

Komplexen nachzuweisen. Daraus ergibt sich zwingend eine Revision der Beschreibung der Elektronenstruktur einer Anzahl bekannter *o*-Dithiolatometallkomplexe.

Experimentelles

Detaillierte Synthesevorschriften der Komplexe und ihre Charakterisierung mit Massenspektrometrie und ^1H -NMR-Spektroskopie werden in einer zukünftigen Veröffentlichung beschrieben. Alle neuen Komplexe **1**, **1a**, **2a**, **3**, **5** und **5a** ergaben befriedigende Elementaranalysen (C, H, N, S).

Röntgenstrukturanalyse von **1**: $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2\text{Pd}\cdot\text{CH}_3\text{CN}$, $M_r = 523.94$, monoklin, $P2_1/c$, $a = 6.7891(6)$, $b = 14.053(1)$, $c = 25.259(3)$ Å, $\beta = 91.57(1)^\circ$, $V = 2409.0(4)$ Å 3 , $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.445 \text{ Mg m}^{-3}$, $\mu(\text{Mo}_\text{K}\alpha) = 0.797 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 1080$, 12870 gemessene Reflexe bei 100(2) K, 4212 unabhängige Reflexe, 290 Parameter, GOF = 1.028, $R_1 = 0.066$, $wR_2 = 0.1074$. Röntgenstrukturanalyse von **2a**: $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{F}_6\text{N}_4\text{PPd}$, $M_r = 589.77$, triklin, $P\bar{1}$, $a = 8.9146(3)$, $b = 10.8276(4)$, $c = 12.2280(4)$ Å, $\alpha = 76.34(1)$, $\beta = 83.24(1)$, $\gamma = 66.57(1)^\circ$, $V = 1051.97(6)$ Å 3 , $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.862 \text{ Mg m}^{-3}$, $\mu(\text{Mo}_\text{K}\alpha) = 1.031 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 586$, 39386 gemessene Reflexe, 8052 unabhängige Reflexe, 310 Parameter, GOF = 1.032, $R_1 = 0.030$, $wR_2 = 0.0606$. Röntgenstrukturanalyse von **5**: $\text{C}_{24}\text{H}_{29}\text{N}_3\text{SPt}$, $M_r = 586.65$, monoklin, $P2_1/c$, $a = 10.4225(6)$, $b = 12.6824(9)$, $c = 16.4985(9)$ Å, $\beta = 91.00(1)^\circ$, $V = 2180.5(2)$ Å 3 , $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.787 \text{ Mg m}^{-3}$, $\mu(\text{Mo}_\text{K}\alpha) = 6.546 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 1152$, 24351 gemessene Reflexe, 8271 unabhängige Reflexe, 271 Parameter, GOF = 1.033, $R_1 = 0.036$, $wR_2 = 0.079$. CCDC-187891 (**1**), CCDC-187892 (**2a**) und CCDC-187893 (**5**) enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html erhältlich (oder können bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ; Fax: (+44) 1223-336-033; oder deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Eingegangen am 21. Juni 2002,
veränderte Fassung am 10. Oktober 2002 [Z19586]

- [1] C. G. Pierpont, C. W. Lange, *Prog. Inorg. Chem.* **1994**, *41*, 331.
- [2] D. T. Sawyer, G. S. Srivatsa, M. E. Bodini, W. P. Schaefer, R. M. Wing, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 936.
- [3] a) D. Sellmann, M. Geck, F. Knoch, G. Ritter, J. Dengler, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3819; b) D. Sellmann, H. Binder, D. Häussinger, F. W. Heinemann, J. Sutter, *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *300*–302, 829.
- [4] P. Chaudhuri, C. N. Verani, E. Bill, E. Bothe, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2213.
- [5] D. Herebian, E. Bothe, E. Bill, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10012.
- [6] H.-Y. Cheng, C.-C. Lin, B.-C. Tzeng, S.-M. Peng, *J. Chin. Chem. Soc.* **1994**, *41*, 775.
- [7] V. Bachler, G. Olbrich, F. Neese, K. Wieghardt, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 4179.
- [8] X. Sun, H. Chun, K. Hildenbrand, E. Bothe, T. Weyhermüller, F. Neese, K. Wieghardt, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 4295.
- [9] T. M. Cocker, R. E. Bachman, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 1550.
- [10] Über eine ähnliche π -Stapelung eines Metallporphyrin- π -Radikalkations $[\text{Zn}(\text{tpy})(\text{OCIO}_3)]_2$ wurde berichtet: H. Song, N. P. Rath, C. A. Reed, W. R. Scheidt, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 1839.
- [11] E. J. L. McInnes, R. D. Farley, S. A. Macgregor, K. J. Taylor, L. J. Yellowlees, C. C. Rowlands, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1998**, *94*, 2985.
- [12] Mit dieser Beobachtung in Übereinstimmung ist der Bericht, dass ein (Thiophenolato)cobalt(III)-Komplex und dessen (Phenoxy)cobalt(III)-Analogen bei 0.55 V bzw. 0.36 V (gegen Fc^+)

