

Ru-haltigen Oligomeren gleichen sich bei thermischen De- und Renaturierungsexperimenten^[18]. Darüber hinaus wurde die Amino-modifizierte Doppelstrang-DNA durch zweidimensionale NMR-Spektroskopie charakterisiert^[19]. Aus den Daten geht hervor, daß die Donoren und Acceptor an die 2'-Amino-2'-desoxyribose gebunden sind und die DNA-Struktur durch die Rutheniumkomplexe nicht gestört wird.

Kinetische Messungen (direkte Bestrahlung und Flash-Quench-Technik)^[20] ergaben für die intramolekulare Elektronenübertragung in der mit dem Acceptor $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{im})]^{3+}$ und dem Donor $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{py})]^{2+}$ modifizierten, acht Basenpaare langen DNA-Doppelhelix eine Geschwindigkeitskonstante von $1.6(4) \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ (Abstand zwischen den Metallzentren: 21 Å^[21]). Da die Triebkraft für diesen Elektronentransfer ($-\Delta G^\circ \approx 0.7 \text{ eV}$) weit unter der berechneten Reorganisationsenergie liegt ($\lambda \approx 0.9 \text{ eV}$)^[3, 20, 22], ist für die aktivierungslose Elektronenübertragung zwischen den Rutheniumzentren eine Geschwindigkeitskonstante von ungefähr $2.5 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ zu erwarten. Für His39-modifiziertes Cytochrome c (Fe-Ru-Abstand 20.3 Å)^[23], hinsichtlich der Elektronenübertragung eines der effizientesten Proteinsysteme, wurde ein sehr ähnlicher k_{\max} -Wert bestimmt.

Um die Abhängigkeit der Elektronenübertragung in DNA vom Abstand zwischen den Redoxzentren sowie der Basenabfolge und den π -Stapelwechselwirkungen zu ermitteln, müssen weitere Geschwindigkeitskonstanten bestimmt werden.

Eingegangen am 4. Juli,
ergänzte Fassung am 30. September 1994 [Z 7094]

Stichworte: Bioanorganische Chemie · Elektronentransfer · Oligonucleotide · Rutheniumverbindungen

- [1] B. E. Bowler, A. L. Raphael, H. B. Gray, *Prog. Inorg. Chem.* **1990**, *38*, 259–323.
- [2] *Met. Ions Biol. Syst.* **1991**, *27*.
- [3] J. R. Winkler, H. B. Gray, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 369–379.
- [4] S. M. Risser, D. N. Beratan, T. J. Meade, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2508–2510.
- [5] N. T. Thuong, C. Hélène, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 697–723; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 666–690.
- [6] J. L. Mergny, S. Boutorine, T. Garestier, F. Belloc, M. Rougée, N. V. Bulychev, A. A. Koskin, J. Bourson, A. V. Lebedev, B. Valeur, N. T. Thuong, C. Hélène, *Nucleic Acids Res.* **1994**, *22*, 920–928.
- [7] U. Englisch, D. H. Gauss, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 629–646; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 613–629.
- [8] J. Tesler, K. A. Cruickshank, L. E. Morrison, T. L. Netzel, C. Chan, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7221–7226.
- [9] J. Goodchild, *Bioconjugate Chem.* **1990**, *1*, 165–187.
- [10] A. M. Brun, A. Harriman, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8153–8159.
- [11] C. J. Murphy, M. R. Arkin, Y. Jenkins, N. D. Ghatlia, S. H. Bossmann, J. K. Barton, *Science* **1993**, *262*, 1025–1029.
- [12] M. Imazawa, F. Eckstein, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 2039–2041.
- [13] P. S. Miller, P. Bhan, L. S. Kan, *Nucleosides Nucleotides* **1993**, *12*, 785–792.
- [14] H. Aurup, T. Tusci, F. Benseler, J. Ludwig, F. Eckstein, *Nucleic Acids Res.* **1994**, *22*, 20–24.
- [15] Ungeschützte Oligonucleotide reagieren sehr bereitwillig mit den Rutheniumkomplexen und isolierte Reaktionsprodukte weisen Markierungen an mehreren Positionen auf.
- [16] *Oligonucleotides and Analogues: A Practical Approach* (Hrsg.: F. Eckstein), Oxford Univ. Press, Oxford, **1991**.
- [17] Die Ausbeute an Ruthenium-modifizierter Aminoribose im Doppelstrang beträgt in der Regel 25% (siehe Abb. 2, Peak C).
- [18] Zur Bestimmung der Temperatur, bei der die DNA-Stränge zu 50% dissoziert vorliegen (T_m), wurden De- und Renaturierung in 0.1 M Natriumphosphatpuffer pH 7.0 und 0.9 M NaCl durchgeführt. Dabei wurde ein Spektrometer mit Diodenarray-Detektor (Hewlett Packard 8452A) sowie ein Zusatzgerät zur Temperaturkontrolle (Hewlett Packard 89090A) eingesetzt. Unmodifizierte Octamere (Kontrollen) zeigten einen einfachen Helix-Knäuel-Übergang und ein T_m von 45 °C. T_m der Oligomere mit Aminoribose lag mit 40 °C niedriger.

