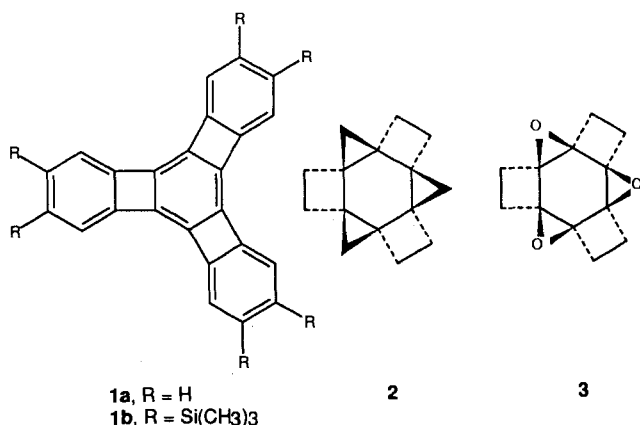


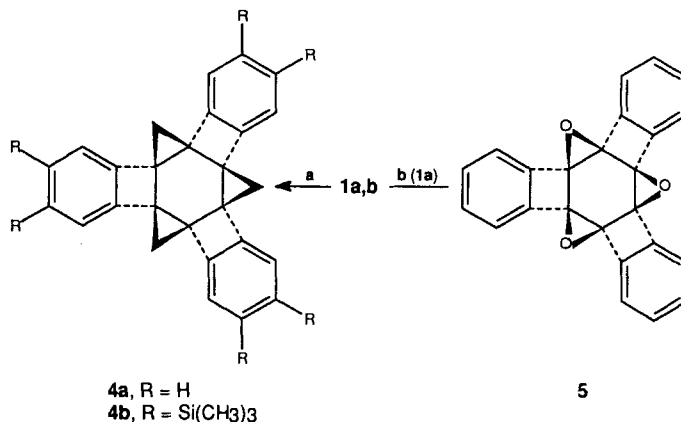
# Neue Derivate von Tris(benzocyclobutadieno)-cyclohexatrien: durch Triscyclopropanierung und Trisepoxidierung zu den ersten [2.1.2.1.2.1]Hexaannulenen\*\*

Debra L. Mohler, K. Peter C. Vollhardt\* und Stefan Wolff

Aus der  $\sigma$ -Spannung und den antiaromatischen Wechselwirkungen<sup>[2]</sup> im triangularen [4]Phenylen **1** (Tris(benzocyclobutadieno)cyclohexatrien)<sup>[1]</sup> resultiert die Cyclohexatrien-Struktur des zentralen Sechsrings, die durch die unerwartete Ringöffnung zum entsprechenden cyclischen Triin<sup>[1]</sup> und die leichte all-*cis*-Hydrierbarkeit<sup>[3]</sup> belegt ist. Im folgenden berichten wir über die direkte Methylenierung und Oxidation der Cyclohexatrien-Einheit in **1**, wobei die überraschend stabilen neuen Verbindungen **4** bzw. **5** entstehen. Diese enthalten die bisher unbekannten, hochgespannten<sup>[4]</sup> Grundstrukturen **2** bzw. **3** von all-*cis*-[2.1.2.1.2.1]Hexaannulenen<sup>[5]</sup>.



Die Verbindungen **1a, b** konnten zu den *cis*-Tris- $\sigma$ -homobenzolen **4a, b** unter modifizierten Simmons-Smith-Bedingungen cyclopropaniert werden (Schema 1)<sup>[6, 7]</sup>. Die Produkte sind bemerkenswert thermisch stabil: so kann **4a** in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> längere Zeit auf 200 °C und **4b** in Substanz auf 340 °C ohne Zersetzung erhitzt werden. Auch unter Hydrierbedingungen reagieren sie nicht (H<sub>2</sub>, 1 atm, Pd, THF, 20 °C). Die Symmetrie von **4** wird in den NMR-Daten<sup>[7]</sup> deutlich, und die chemischen Verschiebungen sind vielleicht überraschend, aber nicht unerwartet<sup>[1, 3, 5, 8]</sup>. Die Methylenwasserstoffatome sind relativ<sup>[8]</sup> stark abgeschirmt<sup>[7]</sup>, was vermutlich auf das Vorhandensein der Benzol-



