

- [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  $3-45^\circ$ ,  $a = 11.6696(20)$ ,  $b = 21.345(7)$ ,  $c = 20.933(4) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90.0^\circ$ ,  $\beta = 93.132(13)^\circ$ ,  $\gamma = 90.0^\circ$ ,  $V = 5206.4(36) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ver.}} = 1.06 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu = 1.9 \text{ cm}^{-1}$ , 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  $3-45^\circ$ ,  $a = 7.9135(9)$ ,  $b = 17.8413(23)$ ,  $c = 12.4051(16) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90.0^\circ$ ,  $\beta = 102.593(10)^\circ$ ,  $\gamma = 90.0^\circ$ ,  $V = 1709.3(7) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ver.}} = 1.35 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu = 0.8 \text{ cm}^{-1}$ , 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\*

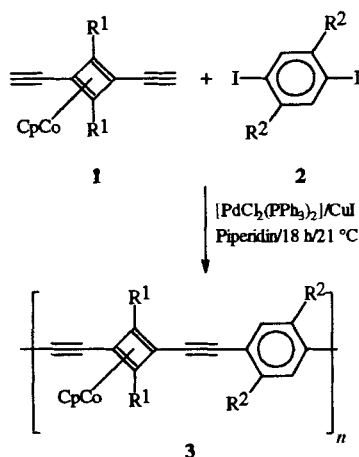
Obwohl niedermolekulare Metallomesogene<sup>[1]</sup> schon vor längerem entdeckt wurden und zur Zeit aufgrund ihrer potentiellen Anwendbarkeit und ihrer optischen und elektronischen Eigenschaften intensiv untersucht werden<sup>[2]</sup>, sind flüssigkristalline, metallorganische hauptkettensteife Polymere 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.



Farbe verschiebt sich von **3a** über **3b** nach **3d** von gelb nach rot. Alle Polykondensate bilden freistehende glasartige Filme aus Lösung. Physikalische Daten von **3a–e** sind in Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 1. Substitutionsmuster, Ausbeuten, Molekülmassen und mittlerer Polymerisationsgrad  $\bar{P}$  der Polymere **3a–e** nach Ausfällen aus Methanol.

3	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Ausb. [%]	$M_n$ [ $10^3$ g mol <sup>-1</sup> ]	$M_w$ [ $10^3$ g mol <sup>-1</sup> ]	$\bar{P}$
a	H	Hexyl	75	3.66	19.4	18
b	SiMe <sub>3</sub>	H	86	4.31	7.41	18
c	H	Dodecyl	79	23.6	65.0	58
d	SiMe <sub>3</sub>	Hexyl	74	5.13	13.1	18
e	SiMe <sub>3</sub>	Dodecyl	79	4.91	20.1	12

Bei raschem Einengen konzentrierter Lösungen von **3a–e** in Dichlormethan werden klare gelbe Filme erhalten, die unter dem Polarisationsmikroskop isotrop (schwarz) erscheinen und keine Doppelbrechung zeigen. Werden die Filme jedoch durch langsames Verdampfen des Solvens (Dichlormethan oder -ethan) erhalten, so wird unter dem Polarisationsmikroskop das Auftreten von Schlierentexturen und/oder Malteserkreuzen beobachtet, d. h. **3a–e** bilden lyotrop-flüssigkristalline Phasen. Im Falle von **3c** entsteht lediglich ein isotroper Film, eine lyotrope Phase war nicht zu erhalten. Die Schlierentexturen und Malteserkreuze von **3a, b, d, e** verschwinden auch dann nicht, wenn das gesamte Lösungsmittel verdunstet ist. Dies ist eine Folge der eingeschränkten Beweglichkeit des Polymers nach Entfernung des Lösungsmittels, d. h. es liegt vermutlich eine eingefroren-flüssigkristalline Struktur vor.

