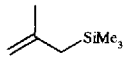
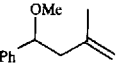
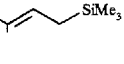
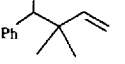
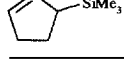
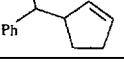


Tabelle 2. Umsetzungen von Benzaldehyddimethylacetal **1a** mit Allylsilanen in flüssigem SO₂. Reaktionszeiten sind nicht optimiert.

Reaktant	Produkt	T [°C]	t [h]	Ausb. [%]
		-60	24	85
		20	452	56
		-60	23	41

Bei der Umsetzung von **1e** mit **2a** ließ sich die Copolymerbildung durch die Zugabe eines kleinen Iodkristalls unterdrücken, was wir als Hinweis auf einen radikalischen Mechanismus der Copolymerisation deuten.

Vorversuche zur Alkylierung und Alkoxyalkylierung von Silylenolethern und/oder elektronenreichen Arenen verliefen ebenfalls erfolgreich, so daß davon ausgegangen werden kann, daß SO₂ als Solvens in zahlreichen Fällen Metallhalogenide als Lewis-Säuren zu ersetzen vermag. Da durch Zusatz katalytischer Mengen an 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylpyridin die Produktbildung unterbunden wird, muß davon ausgegangen werden, daß die Ionisation durch Säurespuren (eventuell H₂SO₃) katalysiert wird.

Experimentelles

In einem Schlenk-Rohr werden unter Stickstoff bei -40 °C 10 mL wasserfreies SO₂ einkondensiert. Darin werden 1.31 g (8.61 mmol) Benzaldehyddimethylacetal und 1.18 g (10.3 mmol) Allyltrimethylsilan unter Rühren gelöst und bei -60 °C stehen gelassen. Nach 18 h läßt man bei Raumtemperatur das SO₂ abdampfen und destilliert den Rückstand; Ausbeute: 1.34 g (96 %) *rac*-4-Methoxy-4-phenyl-1-buten **3a**.

Eingegangen am 26. Oktober 1993 [Z 6451]

- [1] N. N. Lichtin in *Carbonium Ions, General Aspects and Methods of Investigation*, Vol. 1 (Hrsg.: G. A. Olah, P. von R. Schleyer), Wiley, New York, 1968, S. 135–151; D. F. Burow („Liquid Sulfur Dioxide“) in *Chemistry of Nonaqueous Solvents*, Vol. 3 (Hrsg.: J. J. Lagowski), Academic Press, New York, 1970.
- [2] N. Tokura, *Synthesis* 1971, 639–645.
- [3] a) H. Sakurai, *Pure Appl. Chem.* 1985, 57, 1759–1770; b) T. Mukaiyama, M. Murakami, *Synthesis* 1987, 1043–1054; c) E. W. Colvin, *Silicon in Organic Synthesis*, Butterworths, London, 1981; d) W. P. Weber, *Silicon Reagents for Organic Synthesis*, Springer, Berlin, 1983; e) I. Fleming in *Comprehensive Organic Chemistry*, Vol. 3 (Hrsg.: D. H. R. Barton, W. D. Ollis), Pergamon, Oxford, 1979, S. 541; f) H. Sakurai, *Pure Appl. Chem.* 1982, 54, 1–22; g) D. Schinzer, *Synthesis* 1988, 263–273; i) I. Fleming, J. Dunogues, R. Smithers, *Org. React. N.Y.* 1989, 37, 57; j) R. Eaborn, W. Bott in *Organometallic Compounds of the Group IV Elements*, Vol. 1, (Hrsg.: A. G. MacDiarmid), Marcel Dekker, New York, 1968, Teil 1; k) I. Fleming in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 2 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming, C. H. Heathcock), Pergamon, Oxford, 1991, S. 563–593.
- [4] a) T. Tsunoda, M. Suzuki, R. Noyori, *Tetrahedron Lett.* 1980, 21, 71–74; b) H. Sakurai, K. Sasaki, A. Hosomi, *ibid.* 1981, 22, 745–748; c) T. Mukaiyama, H. Nagaoka, M. Murakami, M. Ohshima, *Chem. Lett.* 1985, 977–980.
- [5] a) Gmelin-Institut für Anorganische Chemie der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften, *Gmelin-Handbuch der Anorganischen Chemie, Schwefeloxide*, Bd. 3, 8. Aufl., Springer, Berlin, 1980, S. 95; b) M. Begtrup, *J. Chem. Educ.* 1987, 64, 974.
- [6] a) U. von der Brüggen, R. Lammers, H. Mayr, *J. Org. Chem.* 1988, 53, 2920–2925; b) H. Mayr, J.-P. Dau-Schmidt, *Chem. Ber.* 1994, 127, 213–217.
- [7] a) J.-P. Dau-Schmidt, H. Mayr, *Chem. Ber.* 1994, 127, 205–212; b) H. Mayr, *Angew. Chem.* 1981, 93, 202–204; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1981, 20, 184–186; c) H. Mayr, W. Striepe, *J. Org. Chem.* 1983, 48, 1159–1165.
- [8] a) H. Mayr, R. Pock, *Tetrahedron* 1986, 42, 4211–4214; b) G. Hagen, H. Mayr, *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 4954–4961.
- [9] H. F. Mark, N. G. Gaylord, N. M. Bikales, *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Vol. 9, Interscience Publ., New York, 1968.

Stabile, lösliche, konjugierte Kohlenstoffstäbe mit einem persilyl-ethinylierten Polytriacytlen-Rückgrat**

John Anthony, Corinne Boudon, François Diederich*, Jean-Paul Gisselbrecht, Volker Gramlich, Maurice Gross, Markus Hobi und Paul Seiler

Starre acetylenische Gerüste werden zunehmend für die Herstellung molekularer Nanostrukturen benutzt^[1]. Wir berichten hier über die Synthese der konjugierten, nanometerlangen Stabmoleküle^[2] **2–6** durch End-Capping-Polymerisierung des *trans*-Bis(triisopropylsilyl)-geschützten Tetraethinylethens **1** (Schema 1)^[3,4]. Die Oligomere **2–6** sind Polytriacytylene und stehen damit zwischen Polyacetylen^[5] und Polydiacytlen^[6] einerseits sowie dem Carbin^[7] andererseits (Schema 2). Derivate von **2–6** sollten interessante nichtlineare optische Eigenschaften zeigen^[8] und sich als molekulare Drähte eignen^[9].

