

148. Festkörper-Polymerisation eines 'Push-Pull'-Diacetylen¹⁾

von Roberto Galli²⁾ und Markus Neuschwander*

Institut für Organische Chemie der Universität Bern, Freiestrasse 3, CH-3012 Bern

und Peter Engel*

Laboratorium für chemische und mineralogische Kristallographie der Universität Bern, Freiestrasse 3, CH-3012 Bern

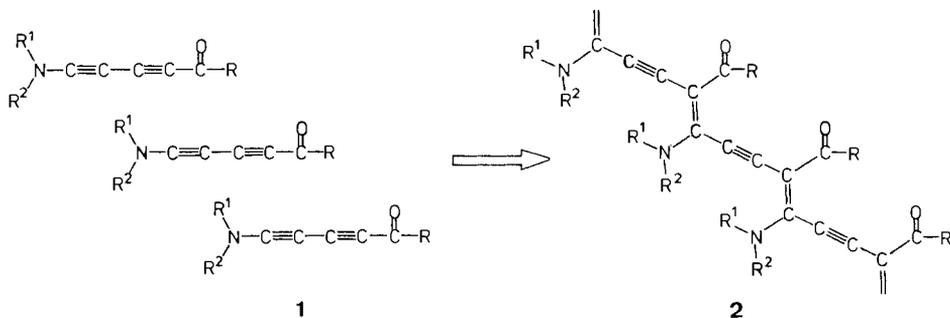
(25. VII. 89)

Solid-State Polymerisation of a 'Push-Pull'-Diacetylene

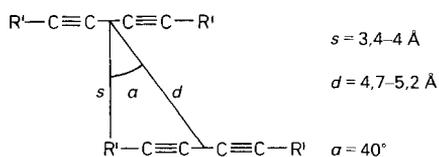
Solid-state polymerisation of 'push-pull'-diacetylene 5-(diphenylamino)-1-phenylpenta-2,4-diyne-1-one (**1d**), initiated by heating of crystals of **1d** at 90°, gives 'push-pull' poly-diacetylene **2d**. X-Ray results and spectroscopic data of monomer **1d** as well as of polymer **2d** are discussed.

1. Einleitung. – Die topochemische Polymerisation von Diacetylenen wurde erstmals 1969 von Wegner durchgeführt [3] und wird seitdem systematisch untersucht [4] [5]. Die Umsetzung ist in *Schema 1* am Beispiel von 'Push-Pull'-Diacetylenen **1** formuliert worden. Sie besteht in einer Drehung der Diacetylen-Achse, wobei die Substituenten im

Schema 1. Polymerisation von Diacetylenen (am Beispiel von 'Push-Pull'-Diacetylenen **1**); Packungsrelationen



Nr.	R ¹	R ²	R	Schmp.
1a	(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂		Me	73°
b	(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂		OMe	95°
c	Ph	Me	Me	90°
d	Ph	Ph	Ph	133°



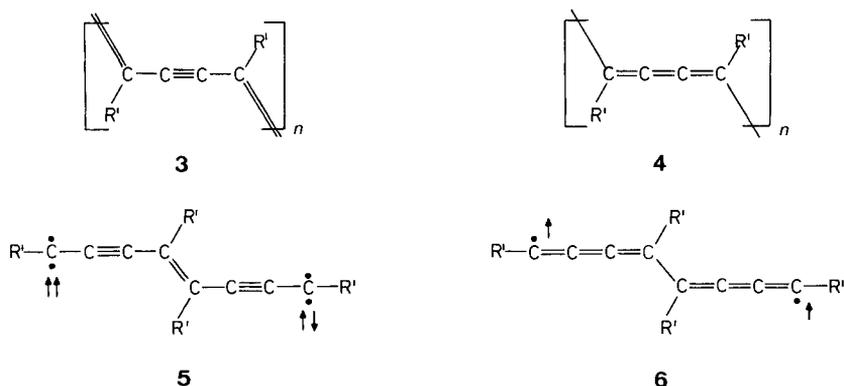
¹⁾ 23. Mitteilung über Aminoacryl-Derivate. 22. Mitteilung: [1].

²⁾ Teil der Dissertation [2].

Gitter weitgehend an Ort bleiben. Dabei entsteht ein konjugiertes Polyenin. *Wegner* [4] hat gezeigt, dass Dibenzoldiacetylene im Hinblick auf eine erfolgreiche Polymerisation im kristallinen Zustand bestimmte Voraussetzungen erfüllen müssen. Es ist erforderlich, dass die Moleküle im Kristall in Stapeln vorliegen, wobei ganz bestimmte Packungsrelationen einzubehalten sind: Ideal sind Schwerpunktsabstände d von rund 5 Å sowie Versetzungswinkel α von ca. 40° (*Schema 1*, unten). Unter diesen Voraussetzungen bleiben die Substituenten bei der Festkörper-Polymerisation an Ort, während sich die Acetylen-Achse neigt.

In den letzten Jahren sind eine Reihe von polymerisationsfähigen Diacetylene synthetisiert worden [5]. Dabei bilden symmetrisch substituierte Diacetylene die überwiegende Mehrheit, wobei der Rest R' (vgl. *Schema 2*) häufig ein PhCH_2 -Rest ist oder die Struktur $R''(\text{CH}_2)_n$ ($n > 2$) aufweist. Lange Alkyl-Ketten ($n > 2$) scheinen die Reaktivität der Diacetylene zu erhöhen, da die zwischen R^2 und dem Diacetylen-Gerüst liegenden Alkyl-Fragmente dem System eine erhöhte Flexibilität verleihen. Die Polymerisation geeigneter

Schema 2. Grenzstrukturen der Poly-diacetylene sowie der an der thermischen und photochemisch induzierten Polymerisation beteiligten Diradikal-Zwischenstufen



Monomer-Kristalle kann sowohl thermisch (durch Temperaturen unterhalb des Schmp.), durch UV-Einstrahlung, durch Röntgenstrahlung oder durch γ -Strahlung (z. B. mittels ^{60}Co -Quellen [6]) ausgelöst werden. Die entstehenden Makromoleküle lassen sich durch eine Polyenin-Struktur **3** oder die dazu mesomere Butatrien-Grenzstruktur **4** beschreiben, wobei in den meisten Fällen eine ausgeprägte Beteiligung von **4** angenommen wird.

Mechanistische Untersuchungen wurden bisher vorwiegend für photolytisch oder thermisch initiierte Polymerisationen durchgeführt. Theoretische Betrachtungen machten wahrscheinlich, dass die thermische Polymerisation durch diradikalische Dimere **6** mit Butatrien-Struktur ausgelöst wird [7]. Andererseits wiesen *Stevens* und *Bloor* durch ESR-Messungen schon früh paramagnetische Triplett-Spezies nach, deren ESR-Parameter für Triplett-Carbene des Typs **5** charakteristisch waren [8].