Thermogravimetrisch konnte an **3d** gezeigt werden, daß Zersetzung bei ca. 250 °C beginnt und bei ca. 450 °C maximal ist. Untersuchung des Phasenverhaltens von **3d** durch Differentialthermoanalyse ergab, daß in der ersten Heizkurve bei ca. 115 °C eine endotherme monotrope Phasenumwandlung (0.42 kcal mol<sup>-1</sup>) und bei 155 °C eine Strukturumwandlung auftritt. In der Abkühlkurve und in einer zweiten Aufheizkurve derselben Probe waren keine Übergänge mehr zu detektieren. Heizte man einen durch Verdampfen einer Lösung von **3d** in Dichlormethan gewonnenen dünnen isotropen Film unter dem Polarisationsmikroskop (in Reinstickstoffatmosphäre) auf 160 °C, so konnte man innerhalb weniger Minuten das Auftreten einer Schlierentextur<sup>[10]</sup> beobachten (Abb. 1), welche bis 250 °C keinerlei Veränderung zeigte und auch beim Abkühlen erhalten blieb. Es gelang nicht, **3d** in die isotrope Schmelze zu überführen, da ab etwa 300 °C Zersetzung unter Dunkelfärbung eintrat. Bei **3e** fand man differentialthermoanalytisch nur zwei endotherme Übergänge bei 55 und 80 °C, die durch das Schmelzen der Seitenketten verursacht werden dürften; das Auftreten einer Mesophase wurde bei **3e** auch beim Aufheizen auf über 250 °C nicht gefunden.



Abb. 1. Schlierentextur von **3d** im Film bei 165 °C.

Tabelle 2. Physikalische Daten von **3a–e** [a].

<b>3a:</b> IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm <sup>-1</sup> ] = 3105, 2955, 2925, 2856, 2190; <sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ): $\delta$ = 0.93 (t, <sup>3</sup> J(H,H) = 3.0 Hz), 1.36 (br. s), 1.61 (br. s), 2.64 (br. s), 4.66 (s), 5.06 (s), 7.18 (s); <sup>13</sup> C-NMR (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ): $\delta$ = 19.02 (q), 23.14, 29.63, 31.04, 32.11, 34.43, (5 t), 55.85 (d), 64.62 (s), 81.67 (d), 89.33, 91.50 (2s), 128.32, 142.21 (2 s), 132.14 (d).
<b>3b:</b> IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm <sup>-1</sup> ] = 3104, 2953, 2923, 2853, 2188; <sup>1</sup> H-NMR (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ): $\delta$ = 0.88 (br. s), 1.29 (br. s), 1.55 (br. s), 2.65 (br. s), 4.67 (s), 5.06 (s 22.95, 142.20 (2), 7.17 (s); <sup>13</sup> C-NMR (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ): $\delta$ = 15.71 (q), 24.52, 31.19, 31.38, 31.50, 31.54, 32.48, 33.76, 35.82 (8 d), 55.78 (d), 64.61 (s), 81.58 (d), 89.29, 91.45 (2 s), 122.95, 142.20 (2 s), 132.05 (d).
<b>3c:</b> IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm <sup>-1</sup> ] = 3015, 2962, 2898, 2192, 2127; <sup>1</sup> H-NMR (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ): $\delta$ = 0.37 (s), 4.97 (s), 7.27 (s), 7.11, 7.64 (2d, <sup>3</sup> J(H,H) = 8.5 Hz (Endgruppe)); <sup>13</sup> C-NMR (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ): $\delta$ = -0.31 (q), 65.39, 76.08 (2 s), 77.11, 91.08 (2s), 81.68 (d), 123.66 (s), 130.94 (d).
<b>3d:</b> IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm <sup>-1</sup> ] = 3105, 2956, 2927, 2869, 2190, 2132; <sup>1</sup> H-NMR (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ): $\delta$ = 0.39 (s), 0.92 (br. s), 1.35 (br. s), 1.60 (br. s), 2.67 (br. s), 5.00 (s), 7.14 (s); <sup>13</sup> C-NMR (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ): $\delta$ = 0.04 (q), 14.64 (q), 23.47, 29.87, 31.29, 32.63, 34.66 (5 t), 66.24, 76.28 (2 s), 81.96 (d), 90.84, 93.93 (2 s), 123.61, 141.83 (2 s), 132.53 (d).
<b>3e:</b> IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm <sup>-1</sup> ] = 3105, 2955, 2925, 2845, 2190, 2128; <sup>1</sup> H-NMR (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ): $\delta$ = 0.38 (s), 0.89 (t, <sup>3</sup> J(H,H) = 6 Hz), 1.29 (br. s), 1.61 (br. s), 2.66 (br. s), 4.99 (s, 5H), 7.14 (s, 2H), 14.63 (q, 2C), 23.45, 30.12, 30.26, 30.46, 31.53, 32.70, 34.69 (7d), 66.25, 76.26 (2 s), 81.96 (5d), 90.86, 93.92 (2 s), 123.63, 141.84 (2 s), 132.53 (d).