trans-Bis(triisopropylsilyl)-geschützte Tetraethinylethene lassen sich leicht in Multigrammengen über einen allgemeinen Syntheseweg herstellen (Schema 3). Sowohl der Diester **14** als auch das freie Diethinyl-derivat **1** wurden röntgenstrukturanalytisch charakterisiert (Abb. 1 und 2)^[10]. Im Kristall sind die Carboxylgruppen von **14** als Folge der sterischen Hinderung zwischen der Esterfunktion und der benachbarten TIPS-Gruppe aus der Ebene des Tetraethinylethen-Gerüsts herausgedreht, und der Winkel zwischen der „besten“ Ebene (bestimmt mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate) durch C(2), C(1), O(1), O(2) und der Ebene des Tetraethinylethen-Fragments beträgt 42(1)°. Die Stabilität von kristallinem **1** ist bemerkenswert, da doppelt geschützte *trans*-Endiine beim Konzentrieren von Lösungen normalerweise rasch polymerisieren^[11]. Eine Analyse der Kristallpackung zeigt, daß die Stabilität von **1** durch den „Isolatoreffekt“ der TIPS-Gruppen bedingt ist, den wir bereits kürzlich als Ursache der Stabilisierung der Kristalle eines persilyl-ethinylierten Tetradehydro[12]annulens identifiziert haben^[12]. Die Moleküle von **1** ordnen sich im Kristall in einem Fischgrätenmuster an, wobei die reaktiven freien Ethinylreste direkt auf die Silylgruppen benachbarter Moleküle zeigen.

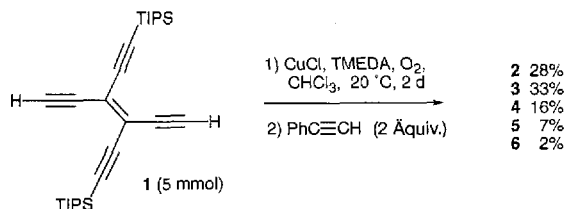
End-Capping-Reaktionen werden in der Polymerchemie zur Kontrolle der Kettenlänge eingesetzt^[13]. Nach Zugabe von Phenylacetylen zur oxidativen Polymerisierung von **1** (Schema 1) wurde ein Oligomergemisch erhalten, aus dem die Verbindungen **2–6** durch Chromatographie (SiO₂, Hexan) isoliert wurden. Bei Zusatz von Phenylacetylen im großen Überschuß (6 Äquiv.) gleich zu Beginn der Reaktion wird **2** als einziges Produkt isoliert. Wird Phenylacetylen (2 Äquiv.) nach sechs bis acht Stunden zugegeben, so werden die Oligomere **2–4** in guter Ausbeute erhalten. Zur Herstellung der längeren Derivate **5** und **6** darf das End-Capping-Reagens frühestens nach 24 Stunden zugesetzt werden.

[*] Prof. F. Diederich, J. Anthony, M. Hobi, P. Seiler
Laboratorium für Organische Chemie, ETH-Zentrum
Universitätsstrasse 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)
Telefax: Int. +1/261-3524

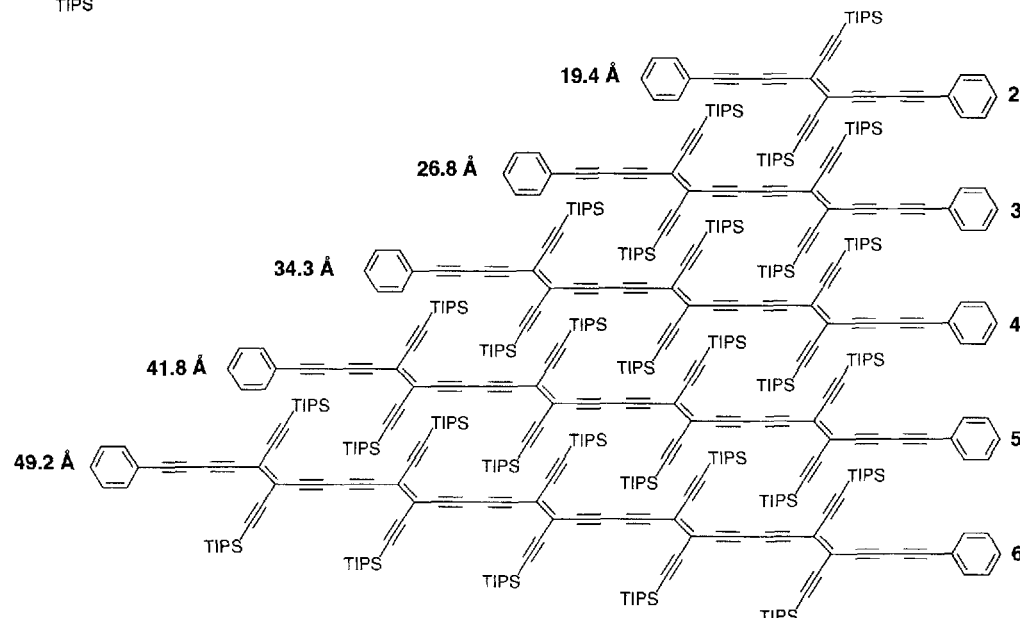
Dr. V. Gramlich
Institut für Kristallographie und Petrographie, ETH-Zentrum
Sonneggstrasse 5, CH-8092 Zürich (Schweiz)

Prof. M. Gross, C. Boudon, J.-P. Gisselbrecht
Laboratoire d'Electrochimie et de Chimie Physique du
Corps Solide U.R.A. au C.N.R.S. n° 405
Faculté de Chimie, Université Louis Pasteur,
1 et 4, rue Blaise Pascal, B.P. 296, F-67008 Strasbourg Cedex (Frankreich)

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt.



gen Molekülionen als Basispeaks wurden mit Hilfe der matrix-assistierten Laserdesorption/ionisations-Flugzeitmassenspektrometrie (MALDI-TOF-MS) erhalten (Detektion der negativen Ionen). Umkristallisierung der kürzeren Stäbe 2 und 3 aus Hexan lieferte Kristalle, die sich zur Röntgenstrukturanalyse eignen (Abb. 3 und 4). Die konjugierten Kohlenstoffgerüste bei-



Schema 1. Herstellung und Länge der löslichen Kohlenstoffstäbe 2–6. TIPS = Triisopropylsilyl, TMEDA = *N,N,N',N'*-Tetramethylethylen-diamin.