Nach Hybridisierung mit den unmodifizierten Komplementärsträngen zeigten die Ruthenium-haltigen Oligomere einen breiten Helix-Knäuel-Übergang zwischen 36 und 42 °C. Alle kinetischen Messungen wurden in Gegenwart von 1 M Na⁺ durchgeführt um sicher zu stellen, daß die modifizierten Oligonucleotide bei Raumtemperatur (22 °C) gepaart vorliegen.

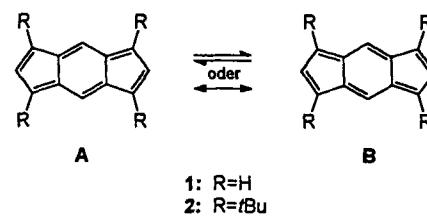
- [19] J. F. Kayem, Y. Hi, S. L. Mayo, T. J. Meade, unveröffentlicht.
- [20] I.-J. Chang, H. B. Gray, J. R. Winkler, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7056–7057.
- [21] Der Abstand zwischen den Metallzentren wurde durch Molecular-Modeling ermittelt.
- [22] G. M. Brown, N. Sutin, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 883–892.
- [23] D. R. Casimiro, J. H. Richards, J. R. Winkler, H. B. Gray, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 13073–13077.

1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-4-aza- und 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-4-phospha-s-indacen**

Teodor Silviu Balaban, Stefan Schardt, Volker Sturm und Klaus Hafner*

Professor Wolfgang Lüttke zum 75. Geburtstag gewidmet

s-Indacen **1**^[1], ein tricyclisches, nichtalternierendes [4n] π -System, war wiederholt Gegenstand theoretischer und experimenteller Untersuchungen. Formal läßt sich **1** als durch zwei σ -Bindungen gestörtes [12]Annulen und somit als antiaromatische Verbindung auffassen. Dementsprechend legten bisherige Rechnungen^[2–4] für **1** einen Grundzustand mit lokalisierten Doppelbindungen und den C_{2h} -symmetrischen π -Bindungsisomeren **1A** und **1B** nahe.



Im Gegensatz zu dem nicht isolierbaren **1** erwies sich das kinetisch stabilisierte 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-s-indacen **2** als beständige Verbindung. Die aus Röntgenstrukturanalysen^[5, 6] ermittelte D_{2h} -Struktur von **2** mit Bindungslängenausgleich wurde auf einen ungewöhnlich starken elektronischen Einfluß der *tert*-Butylgruppen zurückgeführt^[7]. Nach jüngsten quantenchemischen Berechnungen von Koch et al.^[8] liegt dagegen auch **1** im Grundzustand als delokalisiertes π -System mit D_{2h} -Struktur vor. Die geringe Beständigkeit von **1** wird dem beträchtlichen Singulett-Diradikalcharakter des s-Indacensystems zugeschrieben.

Nur wenige Untersuchungen von Hetero-s-indacenen wurden bisher bekannt. Das von Gompper et al. hergestellte, donorsubstituierte 1,3,5,7-Tetrakis(diethylamino)-2,6-diaza-s-indacen^[9]

[*] Prof. Dr. K. Hafner, Dipl.-Ing. S. Schardt

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
Petersestraße 22, D-64287 Darmstadt

Telefax: Int. + 6151/16-3574

Dr. T. S. Balaban

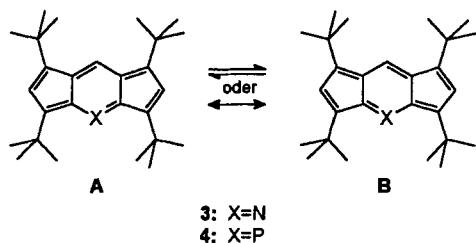
C. D. Nenitescu Institute of Organic Chemistry, Bukarest (Rumänien)

Dr. V. Sturm

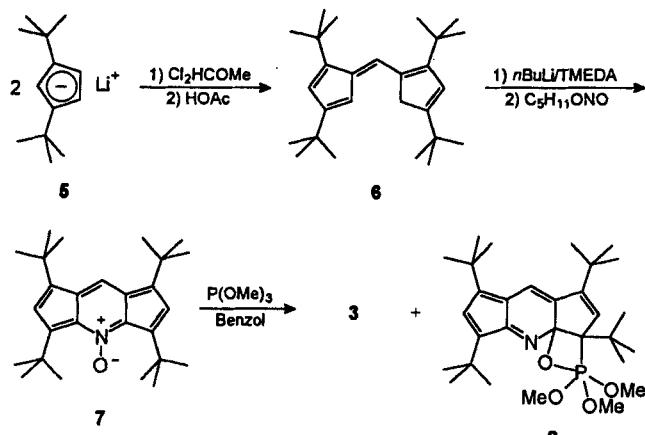
Freudenberg, Weinheim

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Dr. Otto-Röhm-Gedächtnisstiftung, Darmstadt, gefördert. T. S. B. dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für ein Forschungsstipendium.

ist aufgrund der elektronisch stabilisierenden Substituenten zur Gewinnung von Informationen über den Einfluß der Stickstoffatome auf den π -Perimeter kaum geeignet. Die Einführung eines einzigen Stickstoffatoms oder eines anderen Heteroatoms in das vollständig konjugierte *s*-Indacensystem wurde bisher nicht beschrieben. Wir berichten hier über Synthesen von 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-4-aza-*s*-indacen **3** und seines 4-Phospha-Analogs **4** sowie über deren Bindungsverhältnisse im Vergleich zu denen des Carbocyclus **2**.