[a] Die <sup>13</sup>C- und <sup>1</sup>H-NMR Spektren wurden bei 200 bzw. 500 MHz aufgenommen.

Um das Phasenverhalten von **3d** besser zu verstehen, führten wir Röntgenbeugungsexperimente durch. Danach ist das gefällte Polymer fast röntgenamorph, und ein bei 180 °C aufgenommenes Diffraktogramm spricht für das Verschwinden jeglicher kristalliner Ordnung. In einer Probe von **3d**, die durch langsames Verdampfen einer Lösung in Dichlormethan erhalten wird, ist das Polymer teilkristallin<sup>[11]</sup>. Wird dieses Material auf 180 °C aufgeheizt und diffraktometrisch untersucht, so sind auch hier die Röntgen-Reflexe weitgehend verschwunden. Dies ist ein Verhalten, welches mit dem Auftreten einer nematisch-flüssigkristallinen Phase vereinbar ist, obwohl der zu erwartende „nematic streak“ nicht immer beobachtet werden kann<sup>[12]</sup>.

Das thermische Verhalten von **3d** interpretieren wir so, daß die Phasenumwandlung bei 115 °C dem Schmelzen der Hexyl-

seitenketten zuzuordnen ist. Dabei scheint die Beweglichkeit der Hauptketten aber noch nicht groß genug zu sein, um aus dem ungeordnet-isotropen (oder dem kristallinen) in einen flüssig-kristallinen Zustand überzugehen. Erst bei ca. 160 °C, wenn die exotherme zweite Phasenumwandlung stattfindet, bildet sich eine ausgeprägte Schlierenstruktur (Abb. 1).

### Experimentelles

**3a–c:** In einem Schlenk-Rohr legte man 0.60–1.0 mmol **1**, eine äquimolare Menge **2**, 5 Mol-% [PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] und Cul vor. Unter N<sub>2</sub> werden 50 mL wasserfreies Piperidin zugesetzt. Die anfangs klare gelbe Lösung wird bei Raumtemperatur (21 °C) 18 h gerührt, wobei nach einiger Zeit Ammoniumsalze unter Eindunkelung und Erhöhung der Viskosität ausfallen. Zur Aufarbeitung filtriert man die Salze ab, entfernt das Piperidin unter vermindertem Druck, löst den Rückstand in Chloroform und gibt Methanol zu, bis das Polymer (gelbe Flocken) ausfällt. Durch Zentrifugieren und erneutes Ausfällen in Pentan lassen sich die Polymere **3a**, **b**, **d** rein isolieren. Versuche, **3e** aus Pentan zu fällen, verliefen erfolglos. Stattdessen wurde **3e** durch präparative GPC (Chloroform) von niedermolekularen Verunreinigungen ( $M < 1000 \text{ g mol}^{-1}$ ) befreit. Bei **3e** führte die Fällung aus Methanol zu einem unlöslichen Produkt, so daß wie im Falle von **3e** die Reinigung durch GPC erfolgen mußte ( $M < 1000 \text{ g mol}^{-1}$  wurde verworfen). Die Untersuchung der Phasenumwandlungen sowie die NMR-Spektroskopie wurden an den doppelt gefällten Polymeren (**3a**, **b**, **d**) durchgeführt.