Der Mechanismus der photochemisch induzierten Polymerisation wurde vor wenigen Jahren von *Bubeck et al.* durch Tieftemperatur-ESR-Messungen an Einkristallen von

Hexa-2,4-diin-1,6-diol-bis(*p*-toluolsulfonat) untersucht: Bei 4,2 K wird eine Reihe von Triplett-Carben-Grundzuständen des Typs **5** beobachtet [9]. Das Kettenwachstum scheint jedoch vor allem durch die durch thermische Aktivierung um 70 K gebildeten Diradikal-Triplett-Zustände **6** ausgelöst zu werden [10]. Bei nachfolgenden thermischen Reaktionsschritten um 100 K werden ausser Triplett-Carbenen **5** auch Quintett-Carbene (vgl. **5**, alle Spins parallel) beobachtet [11].

Mit der Synthese löslicher Poly-diacetylene konnte das Molekulargewicht einiger Produkte bestimmt werden [6] [12]. Vor allem aber wurden in letzter Zeit die Gestalt der Makromoleküle und deren Eigenschaften in Lösung untersucht. Nach *Patel et al.* [13] ist die Farbe der Polymerlösungen vom Lösungsmittel und der Konzentration abhängig. *Heeger* und Mitarbeiter [14] führen diesen Farbwechsel auf (*cis-trans*)-Isomerisierungen in der Polyenin-Kette (vgl. **2**, **3**) zurück. Demgegenüber erklären *Wegner* und Mitarbeiter [15] die Farbänderung mit der Bildung höherer Aggregate; zudem seien die Polymer-Moleküle auch in (*all-trans*)-Konfiguration in spiralförmiger Konformation ('wormlike coiled structure') vorhanden [16]. Lösungen von Poly-diacetylenen sind lichtempfindlich. *Rau* und *Schulz* [17] und *Müller* und *Wegner* [18] haben kürzlich festgestellt, dass die Polymerketten bei UV-Bestrahlung statistisch gespalten werden, wobei farblose Lösungen entstehen. Diese Kettenspaltung kann durch geeignete Inhibitoren gehemmt werden [18].

Polymere 'Push-Pull'-Diacetylene **2** könnten die Palette der verfügbaren Poly-diacetylene strukturell und elektronisch wesentlich erweitern. Zur Polymerisation würden erstmals Monomere **1** eingesetzt, welche funktionelle Gruppen direkt am Diin-System tragen. Bei der Reaktion **1**→**2** würden Polymere entstehen, deren Struktur-Elemente je ein Enamin-Carbonyl-Segment enthalten. Da sich die funktionellen Gruppen gegenseitig beeinflussen können, sollten sich die spektroskopischen und elektronischen Eigenschaften von **2** verglichen mit Poly-dialkyldiinen **3** zumindest in Lösung wesentlich ändern. Bei guter π -Delokalisation längs der Polyenin-Kette könnten die Polymeren **2** (spätestens nach 'Dopen' mittels Oxidationsmitteln) sogar Halbleiter-Eigenschaften aufweisen.

Dies vor Augen synthetisierten wir kürzlich eine Reihe kristalliner 'Push-Pull'-Diacetylene **1a-d** (vgl. *Schema 1*) und untersuchten die Anordnung der Moleküle im Kristall [1]: In der Tat weisen die Moleküle von **1a** und **1b** im Kristall die erhoffte 'Kopf-über-Kopf-Stapelung' auf³⁾. Doch sind die Moleküle seitlich zu wenig gegeneinander versetzt. Laut *Schema 1* (unten) sind die Versetzungswinkel α mit 24,5° (**1a**) und 21,7° (**1b**) im Vergleich zu den Richtwerten [4] zu klein und damit auch die Schwerpunktabstände *d* mit 4,225 Å (**1a**) und 4,164 Å (**1b**) gegenüber dem erforderlichen Wert von 5±0,3 Å [4] zu klein [1]. Dementsprechend konnte auch keine Festkörper-Polymerisation von **1a** und **1b** realisiert werden. Wir versuchten deshalb, die Stapel-Parameter durch Einführung grösserer Substituenten zu verbessern. In dieser Arbeit berichten wir über die Röntgenstruktur-Analyse von 5-(Diphenylamino)-1-phenylpenta-2,4-diin-1-on (**1d**) sowie über dessen topochemischen Polymerisation zu **2d**.

2. Röntgenstrukturdaten von 5-(Diphenylamino)-1-phenylpenta-2,4-diin-1-on (1d)⁴⁾. – Zur Röntgenstrukturanalyse von **1d** (bei Raumtemperatur) dienten Kristall-Nadeln, die durch Umkristallisation aus CH₂Cl₂/AcOEt 4:1 gewonnen worden waren. Verbindung **1d** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *P*2₁/*c* mit den Gitterkon-

³⁾ Dagegen sind in Einkristallen von **1c** die Moleküle in einer 'Kopf-über-Schwanz'-Anordnung gestapelt [1].

⁴⁾ Weitere Strukturdaten können von PD Dr. *P. Engel* angefordert werden.

stanten $a = 12,235(6)$, $b = 15,125(7)$, $c = 9,883(4)$ Å und $\beta = 111,3(1)^\circ$. Die Elementarzelle enthält 4 Formel-Einheiten, die Dichte der Einkristalle beträgt $1,253 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

Die Bindungslängen (Tab. 1) und Molekülstrukturen (Fig. 1, links) belegen die ausgeprägte Bindungslängenalternanz des CC-Gerüsts von **1d**. Allerdings treten im Vergleich zu den Diacetylenen **1a**, **1b** und **1c** ($\text{C}(1)\text{--C}(2) = 1,43$; $\text{C}(2)\text{--C}(3) = 1,19$; $\text{C}(3)\text{--C}(4) = 1,36$; $\text{C}(4)\text{--C}(5) = 1,20$; $\text{C}(5)\text{--N}(1) = 1,32$ Å) deutliche Unterschiede auf,

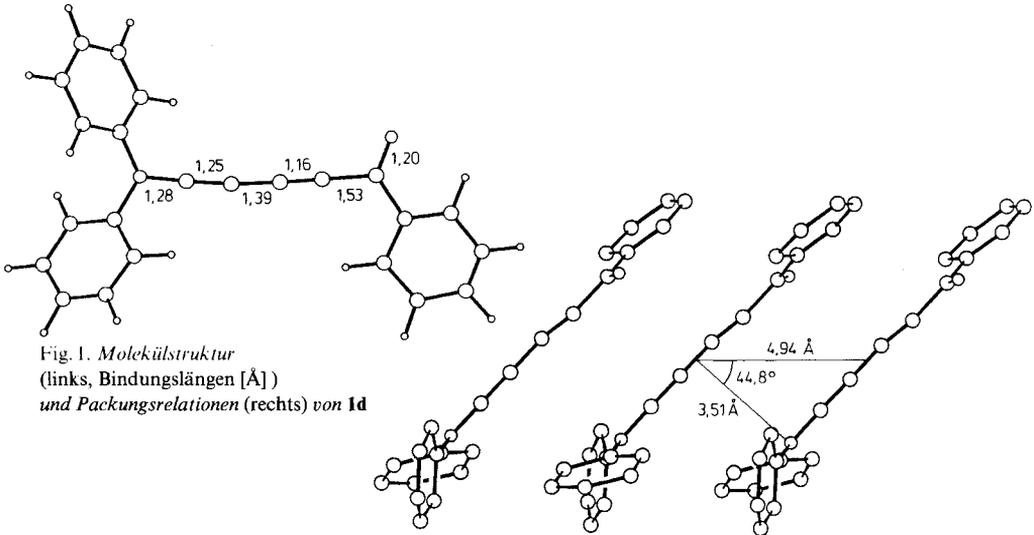
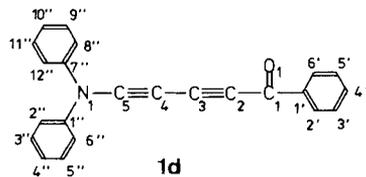