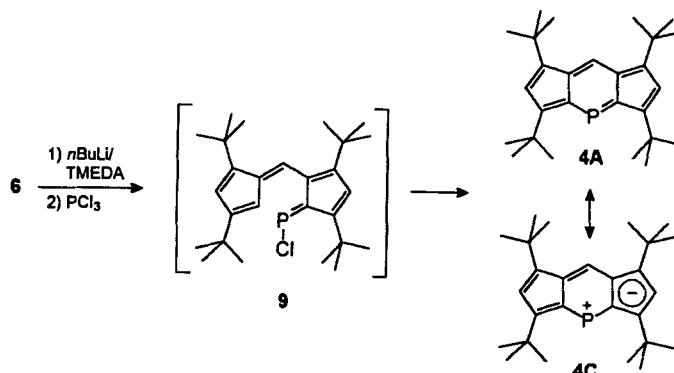


Zur Synthese von **3** wird durch Umsetzung von Lithium-1,3-di-*tert*-butylcyclopentadienid **5** mit einem halben Äquivalent 1,1-Dichlormethyl-methylether das (*E*)-1,3-Di-*tert*-butyl-5-(2,4-di-*tert*-butylcyclohexa-1,3-dienylmethyliden)cyclopenta-1,3-dien **6** hergestellt^[10-12]. Dieses läßt sich durch Deprotonierung mit *n*-Butyllithium in Gegenwart von TMEDA und anschließendes Behandeln mit Isoamylnitrit in 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-4-aza-*s*-indacen-N-oxid **7** überführen, welches dabei in 42% Ausbeute als feinkristallines, dunkelblaues Pulver (Schmp. 261–263 °C (Zers.)) anfällt^[13]. Die Desoxygenierung von **7** zum 4-Aza-*s*-indacen **3** gelingt mit Trimethylphosphit in siedendem Benzol. Der Tricyclus **3** wird dabei als dunkelroter, äußerst unbeständiger Feststoff (Schmp. 136–138 °C (Zers.)) in 75% Ausbeute erhalten. Neben **3** entstehen geringe Anteile des 1,2,4-Oxaphosphetans **8** (bordeauxrote Blättchen, Schmp. 181 °C, Ausb. 17%), dessen Struktur durch Röntgenstrukturanalyse gesichert wurde^[14].



In Analogie zur Synthese von **7** reagiert das Pentafulven **6** nach Deprotonierung (*n*BuLi) mit Phosphortrichlorid in Gegenwart von TMEDA bei –50 °C zu 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-4-phospha-*s*-indacen **4**, das als blauschwarze, metallisch schimmernde Kristalle (Schmp. 221–222 °C (Zers.), Ausb. 75%) isoliert wird. In organischen Solventien ist **4**, das sich bei Raumtemperatur unter Schutzgas einige Wochen aufbewahren läßt, mit intensiv dunkelblauer Farbe nur schwer löslich. Bei der Synthese von **4**

dürfte zunächst das 6-Phosphapentafulven-Derivat **9**^[15] gebildet werden, dessen 12 π -Elektrocyclisierung und nachfolgende Chlorwasserstoff-Eliminierung den Heterocyclus **4** liefern.



Die spektroskopischen Daten des Azaindacs **3** (vgl. Zusammenstellung am Schluß der Zuschrift) deuten auf eine nur geringe Störung der Elektronenstruktur durch Einführung des Stickstoffatoms in die 4-Position des 12 π -Perimeters von **2** hin. Eine mögliche Symmetrieverniedrigung durch lokalisierte Doppelbindungen wird nicht beobachtet. Das 300 MHz-¹H-NMR-Spektrum weist neben zwei Singulets für die *tert*-Butylgruppen ein Singulett für 2-H und 6-H sowie ein weiteres für 8-H auf. Im ¹H-breitbandenkoppelten ¹³C-NMR-Spektrum findet man für die elf Ringkohlenstoffatome sechs Singulets. Diese Daten lassen sich sowohl unter Annahme einer C_{2v} -symmetrischen Struktur mit π -Elektronendelokalisierung und Bindungslängenausgleich als auch mit einer raschen Umwandlung der lokalisierten π -Bindungsisomere **3A** und **3B** interpretieren. Ein bei 173 K aufgenommenes ¹³C-NMR-Spektrum in [D₈]THF zeigt keine Aufspaltung des Signalsatzes durch „Einfrieren“ einer möglichen π -Bindungsverschiebung. Die Protonenresonanzen des Azaindacs **3** erfahren gegenüber denen von **2** eine Tieffeldverschiebung von $\Delta\delta = 0.1$ für 2-, 6- und 8-H. Diese geringe Verschiebungsdifferenz belegt die Ähnlichkeit der Elektronenstrukturen beider Verbindungen.

