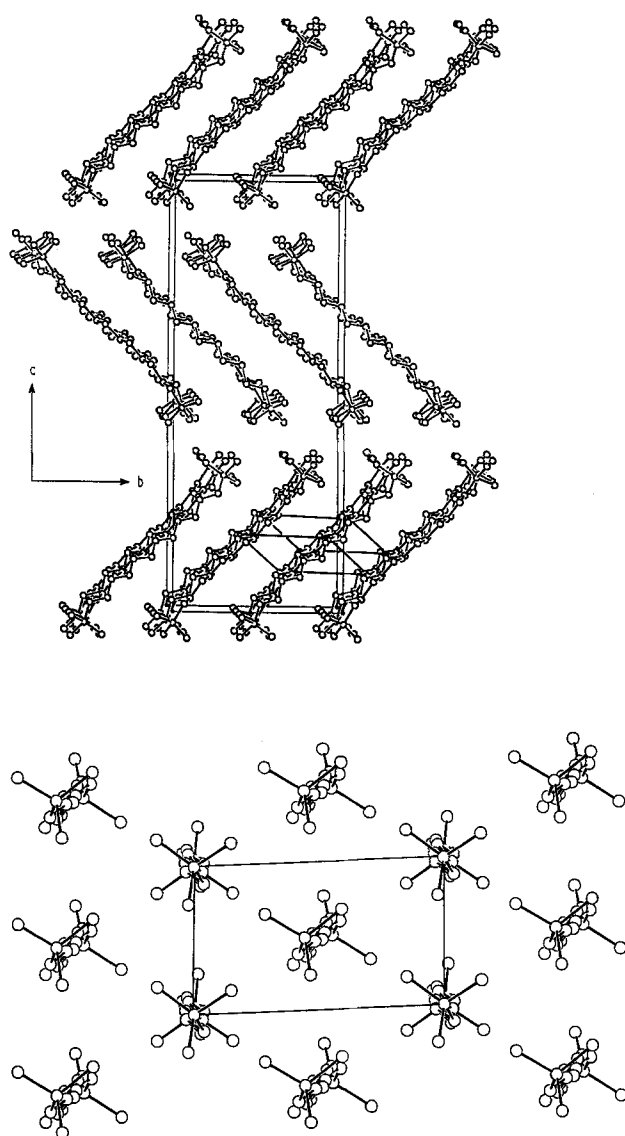


Abb. 1. Oben: Elementarzelle von **10** (ohne Wasserstoffatome). Zusätzlich ist die Subzelle des *trans*-Polyacetylens eingezeichnet. Unten: Blick in Richtung der Molekülachse von **10**.

10 zeigt, wie das *trans*-Polyacetylen^[16], keine völlige Angleichung der Längen von Doppel- und Einfachbindungen, sondern vielmehr eine alternierende Struktur. Dabei beträgt die gemittelte Länge der Doppelbindungen von **10** 1.34 Å,

die der Einfachbindungen 1.44 Å. Eine Verkürzung der Bindungslängen zur Molekülmitte hin^[15] ist nicht zu beobachten; die Längen der Doppelbindungen wie auch der Einfachbindungen sind ausschließlich statistischen Schwankungen unterworfen.

Das Dodecahexaen **10** und seine höheren Homologen können auch als Modelle für dotiertes Polyacetylen dienen, denn Polyene mit sechs bis zehn Doppelbindungen sind vergleichbar mit den Bereichen der Polyacetylenkette, die nach Oxidation oder Reduktion jeweils eine Ladung aufnehmen^[17]. Wenn es gelingt, die Redoxreaktion unter Erhalt der Schichtstruktur durchzuführen, sollten Interkalationsverbindungen entstehen, in denen die geladenen Oligoschichten von Schichten der Gegenionen getrennt vorliegen.

Wie das Polyacetylen^[18, 19] zeigen auch die hier beschriebenen Oligomere eine hohe Redoxaktivität. So weist das Cyclovoltammogramm des Tetramers **9** (siehe Tabelle 2) schon zwei Oxidations- und zwei Reduktionspeaks auf. Aus dem ersten Reduktions- und Oxidationspotential läßt sich die HOMO-LUMO-Energiedifferenz zu $\Delta E = 3.5$ eV abschätzen. Das Hexamer **10** zeigt keine ausgedehntere Redoxsequenz, wohl aber eine Verkleinerung der Energielücke ΔE auf etwa 2.9 eV. Beim Hexadeca-octaen **11** schließlich ist man in der Lage, sieben sukzessive Ladungsschritte vom Tetra-anion bis zum Trikation nachzuweisen, und ΔE verkleinert sich nochmals auf 2.6 eV. Die Bandlücke von Polyacetylen läßt sich durch Auftragung von ΔE gegen $1/n$ (n = Anzahl der Doppelbindungen) und Extrapolation ermitteln^[20]. Der resultierende Wert von 1.7 eV stimmt gut mit den experimentell und theoretisch für Polyacetylen selbst bestimmten Bandlücken (1.4–1.8 eV) überein^[18].