Fig. 1. Molekülstruktur (links, Bindungslängen [Å]) und Packungsrelationen (rechts) von **1d**



Tab. 1. Bindungslängen [Å] von **1d** mit Standardabweichungen⁴⁾

O(1)–C(1)	1,20(3)	C(4')–C(5')	1,26(4)
N(1)–C(5)	1,28(3)	C(5')–C(6')	1,39(4)
N(1)–C(1'')	1,41(3)	C(1'')–C(2'')	1,36(3)
N(1)–C(7'')	1,44(4)	C(1'')–C(6')	1,39(2)
C(1)–C(2)	1,53(3)	C(2'')–C(3'')	1,42(4)
C(1)–C(1')	1,48(3)	C(3'')–C(4'')	1,36(3)
C(2)–C(3)	1,16(3)	C(4'')–C(5'')	1,34(4)
C(3)–C(4)	1,39(3)	C(5'')–C(6'')	1,38(4)
C(4)–C(5)	1,25(3)	C(7'')–C(8'')	1,42(3)
C(1')–C(2')	1,45(4)	C(7'')–C(12'')	1,36(4)
C(1')–C(6')	1,35(3)	C(8'')–C(9'')	1,42(4)
C(2')–C(3')	1,43(4)	C(9'')–C(10'')	1,35(4)
C(3')–C(4')	1,42(4)	C(10'')–C(11'')	1,39(4)
		C(11'')–C(12'')	1,41(4)

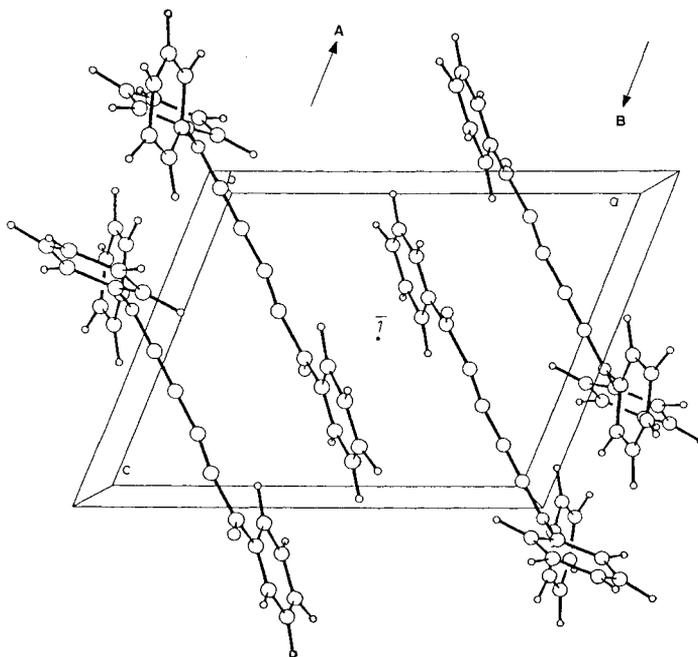


Fig. 2. Zentralprojektion der Elementarzelle von **1d**

die auf die relativ schlechte Auflösung im Röntgendiagramm zurückzuführen sind⁵⁾, was sich auch in der Grösse der Standardabweichungen erkennen lässt⁶⁾.

Fig. 2 gibt die Zentralprojektion der Elementarzelle wieder. Man erkennt 4 Moleküle, die paarweise den Stapeln **A** und **B** zugeordnet werden können, welche längs der *c*-Achse verlaufen. Somit liegen beide Stapel je parallel zur Bildebene, sind jedoch senkrecht um $\frac{1}{2}b$ gegeneinander versetzt. Aufgrund der entgegengesetzten Ausrichtung der beiden Stapel liegt ein Symmetrie-Zentrum \bar{I} vor. Fig. 1 rechts zeigt die Anordnung der Diacetylen-Moleküle in einem Stapel sowie die Packungsrelationen. Wie die (C=O)-Gruppen anzeigen, liegen die PhCO-Gruppen innerhalb eines Stapels alternierend oberhalb und unterhalb der Bildebene. Die Moleküle weisen die für eine Festkörper-Polymerisation erwünschte 'Kopf-über-Kopf'-Stapelung auf. Vor allem aber werden die notwendigen Packungsrelationen eingehalten: Der Schwerpunktabstand der Moleküle von 4,94 Å sowie der Versetzungswinkel von 44,8° entsprechen weitgehend den für eine erfolgreiche topochemische Polymerisation idealen Werten [4] (vgl. Schema 1).

⁵⁾ Die schlechte Auflösung könnte auf einem Oberflächeneffekt beruhen. Kristalle von **1d** färben sich bei längerem Stehen und unter der Einwirkung der Röntgenstrahlen braun, was spekulativ mit einer ungeordneten Polymerisation der Moleküle von **1d** an der Kristall-Oberfläche erklärt werden könnte.

⁶⁾ Aus der Molekül-Struktur (Fig. 1, links) geht hervor, dass auch die Bindungswinkel des Diacetylen-Skeletts z. T. recht deutlich vom erwarteten Wert von 180° abweichen. Dies ist teils auf die relativ schlechte Auflösung des Röntgendiagramms (Die Bindungswinkel von **1a** bis **1c** liegen nahe bei 180°) und teils auf die grössere Anzahl Atome in **1d** zurückzuführen. Zusätzlich weist das verwendete kristallographische Programm bei der Berechnung der Standardabweichungen der Bindungswinkel beim 180°-Winkel eine Singularität auf, so dass die Standardabweichungen für Winkel nahe bei 180° grundsätzlich sehr gross sind.

Beim Vergleich der Röntgenstrukturdaten der 'Push-Pull'-Diacetylene **1a** und **1b** [1] mit denjenigen von **1d** wird deutlich, dass die voluminösen Donator- und Akzeptor-Gruppen von **1d** im Hinblick auf die Festkörper-Polymerisation zu einer wesentlich günstigeren Molekül-Anordnung im Kristall führen. Damit ist es gelungen, Kristalle eines 'Push-Pull'-Diacetylene mit polymerisationsfähigen Monomer-Stapeln zu gewinnen.

3. Topochemische Polymerisation von 1d. – Im Hinblick auf die gewünschte Polymerisation des 'Push-Pull'-Diacetylene **1d** wurden verschiedene Anregungsarten getestet. UV-spektroskopische Untersuchungen zeigten, dass der Polymer-Anteil bei einer Bestrahlung einer Suspension der Monomer-Kristalle in H₂O mit einer 125-W-Hg-Niederdrucklampe sehr klein ist (< 10%). Der geringe Polymer-Anteil könnte sogar auf thermische Initiierung zurückgehen, da bei der gewählten Versuchsanordnung auch Wärme entsteht. Ebenso erwiesen sich starke γ -Quellen (z. B. ⁶⁰Co, 10 Rad/h) als ineffizient und bewirkten innerhalb von 60 Tagen keine Polymerisation der Kristalle von **1d**. Wie die erfolgreich durchgeführte Röntgenstrukturanalyse von **1d** lehrt, ist auch im Röntgenstrahl bis auf einen 'Oberflächeneffekt'⁷⁾ keine Festkörper-Polymerisation zu beobachten.