Eingegangen am 9. Juni,  
veränderte Fassung am 6. Oktober 1994 [Z 7020]

**Stichworte:** Cyclobutadien-cobaltverbindungen · Flüssigkristalline Polymere · Metallorganische Polymere

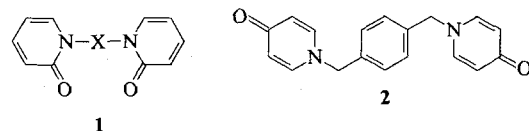
- [1] Übersicht: S. A. Hudson, P. M. Maitlis, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 861; A.-M. Giroud-Godquin, P. Maitlis, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 370; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 375.
- [2] D. W. Bruce, X.-H. Liu, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 729; A. Werner, W. Friedrichsen, *ibid.* **1994**, 365; D. W. Bruce, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 2983; D. W. Bruce in *Inorganic Materials* (Hrsg.: D. W. Bruce, D. O'Hare), Wiley, Chichester, **1992**; P. Espinet, J. L. Serrano, L. A. Oro, M. A. Esteruelas, *Coord. Chem. Rev.* **1992**, *117*, 215.
- [3] N. Hagihara, K. Sonoshigara, S. Takahashi, *Adv. Polym. Sci.* **1981**, *41*, 149, zit. Lit.; S. J. Davies, B. F. G. Johnson, M. S. Kahn, J. Lewis, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 187, zit. Lit.
- [4] A. A. Dembek, R. R. Burch, A. E. Feiring, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2087.
- [5] H. Witteler, G. Lieser, G. Wegner, M. Schulze, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1993**, *14*, 471; J. Huber, U. Scherf, *ibid.* **1994**, *15*, 897.
- [6] a) E. E. Bunel, L. Valle, N. L. Jones, P. J. Carroll, M. Gonzalez, N. Munoz, J. M. Manriquez, *Organometallics* **1988**, *7*, 789; b) J. E. C. Wiegmann, U. H. F. Bunz, *ibid.* **1993**, *12*, 3792; c) M. D. Rausch, A. Siegel, L. P. Klemm, *J. Org. Chem.* **1969**, *31*, 2703; d) M. Buchmeiser, H. Schottenberger, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *441*, 457; *ibid.* **1992**, *436*, 223, zit. Lit.; e) G. Doisneau, G. Balvoine, T. Fillebeen-Khan, *ibid.* **1992**, *425*, 113; f) K. Schlögl, W. Steyrer, *Monatsh. Chem.* **1965**, *96*, 1520.
- [7] J. R. Fritch, K. P. C. Vollhardt, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *100*, 1239; J. R. Fritch, K. P. C. Vollhardt, *Organometallics* **1982**, *1*, 580; U. H. F. Bunz, M. Altmann, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1994**, *15*, 785.
- [8] a) Zur Synthese von Aryl-Alkynyl-Polymeren durch Pd-Kupplung siehe beispielsweise T. Yamamoto, M. Takagi, K. Kizu, T. Maruyama, K. Kubota, H. Kanbara, T. Kurihara, T. Kaino, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 797; D. L. Trumbo, C. S. Marvel, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1986**, *24*, 11; T. X. Neenan, M. R. Callstrom, L. M. Scaramontzos, K. R. Stewart, G. M. Whitesides, *Macromolecules* **1988**, *21*, 3525; D. R. Rutherford, J. K. Stille, *ibid.* **1988**, *21*, 3530; b) Pd-katalysierte Kupplungen von Alkinen mit Arylhalogeniden: I. P. Beletskaya, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *250*, 551; I. Cassar, *ibid.* **1975**, *93*, 253; H. A. Dieck, R. F. Heck, *ibid.* **1975**, *93*, 259; K. Sonoshigara, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 4467.
- [9] M. Alami, F. Ferri, G. Linstrumelle, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 6403.
- [10] D. Demus, L. Richter, *Textures of Liquid Crystals*, Verlag Chemie, Weinheim, **1978**.
- [11] Pulverspektren: Siemens-Diffraktometer D500, Cu<sub>Kα</sub>-Strahlung; gefundene Abstände 11.2, 7.1, 6.4, 5.1, 4.8, 4.3 und 3.7 Å. Der dem 11.2 Å-Abstand entsprechende Reflex ist der stärkste beobachtete Reflex und dürfte dem Co-Co-Abstand in einer Kette entsprechen. Der 7.1 Å-Abstand dürfte dem Interkettenabstand entsprechen.
- [12] Ein „Streak“ im Faserdiagramm zeigt sich im Pulverdiffraktogramm als Gebilde strukturloser Streuintensität mit einem scharfen Anstieg in kleinen Streuwinkeln. Obwohl die integrale Intensität eines „Streaks“ sehr groß sein kann, ist er aufgrund der hohen Signalbreite nicht unbedingt zu beobachten.