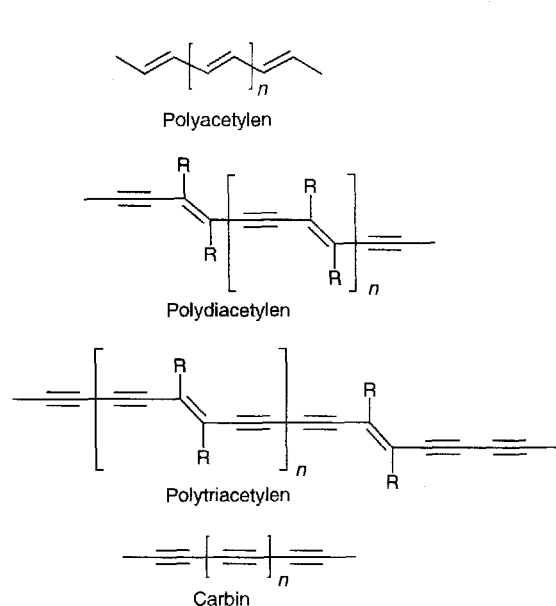
Die Oligomere 2–6 sind erstaunlich stabile, hochschmelzende Materialien (Tabelle 1), die sich auch über Monate hinweg bei Raumtemperatur weder durch Luft noch Licht zersetzen. Die TIPS-Gruppen stabilisieren die ausgedehnten Chromophore und gewährleiten zusätzlich ihre Löslichkeit in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Die kürzeren Derivate 2–4 lösen sich schon in Hexan; alle fünf molekularen Stäbe lösen sich leicht in Chloroform, was ihre vollständige Charakterisierung ermöglichte (Tabelle 1). Die Massenspektren von 2–6 mit den jewei-

der Moleküle sind einschließlich der Phenylringe nahezu planar, wobei die maximale Abweichung aus der besten Ebene durch den gesamten Kohlenstoffchromophor 0.22 Å in 2 und nur 0.03 Å in 3 beträgt^[3]. Die Abstände zwischen den *para*-Phenylkohlenstoffatomen an den beiden Stabenden betragen, in Übereinstimmung mit den berechneten Werten^[14] in Schema 1, 19.37 Å in 2 und 26.84 Å in 3.

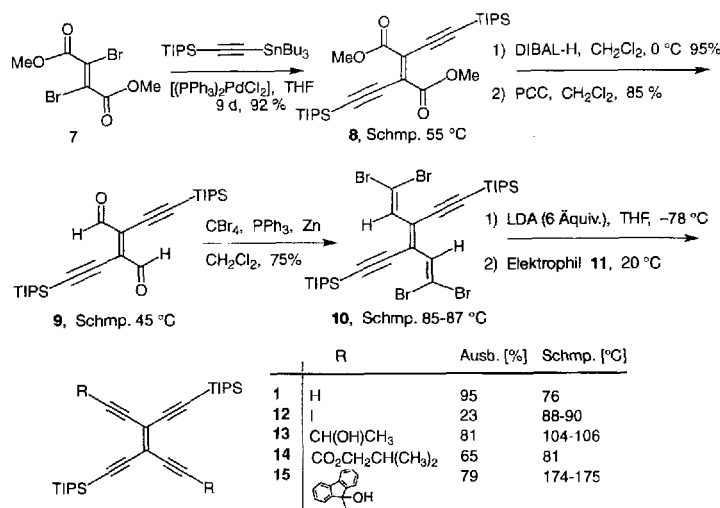
In den Elektronen-Absorptionsspektren von 2–6 (Abb. 5) nimmt die Endabsorptionswellenlänge mit zunehmender Kettenlänge der Oligomere zu. Aus der Auftragung der längstwelligen UV/VIS-Absorption einer Oligomerenreihe gegen deren Kettenlänge läßt sich die Bandlücke des entsprechenden Polymers ermit-

teln^[15]. So lieferte das Auftragen der Endabsorptionen von 2–6 gegen die reziproke Oligomerenlänge eine Gerade ($r^2 = 0.996$), deren Schnittpunkt mit der Abszisse bei 540 nm (2.3 eV) liegt, was der Endabsorption eines unendlich langen Polymers und somit seiner Bandlücke in Lösung entspricht. Diese Bandlücke ähnelt derjenigen vieler Polydiacetylene ($E_g \approx 2.1$ eV).

Von besonderem Interesse waren die Redoxeigenschaften der konjugierten Stäbe, die durch Polarographie und Cyclovoltam-



Schema 2. Progression des Polymerrückgrats vom Polyacetylen zum Carbin.



Schema 3. Synthese von *trans*-Bis(triisopropylsilyl)-geschützten Tetraethynylethen-Derivaten. 10 wurde nach Metallierung mit folgenden Elektrophilen 11 umgesetzt: H^+ , I_2 , Acetaldehyd, Isobutylchloroformiat, Fluorenol. DIBAL-H = Diisobutylaluminiumhydrid, PCC = Pyridiniumchlorochromat, LDA = Lithiumdiisopropylamid.

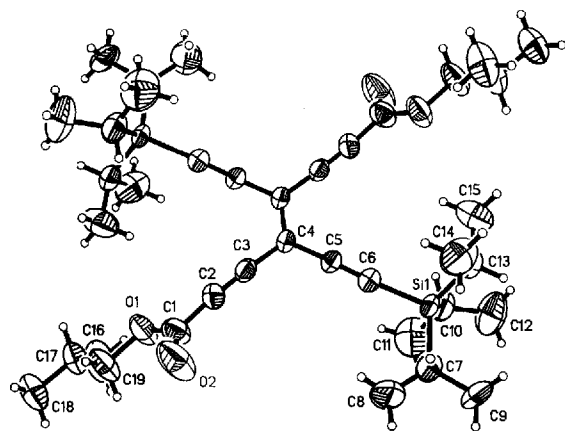


Abb. 1. Molekülstruktur von **14** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C(2)–C(3) 1.173(8), C(3)–C(4) 1.436(7), C(4)–C(5) 1.426(6), C(5)–C(6) 1.204(6), C(4)–C(4A) 1.353(11), C(1)–C(2)–C(3) 175.9(6), C(2)–C(3)–C(4) 176.7(5), C(3)–C(4)–C(4A) 121.4(4), C(3)–C(4)–C(5) 116.5(5), C(4A)–C(4)–C(5) 122.0(5), C(4)–C(5)–C(6) 178.2(6), C(5)–C(6)–Si(1) 174.8(4).

metrie in THF mit Bu_4NPF_6 als Leitsalz bestimmt wurden^[16]. Während sich die Oligomere **2–5** unterhalb +1.0 V (gegen Ferrocen) nicht oxidieren lassen, was ihre Stabilität an der Luft erklärt, werden sie leicht reduziert, wobei die Zahl der reversi-

Tabelle 1. Ausgewählte physikalische Daten der Verbindungen **2–6** [a–c].