zum koordinierten Thiyl- bzw. Phenoxyradikal oxidiert werden kann. S. Kimura, E. Bill, E. Bothe, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6025.

- [13] a) J. A. Zuleta, J. M. Bevilacqua, D. M. Proserpio, P. D. Harvey, R. Eisenberg, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 2396; b) A. Vogler, H. Kunkely, J. Hlavatsch, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 506; c) A. Vogler, H. Kunkely, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 1559; d) T. R. Miller, G. Dance, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 6970.
- [14] Wir erklären dieses Verhalten damit, dass der Radikalkomplex **3a** in Lösung schnell unter S-S-Bildung dimerisiert, in gefrorener Lösung bei < 77 K aber stabil ist.
- [15] Das EPR-Spektrum des 2,4,6-Tris(*tert*-butyl)phenylthiyl-Radikals ist ähnlich; auch hier wurde keine Hyperfeinstruktur beobachtet. Z. B. Alfassi, *S-Centered Radicals*, Wiley, New York, **1999**, S. 7.
- [16] G. A. Fox, C. G. Pierpont, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 3718.
- [17] D. Dahrensborg, K. K. Klausmeyer, J. H. Reibenspiess, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1535.

Polymerisationsmechanismen



[2.2] Paracyclophane mit definiertem Substitutionsmuster – Schlüsselverbindungen zum mechanistischen Verständnis der Gilch-Reaktion zu Poly(*p*-phenylenvinylenen)**

Jens Wiesecke und Matthias Rehahn*

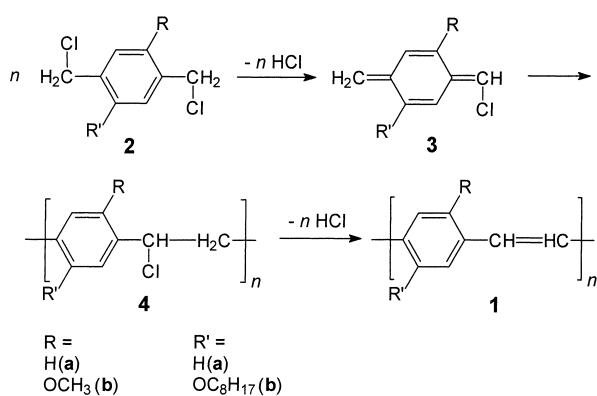
Seit der Entdeckung elektrisch leitfähiger organischer Polymere im Jahr 1976^[1,2] und elektrolumineszierender halbleitender Polymere Anfang der 1990er Jahre^[3] wurde intensiv an der Aufklärung der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen konjugierter makromolekularer Systeme gearbeitet. Die Kenntnis dieser Zusammenhänge ist für die technische Weiterentwicklung von z.B. lichtemittierenden Dioden (LEDs),^[4] Photozellen^[5] oder Feldeffekt-Transistoren (FETs)^[6] von großer Bedeutung. Ein vielversprechendes Polymer für z.B. LED-Anwendungen ist Poly(*p*-phenylenvinylen) (PPV, **1**), das durch zahlreiche Syntheseverfahren in guten bis ausgezeichneten Ausbeuten zugänglich ist.^[7] Besonders geeignet scheint die Gilch-Reaktion,^[8] die gegenüber Verfahren wie der Heck-,^[9] der Wessling-^[10] und der Knoevenagel-Reak-

[*] Prof. Dr. M. Rehahn, Dipl.-Chem. J. Wiesecke
Technische Universität Darmstadt
Institut für Makromolekulare Chemie
Petersenstraße 22, 64287 Darmstadt (Deutschland)
Fax: (+49) 6151-16-4670
E-mail: mrehahn@dki.tu-darmstadt.de

[**] Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie und der Vereinigung der Freunde der TU Darmstadt für die finanzielle Unterstützung.