Die NMR-Spektren des Phosphaindacs **4** zeigen ebenfalls weder bei Raumtemperatur noch bei 173 K Anzeichen einer Signalaufspaltung durch Doppelbindungslokalisierung. Die Resonanzen im ¹H-NMR-Spektrum zeichnen sich mit $\Delta\delta = 0.25$ für 2-H und 6-H sowie 0.37 für 8-H durch eine deutlich stärkere Tieffeldverschiebung gegenüber denen von **2** aus, als dies bei **3** der Fall ist. Das ¹H-breitbandenkoppelte ³¹P-NMR-Spektrum von **4** weist mit einem Singulett bei $\delta = 258.6$ ^[16] auf einen vergleichsweise stark entschirmt Phosphorkern hin. Dies könnte auf eine merkliche Beteiligung von dipolaren Grenzstrukturen mit positiver Formalladung am Phosphoratom, z.B. **4C**, zurückzuführen sein. Eine Röntgenstrukturanalyse von **4** lieferte aufgrund statistischer Fehlordnungen der Moleküle im Kristall keine zuverlässigen Daten bezüglich Bindungslängen und -winkel^[14].

Das UV/Vis-Spektrum von **3** in Dichlormethan zeigt ein Absorptionsmaximum bei $\lambda_{\max} = 314$ nm mit aufgelöster Schwingungsfeinstruktur und ein weiteres Maximum bei 564 nm (Abb. 1). Im Vergleich zum carbocyclischen *s*-Indacen **2** erfahren die Absorptionsbanden des 4-Azaindacs **3** eine bathochrome Verschiebung um 10–15 nm bei sehr ähnlicher Strukturierung, wobei die Extinktionen des Heterocyclus **3** deutlich geringer sind als diejenigen des Stammsystems **2**. Die UV/Vis-Absorptionen des Phosphaindacs **4** sind mit $\lambda_{\max} = 346, 582$ und 610 nm um mehr als 30 nm gegenüber denen von **2** bathochrom verschoben (Abb. 1). Daß diese Verschiebungen der Ab-

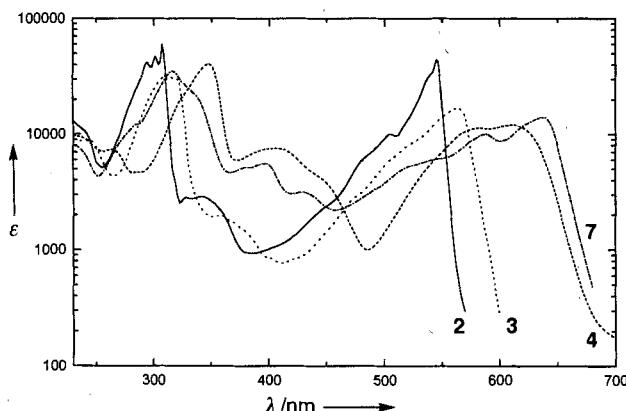
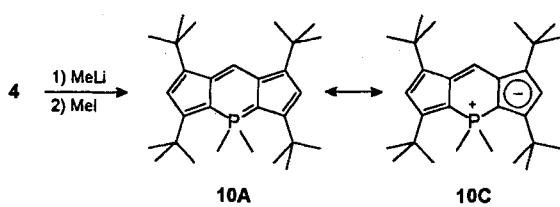


Abb. 1. UV/Vis-Spektren der *s*-Indacene **2**, **3** (in *n*-Hexan) sowie **4**, **7** (in CH_2Cl_2).

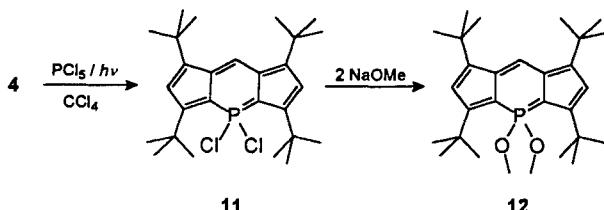
sorptionen sehr viel stärker als beim Azaindacen **3** sind, ist möglicherweise auf eine Beteiligung von Grenzstrukturen des Typs **4C** zurückzuführen.

Die Umsetzung des Phosphaindacen **4** mit Methylolithium und nachfolgend mit Methyliodid führt zu 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-4,4-dimethyl-4 λ^5 -phospha-*s*-indacen **10**, das als stabile, rote Nadeln erhalten wird (Sublimation ab 310 °C, Ausb. 58 %).



Analog zu den λ^5 -Phosphininen^[17] wird die cyclische π -Konjugation durch den formal fünfbindigen Phosphor teilweise unterbrochen. Die resultierende Abschwächung des paramagnetischen Ringstromeffektes führt im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **10** im Vergleich zu dem vom λ^3 -Phosphaindacen **4** zu Tieffeldverschiebungen von $\Delta\delta = 0.59$ für 2-H und 6-H sowie 0.75 für 8-H. Die ^{31}P -Resonanz von **10** liegt mit $\delta = -16.7$ im Bereich der für cyclisch konjugierte Phosphorylide üblichen Werte und lässt auf einen erheblichen Beitrag resonanzstabilisierter Betainstrukturen vom Typ **10C** am Grundzustand des λ^5 -Phospha-*s*-indacens **10** schließen.

4 reagiert mit Phosphorpentachlorid bei Bestrahlung (300 W, Osram Concentra) unter radikalischer Addition eines Moläquivalents Chlor am Phosphor zu 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-4,4-dichlor-4 λ^5 -phospha-*s*-indacen **11** (hellgrüne Nadeln, Sublimation ab 235 °C, Ausb. 43 %). Zweimalige nucleophile Substitution in 4-Position von **11** mit Natriummethanolat liefert das 4,4-Dimethoxy-Derivat **12** (schwarze Kristalle, Schmp. 228–229 °C, Ausb. 48 %, in organischen Solventien mit smaragdgrüner Farbe löslich).