Schema 1. a) (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Zn, Toluol, 60 °C, 97 % **4a**, 78 % **4b**; b) 3,3-Dimethyl-1,2-dioxacyclopropan, Aceton, 84 % **5**.

ringe zurückzuführen ist, jedoch kann ein Beitrag durch die all-*cis*-Ausrichtung der Cyclopropanringe<sup>[8h]</sup> nicht ausgeschlossen werden. Bislang waren keine all-*cis*- $\sigma$ -Homobenzole wie **4** ohne störende Substituenten an den Methylenbrücken bekannt, so daß nun die beiden C-H-Kopplungskonstanten (*exo*, *endo*) bestimmt werden können. Überraschenderweise ähneln ihre Werte nicht nur denen der Modellverbindungen aus kondensierten Cyclopropanen und der Stammverbindung selbst<sup>[9]</sup>, sondern sie sind sogar identisch ( $J = 161.2$  Hz).

Da die Grundstruktur von **4** neu ist, haben wir eine Röntgenstrukturanalyse von **4b** durchgeführt (Abb. 1)<sup>[10]</sup>. Im Gegensatz zu Hexamethyl-*trans*- $\sigma$ -trishomobenzol<sup>[11]</sup> ist die zentrale Cyclohexan-Einheit in **4b** planar, ähnlich wie in einigen 3,5,9-trisubstituierten *cis*- $\sigma$ -Trishomobenzolen und Hexahydro-**1a**<sup>[3]</sup> (sowie in einigen Hetero- $\sigma$ -trishomobenzolen)<sup>[12]</sup>; die Bindungslängen alternieren jedoch nicht so stark (1.541, 1.510 Å), hauptsächlich da die Bindungen, die auch Teil der Vierringe sind, sehr verkürzt sind (von 1.599 auf 1.541 Å). Obwohl bisher angenommen wurde, daß derartige Bindungsverkürzungen auf eine Konjugation der Dreiringe<sup>[11, 12]</sup> zurückzuführen sind, ist es wahrscheinlicher, daß Rehybridisierungseffekte, die die Ringspannung hervorrufen, der Hauptgrund für dieses Phänomen sind<sup>[13]</sup>. Struktur der Benzocyclobuten-Einheiten von **4b** ähnelt denen von **1b**<sup>[1a]</sup>, 1,2-Dihydro-4,5-bis(trimethylsilyl)-<sup>[14]</sup> und 1,2-Dihydrobenzocyclobuten<sup>[15]</sup>. Der durchschnittliche Diederwinkel zwischen der zentralen Cyclohexan- und den Benzocyclobuten-Einheiten beträgt 132.3°, d.h. er ist bemerkenswert gegenüber dem von Hexahydro-**1a** vergrößert<sup>[3]</sup>. Der entsprechende Diederwinkel zu den Cyclopropan-Ebenen beträgt 121.3° und stimmt nahezu mit demjenigen überein, der für die unbekannte Stammverbindung *cis*- $\sigma$ -Trishomobenzol<sup>[16]</sup> berechnet wurde. Im Hinblick auf die electrocyclic Ringöffnung<sup>[8h, 17]</sup> hielt man diese Verbindung bei Raumtemperatur für instabil. Bei **4** könnte solch eine Retrocyclisierung unter Triscyclopropan-Beteiligung eine Trisbenzocyclobutadien-Struktur ergeben oder durch Trisbenzocyclobutan-Öffnung<sup>[3]</sup> zu drei miteinander verknüpften Cyclopropan-Einheiten führen. Es wird angenommen, daß beide Isomerisierungen endotherm ver-

[\*] Prof. Dr. K. P. C. Vollhardt, Dr. D. L. Mohler, Dr. S. Wolff  
Department of Chemistry, University of California at Berkeley  
and the Chemical Sciences Division, Lawrence Berkeley Laboratory  
Berkeley, CA 94720 (USA)  
Telefax: Int. + 510/643-5208

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (CHE-9202152) gefördert. S. W. dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ein Postdoktorandenstipendium.