Glücklicherweise lässt der hohe Schmelzpunkt von 133° von **1d** einen grossen Spielraum für thermische Versuche zu. In der Tat kann die topochemische Reaktion durch Erhitzen der Kristalle von **1d** auf Temperaturen unterhalb des Schmelzpunkts erfolgreich durchgeführt werden. Die anfänglich gelben Kristalle von **1d** färben sich dabei zunehmend dunkelblau und weisen nach wenigen Stunden einen metallischen Glanz auf. Die Umsetzung wird am besten während rund 4 Tagen bei 90° durchgeführt. Anschliessend lassen sich Monomer-Anteile mit Solventien wie CHCl₃ extrahieren, und es wird eine Polymer-Ausbeute von bis zu 80% erzielt. Bei höheren Temperaturen sinkt die Polymer-Ausbeute trotz höherer Reaktionsgeschwindigkeit, da auch undefinierte braune Zersetzungsprodukte gebildet werden. Bei tieferen Temperaturen ist die Polymerisationsgeschwindigkeit zu klein.

Die resultierenden Polymer-Kristalle von **2d** sind in organischen Lösungsmitteln nur schlecht löslich. Dies verunmöglicht die Untersuchung der Polymer-Eigenschaften in Lösung sowie Molekulargewichtsbestimmungen. Durch Extraktion mit CHCl₃ oder CH₂Cl₂ lassen sich jedoch blaue polymerhaltige Lösungen gewinnen, die UV-spektroskopisch vermessen werden können. Dagegen sind IR- und ¹³C-NMR-Messungen nur mit Polymer-Pulver möglich.

4. Spektroskopische Eigenschaften des Poly-diacetylene 2d. – Das UV-Spektrum eines frischen tiefblauen Extraktes des Polymeren **2d** (Fig. 3) weist verglichen mit dem Monomeren **1d** eine sehr ausgeprägt bathochrome Verschiebung der Absorptionsbanden auf. Das breite Maximum der längstwelligsten Bande liegt bei rund 560 nm⁷⁾. Die Bande besitzt einen extrem langwelligigen Ausläufer, der sich bis gegen 900 nm erstreckt. Lösungen von **2d** sind instabil. Bereits nach wenigen Stunden tritt über den ganzen sichtbaren Absorptionsbereich eine Intensitätsabnahme ein, besonders beim Erwärmen der Probe. Der Effekt wird gleichermassen bei Tageslicht oder im Dunkeln festgestellt. Innerhalb von 3–4 Tagen sinkt der ϵ -Wert der längstwelligsten Bande auf rund die Hälfte.

Das IR-Spektrum der Polymeren **2d** (Fig. 4, oben) zeichnet sich durch breite Absorptionsbanden aus. Verglichen mit dem Monomeren **1d** (Fig. 4, unten) ist der Habitus des

⁷⁾ Das Maximum dieser sehr breiten Bande variiert je nach Probe um ± 30 nm.

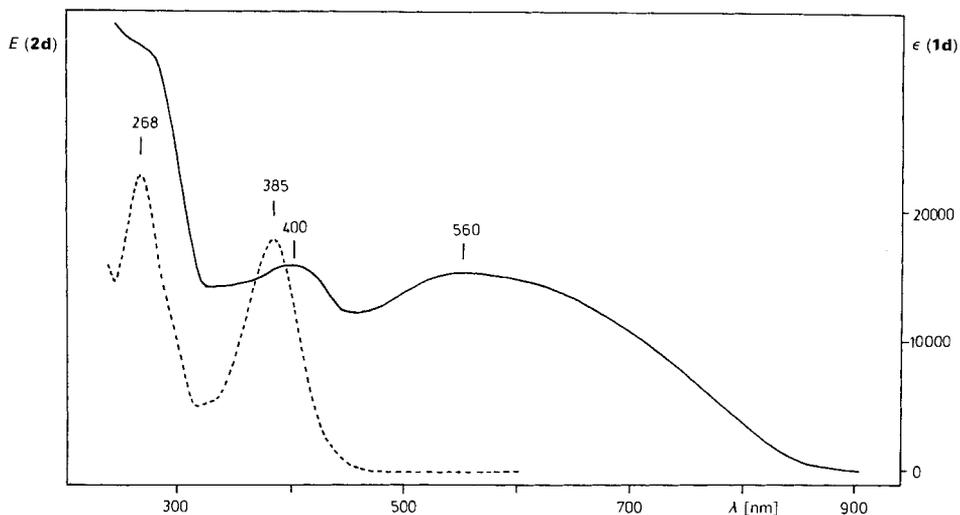


Fig. 3. UV-Spektrum einer frischen Lösung von **2d** sowie von **1d** (·····) in CHCl_3

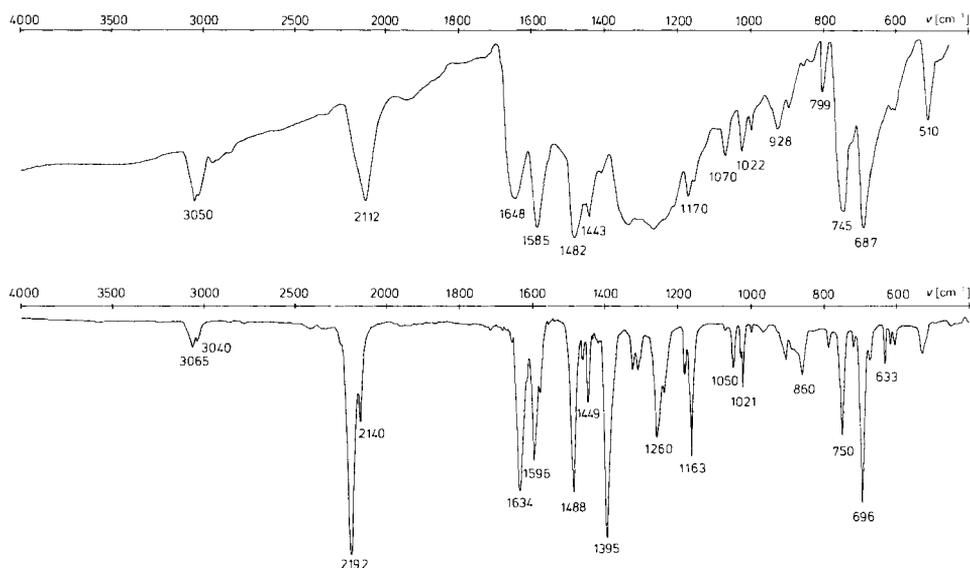


Fig. 4. IR-Spektrum von Poly-(Push-Pull-Diacetylen) **2d** (KBr, oben) verglichen mit demjenigen von **1d** (CCl_4/CS_2 , unten)

Spektrums erhalten geblieben. Besonders auffallend ist die intensive Absorption bei 2112 cm^{-1} . Verglichen mit **1d** (intensive Absorption bei 2192 cm^{-1}) ist eine leichte Verschiebung nach kleineren Wellenzahlen zu beobachten. Ferner erscheint die CO-Streckschwingung bei höherer Wellenzahl (1648 cm^{-1}) als im Monomeren **1d** (1634 cm^{-1}). Dies ist jedoch nicht *a priori* als Stärkung des Doppelbindungscharakters zu interpretieren, da infolge

einer Kopplung von (C=O)- und (N–C=C)-Streckschwingungen eine Frequenzaufspaltung der beiden Banden zu erwarten ist.