Einige spektroskopische Daten der Verbindungen **2–4**, **7**, **8** und **10–12** [18]:

2 [5]: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.18$ (s, 36 H; 1-, 3-, 5-, 7-*tBu*), 5.29 (s, 2 H; 2-, 6-H), 6.90 (s, 2 H; 4-, 8-H); $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 31.2$ ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.0 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 124.9 (C-2, C-6 oder C-4, C-8), 129.1 (C-2, C-6 oder C-4, C-8), 132.0 (C-3a, C-4a, C-7a, C-8a), 164.3 (C-1, C-3, C-5, C-7); UV/VIS (*n*-Hexan): $\lambda_{\max} (\lg \epsilon) = 224$ (4.10), 234 (4.03) (sh), 278 (4.23) (sh), 284 (4.37) (sh), 289 (4.48) (sh), 294 (4.61), 301 (4.66), 307 (4.77), 330 (3.45) (sh), 340 (3.48), 451 (3.41) (sh), 486 (3.83) (sh), 500 (3.96) (sh), 505 (4.01), 519 (4.11) (sh), 527 (4.26) (sh), 539 (4.51) (sh), 545 nm (4.64)

3: MS (70 eV): m/z (%): 377 (33) [M^+], 362 (100) [$M^+ - \text{Me}$], 332 (17) [$M^+ - 3\text{Me}$], 320 (12) [$M^+ - t\text{Bu}$], 57 (34) [$t\text{Bu}^+$]; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 1.16$ (s, 18 H; 1-, 7-*tBu*), 1.22 (s, 18 H; 3-, 5-*tBu*), 5.41 (s, 2 H; 2-, 6-H), 6.81 (s, 1 H; 8-H); $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 29.96$ (3-, 5- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 30.50 (1-, 7- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 33.85 (1-, 7- oder 3-, 5- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.49 (1-, 7- oder 3-, 5- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 126.58 (C-2, C-6), 126.96 (C-7a, C-8a), 128.71 (C-8), 153.44 (C-3a, C-4a), 163.21 (C-1, C-7 oder C-3, C-5), 163.78 (C-1, C-7 oder C-3, C-5); UV/VIS (CH_2Cl_2): $\lambda_{\max} (\lg \epsilon) = 236$ (3.94), 301 (4.41) (sh), 307 (4.49), 314 (4.51), 320 (4.47), 355 (3.29) (sh), 505 (3.78) (sh), 527 (3.95) (sh), 564 (4.24)

4: MS (70 eV): m/z (%): 394 (47) [M^+], 379 (100) [$M^+ - \text{Me}$], 364 (25) [$M^+ - 2\text{Me}$], 337 (28) [$M^+ - t\text{Bu}$], 57 (34) [$t\text{Bu}^+$]; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 1.24$ (s, 18 H; 1-, 7-*tBu*), 1.34 (s, 18 H; 3-, 5-*tBu*), 5.54 (d, $^4J(\text{P},\text{H}) = 3.7$ Hz, 2 H; 2-, 6-H), 7.27 (s, 1 H; 8-H); $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 31.70$ (s, 1-, 7- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 33.25 (d, $^4J(\text{P},\text{C}) = 9.1$ Hz, 3-, 5- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.00 (s, 1-, 7- oder 3-, 5- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 35.49 (s, 1-, 7- oder 3-, 5- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 125.63 (d, $^3J(\text{P},\text{C}) = 9.8$ Hz, C-2, C-6), 131.50 (s, C-7a, C-8a), 132.15 (s, C-8), 149.19 (d, $^1J(\text{P},\text{C}) = 47.4$ Hz, C-3a, C-4a), 165.16 (d, $^3J(\text{P},\text{C}) = 9.9$ Hz, C-1, C-7 oder C-3, C-5), 173.18 (d, $^3J(\text{P},\text{C}) = 23.7$ Hz, C-1, C-7 oder C-3, C-5); $^{31}\text{P-NMR}$ (121.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 258.6$; UV/VIS (CH_2Cl_2): $\lambda_{\max} (\lg \epsilon) = 240$ (3.96) (sh), 262 (3.87), 346 (4.61), 407 (3.88), 443 (3.64) (sh), 582 (4.06), 610 (4.08), 864 (2.30), 984 (2.23) (sh), 1120 nm (1.79) (sh)

7: MS (70 eV): m/z (%): 393 (42) [M^+], 378 (23) [$M^+ - \text{Me}$], 57 (36) [$t\text{Bu}^+$]; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.21$ (s, 18 H; 1-, 7-*tBu*), 1.27 (s, 18 H; 3-, 5-*tBu*), 5.47 (s, 2 H; 2-, 6-H), 6.98 (s, 1 H; 8-H); $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 27.32$ (3-, 5- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 31.24 (1-, 7- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 33.74 (1-, 7- oder 3-, 5- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 33.87 (1-, 7- oder 3-, 5- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 124.95 (C-2, C-6), 127.29 (C-8), 128.84 (C-7a, C-8a), 141.77 (C-3a, C-4a), 157.96 (C-1, C-7 oder C-3, C-5), 158.99 (C-1, C-7 oder C-3, C-5); UV/VIS (CH_2Cl_2): $\lambda_{\max} (\lg \epsilon) = 239$ (3.85) (sh), 288 (4.09) (sh), 316 (4.55), 334 (4.36) (sh), 380 (3.71), 396 (3.74), 432 (3.49), 528 (3.72) (sh), 547 (3.77), 587 (4.00), 627 (4.11) (sh), 637 nm (4.15)

