

- [19] R. Knorr, A. Trzeciak, W. Bannwarth, D. Gillessen, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 1927.
- [20] L. A. Carpino, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4397.
- [21] **8:** $[\alpha]_D^{23} = -52.9$ ($c = 0.89$ in H_2O), $R_t = 34.6$ min (0.1% TFA in $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$, Gradient: 1/99 (0–5 min), dann in 45 min auf 50/50, anschließend auf 100/0 (50–55 min)); Positiv-Ionen-MALDI-TOF-MS (cca-Matrix): m/z (%): 2806.1 (29) [$M+\text{K}^+$], 2790.2 (100) [$M+\text{Na}^+$]; 400-MHz- ^1H -NMR (COSY, D_2O): $\delta = 5.39$ (s, 3H; H-4, H-7'', H-8''), 4.99–4.84 (m, 2H; H-1, H-4''), 4.80–4.70 (m, 1H; H-1'), 4.70–4.58 (m, 1H; E''), 4.58–4.38 (m, 6H; H-2', P'' [4.54], S'', 4.38–4.21 (m, 7H; H-2' [4.24], A'' [4.31], L'' [4.30], Q'' [4.38], 3 \times T''), 4.21–3.98 (m, 5H; H-3' [4.05], V'' [4.04, 4.14], 2 \times T''), 3.98–3.71 (m, 18H; H-3, H-5'', H-9'a, H-9''b, G'', S'', 3 \times P'', CH_3O [3.80]), 3.70–3.59 (m, 1H; 1 \times P''), [4.58–4.38 (m, 2H), 4.38–4.21 (m, 6H), 4.21–3.98 (m, 4H), 3.98–3.71 (m, 1H)] (H-4', H-5, H-5'', H-6, H-6', H-6'', T''), 2.58 (d₃, 1H; H-3''_{aq}), 2.49–2.38 (m, 2H; E''), 2.34–1.76 (m, 16H; E'' [2.03, 1.88], P'', P'', Q'' [2.01, 1.90], Q'' [2.30], V''), 2.24, 2.18, 2.10, 2.06, 2.03, 2.00, 1.96, 1.82 (v \times s, 33H; CH_3CO), 1.66–1.46 (m, 4H; H-3''_{ax}, L'', L''), 1.31 (d, 3H, J(A'', A'') = 6.2 Hz; A''), 1.26, 1.19 (2 \times d, 6H, J(T''', T'') = 4.8 Hz; T''), 1.23–1.08 (m, 12H; T''), 0.98–0.78 (m, 18H; L'', V''); 100.6-MHz- ^{13}C -NMR (Breitband-Entkopplung, DEPT, D_2O): $\delta = 177.6$, 176.9, 174.5, 174.3, 173.6, 173.3, 172.9, 172.7, 172.1, 171.7, 171.4 (C=O), 100.7 (C-1'), 99.2 (C-1), 97.0 (C-2''), 77.1 (C-3), 73.5 (T''), 71.5, 71.2, 71.0, 70.2, 69.9, 69.5, 68.1, 67.4, 67.0, 66.8 (C-2', C-3', C-4, C-4', C-4'', C-5, C-5', C-6'', C-7'', C-8'', T''), 63.1 (C-9''), 62.0, 61.5, 61.3, 60.9 (C-6, C-6', S''), 60.2, 59.4, 59.1, 59.0, 58.8, 57.9, 57.1, 57.0, 55.5, 55.2, 52.6, 52.4, 50.7, 49.6, 48.5 (C-2, C-5'', A'', E'', L'', P'', Q'', S'', T'', V''), 53.6 (CH_3O), 48.3, 47.8 (P''), 42.1 (G''), 39.5 (L''), 36.6 (C-3''), 30.9 (Q''), 30.2, 29.9 (V''), 29.5, 29.4, 29.2 (E'', P''), 26.8, 25.5, 24.6, 24.2 (E'', Q'', P''), 24.2, 22.2, 22.0, 21.7, 21.6, 20.8, 20.7, 20.2, 20.1, 19.8, 18.7, 18.6, 18.3, 18.1, 17.7, 17.5 (CH_3CO , L'', L'', T'', V''), 16.3 (A'').