Die schlechte Löslichkeit der Polymer-Kristalle von **2d** schränkt spektroskopische Untersuchungen stark ein. Da CDCl₃-Extrakte für ¹³C-NMR-Messungen nicht ausreichen, wurde der Versuch unternommen, mittels Festkörper-¹³C-NMR-Spektroskopie Aussagen über die Strukturelemente von **2d** zu gewinnen. Ferner wurde zu Vergleichszwecken das ¹³C-NMR-Spektrum des Monomeren **1d** unter MAS-Bedingungen gemessen.

Im ¹³C-NMR-Spektrum von **1d** (Fig. 5, links) erscheint das Signal der (C=O)-Gruppe bei 176 ppm. Der Aromatenbereich (120–142 ppm) ist nicht besonders instruktiv, während im Bereich der Acetylen-C-Resonanzen 4 C-Atome lokalisierbar sind. In Analogie zu andern 'Push-Pull'-Diacetylenen [1] liegt C(4) des Inamin-Segments von **1d** bei kleinster Frequenz (56 ppm), dagegen C(5) bei höchster Frequenz (89,0 ppm). Die bei sehr ähnlicher Frequenz absorbierenden C-Atome C(3) und C(4) (81,2 bzw. 83,3 ppm) lassen sich nicht mit Sicherheit unterscheiden. Das Festkörper-NMR-Spektrum unterscheidet sich überraschend wenig vom Lösungsspektrum von **1d** in CDCl₃ (C(1): 176; C(2)/C(3): 82,4/81,6; C(4): 56,6; C(5): 87,5 ppm).

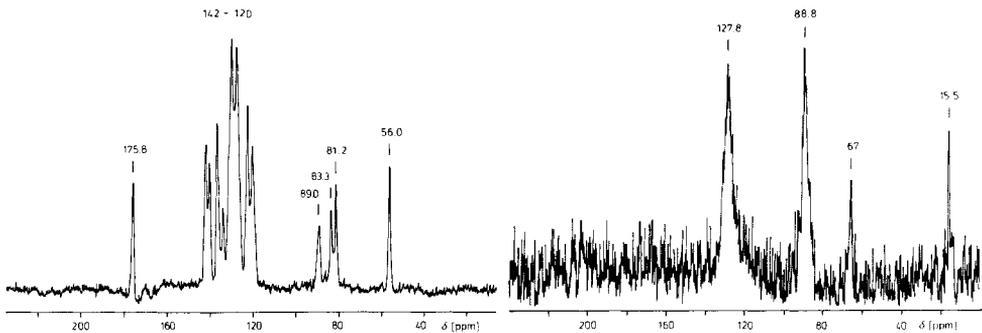


Fig. 5. Festkörper-¹³C-NMR-Spektrum (100 MHz, ¹H-rauschentkoppelt, 'magic-angle-spinning' (MAS)-Bedingungen unter Löschung der Seitenbanden) des Polymeren **2d** (rechts) sowie des Monomeren **1d** (links)

Im ¹H-rauschentkoppelten ¹³C-NMR-Spektrum von Poly-('Push-Pull'-Diacetylen) **2d** erkennt man unter 'magic-angle-spinning'-Bedingungen zwei intensive Signale bei 127,8 und 88,8 ppm sowie zwei schwache Absorptionen bei 67 und 15,5 ppm. Das (C=O)-Signal verschwindet im beträchtlichen Rauschen. Von den schwachen Linien ist das Signal bei 15,5 ppm mit grosser Wahrscheinlichkeit einer Alkyl-Verunreinigung zuzuschreiben, während die Herkunft des Signals bei 67 ppm ungewiss ist⁸⁾. Von den intensiven Signalen entspricht die breite Bande von 128 ppm den aromatischen C-Atomen. Wie der Vergleich mit **1d** zeigt, liegt das Signal bei ca. 89 ppm in dem für Acetylen-C-Atome typischen Bereich und stützt somit das Vorliegen des Strukturelements **3**.

5. Röntgenstrukturanalyse der Polymer-Kristalle von 2d^d. – Da es unmöglich war, geeignete Polymer-Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse auszulesen und zu präparieren

⁸⁾ Man beachte, dass Et₂O bei 67,2 und 16,9 ppm absorbiert. Allerdings wurde die Probe nicht mit Et₂O, sondern mit CHCl₃ extrahiert und getrocknet.

ren – kleinste Belastungen führten zu Spaltungen in der Längsachse der Kristallnadeln – wurden geeignete Monomer-Kristalle von **1d** vor der Polymerisation ausgelesen und zurechtgeschnitten. Anschliessend erfolgte die thermisch ausgelöste Polymerisation durch Erhitzen auf 90° (vgl. Kap. 3). Monomer-Anteile wurden nicht extrahiert, was zu einer Beeinträchtigung der Genauigkeit der Messresultate führen kann. Die Röntgenstrukturanalyse erfolgte bei -62° . Auch die Polymer-Kristalle von **2d** gehören wie die Monomer-Kristalle von **1d** zur monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$, die Gitterkonstanten betragen (bei -62°) $a = 11,88(4)$; $b = 15,54(6)$; $c = 9,67(4)$ Å und β beträgt $112,5(4)^\circ$. Die Einkristalle weisen bei -62° eine Dichte von $1,292 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ auf.

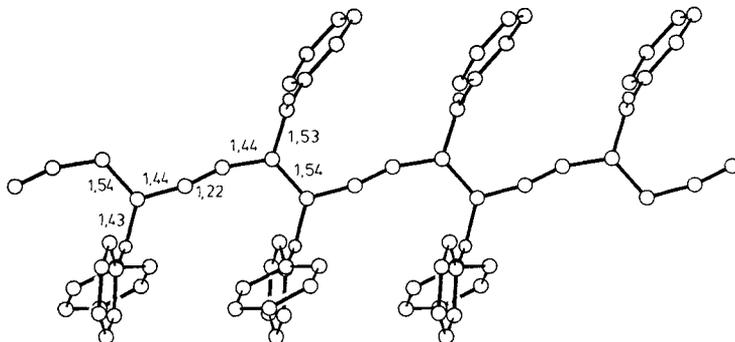


Fig. 6. Darstellung der ebenen Polyenin-Kette von **2d**

Fig. 6 zeigt eine Ansicht der Molekülstruktur von **2d**. Bei der Polymerisation von **1d** ist offensichtlich eine 1,4-Verknüpfung der Monomer-Einheiten eingetreten. Wie in den Kristallen der Monomeren **1d** (Fig. 1) kommen die PhCO-Gruppen innerhalb eines Stapels des Polymeren **2d** alternierend oberhalb und unterhalb der Zeichenebene zu liegen. Die C-Atome der Polymer-Kette befinden sich in einer Ebene. Die beiden Ph-Substituenten der Amino-Gruppe sind nahezu rechtwinklig zueinander angeordnet. Besonders wichtig ist der Vergleich der Darstellungen von **1d** und **2d** vor und nach der Polymerisation durch Projektion der Monomer-Stapel (**1d**) und der Polymer-Kette (**2d**) auf eine gemeinsame Ebene (Fig. 7). Es fällt auf, dass die Substituenten Ph_2N und COPh