## [Mn(C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>: ein polymeres Netzwerk aus Metallacyclen mit neuartiger Polycatenanstruktur\*\*

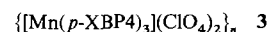
David M. L. Goodgame\*, Stephan Menzer, Amanda M. Smith and David J. Williams\*

Im vergangenen Jahrzehnt konnten eine Vielzahl eleganter molekularer Verbindungen mit ineinandergreifenden Cyclen synthetisiert werden. Herausragend sind dabei Catenane, Rotaxane und Knotenverbindungen, die in den grundlegenden Arbeiten von Sauvage et al. und Stoddart et al. beschrieben wurden<sup>[1]</sup>. Schlüsselfaktoren bei der Entwicklung dieses Forschungsgebiets waren die Verwendung von Metalltemplaten in Kombination mit dem Design geeigneter Liganden sowie die Einbeziehung nichtkovalenter Wechselwirkungen in die Synthesepaltung. Wichtig für beide Synthesewege sind konformationsflexible Komponenten. Gleichzeitig hierzu wurde versucht, dreidimensionale Netzwerke zu erhalten, die in erster Linie aus stabförmigen oder anderen starren Komponenten, die Metallzentren verbrücken, aufgebaut sind<sup>[2]</sup>. Als Beispiel für diese Arbeiten sei die Herstellung von sich durchdringenden adamantanartigen Netzwerken<sup>[3]</sup> genannt; ausgedehnte sich durchdringende Netzwerkstrukturen sind jedoch kaum beschrieben worden<sup>[4]</sup>. Wir berichten hier über ein ungewöhnliches, neues Polycatenan mit flexiblen Brücken.

Wir haben kürzlich die Vorzugskonformation einer Gruppe von organischen Extended-reach-Liganden des Typs **1** genutzt,



um zwei- und dreidimensionale Polymere aus Metallamacyclen aufzubauen<sup>[5]</sup>. Anschließend untersuchten wir, welche Effekte sich ergeben, wenn der exocyclische O-Donor an der heterocyclischen Einheit von der *ortho*- zur *para*-Position (relativ zum Ringstickstoff) wie in *N,N'*-*p*-Phenylendimethylenbis-(pyridin-4-on) **2**, *p*-XBP4, verschoben wird<sup>[6]</sup>. Mit diesem Liganden konnten wir Polymer **3** herstellen.



Die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse von **3**<sup>[6]</sup> zeigen, daß die Struktur im Kristall als Grundeinheit ein Netzwerk aus oktaedrisch koordinierten Mn-Zentren aufweist, die über *p*-XBP4-Liganden verbunden sind (Abb. 1). Es werden zwei unterschiedliche Ligandenanordnungen (A und B) beobachtet, die im Verhältnis 2:1 in der Struktur verteilt sind. In der Anordnung A sind die Pyridonringe so orientiert, daß der eine Ring nahezu senkrecht auf der zentralen *p*-Xyloleinheit steht, während der andere sich in einer Faltblattanordnung hierzu befindet. Zwei Brücken dieses Typs verbinden zwei Mn-Zentren, so daß offene 34gliedrige Ringe entstehen (Abb. 1). Innerhalb eines jeden 34-gliedrigen Rings werden benachbarte Paare *cis*-

[\*] Dr. D. M. L. Goodgame, Dr. D. J. Williams, Dr. S. Menzer, A. M. Smith  
Chemistry Department  
Imperial College of Science, Technology and Medicine  
GB-London SW72AY (Großbritannien)  
Telefax: Int. +171/594-5804

[\*\*] Diese Arbeit wurde durch das Science and Engineering Research Council und die Kommission der Europäischen Union gefördert.