- [22] **9:** Positiv-Ionen-ESI-MS: m/z (%): 1210.3 (15) [$(M+2\text{Na}^+)/2$], 1207.3 (10) [$(M+\text{H}^++\text{K}^+)/2$], 1199.3 (40) [$(M+\text{H}^++\text{Na}^+)/2$], 1188.3 (100) [$(M+2\text{H}^+)/2$]; 400-MHz- ^1H -NMR (COSY, D_2O): $\delta = 4.85$ (d, 1H, J(H-1,H-2) = 3.0 Hz; H-1), 4.66–4.58 (m, 1H; E''), 4.58–4.53 (m, 1H; 1 \times P''), 4.53–4.47 (m, 2H; 1 \times S'', 1 \times T''), 4.46–4.39 (m, 3H, J(H-1',H-2') = 7.9 Hz; H-1', 2 \times S''), 4.39–4.09 (m, 12H; H-4, A'' [4.31], L'' [4.29], 1 \times P'' [4.36], Q'' [4.36], 4 \times T'', 3 \times T' [4.26]), 4.18–4.09 (m, 3H; H-2, 1 \times T'', 1 \times V''), 4.09–3.89 (m, 6H; H-3 [4.00], H-3' [4.00], H-4', H-9''a, 1 \times T' [4.05], 1 \times V''), 3.88–3.71 (m, 10H; G'', S'', 2 \times P''), [3.88–3.71 (m, 2H), 3.71–3.49 (m, 12H)] (H-4'' [3.60], H-5, H-5'', H-5'', H-6a, H-6b, H-6'a, H-6'b, H-6'', H-7'', H-8'', H-9''b, 2 \times P''), 3.49–3.41 (m, 1H; H-2'), 2.70 (dd, 1H, J(H-3''_{aq}, H-3''_{ax}) = 12.3 Hz, J(H-3''_{aq}, H-4'') = 3.7 Hz; H-3''_{aq}), 2.46–2.38 (m, 2H; E''), 2.29 (t, 2H, J(Q'', O'') = 7.5 Hz; Q''), [2.25–2.12 (m, 1H), 2.08–1.89 (m, 12H)] (E''_a [2.02], P'', P'', Q'' [2.02, 1.90], V''), 2.00, 1.96, 1.94 (3 \times s, 9H; CH_3CO), 1.89–1.78 (m, 1H; E''_b), 1.71 (t, 1H, J(H-3''_{aq}, H-3''_{ax}) = J(H-3''_{ax}, H-4'') = 12.0 Hz; H-3''_{ax}), 1.64–1.47 (m, 3H; L'', L''), 1.31 (d, 3H, J(A'', A'') = 7.0 Hz; A''), [1.26 (d, 3H, J(T'', T'') = 5.9 Hz), 1.20 (d, 3H, J(T'', T'') = 6.4 Hz), 1.18–1.08 (m, 9H)] (T''), 0.88 (m, 12H; V''), 0.83 (d, 6H, J(L'', L'') = 5.9 Hz; L''); 100.6-MHz-NMR (D_2O): $\delta = 177.8$, 177.0, 176.6, 174.6, 173.3, 173.2, 172.7, 171.9, 171.7, 171.4, 170.9, 170.8 (C=O), 104.6 (C-1'), 99.0 (C-2''), 77.4, 75.8, 74.9, 73.0, 71.8, 71.1, 68.9, 68.8, 68.4, 68.3, 67.3, 67.0, 66.9 (C-2', C-3, C-3', C-4, C-4', C-4'', C-5, C-5', C-6'', C-7'', C-8'', T''), 62.8 (C-9''), 61.4, 61.2, 61.0 (C-6, C-6', S''), 60.5, 59.5, 59.3, 59.1, 57.2, 55.7, 55.4, 52.9, 52.6, 51.9, 50.9, 49.8 (C-2, C-5'', A'', E'', L'', P'', Q'', S'', T'', V''), 48.5, 48.0 (P''), 42.3 (G''), 39.7 (L''), 39.5 (C-3''), 31.2 (Q''), 30.4, 30.2 (V''), 29.7, 29.4 (E'', P''), 27.0, 25.8, 24.7 (E'', Q'', P''), 24.5, 22.2, 21.8, 21.1, 18.9, 18.8, 18.5, 18.2, 17.8, 17.7 (CH_3CO , L'', L'', T'', V''), 16.6 (A''); das Signal für C-1 konnte nicht zugeordnet werden.