8: MS (70 eV): m/z (%): 486 (6) [$M^+ - \text{OMe}$], 377 (42) [$M^+ - \text{OP}(\text{OMe})_3$], 362 (100) [$M^+ - \text{OP}(\text{OMe})_3 - \text{Me}$], 57 (34) [$t\text{Bu}^+$]; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.02$ (br.s, 9 H; 2-*tBu*), 1.25 (s, 9 H; *tBu*), 1.27 (s, 9 H; *tBu*), 1.30 (s, 9 H; *tBu*), 3.54 (d, $^3J(\text{P},\text{H}) = 12.9$ Hz, 9 H; $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$), 5.99 (d, $^3J(\text{P},\text{H}) = 7.3$ Hz, 1 H; 3-H), 6.30 (s, 1 H; 5-H oder 7-H), 6.91 (s, 1 H; 5-H oder 7-H); $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 26.83$ (br.s, 2a-C(CH_3)₃), 29.47 (s, C(CH_3)₃), 29.92 (s, C(CH_3)₃), 30.00 (s, C(CH_3)₃), 32.55 (s, C(CH_3)₃), 33.16 (d, $^3J(\text{P},\text{C}) = 2.0$ Hz, C(CH_3)₃), 34.60 (s, C(CH_3)₃), 35.78 (d, $^2J(\text{P},\text{C}) = 5.9$ Hz, 2a-C(CH_3)₃), 53.50 (d, $^2J(\text{P},\text{C}) = 10.7$ Hz, OCH_3), 87.57 (d, $^1J(\text{P},\text{C}) = 152.4$ Hz, C-2a), 89.16 (d, $^2J(\text{P},\text{C}) = 16.8$ Hz, C-9a), 113.09 (s, C_{quar}), 117.10 (d, $^4J(\text{P},\text{C}) = 4.3$ Hz, C-5), 129.70 (d, $^2J(\text{P},\text{C}) = 14.3$ Hz, C-3), 135.26 (s, C-7), 143.99 (d, $^3J(\text{P},\text{C}) = 13.4$ Hz, C_{quar}), 145.14 (s, C_{quar}), 150.04 (d, $^3J(\text{P},\text{C}) = 15.7$ Hz, C_{quar}), 151.52 (s, C_{quar}), 175.45 (s, C-8a); $^{31}\text{P-NMR}$ (121.5 MHz, CDCl_3): $\delta = -29.4$; UV/VIS (*n*-Hexan): $\lambda_{\max} (\lg \epsilon) = 250$ (4.24), 303 (3.89), 493 nm (3.34)

10: MS (70 eV): m/z (%): 424 (93) [M^+], 409 (100) [$M^+ - \text{Me}$], 394 (4) [$M^+ - 2\text{Me}$], 379 (9) [$M^+ - 3\text{Me}$], 57 (13) [$t\text{Bu}^+$]; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.39$ (s, 18 H; 1-, 7- oder 3-, 5-*tBu*), 1.40 (s, 18 H; 1-, 7- oder 3-, 5-*tBu*), 2.23 (d, $^2J(\text{P},\text{H}) = 12.9$ Hz, 6 H; $\text{P}(\text{CH}_3)_3$), 6.13 (d, $^4J(\text{P},\text{H}) = 6.9$ Hz, 2 H; 2-, 6-H), 8.02 (d, $^4J(\text{P},\text{H}) = 2.8$ Hz, 1 H; 8-H); $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 22.04$ (d, $^1J(\text{P},\text{C}) = 58.1$ Hz, $\text{P}(\text{CH}_3)_2$), 33.19 (s, 1-, 7- oder 3-, 5- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 33.25 (s, 1-, 7- oder 3-, 5- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.14 (s, 1-, 3-, 5- und 7- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 91.00 (d, $^1J(\text{P},\text{C}) = 100.0$ Hz, C-3a, C-4a), 119.39 (d, $^3J(\text{P},\text{C}) = 17.0$ Hz, C-2, C-6), 124.27 (d, $^2J(\text{P},\text{C}) = 12.1$ Hz, C-7a, C-8a), 135.07 (s, C-8), 149.08 (d, $^3J(\text{P},\text{C}) = 9.3$ Hz, C-1, C-7 oder C-3, C-5), 154.13 (d, $^3J(\text{P},\text{C}) = 10.6$ Hz, C-1, C-7 oder C-3, C-5); $^{31}\text{P-NMR}$ (121.5 MHz, CDCl_3): $\delta = -16.7$; UV/VIS (CH_2Cl_2): $\lambda_{\max} (\lg \epsilon) = 234$ (4.36), 303 (3.33), 318 (3.30), 457 (4.01), 575 nm (4.40)