2: Goldgelbe Kristalle, Schmp. 142–143 °C. FT-IR (KBr): $\nu = 2220$ ($\text{C}\equiv\text{C}$) cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz): $\delta = 1.16$ (s, 42H), 7.37 (m, 6H), 7.50 (m, 4H); $^{13}\text{C-NMR}$ (125.76 MHz): $\delta = 11.24$, 18.62, 74.16, 76.99, 84.56, 86.91, 101.8, 104.2, 119.8, 121.5, 128.5, 129.9, 132.5; UV/VIS (CHCl_3): λ_{max} [nm] = 256 ($\epsilon = 36700$), 275 (28100), 290 (25300), 306 (20000), 325 (15600), 394 (34000), 422 (35500), 479 (16000); MALDI-TOF-MS: m/z 637 (M^+).

3: Orangefarbene Kristalle, Schmp. 180 °C (Zers.). FT-IR (KBr): $\nu = 2200$ ($\text{C}\equiv\text{C}$) cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz): $\delta = 1.16$ (s, 42H), 1.17 (s, 42H), 7.36 (m, 6H), 7.50 (m, 4H); $^{13}\text{C-NMR}$ (125.76 MHz): $\delta = 11.17$, 11.22, 18.57, 18.60, 74.17, 78.86, 83.83, 84.29, 85.04, 87.24, 101.4, 101.7, 104.4, 105.0, 119.5, 120.6, 121.5, 128.5, 129.6, 132.5; UV/VIS (CHCl_3): λ_{max} [nm] = 270 ($\epsilon = 21000$), 290 (21000), 309 (19000), 329 (18000), 384 sh (15000), 440 (28000), 478 (31000); MALDI-TOF-MS: m/z 1073 (M^+).

4: Rote Kristalle, Schmp. 245 °C (Zers.). FT-IR (KBr): $\nu = 2179$, 2177, 2133 ($\text{C}\equiv\text{C}$) cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz): $\delta = 1.11$ (s, 42H), 1.14 (s, 42H), 1.16 (s, 42H), 7.37 (m, 6H), 7.50 (m, 4H); $^{13}\text{C-NMR}$ (125.76 MHz): $\delta = 11.16$, 11.21, 18.56, 18.60, 74.15, 78.85, 83.90, 84.15, 84.25, 84.75, 85.10, 87.29, 101.3, 101.4, 101.7, 104.5, 105.1, 105.2, 119.4, 120.1, 120.7, 121.5, 128.5, 129.6, 132.5; UV/VIS (CHCl_3): λ_{max} [nm] = 274 ($\epsilon = 40500$), 290 (41000), 311 (40100), 330 (39900), 368 (28600), 480 (63800), 506 sh (51500); MALDI-TOF-MS: m/z 1507 (M^+), 1463 (M^+ -Isopropyl), 1419 (M^+ -2-Isopropyl).

5: Rote Kristalle, Schmp. 250 °C (Zers.). FT-IR (KBr): $\nu = 2200$, 2177, 2133 ($\text{C}\equiv\text{C}$) cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz): $\delta = 1.117$ (s, 42H), 1.119 (s, 42H), 1.123 (s, 42H), 1.14 (s, 42H), 7.37 (m, 6H), 7.50 (m, 4H); $^{13}\text{C-NMR}$ (125.76 MHz): $\delta = 11.19$, 11.25, 18.54, 18.57, 74.17, 78.89, 83.90, 84.20, 84.21, 84.25, 84.67, 84.79, 85.10, 87.29, 101.31, 101.35, 101.5, 101.7, 104.5, 105.1, 105.3, 105.35, 119.3, 120.0, 120.1, 120.7, 121.5, 128.5, 129.6, 132.5; UV/VIS (CHCl_3): λ_{max} [nm] = 272 ($\epsilon = 40900$), 291 (40300), 317 (39400), 327 (38000), 366 (28300), 392 (28900), 416 sh (30600), 484 (53600), 511 sh (44600); MALDI-TOF-MS: m/z 1937 (M^+).

6: Dunkelrote Kristalle, Schmp. 250 °C (Zers.). FT-IR (KBr): $\nu = 2199$, 2168, 2152, 2130 ($\text{C}\equiv\text{C}$) cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz): $\delta = 1.116$ (br. s, 84H), 1.118 (s, 42H), 1.123 (s, 42H), 1.142 (s, 42H), 7.37 (m, 6H), 7.50 (m, 4H); $^{13}\text{C-NMR}$ (125.76 MHz): $\delta = 11.23$, 11.30, 11.46, 18.58, 18.61, 74.21, 78.93, 83.899, 84.191, 84.229, 84.289, 84.646, 84.665, 84.737, 84.801, 85.108, 87.296, 101.299 (2 ×), 101.337, 101.443, 101.712, 104.506, 105.128, 105.329, 105.344, 105.394, 119.33, 119.98, 120.11, 120.20, 120.69, 121.56, 128.5, 129.6, 132.5; UV/VIS (CHCl_3): λ_{max} [nm] = 290 ($\epsilon = 25300$), 320 (25800), 329 (25700), 367 sh (18200), 390 sh (17800), 419 sh (19700), 490 (37500), 514 sh (38700); MALDI-TOF-MS: m/z 2376 (M^+).

[a] Alle NMR-Spektren wurden in CDCl_3 aufgenommen. [b] Matrix für MALDI-TOF-Massenspektrometrie: 9-Nitroanthracen; wir danken Herrn L. Isaacs für die Aufnahme der Spektren. [c] Alle neuen Verbindungen wurden vollständig über ^1H - und ^{13}C -NMR-, FT-IR- und UV/VIS-Spektroskopie, EI-MS oder MALDI-TOF-MS sowie durch korrekte Elementaranalysen charakterisiert.