Molekulare Hybridmaterialien durch kovalente Verknüpfung anorganischer Polyoxometallate und organischer konjugierter Systeme**

Bubin Xu, Yongge Wei, Charles L. Barnes und Zhonghua Peng*

Die Polyoxometallat(POM)-Chemie hat in den letzten zwei Jahrzehnten erhebliche Fortschritte gemacht. Zahlreiche neue Strukturtypen mit faszinierenden Topologien und bemerkenswerten elektronischen, optischen und katalytischen Eigenschaften wurden entwickelt.^[1–4] Parallel zum raschen Fortschritt auf dem Gebiet dieser anorganischen Metall-Sauerstoff-Clusteranionen ist die Forschung über konjugierte organische Polymere vorangeschritten,^[5–8] wie sich nicht zuletzt daran zeigt, dass der Chemie-Nobel-Preis des Jahres 2000 an drei Forscher für Arbeiten über konjugierte Systeme ging.^[9]

POM und organische konjugierte Verbindungen sind elektronisch aktive Stoffe mit ganz ähnlichen elektrischen und optischen Eigenschaften wie Photochromie, Elektrochromie, Leitfähigkeit, aber völlig unterschiedlichem molekularem Aufbau. Die elektronischen Eigenschaften der anorganischen Cluster beruhen dabei auf den dπ-Elektronen, die der organischen Systeme dagegen auf den delokalisierten π-Elektronen. Obwohl in beiden Forschungsbereichen beträchtliche Erfolge erzielt werden konnten, waren Versuche, die beiden Komponenten kovalent zu verknüpfen, bislang wenig erfolgreich.^[10, 11] Derartige Hybridmaterialien verbinden nicht nur die Vorteile der organischen Verbindung, wie einfache Herstellung und genau einstellbare Struktureigenschaften, mit denen der anorganischen Cluster, die ausgeprägte Wechselwirkung zwischen den delokalisierten π-Elektronen des organischen Systems und den d-Elektronen der Clustereinheit kann auch zu interessanten synergistischen Effekten führen. Diese Materialien mit ihren einzigartigen Strukturen sind von großem Interesse nicht nur für Synthetiker und Materialwissenschaftler, sondern auch für Theoretiker und Experimentalphysiker.

Im Folgenden berichten wir über die Pd-katalysierte Synthese derartiger Hybridmaterialien und beschreiben die erste Pd-katalysierte Umsetzung eines Iod-funktionalisierten Hexamolybdates mit Ethinylarenen. Diese Reaktion eröffnet ein faszinierendes Forschungsgebiet und eine Möglichkeit, eine Vielzahl von Hybridmaterialien mit kovalenten Bindungen zwischen POM-Clustern und organischen konjugierten Segmenten kontrolliert und gezielt herzustellen.

[*] Prof. Z. Peng, B. Xu, Dr. Y. Wei

Department of Chemistry

University of Missouri – Kansas City

Kansas City, MO 64110 (USA)

Fax: (+1) 816-235-5502

E-mail: peng@umkc.edu

Dr. C. L. Barnes

Elmer O. Schlemper X-ray Diffraction Center

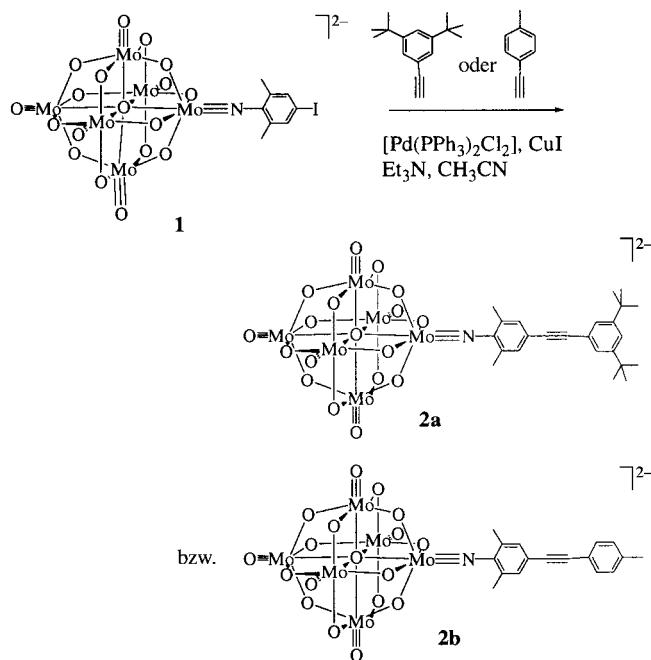
Department of Chemistry

University of Missouri – Columbia

Columbia, MO 65211 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der University of Missouri, Kansas City, unterstützt.