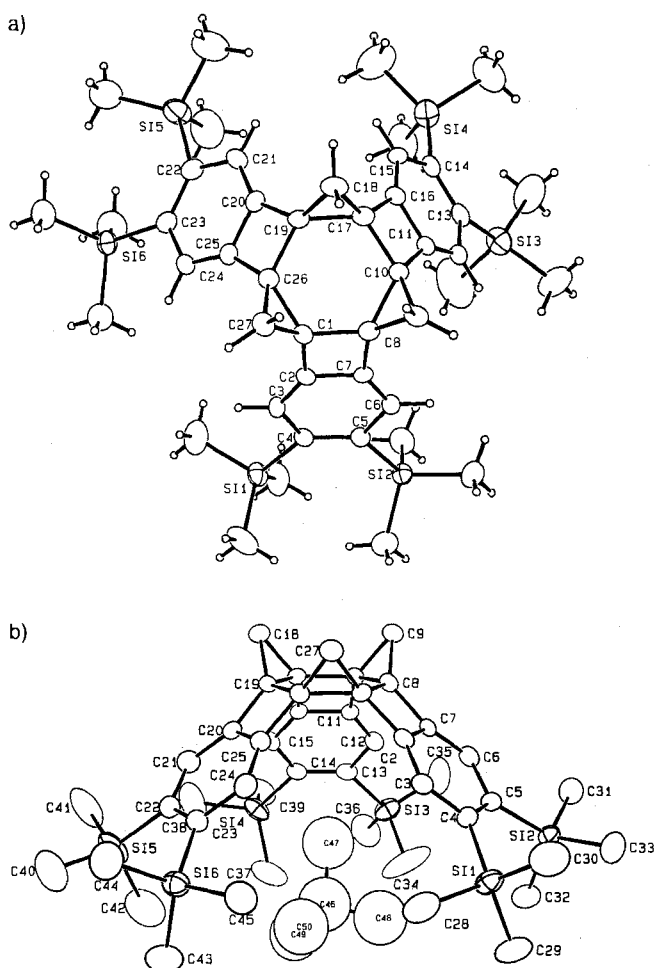


Abb. 1. Aufsicht (a) und Seitenansicht (b) der Struktur von **4b** im Kristall; in Abb. 1b ist darüber hinaus ein Lösungsmittelmolekül Aceton gezeigt. Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit; Wasserstoffatome mit willkürlichem Radius. Ausgewählte mittlere Abstände [Å] (idealisierte  $C_{3v}$ -Symmetrie) und Winkel [°]: C1-C8 1.541, C8-C10 1.510, C8-C9 1.500, C1-C2 1.501, C2-C7 1.387, C2-C3 1.371, C3-C4 1.415, C4-C5 1.413; C2-C1-C8 87.2, C8-C1-C26 120.0, C26-C1-C27 59.7, C1-C2-C7 92.9, C3-C2-C7 122.4, C2-C3-C4 118.9, C3-C4-C5 119.6.

laufen<sup>[18a, b]</sup>, wobei die Moleküle keine andere einfache (und nachweisbare) Möglichkeit zur Umlagerung haben, mit der sich ihre rätselhafte Hitzebeständigkeit erklären ließe.