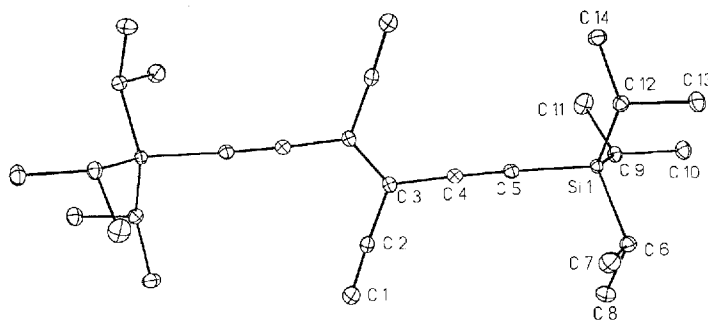


Abb. 2. Molekülstruktur von **1** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C(1)–C(2) 1.194(4), C(2)–C(3) 1.431(4), C(3)–C(3A) 1.368(5), C(3)–C(4) 1.437(3), C(4)–C(5) 1.207(3), C(5)–Si(1) 1.850(2); C(1)–C(2)–C(3) 177.3(3), C(2)–C(3)–C(3A) 121.9(3), C(2)–C(3)–C(4) 116.8(2), C(3A)–C(3)–C(4) 121.3(3), C(3)–C(4)–C(5) 177.1(3), C(4)–C(5)–Si(1) 175.4(2).

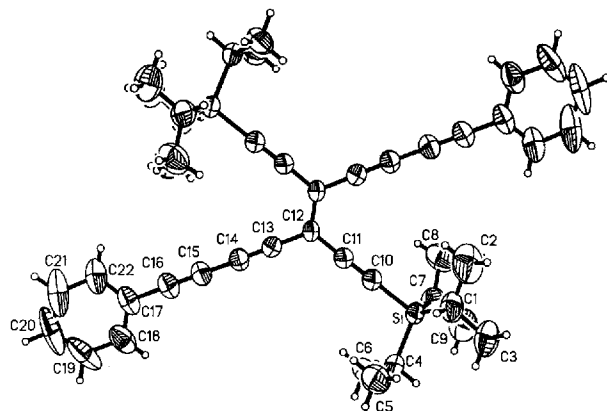


Abb. 3. Molekülstruktur von **2** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si–C(10) 1.853(6), C(10)–C(11) 1.190(6), C(11)–C(12) 1.426(6), C(12)–C(12A) 1.368(7), C(12)–C(13) 1.429(6), C(13)–C(14) 1.188(6), C(14)–C(15) 1.376(6), C(15)–C(16) 1.190(6), C(16)–C(17) 1.431(6); Si–C(10)–C(11) 178.6(3), C(10)–C(11)–C(12) 177.9(4), C(11)–C(12)–C(13) 118.2(3), C(11)–C(12)–C(12A) 121.4(4), C(12A)–C(12)–C(13) 120.4(4), C(12)–C(13)–C(14) 179.2(4), C(14)–C(15)–C(16) 178.1(4), C(15)–C(16)–C(17) 176.5(4).

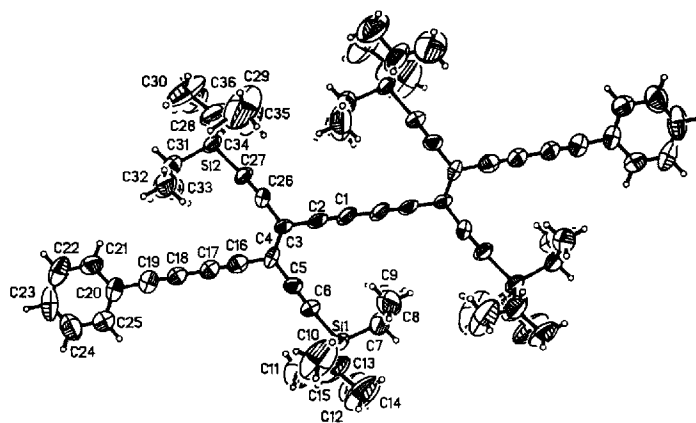


Abb. 4. Molekülstruktur von **3** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C(1)–C(1A) 1.368(3), C(2)–C(3) 1.432(2), C(3)–C(4) 1.352(2), C(4)–C(5) 1.452(2), C(5)–C(6) 1.175(2), C(6)–Si(1) 1.852(2), C(4)–C(16) 1.424(2), C(16)–C(17) 1.192(2), C(17)–C(18) 1.371(2), C(18)–C(19) 1.197(2), C(19)–C(20) 1.429(2), C(3)–C(26) 1.441(2), C(26)–C(27) 1.187(2), C(27)–Si(2) 1.844(2); C(1)–C(2)–C(3) 176.4(2), C(2)–C(3)–C(4) 119.5(2), C(3)–C(4)–C(5) 121.8(1), C(4)–C(5)–C(6) 179.6(1), C(5)–C(6)–Si(1) 175.9(8), C(3)–C(4)–C(16) 121.9(2), C(4)–C(16)–C(17) 179.6(2), C(16)–C(17)–C(18) 178.1(2), C(17)–C(18)–C(19) 178.0(2), C(18)–C(19)–C(20) 178.4(2), C(2)–C(3)–C(26) 118.1(1), C(3)–C(26)–C(27) 176.0(1), C(26)–C(27)–Si(2) 175.8(1), C(4)–C(3)–C(26) 122.4(1).