Schema 1 zeigt die Strukturen und die Synthese der Hybridmaterialien. Verbindung $[Bu_4N]_2\text{-1}$ wurde nach von uns entwickelten Verfahren hergestellt.^[12] Die Kupplung von $[Bu_4N]_2\text{-1}$ mit 1-Ethin-3,5-di(*tert*-butyl)benzol oder 1-Ethynyl-4-methylbenzol in Acetonitril unter Stickstoff bei Raumtem-



Schema 1. Pd-katalysierte Kupplung des iodfunktionalisierten Hexamolybdatanions **1** mit Alkinen.

peratur^[13] ist sehr schnell und bereits nach wenigen Minuten beendet, wie dünnssichtchromatographisch festgestellt wurde. Der Cluster ist unter den Reaktionsbedingungen stabil und befördert offenbar die Kupplung. Die erhöhte Aktivität der Iodfunktion in **1** ist vermutlich auf die elektronenziehende Wirkung der Mo-N-Dreifachbindung zurückzuführen. Lange Reaktionszeiten sind zu vermeiden, da das Kupplungsprodukt unter den Reaktionsbedingungen langsam unter Abspaltung des $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$ -Clusters zerfällt. Dennoch können die Produkte $[Bu_4N]_2\text{-2a}$ und $[Bu_4N]_2\text{-2b}$ rein und in ausgezeichneten Ausbeuten hergestellt werden.

Sowohl $[Bu_4N]_2\text{-2a}$ als auch $[Bu_4N]_2\text{-2b}$ sind in gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln wie Dichlormethan, Chloroform, Aceton, Acetonitril, THF und DMF sehr gut löslich. Gegenüber Sauerstoff und Feuchtigkeit sind sie bemerkenswert stabil. An Lösungen, die einen Monat der Laborluft ausgesetzt waren, konnten keine Anzeichen für eine Zersetzung festgestellt werden. Die Strukturen der Produkte wurden durch Elementaranalyse, Spektroskopie sowie Ein-kristall-Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt. Abbildung 1 zeigt die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von $[Bu_4N]_2\text{-2a}$ und $[Bu_4N]_2\text{-2b}$ in $[\text{D}_6]\text{Aceton}$. Die Signale sind gut aufgelöst und konnten sämtlich eindeutig zugeordnet werden. Auch die Integrationswerte stimmen gut mit den angegebenen Strukturen überein.

Einkristalle von $[Bu_4N]_2\text{-2b}$ wurden durch Diffusion von Diethylether in eine Acetonitrillösung der Verbindung ge-

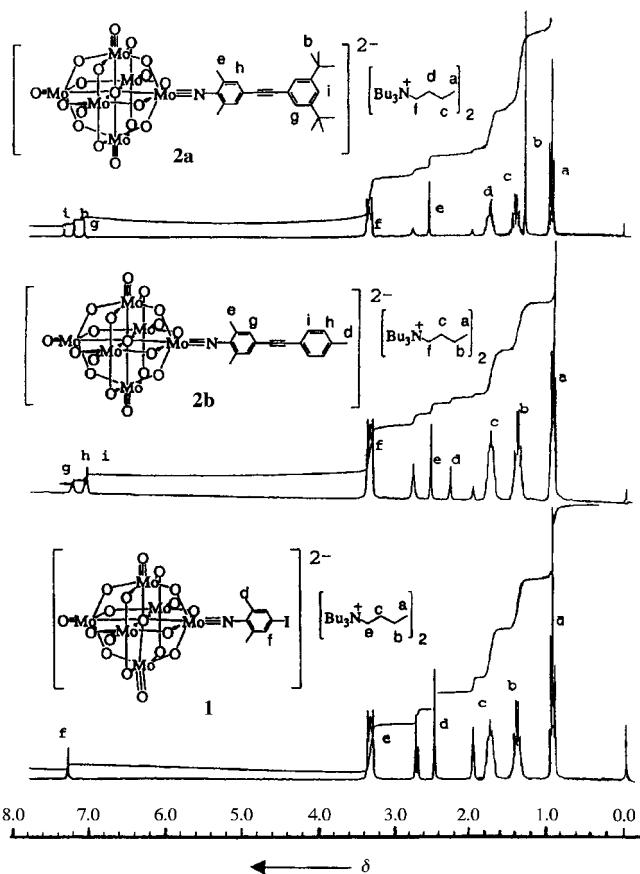


Abbildung 1. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von $[Bu_4N]_2\text{-1}$, $[Bu_4N]_2\text{-2a}$ und $[Bu_4N]_2\text{-2b}$ in $[\text{D}_6]\text{Aceton}$. Die beiden nichtmarkierten Peaks sind Solvenssignale (Aceton und Wasser).

züchtet. Bei den Kristallen handelt es sich um sehr dünne Plättchen, die wenig intensive Röntgenbeugungssignale geben. Dennoch bestätigt die Röntgenbeugungsanalyse die erwartete Struktur.^[14] Die ORTEP-Darstellung der Struktur des Anions **2b** im Kristall ist in Abbildung 2 gezeigt. Verbindung $[Bu_4N]_2\text{-2b}$ kristallisiert in der Raumgruppe $C2/c$ mit zwei kristallographisch unabhängigen Anionen in der Elementarzelle. Eine Achse ist wesentlich länger (ca. 60 Å) als die beiden anderen (22 und 19 Å). Wie in der Ausgangsverbindung **1** und anderen Arylimidohexamolybdaten weist auch die Mo-N-Bindung in **2b** Dreifachbindungscharakter auf, wie anhand der kurzen Bindungslänge (1.74 Å) und der nahezu linearen Struktur der Mo-N-C-Gruppe (171.4°) zu erkennen ist. Es ist etwas ungewöhnlich, dass die Oligo(phenylenacetylen)-Einheit nicht linear, sondern geringfügig gekrümmt ist.