Wie unsere Untersuchungen zeigen, können die strukturdefinierten Polyene **9–11** einen wertvollen Beitrag zum Verständnis der Eigenschaften und der Struktur des Polyacetylens leisten. Die hier vorgestellte Synthese eröffnet zudem eine vielseitige Alternative zu konventionellen Darstellungsmethoden von Polyenen wie der Wittig-Reaktion^[7, 21]. In Kürze werden wir beschreiben, daß auch Homologe mit ungerader Anzahl von Doppelbindungen und vor allem Homologe mit noch größeren Kettenlängen zugänglich sind.

Experimentelles

Palladiumkatalysierte Kupplungsreaktionen (allgemeine Vorschrift): In einem „inertisierten“ Schlenk-Rohr unter Argonatmosphäre legt man 2–5 Mol-% Katalysator vor. Pro mmol Stannyläquivalent werden nun etwa 10 mL DMF eindestilliert. Im Falle der Verwendung von $[\text{Pd}^0(\text{dba})_3]$ (dba = Dibenzylidenacetone) fügt man noch zwei Äquivalente Trifurylphosphan hinzu. Dann gibt man über eine Kanüle das Iodid und das Stannan zu der Lösung. Der Reaktionsverlauf läßt sich durch Dünnschichtchromatographie gut verfolgen. Bei Raumtemperatur liegen die Reaktionszeiten je nach Substrat zwischen 30 und 90 min. Zur Aufarbeitung nimmt man die Lösung in Ether auf und wäscht die organische Phase dreimal mit entgastem Wasser. Anschließend wird über MgSO_4 getrocknet und der Ether abdestilliert. Die weitere Aufarbeitung der

Tabelle 2. Cyclovoltammetrische Daten von **9**, **10** und **11** [a]. $E_{1/2}$ -Werte in Volt; Referenzelektrode: gesättigte Kalomelektrode.

Verb.	Reduktion (in THF)				Oxidation (in CH_2Cl_2)		
	$E_{1/2}^4$	$E_{1/2}^3$	$E_{1/2}^2$	$E_{1/2}^1$	$E_{1/2}^1$	$E_{1/2}^2$	ΔE [eV]
9			– 2.88 [b]	– 2.52	0.99	2.0 [b]	3.5
10			– 2.46 [b]	– 2.20	0.79	1.11 [b]	2.9
11	– 2.98 [b]	– 2.79 [b]	– 2.14 [b]	– 1.96	0.63	0.83 [b]	2.6
11 [c]	– 2.75 [b]	– 2.60 [b]	– 2.08 [b]	– 1.80			

[a] $T = -20^\circ\text{C}$, $\nu = 100 \text{ mVs}^{-1}$, Leitsalz: $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$, Elektrodenmaterial: Gold. [b] Irreversibler Ladungstransfer als Folge der Abscheidung von Filmen auf der Elektrodenoberfläche. [c] In DMF/ $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ bei -30°C .

Produkte erfolgt chromatographisch auf entgastem Kieselgel oder durch Destillation.

Weitere Aufarbeitung der Polyene **9**, **10** und **11**: Tieftemperaturchromatographie (-30°C) mit *n*-Pentan/ CHCl_3 -Gemischen. Die Gewinnung isomerenreiner all-(*E*)-Polyene erfolgt durch Bestrahlen mit Licht geeigneter Wellenlänge [$\lambda > 300\text{ nm}$ bei **9** (in Gegenwart von Iod) und **10**, $\lambda > 345\text{ nm}$ bei **11**] und Umkristallisieren.

Alle analytischen Daten stimmen mit denen von Schrock et al. überein (siehe [4]).

Eingegangen am 9. Juli 1992 [Z 5456]

CAS-Registry-Nummern:

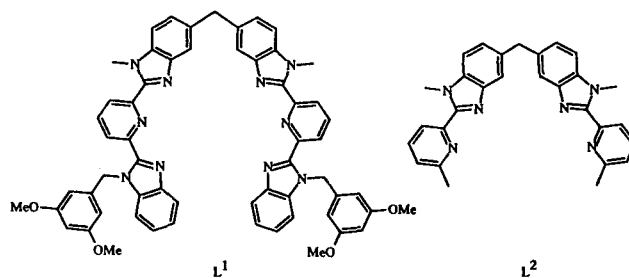
1, 917-92-0; **2**, 61382-45-4; **3**, 3588-12-3; **4**, 112008-10-3; **4(E,Z)**, 112008-09-0; **4(Z,Z)**, 112008-08-9; **5**, 144193-66-8; **6**, 144193-67-9; **7**, 144193-68-0; **8**, 144193-69-1; **9**, 121987-85-7; **10**, 121987-87-9; **11**, 121987-89-1.