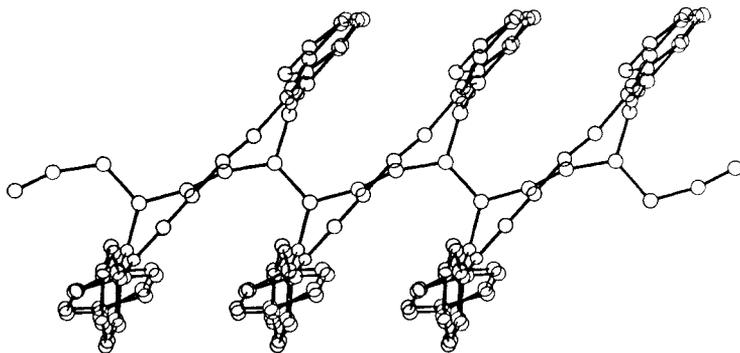
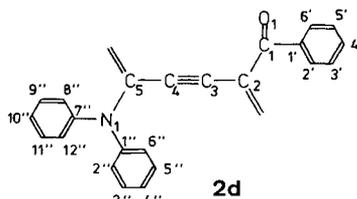


Fig. 7. Projektion der Monomer-Stapel von **1d** und des Polymer-Strangs von **2d** auf eine gemeinsame Ebene

bei der Polymerisation ihre Lage fast nicht ändern. Dies bedeutet, dass die Donator- und Akzeptor-Gruppen im Polymer-Kristall mit dem π -System der Hauptkette nicht konjugiert sind, da das p-Orbital des C-Atoms der (C=O)-Gruppe und das n-Orbital des N-Atoms zu den konjugierten p-Orbitalen der Hauptkette praktisch rechtwinklig stehen⁹⁾ (vgl. auch Fig. 6).

Betrachtet man die Bindungslängen der wichtigen (C–C)- und (C–N)-Bindungen (Fig. 6, Tab. 2) sowie die Bindungswinkel der Hauptkette, so ergeben sich einige Überraschungen. Zunächst scheinen Abweichungen der (C–C–C)-Winkel der Strukturelemente **3** bzw. **4** (vgl. Schema 2) vom erwarteten 180°-Winkel aufzutreten. Diese Abweichungen dürften in Analogie zu Beobachtungen an Kristallen von **1d**⁶⁾ nicht reell sein: Zusätzlich wird die Präzision der Röntgenstruktur-Ergebnisse von **2d** durch einen geringen Restmonomer-Gehalt der Polymer-Kristalle beeinträchtigt.



Tab. 2. Bindungslängen [Å] von **2d**
mit Standardabweichungen

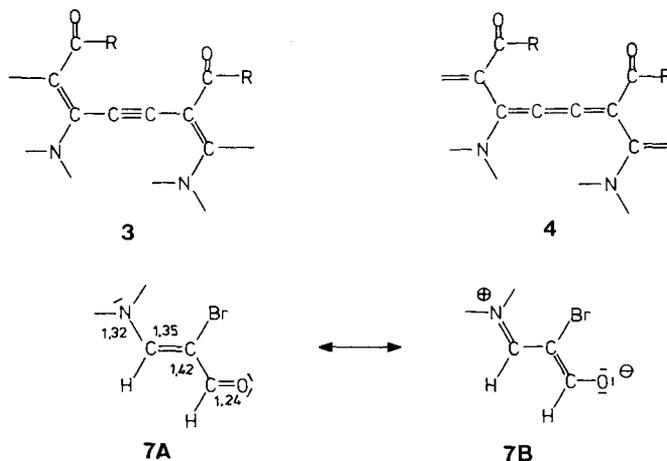
O(1)–C(1)	1,22(3)	C(4')–C(5')	1,38(3)
N(1)–C(5)	1,43(2)	C(5')–C(6')	1,39(3)
N(1)–C(1')	1,40(2)	C(1')–C(2')	1,39(3)
N(1)–C(7'')	1,40(2)	C(1')–C(6'')	1,40(3)
C(1)–C(2)	1,53(3)	C(2'')–C(3'')	1,43(3)
C(1)–C(1')	1,46(3)	C(3'')–C(4'')	1,37(3)
C(2)–C(3)	1,44(3)	C(4'')–C(5'')	1,40(3)
C(2)–C(5)	1,54(2)	C(5'')–C(6'')	1,41(3)
C(3)–C(4)	1,22(3)	C(7'')–C(8'')	1,36(2)
C(4)–C(5)	1,44(3)	C(7'')–C(12'')	1,38(2)
C(1')–C(2')	1,39(3)	C(8'')–C(9'')	1,42(3)
C(1')–C(6')	1,41(3)	C(9'')–C(10'')	1,38(3)
C(2')–C(3')	1,43(3)	C(10'')–C(11'')	1,36(2)
C(3')–C(4')	1,40(3)	C(11'')–C(12'')	1,43(3)

Das CC-Skelett der Hauptkette von **2d** zeichnet sich durch eine ausgeprägte Bindungslängenalternanz aus. Auf den ersten Blick passen die Bindungslängen der linearen Segmente (vgl. **3** bzw. **4**) mit 1,44, 1,22 und 1,44 Å sehr gut zu den für Segmente des Typs $\text{CH}_2\text{--C}\equiv\text{C--CH}_2$ bekannten Bindungslängen von 1,44 und 1,22 Å. Demgegenüber beobachtet man Bindungslängen von 1,34 und 1,25 Å bei Segmenten des Typs >C=C=C=C< ¹⁰⁾ [19]. Damit scheint das Vorliegen eines Acetylen-Strukturelements gesichert. Überraschend ist dagegen die ausserordentlich grosse Bindungslänge (1,54 Å) der bei der Polymerisation neu geknüpften (C–C)-Bindung, die mit dem Strukturelement **3** in keiner Weise erklärt werden kann. Eine abnormale Länge der zentralen (C–C)-Bin-

⁹⁾ Dies ändert sich zweifellos beim Lösen der Polymer-Kristalle von **2d**. Bei Polymer-Lösungen dürften konjugierte Enamin-Carbonyl-Segmente eine Rolle spielen und z. B. die UV-Spektren beeinflussen.