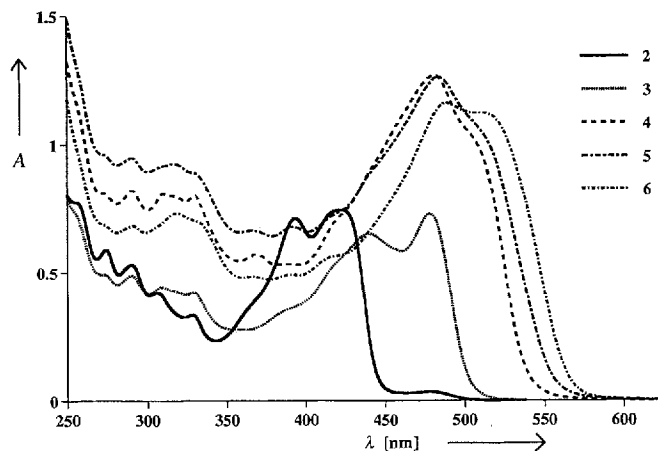


Abb. 5. Elektronen-Absorptionsspektren von 2–6 in CHCl_3 ; $c = 2.3 \times 10^{-5} \text{ M}$, $T = 293 \text{ K}$.

blen Einelektronen-Reduktionsschritte der Zahl der Tetraethynylethen-Einheiten im Stab entspricht^[17]. Mit zunehmender Oligomerenlänge erfolgt die erste Reduktion zunehmend leichter, das heißt bei weniger negativem Potential (Abb. 6). Trägt man das Reduktionspotential gegen die reziproke Oligomerenlänge auf, so erhält man für das unendlich lange Polymer fast gleiche erste und zweite Reduktionspotentiale von -1.01 V bzw. -1.05 V ^[18].

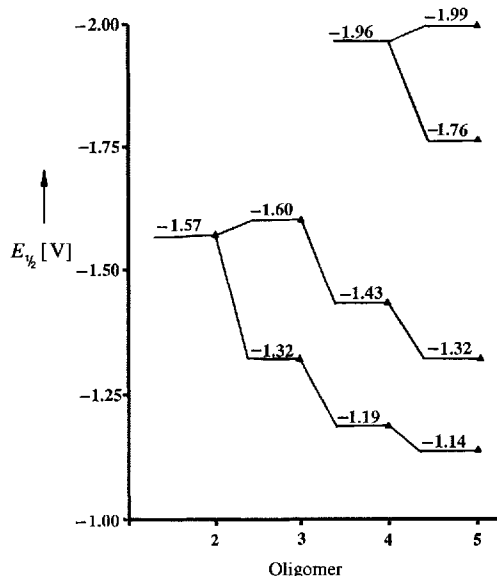
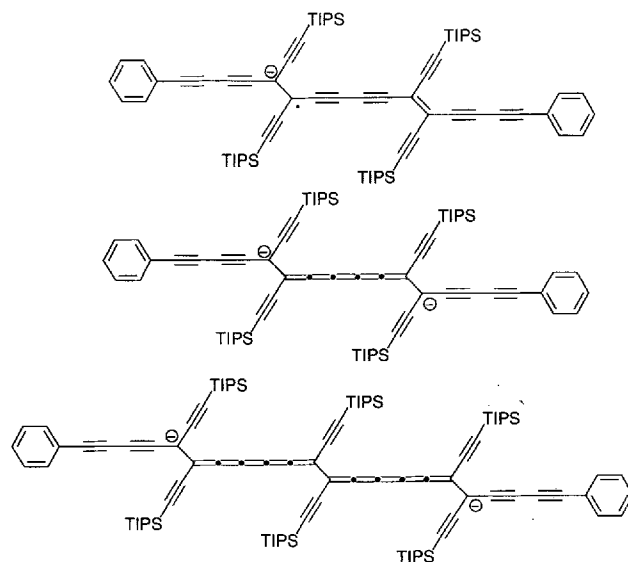


Abb. 6. Reduktionspotentiale $E_{1/2}$ (gegen Ferrocen) für die Oligomere 2–5 in THF mit Bu_4NPF_6 als Leitsalz (0.1 M).

Die nähere Analyse der Reduktionspotentiale zeigt einen interessanten Trend (Abb. 6). Bei der monomeren Verbindung 2 erfolgt die reversible Einelektronen-Reduktion bei -1.57 V ; der erste Reduktionsschritt bei der dimeren Verbindung 3 findet bei beträchtlich weniger negativem Potential statt (-1.32 V) und der zweite Reduktionsschritt bei ähnlichem Potential (-1.60 V) wie die Reduktion von 2. Die trimere Verbindung 4 nimmt das erste (-1.19 V) und zweite (-1.43 V) Elektron leicht auf, während die dritte Reduktion erst bei beträchtlich höherer Energie erfolgt (-1.96 V). Im Tetramer 5 tritt der vierte Einelektronen-Reduktionsschritt (-1.99 V) bei nahezu dem

gleichen Potential ein wie der dritte Reduktionsschritt in 4 (-1.96 V). Dieses paarweise Reduktionsverhalten läßt sich am besten mit besonders stabilen Di- und Tetraanionen erklären. Die erste Einelektronen-Reduktion liefert ein Radikalanion, das über das gesamte Oligomer delokalisiert ist (Schema 4). Für das Dianion schlagen wir eine Struktur vor, in der die beiden anionischen Zentren durch eine [5]Cumulen-Einheit getrennt sind. In einer solchen Struktur ist nicht nur die elektrostatische Abstoßung zwischen den anionischen Zentren gering, sondern die negativen Ladungen sind auch günstig über Dialkynylmethyl-Einheiten delokalisiert, deren Fähigkeit zur Bildung recht stabiler Anionen bereits früher nachgewiesen wurde^[19]. Im Trimer sind die negativen Ladungen des Dianions an den Dialkynylmethyl-Einheiten an entgegengesetzten Molekülen lokalisiert (Schema 4). Ein drittes Elektron muß sich nunmehr an die zentrale Dicumulen-Substruktur addieren, was die schwierige Bildung des Trianions erklärt.



Schema 4. Bevorzugte Strukturen des Radikalanions von 3 (oben) sowie der Dianionen von 3 (Mitte) und 4 (unten).

Mit ihrer bemerkenswerten Stabilität sollen sich Oligomere wie 2–6 als Bausteine für die molekulare Elektronik eignen. An den Stabenden sollten sich durch Variation des End-Capping-Reagens auch andere Substituenten anbringen lassen. Die Eigenschaften dieser Materialien mit Nanometer-Dimensionen könnten sich durch Austausch der lateralen Silylgruppen durch andere Substituenten ändern lassen. Die hier beschriebenen Untersuchungen an neuen Stabmolekülen haben die Vorhersage interessanter Eigenschaften der entsprechenden langen persilylierten Polytriacylene ermöglicht, über die wir demnächst berichten werden.