- [1] I. N. Levine, *Quantum Chemistry*, 3. Aufl., Allyn and Bacon, Boston, 1983.
- [2] T. A. Skotheim, *Handbook of Conducting Polymers*, Marcel Dekker, New York, 1986; H. Kuzmany, M. Mehring, S. Roth, *Electronic Properties of Conjugated Polymers*, Springer Series in Solid State Sciences, Vol. 76, Springer, New York, 1988.
- [3] J. K. Stille, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 504–519; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 508–524.
- [4] K. Knoll, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 7989–8004.
- [5] J. K. Stille, J. H. Simpson, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 2138–2152.
- [6] F. Effenberger, H. Schlosser, *Synthesis* **1990**, 11, 1085; W. Göhring, S. Roth, M. Hanack, *Synth. Met.* **1987**, 17, 259–262.
- [7] G. Zweifel, C. C. Whitney, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 2753.
- [8] R. Criegee, W. Hörauf, W. D. Schellenberg, *Chem. Ber.* **1953**, 86, 126–132.
- [9] C. Tamborski, F. E. Ford, E. J. Soloski, *J. Org. Chem.* **1963**, 28, 237–239.
- [10] T. N. Mitchell, C. Nettelbeck, *Org. Magn. Reson.* **1987**, 25, 879. Bei der Stannylierung von **3** dürfen keinesfalls mehr als zwei Äquivalente der lithiorganischen Verbindung verwendet werden, da das Butadien **4** sonst wieder teilweise destannyliert wird. Dieser Befund widerspricht den Angaben von Ashe et al. (A. J. Ashe, S. Mahmoud, *Organometallics* **1988**, 7, 1878–1880).
- [11] Erste Kupplungsversuche von **2** und **4** mit Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0) führten selbst nach einer Woche bei Raumtemperatur zu keiner Umsetzung. Mit $[\text{PdCl}(\text{bz})(\text{PPh}_3)_2]$ (bz = Benzyl) in THF konnte das Tetraen **9** nach drei Tagen in 21% Ausbeute isoliert werden, mit $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ in der gleichen Zeit sogar in 42%.
- [12] F. Sondheimer, D. A. Efrain, R. Wolovsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 1675–1681; R. Snyder, E. Arvidson, C. Foote, L. Harrigan, L. Christensen, *ibid.* **1985**, 107, 4117–4122.
- [13] Enraf-Nonius-CAD-4-Diffraktometer ($\text{Cu}_{K\alpha}$ -Strahlung, Graphit-Monochromator, $\lambda = 1.5404\text{ \AA}$), $\text{C}_{20}\text{H}_{30}$, monokline Kristalle der Raumgruppe *Cc*. $a = 11.470(4)$, $b = 11.448(3)$, $c = 27.992(3)\text{ \AA}$, $\beta = 92.01(2)^{\circ}$, $V = 3673\text{ \AA}^3$, $Z = 8$, $\rho_{\text{ber.}} = 0.978\text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 3.707\text{ cm}^{-1}$, 2451 Reflexe, davon 2202 beobachtet ($I > 3\sigma(I)$). Die Struktur wurde durch direkte Methoden gelöst (SIR). Man findet zwei kristallographisch unabhängige Moleküle in der Elementarzelle, die sich in ihrer Bindungsgeometrie im Rahmen der Fehlergenauigkeit nicht unterscheiden. Eine empirische Absorptionskorrektur wurde durchgeführt. Im letzten Full-Matrix-Verfeinerungszyklus wurden die berechneten H-Atome im „riding-mode“ mit isotropen Temperaturkoeffizienten, die C-Atome mit anisotropen Temperaturkoeffizienten versehen. ($R = 0.056$, $R_w = 0.058$ für $w = 1$ und 181 Parameter). Die Subzelle von **10** (siehe Abbildung 1) ist verglichen mit der des Polyacetylen geringfügig aufgeweitet: $a = 8.10$, $b = 4.56$, $c = 2.47\text{ \AA}$; $V = 91.23\text{ \AA}^3$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56 661, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [14] R. H. Baughman, S. L. Hsu, L. R. Anderson, G. P. Pez, A. J. Signorelli, *NATO Conf. Ser.* **1979**, 6, 187.
- [15] R. H. Baughman, B. E. Kohler, I. J. Levy, C. Spangler, *Synth. Met.* **1985**, 11, 37–52.
- [16] J. C. Chien, F. E. Karasz, K. Shimamura, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1982**, 3, 655.
- [17] H. Kuzmany, M. Mehring, S. Roth, *Electronic Properties of Polymers and Related Compounds (Springer Ser. Solid State Sci. 63)*, Springer, Berlin, 1985.
- [18] P. M. Lathi, J. Obrzut, F. E. Karasz, *Macromolecules* **1987**, 20, 2023–2026.
- [19] P. J. Nigrey, A. G. McDiarmid, A. J. Heeger, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1982**, 83, 309–317.
- [20] J. L. Bredas, R. Silbey, D. S. Boudreaux, R. R. Chance, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 6555–6559.
- [21] C. W. Spangler, P.-K. Liu, A. A. Dembek, K. O. Havelka, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1991**, 799, zit. Lit.