¹⁰⁾ Wir danken Herrn Dr. J. Hauser für das Absuchen der Cambridge Crystallographic Database nach diesen Struktursegmenten.

dung des Enamin-Carbonyl-Strukturelements von **2d** könnte spekulativ dadurch erklärt werden, dass eine ausgeprägte π -Delokalisation in diesem Segment zu einem hohen Anteil der dipolaren Grenzstruktur (vgl. **7B**) führt. Dieses Argument ist nicht stichhaltig; die Röntgenstrukturdaten zeigen ja, dass die Donator- und Akzeptor-Gruppe von **2d** vom π -System der Hauptkette stark ausgelenkt liegen. Deshalb entsprechen die (C–(CO))-Bindung mit 1,53 Å und die (C–N)-Bindung mit 1,43 Å Einfachbindungen. Zudem ist die zentrale (C–C)-Bindung von **7** mit 1,35 Å [20] nicht besonders lang.



Die lange neugeknüpfte (C–C)-Bindung von **2d** passt besser auf ein Strukturelement des Typs **4**, obwohl die formale Einfachbindung von **4** wegen der Konjugation der Kumulen-Segmente im Bereich von rund 1,45 Å liegen sollte¹⁾. Da einerseits keine analog substituierten Vergleichsverbindungen vorliegen und andererseits unsere Daten möglicherweise durch einen gewissen Restmonomer-Gehalt beeinträchtigt werden, können wir keine eindeutige Entscheidung zwischen den Strukturelementen **3** und **4** treffen.

Wir danken der *Ciba-Geigy AG*, Basel und Marly, sowie dem *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* (Projekt Nr. 2.234-0.84 und 2.003-0.86) für die Unterstützung der Arbeit. Der Firma *Spectrospin AG*, Fällanden, sind wir für die Aufnahme des Festkörper-NMR-Spektrums zu Dank verpflichtet.

¹⁾ Immerhin sind auch schon Bindungslängen von 1,54 Å für die entsprechenden (C=C)-Bindungen von Kumulen gefunden worden [19].

Experimenteller Teil

Allgemeines. S. [1]. Synthese der 'Push-Pull'-Diacetylene **1a-d** vgl. [20].

Topochemische Polymerisation von 5-(Diphenylamino)-1-phenylpenta-2,4-dien-1-on (1d). Kristallines **1d** (75.6 mg) wird ohne Lsgm. unter Ar in einen 100-ml-Rundkolben transferiert. Der Kolben wird verschlossen, mit Alu-Folie umhüllt und bei $90 \pm 2^\circ$ im Ölbad erwärmt. Nach 3 Tagen wird ca. alle 6 h je eine Probe von ca. 10 kleinen Kristallen zur Bestimmung des (Monomer/Polymer)-Gehalts (vgl. später) entnommen. Nach Abbruch der Reaktion (nach 4–5 Tagen) werden die dunkelblauen Kristalle in einem 250-ml-Birnenkolben mit 100 ml CHCl_3 versetzt und unter Lichtausschluss 15 min gerührt. Die entstehende blaue Suspension wird in Portionen zu 10–15 ml in ein tariertes 100-ml-Schliff-Zentrifugenglas transferiert. Man versetzt jede Portion mit 80–90 ml Pentan und schüttelt gut durch. Nach kurzer Zentrifugation wird die gelbgrüne, vorwiegend **1d**-haltige Lsg. abdekantiert. Im Zentrifugenglas verbleiben ausgefällte Polymere sowie in CHCl_3 unlösliche Polymer-Anteile. Nachdem alle Portionen im gleichen Zentrifugenglas mit Pentan gefällt und zentrifugiert worden sind, wird i. HV. bei $RT./10^{-5}$ Torr getrocknet: 58,6 mg (77% bzgl. eingesetztem **1d**) dunkelblaues, temperatur- und lichtempfindliches Polymerisat **2d**. UV/IR und $^{13}\text{C-NMR}$: vgl. Fig. 3, 4, und 5.

Zur Bestimmung des Reaktionsabbruchs werden die alle 6 h entnommenen Kristallproben in einen 5-ml-Spitzkolben mit Magnetrührfisch mit 4 Portionen zu je 2 ml CHCl_3 versetzt und je 15 min gerührt. Man lässt absetzen und transferiert die überstehende blaue Lsg. mittels Pipette in einen 10-ml-Messkolben. Nach beendeter Extraktion füllt man mit CHCl_3 auf 10 ml auf und bestimmt das UV-Spektrum. Dabei werden die Extinktionen der Banden bei 385 nm (Maximum von **1d**)¹²⁾ und 560 nm (Maximum von **2d**) bestimmt. Die topochemische Polymerisation wird abgebrochen, wenn der Wert $E(385 \text{ nm})/E(560 \text{ nm})$ möglichst klein ist und sich in 2 aufeinanderfolgenden Ansätzen nicht mehr ändert¹²⁾.

Röntgenstrukturanalyse von 1d⁴⁾. – Verbindung **1d** kristallisiert in nach der *a*-Achse nadelförmigen Kristallen von gelber Farbe. Für die Röntgenstrukturanalyse wurde eine Kristallnadel mit den Abmessungen $0,54 \times 0,13 \times 0,21$ mm präpariert. Erste Röntgenaufnahmen mit einer Weissenberg-Kamera und CuK_α -Strahlung zeigten, dass die Kristalle monoklin sind mit der Raumgruppe $P2_1/c$. Die Auflösung erwies sich als sehr gering: für $2\theta > 90^\circ$ konnten auf dem Röntgenfilm keine Reflexe mehr ausgemacht werden. Die Bestimmung der Gitterparameter und die Intensitätsmessungen erfolgten mit einem NONIUS-CAD-4-Diffraktometer und MoK_α -Strahlung bei Zimmertemp. $T = 19(2)^\circ$. Die Zellparameter wurden nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate berechnet unter Berücksichtigung von 19 genau vermessenen Reflexen im Bereiche $8^\circ < 2\theta < 20^\circ$. Anschliessend wurden die Intensitäten von allen unabhängigen Reflexen im Bereich $1^\circ < 2\theta < 44^\circ$ gemessen. Jeweils nach 200 gemessenen Reflexen wurde die Orientierung des Kristalls überprüft und immer nach 3,8 h wurde die Intensität des $(3\bar{2}\bar{2})$ -Reflexes nachgemessen. Nach der gesamten Messdauer von 52 h hatte sich der Kristall braun verfärbt; doch konnte kein Abfall der Intensität festgestellt werden.

Insgesamt wurden 2079 unabhängige Reflexe gemessen, von denen 1401 Reflexe mit $I < 2,58 \sigma(I)$ als nichtbeobachtet vermerkt wurden. Die Intensitäten wurden für Lorentz- und Polarisierungseffekte korrigiert. Eine Absorptionskorrektur wurde wegen der geringen Absorption nicht durchgeführt.

Kristalldaten. Formel $\text{C}_{23}\text{H}_{15}\text{ON}$; Formelgewicht 321,4; Raumgruppe monoklin, $P2_1/c$; Gitterparameter: $a = 12,235(6)$, $b = 15,125(7)$, $c = 9,883(4)$ Å, $\beta = 111,3(1)^\circ$; Zellvolumen $1703,5$ Å³; Anzahl Formeleinheiten pro Zelle 4; Dichte berechnet $1,253 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$; Strahlung MoK_α : $\lambda = 9,71069$ Å; linearer Absorptionskoeffizient $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 0,713 \text{ cm}^{-1}$; Messtemp.: $19(2)^\circ$.