Hintergrundinformationen zu den Synthesen, Experimenten und Analysen sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

tion^[11] einige Vorzüge aufweist, darunter den Einsatz einfach zugänglicher Ausgangsmaterialien, milde Reaktionsbedingungen und gute Filmbildungseigenschaften der Produkte. Eine wichtige Anforderung für die Verwendung in LEDs ist, dass das einzusetzende PPV-Material möglichst keine strukturellen Defekte enthält.^[12] Allerdings ist bekannt, dass während der Gilch-Reaktion charakteristische Defekte, z.B. gesättigte Ethylenbrücken, kettensteife Ethinylen-Einheiten oder halogenierte Kettenenden in den Polymerketten entstehen.^[13] Um den Anteil an Defekten minimieren zu können, ist die fundierte Kenntnis des Mechanismus der Gilch-Reaktion erforderlich. Abgesehen von einigen eher spekulativen mechanistischen Vorstellungen, z.B. dem Reaktionsverlauf über Carben-Zwischenstufen,^[14] ist folgender Grundmechanismus der Gilch-Reaktion allgemein akzeptiert (Schema 1): Unter Einwirkung von KOtBu als Base eliminiert das Edukt **2** zunächst HCl. Das so entstehende eigentliche Monomer **3** polymerisiert anschließend unter Bildung der nichtkonjugierten chlorhaltigen Poly(*p*-xylylen)-Zwischenstufe (PPX; **4**). Die gegenwärtige Kontroverse betrifft in erster Linie den Mechanismus dieses Kettenwachstumsschrittes, aber auch die Mechanismen der Initiierung, der Terminierung und der eventuellen Vernetzung sind ungeklärt. Einig ist man sich wiederum darin, dass **4** im abschließenden Schritt unter Eliminierung eines weiteren Äquivalents HCl in PPV (**1**) übergeht.



Schema 1. Gilch-Reaktion zur Synthese von PPV.

Als Kettenwachstumsmechanismen wurde anionisches,^[15] radikalischches^[16] sowie parallel verlaufendes anionisches und radikalischches Kettenwachstum vorgeschlagen.^[14,17] Jeder dieser Mechanismen wird zwar durch experimentelle Hinweise gestützt, ein unumstößlicher Beweis existiert unseres Wissens bislang allerdings nicht.

Während mechanistische Schlüsse bislang meist anhand der Analyse des Polymers gezogen wurden, bezogen wir die während der Gilch-Reaktion gebildeten niedermolekularen Nebenprodukte mit ein. Wir berichten hier über erste Ergebnisse dieser Arbeiten, die klare Aussagen zu 1) dem reaktiven Monomer, 2) der Initiierung und 3) zu der Frage zulassen, ob unter den herrschenden Reaktionsbedingungen ein anionisches oder ein radikalisches Kettenwachstum dominiert. Als Zielpolymer wurde das gut lösliche Poly[2-

methoxy-5-(β -ethylhexyloxy)phenylenvinylen] (MEH-PPV; **1b**) gewählt, KO*i*Bu als Base und Tetrahydrofuran als Lösungsmittel. Die Polymerisationen wurden bei Raumtemperatur ausgeführt. Während der Reaktion entsteht *tert*-Butylalkohol als Produkt der HCl-Eliminierung. Sein Anteil steigt im Verlauf der Reaktion von null auf 2 mol pro mol **2b** an. Dies könnte dazu führen, dass ein im Anfangsstadium der Gilch-Reaktion wirksamer anionischer Mechanismus im weiteren Verlauf der Polymerisation durch den entstehenden Alkohol unterbunden wird und in einen radikalischen übergeht. Um einen solchen eventuellen Wechsel des Polymerisationsmechanismus während der Umsetzung zu vermeiden, wurde den Reaktionslösungen von Beginn an *tert*-Butylalkohol (2 mol pro mol **2b**) zugegeben. Weitere Reagenzien wie Kettenüberträger oder Kettenstarter wurden hingegen nicht eingesetzt.