Eingegangen am 6. November 1993 [Z 6482]

- [1] Z. Wu, S. Lee, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8730–8732.
- [2] a) J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 91–116; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 89–112; b) P. Kaszynski, A. C. Friedli, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 601–620, zit. Lit.; c) J. Müller, K. Base, T. F. Magnera, J. Michl, *ibid.* **1992**, *114*, 9721–9722; d) X. Yang, W. Jiang, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *ibid.* **1992**, *114*, 9719–9721; e) J. Guay, A. Diaz, R. Wu, J. M. Tour, *ibid.* **1993**, *115*, 1869–1874.
- [3] A. M. Boldi, J. Anthony, C. B. Knobler, F. Diederich, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1270–1273; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1240–1242.
- [4] Das Potential substituierter Tetraethynylethene als Monomere für neue Polymere wurde unabhängig erkannt: H. Hopf, M. Kreutzler, P. G. Jones, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1471–1475.

- [5] A. J. Heeger, A. G. McDiarmid in *The Physics and Chemistry of Low Dimensional Solids* (Hrsg.: L. Alcacer), Reidel, Dordrecht, 1980, S. 353–391.
- [6] a) G. Wegner, *Angew. Chem.* 1981, 93, 352–371; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1981, 20, 361–381; b) G. Adler, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. (Part A)* 1983, 96, 1–412.
- [7] A. M. Sladkov, *Sov. Sci. Rev. Sect. B* 1981, 3, 75–110.
- [8] H. S. Nalwa, *Adv. Mater.* 1993, 5, 341–358.
- [9] a) F. L. Carter, *Molecular Electronic Devices II*, M. Dekker, New York, 1987; b) *Nanostructures Based on Molecular Materials* (Hrsg.: W. Göpel, C. Ziegler), VCH, Weinheim, 1992.
- [10] Röntgenstrukturanalysen: **14** ($C_{38}H_{60}O_4Si_2$, $M_r = 637.0$): Monokline Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14), $\rho_{\text{ver.}} = 1.046 \text{ g cm}^{-3}$, $Z = 2$, $a = 13.896(12)$, $b = 10.810(10)$, $c = 14.999(11) \text{ \AA}$, $\beta = 116.16(6)^\circ$, $V = 2022(3) \text{ \AA}^3$, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, $2\theta \leq 40^\circ$, 1900 unabhängige Reflexe, $T = 293 \text{ K}$. Die Struktur wurde über direkte Methoden gelöst (SHELXTL PLUS) und über Vollmatrixanalyse kleinster Fehlerquadrate und experimentelle Gewichtung (Schweratome anisotrop, H-Atome fixiert mit auf stereochemischen Betrachtungen beruhenden Atompositionen) verfeinert. $R(F) = 0.047$, $wR(F) = 0.060$ für 199 Variablen und 1307 beobachtete Reflexe mit $F > 4\sigma(F)$. – **1** ($C_{26}H_{44}Si_2$, $M_r = 436.8$): Monokline Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14), $\rho_{\text{ver.}} = 1.03 \text{ g cm}^{-3}$, $Z = 2$, $a = 13.443(4)$, $b = 11.762(5)$, $c = 8.904(1) \text{ \AA}$, $\beta = 92.85(0)^\circ$, $V = 1406.13 \text{ \AA}^3$, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, $2\theta \leq 50^\circ$; 2447 unabhängige Reflexe, $T = 100 \text{ K}$. Die Struktur wurde über direkte Methoden gelöst (SHELXTL PLUS) und über Vollmatrixanalyse kleinster Fehlerquadrate unter Verwendung einer isotropen Extinktionskorrektur und eines exponentiell modifizierten Gewichtungsfaktors $r = 5 \text{ \AA}^2$ verfeinert (Schweratome anisotrop, H-Atome isotrop mit auf stereochemischen Betrachtungen beruhenden Atompositionen). $R(F) = 0.038$, $wR(F) = 0.039$ für 159 Variablen und 1578 beobachtete Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$. – **2** ($C_{44}H_{52}Si_2$, $M_r = 637.0$): Monokline Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14), $\rho_{\text{ver.}} = 1.046 \text{ g cm}^{-3}$, $Z = 2$, $a = 8.40(2)$, $b = 15.570(6)$, $c = 15.57(4) \text{ \AA}$, $\beta = 96.7(2)^\circ$, $V = 2023(7) \text{ \AA}^3$, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, $2\theta \leq 45^\circ$, 2635 unabhängige Reflexe, $T = 293 \text{ K}$. Die Struktur wurde über direkte Methoden gelöst (SHELXTL PLUS) und über Vollmatrixanalyse kleinster Fehlerquadrate und experimentelle Gewichtung (Schweratome anisotrop, H-Atome fixiert mit auf stereochemischen Betrachtungen beruhenden Atompositionen) verfeinert. $R(F) = 0.052$, $wR(F) = 0.050$ für 208 Variablen und 2008 beobachtete Reflexe mit $F > 4\sigma(F)$. – **3** ($C_{72}H_{94}Si_4$, $M_r = 1071.8$): Triklone Raumgruppe $P1$, $\rho_{\text{ver.}} = 1.029 \text{ g cm}^{-3}$, $Z = 1$, $a = 12.021(6)$, $b = 12.249(7)$, $c = 13.597(5) \text{ \AA}$, $\alpha = 105.07(4)$, $\beta = 109.46(3)$, $\gamma = 101.53(4)^\circ$, $V = 1730.2(15) \text{ \AA}^3$, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, $2\theta \leq 45^\circ$, 4537 unabhängige Reflexe, $T = 293 \text{ K}$. Die Struktur wurde über direkte Methoden gelöst (SHELXTL PLUS) und über Vollmatrixanalyse kleinster Fehlerquadrate und Einheitsgewichte (Schweratome anisotrop, H-Atome fixiert mit auf stereochemischen Betrachtungen beruhenden Atompositionen) verfeinert. $R(F) = 0.052$, $wR(F) = 0.053$ für 343 Variablen und 1280 beobachtete Reflexe mit $F > 4\sigma(F)$. Wir danken I. Steiner, A. Kramer und S. Zürcher für ihre Hilfe bei den Röntgenstrukturanalysen. – Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [11] J. A. Walker, S. P. Bitler, F. Wudl, *J. Org. Chem.* 1984, 49, 4733–4734.
- [12] a) J. Anthony, C. B. Knobler, F. Diederich, *Angew. Chem.* 1993, 105, 437–440; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1993, 32, 406–409; b) J. Anthony, F. Diederich, unveröffentlicht.
- [13] Siehe: T. X. Neenan, M. R. Callstrom, L. M. Scarmoutzos, K. R. Stewart, G. M. Whitesides, V. R. Howes, *Macromolecules* 1988, 21, 3525–3528.
- [14] CVFF-Kraftfeld, Biosym Technologies, San Diego.
- [15] J. L. Brédas, R. Silbey, D. S. Boudreaux, R. R. Chance, *J. Am. Chem. Soc.* 1983, 105, 6555–6559.
- [16] In den elektrochemischen Untersuchungen von **2–5** lieferten Polarographie und Cyclovoltammetrie übereinstimmende Ergebnisse. In THF mit $0.1 \text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$ als Leitsalz betrug der zugängliche Potentialbereich an Hg + 0.15 bis – 3.4 V gegen Ferrocen. In einer Standard-Dreielektrodenzelle war die Arbeitselektrode eine Quecksilbertropfelektrode, die Gegenelektrode ein Quecksilbervorrat und die Pseudo-Referenzelektrode ein in die Lösung des Leitsalzes eingetauchter Silberdraht. Unter diesen Bedingungen wurde Ferrocen, der interne Standard, bei +0.87 V gegen Ag oxidiert. Ähnliche Ergebnisse wurden auch in THF an einer Platin-Arbeitselektrode (zugänglicher Potentialbereich +1.0 bis – 2.2 V gegen Ferrocen) erhalten. Ein umfassender Bericht über die elektrochemischen Eigenschaften von **2–5**, einschließlich spektroelektrochemischer Befunde, wird an anderer Stelle veröffentlicht.
- [17] a) J. Heinze, J. Mortensen, K. Müllen, R. Schenk, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1987, 701–703; b) R. Schenk, H. Gregorius, K. Meerholz, J. Heinze, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 2634–2647.
- [18] P. Bäuerle, *Adv. Mater.* 1992, 4, 102–107.
- [19] H. Hauptmann, *Tetrahedron Lett.* 1974, 40, 3593–3596.