Die elektronischen Eigenschaften der funktionalisierten Hexamolybdate wurden mit UV/Vis-Absorptions- und statischen Fluoreszenzmessungen untersucht. Wie Abbildung 3 zeigt, verschiebt sich die langwellige Absorption des Stamm-systems $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ beim Übergang zum Monoarylimido-hexamolybdat **1** und weiter zum Kupplungsprodukt **2a** signifikant nach Rot. Sofern, wie allgemein angenommen wird, die Absorption mit der niedrigsten Energie auf einen Charge-Transfer-Übergang unter wesentlicher Beteiligung der Mo-N- π -Bindung beruht,^[15] lassen die bathochromen Verschiebun-

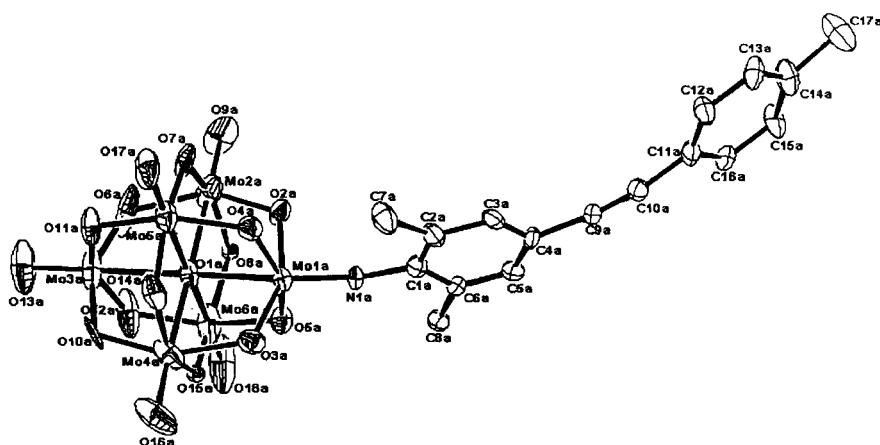


Abbildung 2. ORTEP-Darstellung von einem der beiden kristallographisch unabhängigen Anionen **2b**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Mo1a-N1a 1.739(19), Mo2a-O9a 1.67(2), Mo3a-O13a 1.68(2), Mo4a-O16a 1.71(3), Mo5a-O17a 1.74(2), Mo6a-O18a 1.69(3), O1a-Mo1a 2.193(14), O1a-Mo6a 2.293(16), O1a-Mo5a 2.317(16), O1a-Mo4a 2.335(18), O1a-Mo3a 2.334(14), O1a-Mo2a 2.367(18), N1a-C1a 1.41(3), C1a-C6a 1.36(3), C1a-C2a 1.43(3), C2a-C3a 1.41(3), C2a-C7a 1.56(4), C3a-C4a 1.37(3), C4a-C5a 1.38(3), C4a-C9a 1.48(3), C5a-C6a 1.35(3), C6a-C8a 1.52(3), C9a-C10a 1.17(3), C10a-C11a 1.44(3), C11a-C16a 1.39(3), C11a-C12a 1.41(3), C12a-C13a 1.37(3), C13a-C14a 1.41(3), C14a-C15a 1.36(3), C14a-C17a 1.55(4), C15a-C16a 1.39(3); C1a-N1a-Mo1a 171.4(18), C10a-C9a-C4a 172(3), C9a-C10a-C11a 173(3).