Nach vollständiger Umsetzung wurden die Reaktionsmischungen jeweils mit Essigsäure versetzt und in Methanol gegossen. Das ausgefällte Polymer wurde anschließend NMR-spektroskopisch analysiert (Abbildung 1a zeigt ein

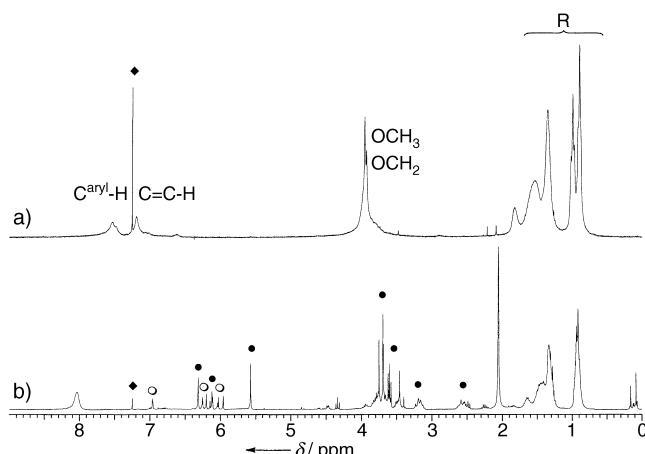


Abbildung 1. ^1H -NMR-Spektrum von a) MEH-PPV (**1b**) und b) der methanollöslichen Rohproduktfraktion, aufgenommen in CDCl_3 (•) bei Raumtemperatur.

repräsentatives Spektrum). Die so erhaltenen Spektren stimmen mit literaturbekannten Spektren^[14] von MEH-PPV (**1b**) überein. Ebenfalls in Übereinstimmung mit der Literatur^[16] wurde **1b** in Ausbeuten zwischen 60 und 75 % erhalten.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der bei der Polymerfällung in Methanol gelöst verbliebenen und daher vermutlich niedermolekularen Produktfraktion enthielt keine Anzeichen auf nichtumgesetztes Edukt **2b** (Abbildung 1b). Dies wird durch das Fehlen eines Singulets der benzyllischen CH_2Cl -Protonen bei $\delta = 3.90$ ppm deutlich, das man in Gegenwart von **2b** erwarten würde. Auch ergeben sich keine Hinweise auf eine signifikante Etherbildung durch nucleophile Substitution, da ansonsten ein Singulett der CH_2OrBu -Protonen bei $\delta \approx 4.50$ ppm auftreten müsste. Man beobachtet jedoch einige neue Signale zwischen 2.5 und 3.5 ppm sowie zwischen 5.5 und 6.5 ppm (in Abbildung 1b durch \circ bzw. \bullet gekennzeichnet), die sich nicht auf PPX-Substrukturen **4b** oder Oligo-merketten von **1b** zurückführen lassen. Eine eindeutige

Zuordnung der Signale gelang wegen des komplexen Signalmusters in den fraglichen Bereichen des Spektrums hier noch nicht.

Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung (stationäre Phase Kieselgel, Laufmittel Toluol/Hexan) konnten jedoch einige reine Produktfraktionen isoliert werden. Als erste Fraktion eluierte ein farbloses Öl, das massenspektrometrisch untersucht wurde. Der erhaltene m/z -Wert von 592.30 entspricht dem Zweifachen der molaren Masse des einfach

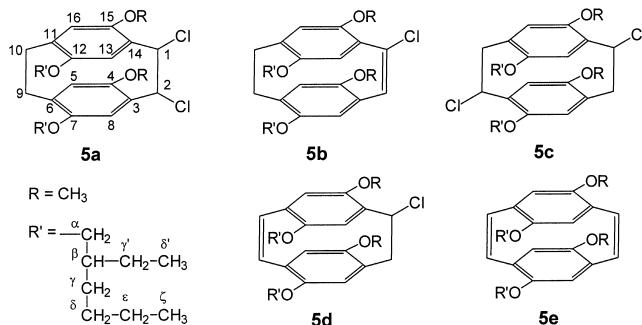


Abbildung 2. [2.2]Paracyclophane, die während der Gilch-Reaktion prinzipiell entstehen könnten.

dehydrohalogenierten **2b**. Im ^1H -NMR-Spektrum zeigt diese Fraktion ein charakteristisches Signalmuster, das insbesondere die in Abbildung 1b mit ● gekennzeichneten Signale enthält. Ein Vergleich mit literaturbekannten NMR-Daten stützte die anfängliche Vermutung, dass es sich bei dem Öl um ein [2.2]Paracyclophan-Derivat handelt.^[18] Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren der nachfolgenden Fraktionen wiesen ebenfalls auf cyclodimerisierte Produkte hin. Es wurde daher angenommen, dass die Cyclodimerisierung die zweitwichtigste Reaktion während der Gilch-Reaktion ist – eine Schlussfolgerung mit möglicherweise weitreichenden Konsequenzen für den Polymerisationsprozess selbst.