Ein einfacher Zugang zu homo- und heteroleptischen Platinkomplexen durch Cycloplatinierung ohne den Einsatz lithiumorganischer Verbindungen**

Alexander D. Ryabov* und Rudi van Eldik*

Cycloplatinierungen sind durch die Vielfalt der C-H-Bindungsbruchmechanismen einerseits^[1] und die geringen Ausbeuten an Platinacyclen andererseits^[2] gekennzeichnet. Darüber hinaus konnten bestimmte Komplexarten wie *cis*-[Pt(C~N)₂] noch nicht durch die Metallierung von C-H-Bindungen synthetisiert werden. Diese homoleptischen Komplexe wurden bisher durch Lithierung organischer Liganden und nachfolgende Reaktion mit den entsprechenden Platin(II)-Verbindungen erhalten^[3]. Die Synthese heteroleptischer Komplexe des Typs *cis*-[Pt(C~N)(C*~N)] ist noch mühsamer^[4]. Diese homo- und heteroleptischen Verbindungen weisen eine bemerkenswerte Stereochemie^[5], Photochemie und chemische Reaktivität^[3] auf. Die Schwierigkeiten bei ihrer Synthese haben jedoch bislang einem umfassenden Einsatz entgegengestanden.

Wir stellen hier eine einfache Cycloplatinierung über einen C-H-Bindungsbruch vor, die einen Zugang zu diesen homo- und heteroleptischen Komplexen bietet. Außerdem berichten wir über einen neuartigen Austausch cycloplatinierter Liganden, wie man ihn ähnlich von Palladium(II)-Komplexen kennt^[6]. Die Abstraktion von Chloroliganden mit AgNO₃ sollte die Platinierung von C-H-Bindungen erleichtern^[7]. Nach unseren Erfahrungen eignet sich AgBF₄ sogar noch besser als AgNO₃. Das Silbersalz sorgt dabei für eine Koordinationslücke am Platin(II)-Zentrum und erhöht so dessen Elektrophilie. Es ist naheliegend, daß die Wirksamkeit des Silbersalzes bei einem schwach koordinierenden Gegenion wie BF₄[–] höher sein sollte. Die wichtigsten Ergebnisse sind in Schema 1 zusammengefaßt. Der chloroverbrückte Diplatinkomplex {[Pt(C₆H₄CH₂NMe₂)Cl]₂}^[8] wurde in CH₂Cl₂ oder C₆H₆ gelöst und eine Lösung von AgBF₄ in Aceton zugegeben. Es wurde von ausgefallenem AgCl abfiltriert und Azobenzol zugegeben. Die unmittelbar einsetzende Reaktion lief bei 25–50 °C zügig ab. Die Hauptprodukte sind die *cis*-Komplexe **1a** und **2a**. Bei Verwendung von 4,4'-Azotoluol erhält man entsprechend **1b** und **2b**. Die Komplexe **1** und **2** sind laut ³J_{Pt, H}-Kopplungskonstanten *cis*-konfiguriert. Dies ist die bei derartigen Komplexen übliche Konfiguration^[3], obwohl man auch einige mit *trans*-Konfiguration kennt^[9]. **1** und besonders **2** zeigen typische Eigenschaften von Biscycloplatinverbindungen^[3]: Die UV/VIS-Spektren sind bandenreich; **2a** fluoresziert in CH₂Cl₂ bei Raumtemperatur, wobei das Emissionsmaximum bei 359 nm liegt, wenn mit $\lambda = 254 \text{ nm}$ eingestrahlt wird.

Die Daten in Abbildung 1 lassen vermuten, daß **1a** zuerst gebildet und dann in **2a** umgewandelt wird. Dies ist ein neues Beispiel für den Austausch cyclometallierter Liganden in Platin(II)-Komplexen und weist auf einen einfachen Zugang zu heteroleptischen biscycloplatinieren Verbindungen hin, da das Primärprodukt **1a** durch Umsetzung mit einem anderen Liganden als Azobenzol nach Abspaltung von *N,N*-Dimethylbenzyl-

* Prof. A. D. Ryabov^[+], Prof. R. van Eldik
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Stockumer Straße 10, D-58453 Witten

[+] Ständige Anschrift: Division of Chemistry, G. V. Plekhanov Russian Economic Academy, Stremyanny per. 28, 113054 Moskau (Rußland)

** Wir danken Prof. Paul S. Pregosin für sein beständiges Drängen, Silbersalze einzusetzen, und R. Wimmer für Untersuchungen mit Protonenlängern. A. D. R. dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für ein Stipendium (1991–1993).