11: MS (70 eV): m/z (%): 464, 466 (81, 55) [M^+], 449, 451 (100, 67) [$M^+ - \text{Me}$], 434, 436 (7, 6) [$M^+ - 2\text{Me}$], 394 (39) [$M^+ - 2\text{Cl}$], 379 (75) [$M^+ - 2\text{Cl} - \text{Me}$], 364 (25) [$M^+ - 2\text{Cl} - 2\text{Me}$], 337 (19) [$M^+ - 2\text{Cl} - t\text{Bu}$], 57 (96) [$t\text{Bu}^+$]; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.36$ (s, 18 H; 1-, 7- oder 3-, 5-*tBu*), 1.49 (s, 18 H; 1-, 7- oder 3-, 5-*tBu*), 6.30 (d, $^4J(\text{P},\text{H}) = 9.1$ Hz, 2 H; 2-, 6-H), 8.03 (d, $^4J(\text{P},\text{H}) = 2.4$ Hz, 1 H; 8-H); $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 32.43$ (s, 1-, 7- oder 3-, 5- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 32.96 (s, 1-, 7- oder 3-, 5- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 33.77 (s, 1-, 7- oder 3-, 5- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 35.27 (s, 1-, 7- oder 3-, 5- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 96.88 (d, $^1J(\text{P},\text{C}) = 119.9$ Hz, C-3a, C-4a), 122.91 (d, $^3J(\text{P},\text{C}) = 23.0$ Hz, C-2, C-6), 129.61 (d, $^2J(\text{P},\text{C}) = 18.9$ Hz, C-7a, C-8a), 133.47 (s, C-8), 156.78 (d, $^3J(\text{P},\text{C}) = 17.3$ Hz, C-1, C-7 oder C-3, C-5), 164.10 (d, $^3J(\text{P},\text{C}) = 12.1$ Hz, C-1, C-7 oder C-3, C-5); $^{31}\text{P-NMR}$ (121.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 25.3$; UV/VIS (CH_2Cl_2): $\lambda_{\max} (\lg \epsilon) = 262$ (4.55), 303 (3.74), 353 (3.48), 415 (3.68) (sh), 443 (3.93) (sh), 474 (4.24) (sh), 492 (4.40), 682 nm (3.85)

12: MS (70 eV): m/z (%): 456 (61) [M^+], 441 (100) [$M^+ - Me$], 426 (15) [$M^+ - 2 Me$], 411 (7) [$M^+ - 3 Me$], 57 (60) [tBu^+]; 1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 1.32$ (s, 18 H; 1-, 7- oder 3-, 5-tBu), 1.36 (s, 18 H; 1-, 7- oder 3-, 5-tBu), 3.58 (d, $^3J(P,H) = 13.8$ Hz, 6 H; P(OC_2H_5)₂), 5.95 (d, $^4J(P,H) = 6.7$ Hz, 2 H; 2-, 6-H), 7.68 (d, $^4J(P,H) = 3.2$ Hz, 1 H; 8-H); ^{13}C -NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 31.82$ (s, 1-, 7- oder 3-, 5-C(CH_3)₂), 33.15 (s, 1-, 7- oder 3-, 5-C(CH_3)₂), 33.50 (s, 1-, 7- oder 3-, 5-C(CH_3)₃), 34.34 (s, 1-, 7- oder 3-, 5-C(CH_3)₃), 52.43 (s, OCH₃), 88.81 (d, $^1J(P,C) = 140.6$ Hz, C-3a, C-4a), 120.31 (d, $^3J(P,C) = 18.3$ Hz, C-2, C-6), 130.51 (d, $^2J(P,C) = 17.9$ Hz, C-7a, C-8a), 133.33 (s, C-8), 154.38 (d, $^3J(P,C) = 13.5$ Hz, C-1, C-7 oder C-3, C-5), 161.46 (d, $^3J(P,C) = 9.9$ Hz, C-1, C-7 oder C-3, C-5); ^{31}P -NMR (121.5 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 56.1$; UV/VIS (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg e) = 240 (4.47), 275 (3.75) (sh), 328 (3.26) (sh), 338 (3.39), 472 (4.22) (sh), 482 (4.32), 638 nm (4.00)

Eingegangen am 17. August 1994 [Z 7243]

Stichworte: Aromatizität · Indacene

- [1] K. Hafner, *Angew. Chem.* **1963**, *75*, 1041–1050; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1964**, *3*, 165–173; K. Hafner, K. H. Häfner, C. König, M. Kreuder, G. Ploss, G. Schulz, E. Sturm, K. H. Vöpel, *ibid.* **1963**, *75*, 35–46 bzw. **1963**, *2*, 123–134; E. Sturm, Dissertation, Universität München, **1963**.
- [2] R. D. Brown, *J. Chem. Soc.* **1951**, 2391–2394; T. Nakajima, T. Saito, H. Yamaguchi, *Tetrahedron* **1964**, *20*, 2119–2124.
- [3] R. Klann, R. J. Bäuerle, F. Laermer, T. Elsaesser, M. Niemeyer, W. Lüttke, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *169*, 172–178.
- [4] C. Gellini, G. Cardini, P. R. Salvi, G. Marconi, K. Hafner, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 1286–1293.
- [5] K. Hafner, B. Stowasser, H.-P. Krimmer, S. Fischer, M. C. Böhm, H. J. Lindner, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 646–648; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 630–632; K. Hafner, *Pure Appl. Chem.* **1982**, *54*, 939–956; *ibid.* **1990**, *62*, 531–540.
- [6] J. D. Dunitz, C. Krüger, H. Irngartinger, E. F. Maverick, Y. Wang, M. Nixdorf, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 415–418; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 387–389.
- [7] E. Heilbronner, Z.-Z. Yang, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 369–371; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 360–362.
- [8] R. H. Hertwig, M. C. Holthausen, W. Koch, Z. B. Maksić, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1252–1254; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1192–1194.
- [9] F. Closs, R. Gompper, U. Nagel, H.-U. Wagner, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 1068–1070; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 1037–1039.
- [10] M. Eiermann, B. Stowasser, K. Hafner, K. Bierwirth, A. Frank, A. Lerch, J. Reußwig, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1421–1431.
- [11] S. Schardt, Diplomarbeit, Technische Hochschule Darmstadt, **1994**.
- [12] Von allen beschriebenen Verbindungen wurden korrekte Elementaranalysen erhalten.
- [13] V. Sturm, Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt, **1987**.
- [14] H. J. Lindner, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [15] Über die Synthese eines 6-Phosphapentafulvens berichteten G. Märkl, K. M. Raab, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 1077–1080.
- [16] Alle ^{31}P -NMR-Angaben sind bezogen auf 85proz. Phosphorsäure als externem Standard.
- [17] K. Dimroth, *Fortsch. Chem. Forsch.* **1973**, *38*, 1–147; *Acc. Chem. Res.* **1982**, *15*, 58–64.
- [18] Die NMR-Signale von **3**, **4** und **7** konnten anhand von 1H , ^{13}C -COSY-Spektren sowie von NOE-Experimenten zugeordnet werden.