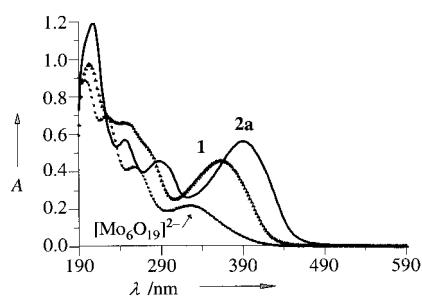


Abbildung 3. UV/Vis-Absorptionsspektren von $[Mo_6O_{19}]^{2-}$, **1** und **2a**.

gen darauf schließen, dass die π -Elektronen der Mo-N-Bindung über das organische konjugierte π -Elektronensystem delokalisiert sind. Mit anderen Worten, es besteht eine starke elektronische Wechselwirkung zwischen dem Metall-Sauerstoff-Cluster und dem organischen Segment. Bei Anregung mit Licht mit einer Wellenlänge zwischen 200 und 500 nm fluoreszieren **2a** und **2b** nicht. In Anbetracht der Tatsache, dass Oligo(phenylenethinylene) stark fluoreszieren,^[16] ist anzunehmen, dass die Hexamolybdat-Cluster hier als Fluoreszenzlöscher fungieren, indem sie die angeregten Elektronen aufnehmen.

Die hier erstmals beschriebene Pd-katalysierte C-C-Kupplung von iodfunktionalisierten Hexamolybdat-Bausteinen und Alkinen bietet somit einen neuartigen Zugang zu Hybridmaterialien, in denen POM-Cluster mit organischen konjugierten Segmenten kovalent verknüpft sind.

Experimentelles

Eine Mischung aus $[Bu_4N]_2[Mo_6O_{18} \equiv NC_6H_2(CH_3)_2I]$ (**Bu₄N**₂**1** (2.00 g, 1.26 mmol), 1-Ethynyl-3,5-di(*tert*-butyl)benzol oder 1-Ethynyl-4-methylbenzol (1.90 mmol, 1.5 Äquiv.), $[Pd(PPh_3)_2Cl_2]$ (0.026 g, 0.03 Äquiv.), CuI (0.014 g, 0.06 Äquiv.) und Triethylamin (1 g) wurde in Acetonitril (40 mL) bei Raumtemperatur 20 min gerührt. Es bildete sich eine leuchtend rote Lösung. Diese wurde mit Dichlormethan (100 mL) verdünnt, mit Wasser

und gesättigter Kochsalzlösung zweimal gewaschen und auf ca. 10 mL eingeeengt. Nach Zugabe von 200 mL Hexan ließ man die Mischung zwei Stunden stehen. Die obere, gelbe, klare Phase wurde verworfen. Die dunkelrote, ölig-viskose Phase wurde im Vakuum getrocknet. Man erhielt jeweils einen dunkelroten Feststoff ($[Bu_4N]_2\bullet\bullet$ 85 % Ausbeute; $[Bu_4N]_2\bullet\bullet$, 72 % Ausbeute).

[Bu₄N]₂2a**:** Elementaranalyse (%): ber. für $C_{56}H_{101}N_3O_{18}Mo_6$: C 40.04, H 6.06, N 2.51; gef.: C 40.99, H 6.07, N 2.55; ¹H-NMR (250 MHz, $[D_6]$ Aceton, 25 °C, TMS): δ = 0.97 (t, J = 7.25 Hz, 24H; CH₃), 1.34 (s, 18H; $(CH_3)_3$), 1.47 (sext., J = 7.30 Hz, 16H; CH₂), 1.83 (quint., J = 7.94 Hz, 16H; CH₂), 2.64 (s, 6H; ArH), 3.45 (t, J = 8.50 Hz, 16H; NCH₂), 7.25 (s, 2H; ArH), 7.39 (s, 2H; ArH), 7.52 (s, 2H; ArH).

[Bu₄N]₂2b**:** Elementaranalyse (%): ber. für $C_{49}H_{87}N_3O_{18}Mo_6$: C 37.21, H 5.54, N 2.66; gef.: C 36.83, H 5.32, N 2.61; ¹H-NMR (250 MHz, $[D_6]$ Aceton, 25 °C, TMS): δ = 0.99 (t, J = 7.38 Hz, 24H; CH₃), 1.46 (sext., J = 7.3 Hz, 16H; CH₂), 1.83 (quint., J = 7.94 Hz, 16H; CH₂), 2.37 (s, 3H; ArH), 2.64 (s, 6H; ArH), 3.47 (t, J = 8.5 Hz, 16H; NCH₂), 7.23 (s, 2H; ArH), 7.25 (d, J = 8.5 Hz, 2H; ArH), 7.42 (d, J = 7.25 Hz, 2H; ArH).