Zur weiteren Konstitutionsanalyse wurden 2D-NMR-Techniken wie ^1H - ^1H - (gs-COSYDF) und ^1H - ^{13}C -Korrelation (gs-HSQC, gs-HMBC) eingesetzt. Die damit erhaltenen Spektren lassen den Schluss zu, dass es sich bei der Verbindung, die als erste von der Säule eluiert, um das 1,2-Dichlor[2.2]paracyclophan **5a** (Abbildung 2) handelt. Anhand des gs-HMBC-Spektrums (Abbildung 3) zeigt den relevanten Ausschnitt

Ausschnitte aus dem gs-HMBC-Spektrum von **5a** (langreichweite ^1H - ^{13}C -Kopplung), aufgenommen in CDCl_3 bei Raumtemperatur. Die Signale sind entsprechend der Nummerierung in Abbildung 2 zugeordnet. vanten Ausschnitt) konnten Aussagen zu den Nachbarschaftsbeziehungen der OCH_3 - und OC_8H_{17} -Substituenten getroffen werden. Das ^{13}C -NMR-Spektrum enthält zwei basislinienseparierte Signale der $\text{C}^{\text{ar}}\text{-OC}_x\text{H}_y$ -Kohlenstoffatome bei $\delta = 153.3$ und 151.9 ppm. Für **2b** und verwandte Verbindungen lässt sich anhand des ^{13}C -NMR-Spektrums zeigen, dass ein solcher Unterschied in den chemischen Verschiebungen nicht auf die Seitenketten OR und OR' zurückzuführen ist. Vielmehr müssen unterschiedliche Substituenten an den Aren-Kohlenstoffatomen in *ortho*-Stellung zu den $\text{C}^{\text{ar}}\text{-OR}'$ -Kohlenstoffatomen hierfür ausschlaggebend sein. Im vorliegenden Fall muss die Aufspaltung der $\text{C}^{\text{ar}}\text{-OC}_x\text{H}_y$ -Kohlenstoffsignale auf die beiden unterschiedlichen Brückeneinheiten ($-\text{CH}_2\text{-CH}_2-$ und $-\text{CHCl-CHCl-}$) zurückgeführt werden. Mit diesem Ergebnis lassen sich paarweise die langreichweitigen $^3J_{\text{H},\text{C}}$ -Kopplungen nutzen, um die Position der Alkoxygruppen in **5a** zu bestimmen. Dazu betrachten wir die $\text{H}_3\text{C-O-C}^{\text{ar}}\text{-CHCl}$ -Kopplung in Kombination mit der $\text{H}_3\text{C-O-C}^{\text{ar}}\text{-CHCl}$ -Kopplung einerseits und die entsprechenden Kopplungen zwischen den $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ -Brücken und den verzweigten Seitenketten $\text{OCH}_2\text{-C}_7\text{H}_{15}$ andererseits. Die Analyse des in Abbildung 3 gezeigten Spektrums ergibt, dass das $\text{H}_3\text{C-O-C}^{\text{ar}}$ -Kohlenstoffatom ausschließlich mit den Protonen der CHCl-CHCl -Brücke koppelt, nicht jedoch mit denen der $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ -Brücke. In analoger Weise koppelt das $\text{C}^{\text{ar}}\text{-O-CH}_2\text{-C}_7\text{H}_{15}$ -Kohlenstoffatom ausschließlich mit den Protonen der $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ -Brücke und gleichzeitig mit den $\text{C}^{\text{ar}}\text{-O-CH}_2\text{-C}_7\text{H}_{15}$ -Protonen von **5a**. Dies lässt den Schluss zu, dass die OCH_3 -Gruppen in *ortho*-Position zu den CHCl-CHCl -Brücken und die voluminöseren β -Ethylhexyloxy-Gruppen in *ortho*-Stellung zu den $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ -Brücken gebunden sind. Für den Reaktionsmechanismus folgt daraus, dass 1) die Aktivierung von **2b** tatsächlich über die HCl-Eliminierung verläuft und 2) dieser Schritt mit der Deprotonierung derjenigen CH_2Cl -Gruppe beginnt, die in *ortho*-Stellung den kleineren Alkoxy-Substituenten (im vorliegenden Fall OCH_3) trägt.