Die Kristallstruktur von **1d** konnte nach mehreren Versuchen schliesslich durch Interpretationen der Patterson-Synthese und anschliessender Phasenverfeinerung bestimmt werden. Die H-Atome konnten in einer nachfolgenden Differenz-Fourier-Synthese nicht eindeutig ausgemacht werden und ihre Positionen wurden daher aufgrund der Bindungsgeometrie berechnet. Die Struktur wurde nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert. Für die O-, N- und C-Atome wurden anisotrope Temperaturfaktoren verwendet. Der abschliessende Gütefaktor beträgt $R = 0,14$ für die 678 beobachteten Reflexe.

Röntgenstrukturanalyse von 2d⁴⁾. – Kristalle von **2d** wurden durch topochemische Polymerisation aus **1d** erhalten. Geeignete Kristalle von **1d** wurden für die Röntgenstrukturanalyse ausgewählt und während 4 Tagen bei 90° temperiert. Die Kristalle verfärbten sich dabei dunkelblau und erhielten einen metallischen Glanz. Röntgenaufnahmen mit einer Weissenberg-Kamera und CuK_α -Strahlung zeigten eine starke Verbreiterung der Reflexe und einige markante Intensitätsunterschiede gegenüber den entsprechenden Diagrammen von **1d**. Kristallsystem und

¹²⁾ Da Polymer-Lsg. im Bereich um 400 nm auch absorbieren (vgl. Fig. 3), erreicht der Quotient $E(385 \text{ nm})/E(560 \text{ nm})$ nach 4–5 Tagen einen Wert von 2,3–2,0.

Raumgruppen blieben erhalten und es trat nur eine geringfügige Änderung der Gitterparameter ein. Erwartungsgemäss wurde die Auflösung noch schlechter als bei **1d**: für $2\theta > 80^\circ$ konnten auf dem Röntgenfilm keine Reflexe mehr beobachtet werden. Für die Intensitätsmessung wurde ein Kristall mit den Abmessungen $0,64 \times 0,12 \times 0,19$ mm verwendet. Die Bestimmung der Gitterparameter und die Intensitätsmessungen erfolgten mit dem CAD-4-Diffraktometer und MoK_α -Strahlung bei tiefer Temp., $T = -62(2)^\circ$. Die Zellparameter wurden nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate berechnet unter Berücksichtigung von 20 Reflexen im Bereich $8^\circ < 2\theta < 20^\circ$. Anschliessend wurden die Intensitäten von allen unabhängigen Reflexen im Bereich $1^\circ < 2\theta < 40^\circ$ gemessen. Eine Orientierungskontrolle erfolgte jeweils nach 200 gemessenen Reflexen, und die Intensität des ($\bar{3}21$)-Reflexes wurde alle 3,3 h überprüft. Während der gesamten Messdauer konnte keine Verminderung der Intensität festgestellt werden. Insgesamt wurden 1457 unabhängige Reflexe gemessen, von denen 625 Reflexe mit $I < 2,58 \sigma(I)$ als nichtbeobachtet vermerkt wurden. Lorentz- und Polarisationskorrekturen wurden durchgeführt.

Kristalldaten. Formel $\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{ON}$; Formelgewicht $(321,4)_n$; Raumgruppe monoklin, $P2_1/c$; Gitterparameter: $a = 11,88(4)$, $b = 15,54(6)$, $c = 9,67(4)$ Å, $\beta = 112,5(4)^\circ$; Zellvolumen $1649,8$ Å³; Anzahl Formeleinheiten pro Zeile 4; Dichte berechnet $1,292$ g · cm⁻³; Strahlung (MoK_α): $\lambda = 0,71069$ Å; linearer Absorptionskoeffizient $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 0,735$ cm⁻¹; Messtemp. $-62(2)^\circ$.

Die Kristallstruktur von **2d** konnte durch gezielte Abänderungen der Struktur von **1d**, wie sie sich aus einer Differenz-Fourier-Synthese ergaben, ermittelt werden. Die Struktur wurde nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert. Die Positionen der H-Atome wurden aufgrund der Bindungsgeometrie berechnet. Der abschliessende Gütefaktor beträgt $R = 0,15$ für die 832 beobachteten Reflexe. Alle Berechnungen und Strukturzeichnungen wurden mit dem Programmsystem KRIPROG [21] durchgeführt.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] R. Galli, M. Neuenschwander, P. Engel, *Helv. Chim. Acta* **1988**, *71*, 1914.
- [2] R. Galli, Dissertation, Universität Bern, 1985.
- [3] G. Wegner, *Z. Naturforsch., B* **1969**, *24*, 824.
- [4] G. Wegner, *Chimia* **1974**, *28*, 475; *Makromol. Chem.* **1972**, *154*, 35; *Makromol. Chem. Suppl.* **1984**, *6*, 347; *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 352.
- [5] D. Bloor, 'The Polymerisation of Disubstituted Diacetylenes', in 'Developments in Crystalline Polymers', Ed. D. C. Bassett, Applied Science Publishers, London, 1982, p. 151.
- [6] G. Wenz, G. Wegner, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1982**, *3*, 231.
- [7] G. N. Patel, R. R. Chance, E. A. Turi, Y. P. Khanna, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 6644.
- [8] G. C. Stevens, D. Bloor, *Chem. Phys. Lett.* **1976**, *40*, 37.
- [9] C. Bubeck, H. Sixl, H. C. Wolf, *Chem. Phys.* **1978**, *32*, 231.
- [10] C. Bubeck, H. Sixl, W. Neumann, *Chem. Phys.* **1980**, *48*, 269.
- [11] C. Bubeck, W. Hersel, W. Neumann, H. Sixl, J. Waldmann, *Chem. Phys.* **1980**, *51*, 1.
- [12] G. N. Patel, E. K. Walsh, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.* **1979**, *17*, 203; C. Planchetta, R. C. Schulz, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1982**, *3*, 815.
- [13] G. N. Patel, R. R. Chance, J. D. Witt, *J. Chem. Phys.* **1979**, *70*, 4387.
- [14] S. A. Casalnuovo, K. C. Lim, A. J. Heeger, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1984**, *5*, 77; K. C. Lim, C. R. Fincher, A. J. Heeger, *Phys. Rev. Lett.* **1983**, *50*, 1934.
- [15] M. A. Müller, M. Schmidt, G. Wegner, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1984**, *5*, 83.
- [16] G. Wenz, M. A. Müller, M. Schmidt, G. Wegner, *Macromolecules* **1984**, *17*, 837.
- [17] N. O. Rau, R. C. Schulz, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1984**, *5*, 725.
- [18] M. A. Müller, G. Wegner, *Makromol. Chem.* **1984**, *185*, 1727.
- [19] Y. Kai, N. Yasuoka, N. Kasai, S. Akiyama, M. Nakagawa, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 1703.
- [20] G. Rihs, A. Niederhauser, A. Sterchi, M. Neuenschwander, *Chimia* **1976**, *30*, 52.
- [21] P. Engel, *Acta Crystallogr., Sect. A* **1978**, *34*, 348.