Eingegangen am 14. Dezember 2000, veränderte Fassung am 26. März 2001 [Z 16278]

- [1] M. T. Pope, *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*: Springer, New York, 1983.
- [2] M. T. Pope, A. Müller, *Angew Chem.* **1991**, *103*, 56; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 34.
- [3] *Polyoxometalates: From Planotric Solids to Anti-Retroviral Activity* (Hrsg.: M. T. Pope, A. Müller), Kluwer Academic, Dordrecht, Niederlande, 1994.
- [4] C. L. Hill, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 8.
- [5] *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers I–IV* (Hrsg.: H. S. Nalwa), Wiley, Chichester, 1997.
- [6] *Conjugated Polymers* (Hrsg.: J. L. Bredas, R. Silbey), Kluwer Academic, Dordrecht, Niederlande, 1991.
- [7] A. Kraft, A. C. Grimsdale, A. B. Holmes, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 416; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 402.
- [8] M. Pope, C. E. Swenberg, *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers*, 2. Aufl., Oxford University Press, Oxford, 1999.
- [9] R. Dagani, *Chem. Eng. News* **2000**, *78*(42), 4. (Die Nobel-Vorträge der drei Preisträger werden in Heft 14 der *Angewandten Chemie* erscheinen.)
- [10] J. L. Stark, V. G. Young, Jr., E. A. Maatta, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2751; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2547.
- [11] J. L. Stark, A. L. Rheingold, E. A. Maatta, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1165.
- [12] Y. Wei, B. Xu, C. L. Barnes, Z. Peng, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 4083.
- [13] K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 4467.
- [14] Kristallstrukturdaten von $[Bu_4N]_2\bullet\bullet$: $C_{49}H_{87}N_3O_{18}Mo_6$, $M_r = 1581.89$, monoklin, Raumgruppe $C2/c$, $a = 59.61(2)$, $b = 22.139(7)$, $c = 19.315(7)$ Å, $\beta = 93.541(5)$, $V = 25442(15)$ Å³, $Z = 16$, $\rho_{ber.} = 1.652$ g cm⁻³, $T = 173(2)$ K, Kristallabmessungen 0.35 × 0.25 × 0.05 mm, $\mu = 1.197$ mm⁻¹, $\lambda = 0.71073$ Å. 56870 Reflexe (davon 18191 unabhängig, $R_{int} = 0.0899$) wurden auf einem Bruker-SMART-System gemessen ($2\theta_{max} = 46.50$). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst (SHELXS, 1997) und mit der Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrate-Methode gegen F^2 und Differenz-Fourier-Cyclen (SHELXL, 1997) verfeinert. Semiempirische Absorptionskorrektur (SADABS, G. M. Sheldrick, 1996); $T_{max} = 0.86$, $T_{min} = 0.62$. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. $R_1 = 0.0933$, $wR_2 = 0.2680$ ($I > 2\sigma(I) = 10777$). Max./min. Restelektronen-

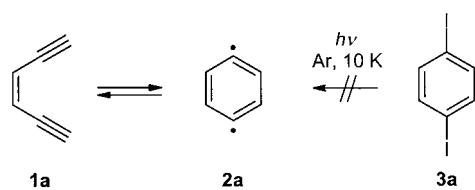
dichte $3.258 / -2.752 \text{ e} \text{\AA}^{-3}$. GOF(F^2) = 1.046. Die Zeichnungen wurden mit dem Programm ORTEP-III (Burnett & Johnson, 1996) erstellt. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-154486“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

- [15] J. S. Strong, G. P. A. Yap, R. Ostrander, L. M. Liable-Sands, A. L. Rheingold, R. Thouvenot, P. Gouzerh, E. A. Maatta, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 639.
 [16] R. Giesa, *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem. Phys.* **1996**, *36*, 631.

Matrixisolation von perfluoriertem *p*-Didehydrobenzol**

Hans H. Wenk, Andreas Balster, Wolfram Sander,*
 David A. Hrovat und Weston T. Borden

Die thermische Cyclisierung von Endiinen **1** zu *p*-Didehydrobenzol und dessen Derivaten **2** (Bergman-Cyclisierung)^[1] ist der Schlüsselschritt in der biologischen Wirkung der Endiin-Antibiotika.^[2] Diese Reaktion und die dabei auftretenden reaktiven Zwischenstufen waren in den letzten Jahren das Ziel vieler synthetischer,^[3–11] spektroskopischer,^[12–16] und theoretischer^[17–21] Studien.^[22] Die Bildungswärme von 1,4-Didehydrobenzol **2a** wurde von Roth et al. zu $138.0 \pm 1.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ bestimmt, woraus sich eine Reaktionsenthalpie für die Cyclisierung **1a** → **2a** von $8.5 \pm 1.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ ergibt.^[23] Für die Aktivierungsbarriere des Ringschlusses von **1a** wurde ein Wert von $28.7 \pm 0.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ gemessen. Für **2a** wurde ein Singulett-Grundzustand vorhergesagt, und Squires et al. konnten mit der Negativionen-Photoelektronenspektroskopie (NIPES) einen Singulett-Triplett-Abstand von $\Delta E_{\text{ST}} = -3.8 \pm 0.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ bestimmen.^[14] Vor kurzem gelang uns auch die Isolierung und IR-spektroskopische Charakterisierung von **2a**.^[15]