Wie in Schema 1<sup>[7]</sup> gezeigt, wurde das Trioxaannulan **5** mit 3,3-Dimethyl-1,2-dioxacyclopropan (Dimethyldioxiran)<sup>[19]</sup> hergestellt. **5** ist bis zum Schmelzpunkt von 180 °C stabil und zersetzt sich danach, ohne daß sich der innere Ring öffnet. Dies kann thermodynamisch<sup>[18a, c]</sup> und wohl auch kinetisch<sup>[20]</sup> erklärt werden. Die Etherbrücken werden beim Chromatographieren an Kieselgel nicht angegriffen, jedoch zersetzt sich **5** bei der Behandlung mit Säure (verdünnte wäßrige  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$  oder  $\text{HCl}$ ). Bestrahlt man **5** mit einer Hg-Mitteldrucklampe, so zersetzt sich die Verbindung vollständig innerhalb von Minuten. Die hohe Symmetrie zeigt sich in dem einfachen NMR-Signalmuster<sup>[7]</sup>, wobei die ungewöhnlich große chemische Verschiebung der zentralen Kohlenstoffatome ( $\delta = 76.3$ ) den kumulativen Einfluß der einzelnen Struktureinheiten von **5**<sup>[20, 21]</sup> widerspiegelt.

Die Struktur von **5** im Kristall ist in Abbildung 2 dargestellt<sup>[22]</sup>. Die Grundstruktur von **5** ist der von **4b** ähnlich. Lediglich die Bindungen der *cis*-Trioxa-tris- $\sigma$ -homobenzol-Einheit sind kürzer; der zentrale planare Cyclohexanring weist immer noch Bindungsalternanz auf (1.526, 1.463 Å). Der durchschnitt-

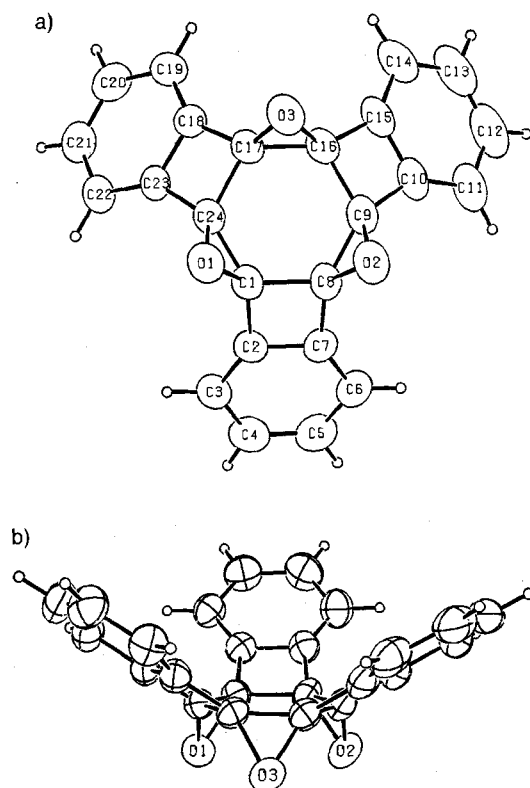


Abb. 2. Aufsicht (a) und Seitenansicht (b) der Struktur von **5** im Kristall. Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit; Wasserstoffatome mit willkürlichem Radius. Ausgewählte mittlere Abstände [Å] (idealisierte  $C_{3v}$ -Symmetrie) und Winkel [°]: O1-C1 1.441, C1-C2 1.496, C1-C8 1.526, C1-C24 1.463, C2-C3 1.378, C2-C7 1.394, C3-C4 1.383, C4-C5 1.384; C1-O1-C24 61.0, C24-C1-O1 59.5, C2-C1-C8 87.5, C8-C1-C24 120.0, C1-C2-C7 92.5, C3-C2-C7 122.2, C2-C3-C4 115.6, C3-C4-C5 122.2.