In den nachfolgenden Fraktionen konnte 1-Chlor-[2.2]paracyclophan-1-en (**5b**) als weiteres cyclisches Nebenprodukt identifiziert werden. Die ^1H -NMR-Signale von **5b** sind in Abbildung 1b mit ○ gekennzeichnet. Abbildung 4 zeigt das ^1H -NMR-Spektrum von reinem **5b** und die Signalzuordnung. Man kann davon ausgehen, dass **5b** durch Dehydrohalogenierung aus **5a** entsteht. Insgesamt bilden **5a** und **5b** zusammen etwa 95 % der methanolöslichen Produktfraktion.

Bei den verbleibenden 5 % handelt es sich vermutlich um größere Ringverbindungen oder kürzere offenkettige Oligomere. 1,9-Dichlor[2.2]paracyclophane, z.B. **5c**, können dagegen ebenso ausgeschlossen werden wie deren Eliminierungsprodukte **5d** oder **5e**.

Kontrollexperimente ohne Zusatz von *tert*-Butylalkohol führten zu gleichen Ergebnissen. Daher kann ein Wechsel des Mechanismus während der Polymerisation nun ausgeschlossen werden. Damit ergibt sich ein klares Bild vom Mechanismus der Gilch-Reaktion (Schema 2): Im ersten Schritt wird **2** unter Bildung des reaktiven Monomers **3** dehydrohalogeniert. Dabei wird diejenige

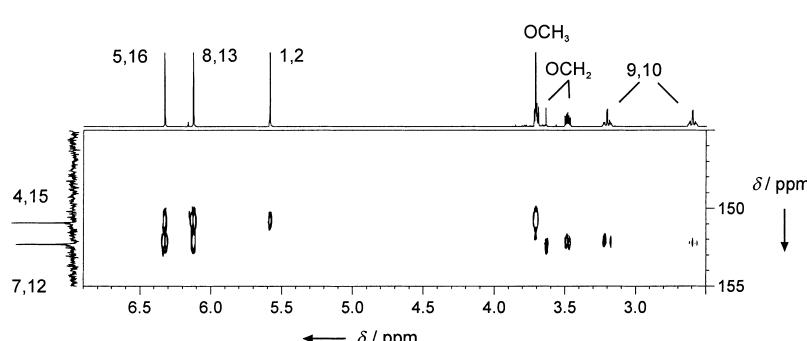


Abbildung 3. Ausschnitt aus dem gs-HMBC-Spektrum von **5a** (langreichweite ^1H - ^{13}C -Kopplung), aufgenommen in CDCl_3 bei Raumtemperatur. Die Signale sind entsprechend der Nummerierung in Abbildung 2 zugeordnet.