[*] Prof. Dr. W. Sander, Dipl.-Chem. H. H. Wenk, Dipl.-Chem. A. Balster
 Lehrstuhl für Organische Chemie II
 der Ruhr-Universität Bochum
 44780 Bochum (Deutschland)
 Fax: (+49) 234-321-4353
 E-mail: sander@xenon.orch.ruhr-uni-bochum.de

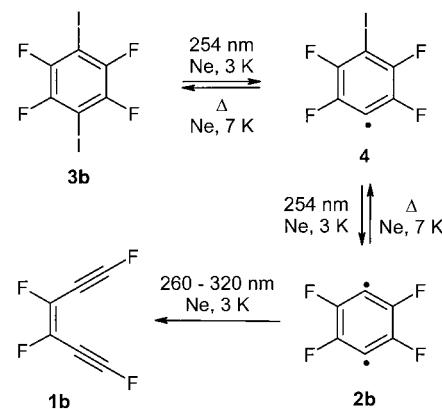
D. A. Hrovat, Prof. Dr. W. T. Borden
 Department of Chemistry
 University of Washington
 Seattle, WA 98195-1700 (USA)

[**] W.S., H.H.W. und A.B. danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie, W.T.B. und D.A.H. der National Science Foundation für finanzielle Unterstützung.

Die experimentellen Daten von *p*-Didehydrobenzol **2a** haben zum Verständnis der biologischen Wirkung von Antitumorwirkstoffen des Calicheamicin-Typs beigetragen. Jetzt gilt es, die Diradikale **2** zu modifizieren, um ihre Reaktivität gezielt zu kontrollieren.^[24] Bisher ist es allerdings noch nicht gelungen, neben dem Grundkörper **2a** weitere Derivate von Didehydrobenzol zu isolieren und zu charakterisieren.

Dichtefunktionaltheorie(DFT)- und CASSCF-Rechnungen zufolge könnte 1,4-Didehydro-2,3,5,6-tetrafluorbenzol **2b** ein geeignetes Syntheseziel für die Isolation in kryogenen Matrices sein. Die Fluor substituenten an den terminalen Acetylenpositionen destabilisieren 1,3,4,6-Tetrafluorhex-3-en-1,5-diin **1b** gegenüber dem *p*-Didehydrobenzol **2b**, wodurch die Cyclisierung von **1b** nun um $7.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ [UB3LYP/6-311++G(d,p)] exotherm wird. Die berechnete Barriere für die Ringöffnung von **2b** beträgt $37.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ und ist damit beinahe doppelt so hoch wie für **2a** ($19.8 \pm 1 \text{ kcal mol}^{-1}$).^[23]

1,4-Diod-2,3,5,6-tetrafluorbenzol **3b** sollte eine einfach erhaltliche photochemische Vorstufe für **2b** sein, da bei der Photolyse von Iodbenzolen die C-I-Bindung unter Bildung von Phenylradikalen und Iodatomen gebrochen wird. Unter den Bedingungen der Matrixisolation können jedoch die photochemisch gebildeten Radikale im Allgemeinen den Matrixkäfig nicht verlassen, und es kommt zu einer schnellen thermischen Rekombination der Radikalpaare. Die Ausbeute an spektroskopisch nachweisbaren Radikalen wird dadurch stark vermindert. Dementsprechend führt die Bestrahlung ($\lambda = 254 \text{ nm}$) von **3b** in Argon bei 3 K nicht zur Bildung ausreichender Mengen an 4-Iod-2,3,5,6-tetrafluorphenylradikal **4**, um den IR-spektroskopischen Nachweis zu ermöglichen. Nur mit der empfindlicheren und spezifischeren ESR-Spektroskopie konnten Spuren radikalischer Produkte detektiert werden.



Überraschenderweise führt die Bestrahlung (254 nm) von **3b** in Neon bei 3 K schnell zur Bildung einer neuen Verbindung mit intensiven IR-Absorptionen bei 1471, 1188, 942, 834 und 693 cm^{-1} in mäßiger Ausbeute. Durch Vergleich mit dem auf UB3LYP-Niveau^[25] mit einem 6-311G(d,p)-Basissatz berechneten IR-Spektrum wurde diese Verbindung als Phenylradikal **4** identifiziert (Abbildung 1, Tabelle 1). Offenbar werden unter diesen Bedingungen die Radikalpaare durch Neonatome getrennt.^[16b] Wird die Matrix mehrere Minuten