liche Diederwinkel zwischen dem zentralen Ring und den Benzocyclobuten-Ebenen ist im Vergleich zu den von Hexahydro-**1a** und **4b** auf 145.5° geweitet, und die Dreiringe zeigen stärker nach innen (114.5°). Ebenso aufschlußreich sind die Strukturänderungen, wenn man vom „*cis*-Benzoltrioxid“<sup>[12b]</sup> zu **5** geht: die Bindungen zwischen den Oxacyclopropanen werden länger (von 1.488 nach 1.526 Å) und die C-O-Bindungen zu den verbrückenden Sauerstoffatomen kürzer (von 1.471 auf 1.463 Å). Der Hohlraum der Kronenether-Einheit wird ebenfalls deutlich weiter (Veränderung des Diederwinkels von 106.9 auf 114.5°). Dadurch vergrößert sich der durchschnittliche O-O-Abstand (von 2.82 auf 3.15 Å), so daß sich neue räumliche Parameter für die Trisoxa-Seite ergeben, die möglicherweise als dreizähliger Ligand für Metall-Ionen fungieren kann<sup>[12d, e]</sup>. Dieser Aspekt wird zur Zeit untersucht.

Eingegangen am 20. September 1994 [Z 7337]

**Stichworte:** Annulene · Cyclopropanierungen · Epoxidierungen · Gespannte Ringe · Homobenzole

- [1] a) R. Diercks, K. P. C. Vollhardt, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3150; b) K. P. C. Vollhardt, *Pure Appl. Chem.* **1993**, *65*, 153.
- [2] a) R. Faust, E. D. Glendening, A. Streitwieser, K. P. C. Vollhardt, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8263; b) E. D. Glendening, R. Faust, A. Streitwieser, K. P. C. Vollhardt, F. Weinhold, *ibid.* **1993**, *115*, 10952.
- [3] D. L. Mohler, K. P. C. Vollhardt, S. Wolff, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1200; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1151.
- [4] H. Dodziuk, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1987**, *60*, 3775.
- [5] a) J. A. Marshall, J. C. Peterson, L. Lebioda, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6006; b) D. Wehle, N. Schormann, L. Fitjer, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 2171.
- [6] J. Furukawa, N. Kawabata, J. Nishimura, *Tetrahedron* **1968**, *24*, 53.