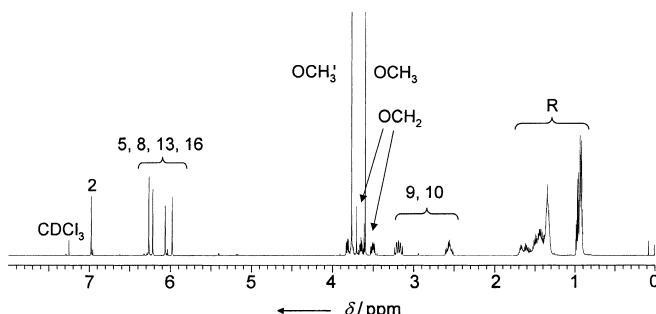
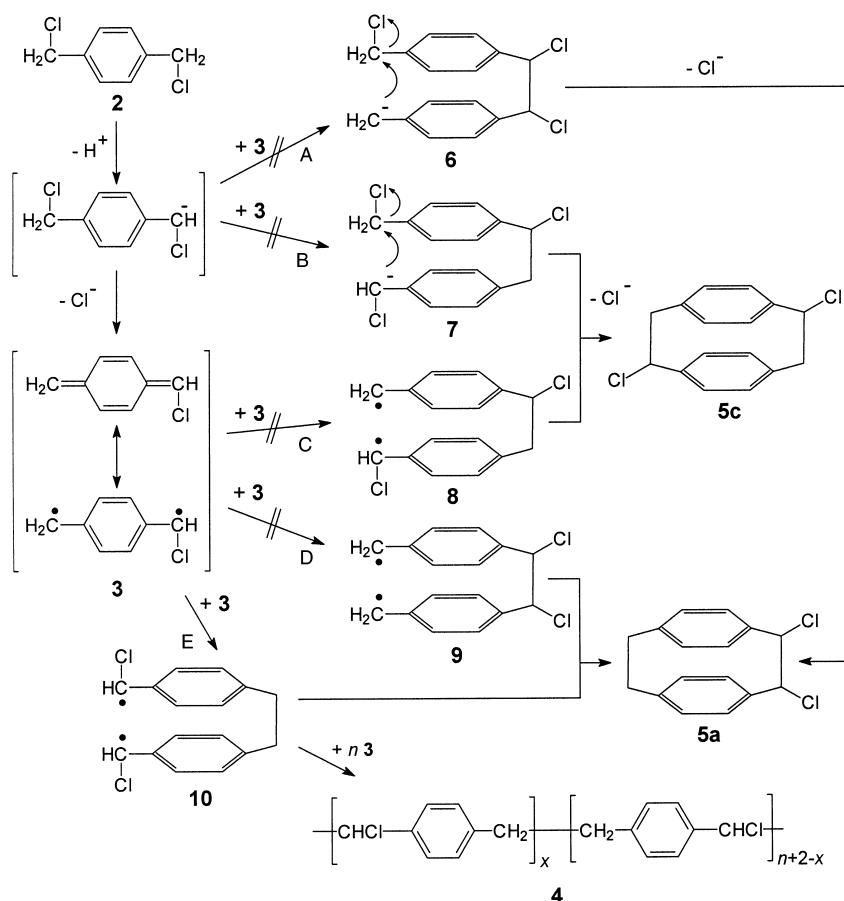


Abbildung 4. ^1H -NMR-Spektrum von **5b**; zur Nummerierung siehe Abbildung 2.



Schema 2. Vorgeschlagener Reaktionsmechanismus zur Bildung von **5a**, **5b** und PPV (Route E). Die Routen A–D können ausgeschlossen werden. Die Seitenketten -OR und -OR' sind einfachheitshalber weggelassen.

CH_2Cl -Gruppe deprotoniert, die sich in *ortho*-Stellung zu dem sterisch weniger anspruchsvollen RO-Substituenten befindet. Die anschließend mögliche Cyclodimerisierung führt ausschließlich zu **5a**, nicht aber zu **5c** oder verwandten Verbindungen. Dies führt zu dem Schluss, dass an den Kettenstart- und Wachstumsprozessen keine anionischen Spezies beteiligt sind (oder nur zu einem sehr geringen Anteil). Würde die Bildung von **5a** über eine anionische Zwischenstufe verlaufen, so könnte dies nur über den Weg A unter intermediärer Bildung des dimeren Anions **6** erfolgen,

das schlechter stabilisiert ist als die alternative Verbindung **7**. Weg B müsste somit gegenüber Weg A bevorzugt sein, was jedoch zu **5c** und nicht zum beobachteten **5a** führen würde.

Nimmt man einen radikalischen Mechanismus an, so kann die Zwischenstufe **8** (gebildet über Weg C) ausgeschlossen werden, denn **8** würde ebenfalls zu **5c** reagieren. Die verbleibenden Wege D und E führen schließlich beide zum beobachteten **5a**. Allerdings ist die Bildung von **9** sehr unwahrscheinlich, da das radikalische Zentrum am Cl-substituierten Kohlenstoffatom in **10** effektiver stabilisiert wird.