Topochemische Aspekte der Erzeugung von vernetzten Strukturen in Langmuir-Blodgett(LB)-Schichtsystemen **

Michael Seufert, Matthias Schaub, Gerhard Wenz und Gerhard Wegner*

Bei Reaktionen in Schichtsystemen, die mit der LB-Technik hergestellt wurden, handelt es sich häufig um topochemische Reaktionen^[1–6], bei denen Reaktionsverlauf und Richtung der Produktbildung durch die Packung des Edukts im Kristall festgelegt sind^[3, 6]. In einem LB-Schichtsystem wird die monomolekulare Einzelschicht als (x,y)-Ebene definiert; der Schichtaufbau erfolgt in z -Richtung (Abb. 1 a). Alle Reaktionen in solchen Schichtsystemen können durch ihre „Dimensionalität“ charakterisiert werden, wobei zwischen Reaktionsdimensionalität und Produktdimensionalität unterschieden wird. Letztere bezieht sich auf die räumliche Struktur des Produkts, d. h. darauf, ob ein lineares Makromolekül, ein zwei- oder ein dreidimensionales Netzwerk entsteht. Dagegen beschreibt die Reaktionsdimensionalität den Tensorcharakter der Reaktion.

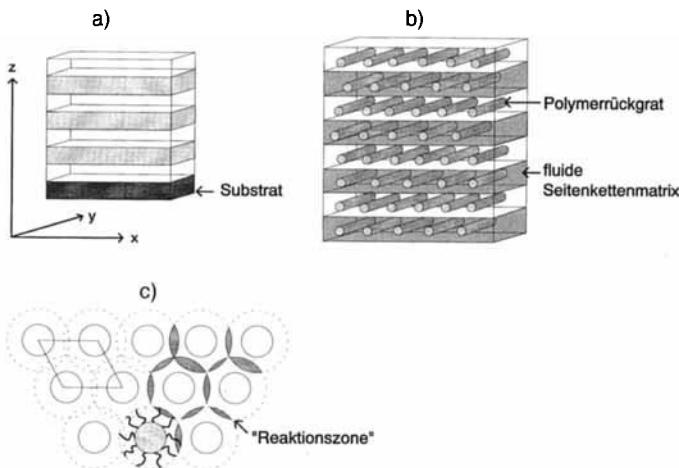


Abb. 1. a) Allgemeiner Aufbau von LB-Schichtsystemen. b) Schichtsystem aus Makromolekülen des Typs „haarige Stäbchen“ [11–13]. c) Definition der für den Verlauf von intermolekularen Reaktionen relevanten Zonen. Es handelt sich hier um eine schematische Darstellung der Packungsverhältnisse; bei Vorliegen anderer Symmetrien, z.B. bei monokliner Packung, würde sich jedoch an der prinzipiellen Aussage des Modells nichts ändern.

Bei der Polymerisation von amphiphilen Monomeren, die als LB-Schichten vorliegen, schreitet die Reaktion nur in einer Richtung fort und liefert die Polymerkette als eindimensionales Produkt. Die topochemische Polymerisation von amphiphilen Dialkinen ist hierfür ein Beispiel^[6, 8]. Andere Monomere, z.B. Acrylate, ergeben zwar auch „eindimensionale“ Produkte, jedoch läuft die Polymerisation in der Schichtebene ungerichtet ab. Sie ist somit quasi-eindimensional. Die fehlende topochemische Kontrolle führt dazu, daß die Reaktionsdimensionalität

[*] Prof. Dr. G. Wegner, Dipl.-Chem. M. Seufert, Dr. M. Schaub
Max-Planck-Institut für Polymerforschung
Ackermannweg 10, D-55128 Mainz
Telefax: Int. + 6131/379-330

Prof. Dr. G. Wenz
Polymer-Institut der Universität Karlsruhe

[**] Diese Arbeit wurde im Rahmen des MATFO-Programms des Bundesministeriums für Forschung und Technologie als Teil des Projekts „Ultradünne Schichten“ durchgeführt.