- [7] Alle neuen Verbindungen ergaben zufriedenstellende analytische und spektroskopische Daten. **4a**: farblose Kristalle, Schmp. 280–286 °C (Zers.); UV/Vis (Hexan):  $\lambda_{\text{max}}$  (log  $\epsilon$ ) = 239 (4.50), 281 (4.16), 288 (4.14) nm; IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2932, 1456, 1437, 1212, 1122, 858, 646  $\text{cm}^{-1}$ ; MS (10 eV):  $m/z$ : 342 ( $M^+$ , 39), 341 (65), 340 (61), 339 (100), 338 (27), 337 (41), 327 (32), 326 (66), 313 (20), 170 (16), 163 (23), 109 (19);  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 6.97 (AA'm, 6H), 6.82 (BB'm, 6H), 1.69 (d,  $J$  = 7 Hz, 3H), 1.14 (d,  $J$  = 7 Hz, 3H);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 147.74, 126.80, 118.48, 42.92, 16.55. – **4b**: farblose Kristalle, Schmp. >360 °C; UV/Vis (Hexan):  $\lambda_{\text{max}}$  (log  $\epsilon$ ) = 249 (4.70), 288 (3.91), 297 (3.76) nm; IR ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\tilde{\nu}$  = 3056, 3001, 2961, 2934, 2905, 2874, 1450, 1256, 1083, 1012, 862, 840, 691, 647  $\text{cm}^{-1}$ ; MS (10 eV):  $m/z$ : 774 ( $M^+$ , 7), 759 (4), 701 (6), 627 (5), 613 (7), 597 (7), 539 (5), 525 (8), 73 (100);  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.28 (s, 6H), 2.06 (d,  $J$  = 7 Hz, 3H), 1.44 (d,  $J$  = 7 Hz, 3H), 0.32 (s, 54H);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 148.18, 144.78, 124.81, 43.92, 16.97, 2.62. HR-MS: ber. für  $\text{C}_{45}\text{H}_{66}\text{Si}_6$ : 774.3780; gef.: 774.3779. – **5**: farblose Kristalle, Schmp. 180–182 °C (Zers.); IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1613, 1512, 1495, 1463, 1430, 1339, 1261, 1154, 1094, 1003, 918, 861, 802, 751  $\text{cm}^{-1}$ ; MS (70 eV):  $m/z$ : 348 ( $M^+$ , 11), 316 (8), 261 (10), 248 (9), 176 (21), 175 (100), 174 (11), 156 (61), 135 (22), 127 (20), 123 (30), 121 (22), 107 (18), 85 (11), 73 (38);  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.46 (AA'm, 6H), 7.38 (BB'm, 6H);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 143.71, 131.50, 122.64, 76.25.
- [8] a) A. de Meijere in *Cage Hydrocarbons* (Hrsg.: G. A. Olah), Wiley, New York, 1990, S. 261; b) H. Prinzbach, D. Stusche, *Angew. Chem.* 1970, 82, 836; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1970, 9, 799; c) M. Engelhard, W. Lüttke, *ibid.* 1972, 84, 346 bzw. 1972, 11, 310; d) H. Prinzbach, R. Schwesinger, *ibid.* 1972, 84, 988 bzw. 1972, 11, 940; e) P. Binger, G. Schroth, J. McMeeking, *ibid.* 1974, 86, 518 bzw. 1974, 13, 465; f) A. de Meijere, D. Kaufmann, O. Schallner, *ibid.* 1971, 83, 404 bzw. 1971, 10, 417; *Tetrahedron Lett.* 1973, 553; g) P. Binger, J. McMeeking, U. Schuchardt, *Chem. Ber.* 1980, 113, 2372; h) D. Kaufmann, H.-H. Fick, O. Schallner, W. Spielmann, L.-U. Meyer, P. Göllitz, A. de Meijere, *ibid.* 1983, 116, 587; W. Spielmann, H.-H. Fick, L.-U. Meyer, A. de Meijere, *Tetrahedron Lett.* 1976, 4057; i) C. Rücker, H. Prinzbach, *ibid.* 1983, 24, 4099; j) W.-D. Braschwitz, T. Otten, C. Rücker, H. Fritz, H. Prinzbach, *Angew. Chem.* 1989, 101, 1383; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1989, 28, 1348.
- [9] H.-O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun,  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie, Thieme, Stuttgart, 1984.
- [10] Kristallgröße  $0.21 \times 0.28 \times 0.50 \text{ mm}^3$ , Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $2\theta$ -Meßbereich 3–45°,  $a = 11.6696(20)$ ,  $b = 21.345(7)$ ,  $c = 20.933(4) \text{ Å}$ ,  $\alpha = 90.0$ ,  $\beta = 93.132(13)$ ,  $\gamma = 90.0^\circ$ ,  $V = 5206.4(36) \text{ Å}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ver.}} = 1.06 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu = 1.9 \text{ cm}^{-1}$ , 6784 bei 170 K gesammelte Reflexe, von denen 4098 als beobachtet eingestuft wurden; [ $F^2 > 3\sigma(F^2)$ ],  $R = 0.0514$ ,  $R_w = 0.0580$ . Den Wasserstoffatomen wurden idealisierte Positionen zugeordnet, die dann basierend auf den Restpeaks in der Differenz-Fourier-Analyse während der letzten Verfeinerungszyklen festgelegt wurden [23].