Anders als Verbindung **3**, für die lediglich eine diradikale mesomere Grenzstruktur formuliert wird, ist **10** ein echtes Diradikal, das entweder zu **5a** cyclodimerisiert oder das Kettenwachstum zu PPV initiiert. Größere cyclische Oligomere sind dagegen selten, da der Ringschluss bei Verlängerung der Kette zunehmend unwahrscheinlich wird. Da in der Oligomerfraktion ausschließlich **5a** und Folgeprodukte beobachtet werden, kann des Weiteren eine Polyrekombination ausgeschlossen werden. Andernfalls müssten sich aus **10** alternierende Copolymerne vom Typ [-Ar- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ar-C}\equiv\text{C}-]$, zumindest aber hochgradig uneinheitliche Produkte bilden, nicht aber PPV **1**.

Unter den gewählten Bedingungen verläuft das Kettenwachstum während der Gilch-Reaktion demnach nahezu ausschließlich über einen radikalischen Kettenwachstums-Mechanismus, wobei **3** das reaktive Monomer und das Diradikal **10** der Initiator ist. Als Konsequenz daraus enthält jedes PPV-Makromolekül mindestens eine gesättigte Ethylenbrücke in der Kette und vermutlich zwei Chlormethyl-Endgruppen. Wir konnten darüber hinaus zeigen, dass die Gilch-Reaktion eine effiziente Methode zur Herstellung von [2.2]Paracyclophan-Derivaten ist.

Eingegangen am 1. August 2002 [Z19868]

- [1] a) H. Shirakawa, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2642–2648; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2574–2580; b) A. G. MacDiarmid, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2649–2659; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2581–2590; c) A. J. Heeger, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2660–2682; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2591–2611.
- [2] a) H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, 578–580; b) C. K. Chiang, C. R. Fincher, Jr., Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, *Phys. Rev. Lett.* **1977**, *39*, 1098–1101.
- [3] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, L. Burns, A. B. Holmes, *Nature* **1990**, *347*, 539–541.
- [4] J. C. Scott, G. G. Malliaras in *Semiconducting Polymers* (Hrsg.: G. Hadzioannou, P. F. van Hutten), Wiley-VCH, Weinheim, **2000**, S. 411–461.

- [5] C. J. Brabec, N. Serdar Sariciftci in *Semiconducting Polymers* (Hrsg.: G. Hadzioannou, P. F. van Hutten), Wiley-VCH, Weinheim, **2000**, S. 515–560.
- [6] G. Horowitz in *Semiconducting Polymers* (Hrsg.: G. Hadzioannou, P. F. van Hutten), Wiley-VCH, Weinheim, **2000**, S. 499–514.
- [7] A. Kraft, A. C. Grimsdale, A. B. Holmes, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 416–443; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 402–428.
- [8] H. G. Gilch, W. L. Wheelwright, *J. Polym. Sci. Part A* **1966**, *4*, 1337–1349.
- [9] Z. Bao, Y. Chen, R. Chai, L. Yu, *Macromolecules* **1993**, *26*, 5281–5286.
- [10] R. A. Wessling, *J. Polym. Sci. Polym. Symp.* **1985**, *72*, 55–66.
- [11] N. C. Greenham, S. C. Moratti, D. D. C. Bradley, R. H. Friend, A. B. Holmes, *Nature* **1993**, *365*, 628–630.
- [12] H. Becker, H. Spreitzer, W. Kreuder, E. Kluge, H. Vestweber, H. Schenk, K. Treacher, *Synth. Met.* **2001**, *122*, 105–110.
- [13] H. Becker, H. Spreitzer, K. Ibrom, W. Kreuder, *Macromolecules* **1999**, *32*, 4925–4932.
- [14] J.-Q. Pan, Z.-K. Chen, Y. Xiao, W. Huang, *Chin. J. Polym. Sci.* **2000**, *18*, 541–549.
- [15] a) B. R. Hsieh, Y. Yu, A. C. VanLaeken, H. Lee, *Macromolecules* **1997**, *30*, 8094–8095; b) C. J. Neef, J. P. Ferraris, *Macromolecules* **2000**, *33*, 2311–2314; c) C. Yin, C.-Z. Yang, *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, *82*, 263–268.
- [16] L. Hontis, V. Vrindts, L. Lutsen, D. Vanderzande, J. Gelan, *Polymer* **2001**, *42*, 5793–5796.
- [17] Z.-K. Chen, J.-Q. Pan, Y. Xiao, N. H. S. Lee, S.-J. Chua, W. Huang, *Thin Solid Films* **2000**, *363*, 98–101.
- [18] H. Hopf, M. Psiorz, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 1836–1844.