Ein zweikerniger, tripelhelicaler Lanthanoid-Komplex durch Selbstorganisation**

Von Gérald Bernardinelli, Claude Piguet* und Alan F. Williams

Die selektive Bildung supramolekularer Einheiten durch Selbstorganisation stößt auf beträchtliches Interesse^[1]. Doppel-^[2] und tripelhelicale Strukturen^[3] konnten durch Komplexierung von zwei oder mehr Metall-Ionen durch vielzählige Liganden erzeugt werden; die Helixachse ist dabei die Metall-Metall-Achse. Dietrich-Buchecker und Sauvage haben einen doppelhelicalen Cu_2^+ -Komplex zur Synthese der ersten Knotenverbindung^[4] eingesetzt. Zur Steuerung der Selbstorganisation wurden bisher überwiegend 3d- oder 4d-Metall-Ionen verwendet, im Prinzip sollte jedoch jedes Metall-Ion, dessen bevorzugte Koordinationsgeometrie bekannt ist, dazu in der Lage sein. Zur Verdeutlichung dieses Prinzips und aufgrund unseres Interesses an der Photochemie von Lanthanoid-Komplexen^[5] haben wir nun den ersten zweikernigen, tripelhelicalen Lanthanoid-Komplex hergestellt und seine Struktur im Kristall durch Röntgenbeugung ermittelt. Wir konnten bereits zeigen^[3], daß ein bis(zweizähliger) Ligand mit Metall-Ionen die oktaedrische Koordination bevorzugt und eine tripelhelicale Struktur aufbaut; im Falle der Lanthanoid-Ionen, bei denen höhere Koordinationszahlen auftreten, bietet ein bis(dreizähliger) Ligand die Möglichkeit, einen tripelhelicalen Komplex mit 4f-Metall-Ionen zu bilden, von denen jedes die Koordinationszahl neun hat, wie das einkernige komplexe Kation $[\text{Eu}(\text{terpy})]^{3+}$ (terpy = Terpyridyl)^[6] und dessen (pseudo)- D_3 -symmetrischer Bau zeigt. Für diesen Zweck schien uns der Ligand **L**¹, Bis{1-methyl-2-[6-[1-(3,5-dimethoxybenzyl)benzimidazol-2-yl]pyrid-2-yl]benzimidazol-5-yl}methan, eine konsequente Weiterentwicklung unseres bereits zur Komplexierung eingesetzten Liganden **L**²^[3,7], geeignet zu sein. **L**¹ enthält zwei durch einen Spacer getrennte dreizählige Untereinheiten; über die Bildung eines einkernigen,



monohelicalen Eu^{III} -Komplexes mit dem sechszähligen Liganden Sexipyridyl (sexipy) haben Constable et al. kürzlich berichtet^[8]. Dabei war nicht ersichtlich, ob die einkernige Struktur auf das Fehlen eines Spacers zwischen den beiden terpy-Einheiten oder auf die zusätzliche Komplexierung von Nitrat-Ionen zurückzuführen ist.

Die lipophilen 3,5-Dimethoxybenzyl-Gruppen in **L**¹ an den endständigen Benzimidazol-Ringen sollen die Löslichkeit des Liganden erhöhen und ¹H-NMR-spektroskopische

[*] Dr. C. Piguet, Dr. A. F. Williams
Département de Chimie Minérale, Analytique et Appliquée
Université de Genève
30 quai Ernest Ansermet, CH-1211 Genève 4 (Schweiz)
Dr. G. Bernardinelli
Laboratoire de Cristallographie aux Rayons-X, Université de Genève

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung gefördert (Stipendium-Nummer 20.30139.90).