- [11] C. Krüger, P. J. Roberts, *Cryst. Struct. Commun.* 1974, 3, 459.
- [12] a) C. Kabuto, M. Yagihara, T. Asao, Y. Kitahara, *Angew. Chem.* 1973, 85, 860; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1973, 12, 836; b) W. Lüttke, U. Drück, *ibid.* 1974, 86, 557 bzw. 1974, 13, 539; c) E. Vogel, A. Breuer, C.-D. Sommerfeld, R. E. Davis, L.-K. Liu, *ibid.* 1977, 89, 175 bzw. 1977, 16, 169; d) I. Erden, P. Göllitz, R. Näder, A. de Meijere, *ibid.* 1981, 93, 605 bzw. 1981, 20, 583; e) R. Schwesinger, K. Piontek, W. Lüttke, O. Schweikert, H. Prinzbach, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *Tetrahedron Lett.* 1982, 23, 2427; f) G. McMullen, M. Lutterbeck, H. Fritz, H. Prinzbach, C. Krüger, *Isr. J. Chem.* 1982, 22, 19; g) R. Schwesinger, K. Piontek, W. Lüttke, H. Prinzbach, *Angew. Chem.* 1985, 97, 344; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1985, 24, 318.
- [13] R. Boese, D. Bläser, W. E. Billups, M. M. Haley, A. H. Maulitz, D. L. Mohler, K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem.* 1994, 106, 321; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1994, 33, 313.
- [14] K. P. Moder, E. N. Duesler, N. J. Leonard, *Acta Crystallogr. Sect. B* 1981, 37, 289.
- [15] R. Boese, D. Bläser, *Angew. Chem.* 1988, 100, 293; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1988, 27, 304.
- [16] J. Spanget-Larsen, R. Gleiter, *Angew. Chem.* 1978, 90, 471; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1978, 17, 441.
- [17] B. Zipperer, K.-H. Müller, B. Gallenkamp, R. Hildebrand, M. Flötschinger, D. Burger, M. Pillat, D. Hunkler, L. Knothe, H. Fritz, H. Prinzbach, *Chem. Ber.* 1988, 121, 757.
- [18] a) S. W. Benson, *Thermochemical Kinetics*, 2. Aufl., Wiley-Interscience, New York, 1976; b) J. M. Schulman, R. L. Disch, *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 11153; c) O. V. Dorofeeva, *Thermochim. Acta* 1992, 194, 9.
- [19] R. Jeyaraman, R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.* 1984, 106, 2462; W. Adam, R. Curci, J. O. Edwards, *Acc. Chem. Res.* 1989, 22, 205.
- [20] a) R. Schwesinger, H. Fritz, H. Prinzbach, *Chem. Ber.* 1979, 112, 3318; b) E. Vogel, H.-J. Altenbach, C.-D. Sommerfeld, *Angew. Chem.* 1972, 84, 986; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1972, 11, 939; c) M. Stöbbe, U. Behrens, G. Adiwidjaja, P. Göllitz, A. de Meijere, *ibid.* 1983, 95, 904 bzw. 1983, 22, 867; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 1221.
- [21] a) J. Kammerer, G. Rihs, H. Prinzbach, *Angew. Chem.* 1990, 102, 1087; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1990, 29, 1038; b) N. R. Easton, Jr., F. A. L. Anet, P. A. Burns, C. S. Foote, *J. Am. Chem. Soc.* 1974, 96, 3945.
- [22] Kristallgröße  $0.18 \times 0.22 \times 0.38 \text{ mm}^3$ , Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $2\theta$ -Meßbereich 3–45°,  $a = 7.9135(9)$ ,  $b = 17.8413(23)$ ,  $c = 12.4051(16) \text{ Å}$ ,  $\alpha = 90.0$ ,  $\beta = 102.593(10)$ ,  $\gamma = 90.0^\circ$ ,  $V = 1709.3(7) \text{ Å}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ver.}} = 1.35 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu = 0.8 \text{ cm}^{-1}$ , 2229 bei Raumtemperatur gesammelte Reflexe, von denen 1670 als beobachtet eingestuft wurden, [ $F^2 > 3\sigma(F^2)$ ],  $R = 0.0292$ ,  $R_w = 0.0374$ . Den Wasserstoffatomen wurden idealisierte Positionen zugeordnet, die dann basierend auf den Restpeaks in der Differenz-Fourier-Analyse während der letzten Verfeinerungszyklen festgelegt wurden [23].
- [23] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-58663 angefordert werden.

## Polymere mit komplexierten Cyclobutadieneinheiten in der Hauptkette; das erste Beispiel eines thermotropen, flüssigkristallinen, metallorganischen Polymers\*\*

Markus Altmann und Uwe H. F. Bunz\*

Obwohl niedermolekulare Metallomesogene<sup>[1]</sup> schon vor längerem entdeckt wurden und zur Zeit aufgrund ihrer potentiellen Anwendbarkeit und ihrer optischen und elektronischen Eigenschaften intensiv untersucht werden<sup>[2]</sup>, sind flüssigkristalline, metallorganische hauptkettensteife Polymere kaum beschrieben. Zu den wenigen Beispielen zählen die schon länger bekannten Palladium/Platin-Alkinpolymere von Hagihara et al.<sup>[3]</sup> und die von Dembek et al. synthetisierten Tricarbonylchrom-komplexierten Polyamide<sup>[4]</sup>. Das Auftreten lyotrop-flüssigkristalliner Phasen ist in beiden Fällen auf die steife Molekülstruktur (steife Stäbchen) und die damit einhergehende Formanisotropie zurückführbar<sup>[5]</sup>.

Im Gegensatz zu konformativ flexiblen oder geknickten diethinylierten Sandwich- oder Halbsandwichkomplexen<sup>[6]</sup> sollten sich 1,3-Diethinylcyclobutadienmetallkomplexe aufgrund ihrer Struktur als Monomere für den Aufbau linearer steifer Organometallpolymere eignen. Obwohl mit dem 1,3-Diethinylcyclobutadien(cyclopentadienyl)cobalt **1**<sup>[7]</sup> ein potentielles Cyclobutadien-Monomer im Gramm-Maßstab zugänglich ist, sind bislang keine Polymere mit Cyclobutadieneinheiten in der Hauptkette bekannt. In einem ersten Versuch wurde **1a**,  $R^1 = \text{H}$ , mit 1.0 Äquivalenten 1,4-Dihexyl-2,5-diiodbenzol, 5 Mol-%  $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  und CuI in Diisopropylamin bei Raumtemperatur 18 h gerührt<sup>[8]</sup>. Gelpermeationschromatographie (GPC) der Rohmischung zeigte jedoch nur das Auftreten niedermolekularer Produkte mit breiter Verteilung der Molekülmassen. Verwendete man jedoch Piperidin als Base, unter ansonsten gleichen Bedingungen<sup>[9]</sup>, so erhielt man nach Ausfällen des dunklen Reaktionsgutes (erst in Methanol, dann in Pentan) ein gelbes amorphes Pulver in 75 % Ausbeute (Tabelle 1).

Analytische GPC (Chloroform) ergab für das Polymer **3a** eine Polydispersität von  $M_w/M_n = 5.3$  (Polystyrol als Standard);  $M_n$  wurde zu  $3660 \text{ g mol}^{-1}$  ermittelt. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt die erwarteten Resonanzen: Schwache Endgruppensignale erscheinen im aromatischen Bereich bei  $\delta = 7.33$  und 7.64. Das

[\*] Dr. U. H. F. Bunz, M. Altmann  
Max-Planck-Institut für Polymerforschung  
D-55021 Mainz  
Telefax: Int. + 6131/379-100

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der BASF AG (Chemikalienspende) und der Volkswagen-Stiftung gefördert. U.H.F.B. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Liebig-Stipendium (1992–1994) und Prof. Dr. K. Müllen (Mainz) für Unterstützung. Dr. V. Enkelmann danken wir für Diskussionen und Dr. B. Mohr für die Aufnahme der Pulverdiffraktogramme.