

- [216] Y. Yamamoto, Z. Kanda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 52 (1979) 2560.
 [217] Y. Yamamoto, *Chem. Lett.* 1980, 311.
 [218] A. Schier, H. Schmidbaur, *Z. Naturforsch. B* 37 (1982) 1518.
 [219] H. Schmidbaur, M. Heimann, *Z. Naturforsch. B* 29 (1974) 485.
 [220] H. Schmidbaur, R. Franke, *Inorg. Chem. Acta* 13 (1975) 84.
 [221] H. Schmidbaur, J. R. Mandl, A. Frank, G. Huttner, *Chem. Ber.* 109 (1976) 466.
 [222] H. Schmidbaur, J. R. Mandl, F. E. Wagner, D. F. van de Vondel, G. P. van der Kelen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1976, 170.
 [223] H. Schmidbaur, H. P. Scherm, *Chem. Ber.* 110 (1977) 1576.
 [224] G. Nardin, L. Randaccio, E. Zangrando, *J. Organomet. Chem.* 74 (1974) C23.
 [225] H. Schmidbaur, J. R. Mandl, W. Richter, V. Bejenke, A. Frank, G. Huttner, *Chem. Ber.* 110 (1977) 2236.
 [226] H. Schmidbaur, H. P. Scherm, U. Schubert, *Chem. Ber.* 111 (1978) 764.
 [227] W. Ludwig, W. Meyer, *Helv. Chim. Acta* 65 (1982) 934.
 [228] P. K. Mehrotra, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* 17 (1978) 2187.
 [229] H. Schmidbaur, H. P. Scherm, *Z. Naturforsch. B* 34 (1979) 1347.
 [230] K. C. Dash, H. Schmidbaur „Gold Complexes as Metallo-Drugs“ in H. Sigel: *Metal Ions in Biological Systems, Vol. 14*, S. 179, Marcel Dekker, New York 1982.
 [231] H. Schmidbaur, J. R. Mandl, *Naturwissenschaften* 63 (1976) 585.
 [232] J. P. Fackler, J. D. Basil, *Organometallics* 1 (1982) 871.
 [233] P. Jandik, U. Schubert, H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* 94 (1982) 74; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 73; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 1.
 [234] H. Schmidbaur, G. Müller, K. C. Dash, B. Milewski-Mahrla, *Chem. Ber.* 114 (1981) 441.
 [235] H. Schmidbaur, J. R. Mandl, J. M. Bassett, G. Blaschke, B. Zimmer-Gasser, *Chem. Ber.* 114 (1981) 4333.
 [236] Y. Yamamoto, H. Schmidbaur, *J. Organomet. Chem.* 97 (1975) 479.
 [237] H. Schmidbaur, C. E. Zybille, G. Müller, C. Krüger, *Angew. Chem.* 95 (1983) 753; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 729.
 [238] J. Stein, J. P. Fackler, C. Paparizos, H. W. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 2192.
 [239] C. Krüger, J. C. Sekutowski, H. J. Füller, O. Gasser, H. Schmidbaur, *Isr. J. Chem.* 15 (1976/77) 149.
 [240] D. Seyferth, S. O. Grim, *J. Am. Chem. Soc.* 83 (1961) 1610.
 [241] N. A. Nesmeyanov, V. M. Novikov, O. A. Reutov, *Izv. Akad. Nauk SSSR Otd. Khim. Nauk* 1964, 722.
 [242] N. A. Nesmeyanov, V. M. Novikov, O. A. Reutov, *J. Organomet. Chem.* 4 (1965) 202.
 [243] H. Schmidbaur, K. H. Rätthlein, *Chem. Ber.* 107 (1974) 102.
 [244] Y. Yamamoto, H. Sugimoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 53 (1980) 3176.
 [245] D. R. Mathiason, N. E. Miller, *Inorg. Chem.* 7 (1968) 709.
 [246] H. Schmidbaur, O. Gasser, T. E. Fraser, E. A. V. Ebsworth, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1977, 334.
 [247] H. Schmidbaur, T. Costa, *Chem. Ber.* 114 (1981) 3063.
 [248] H. Schmidbaur, G. Müller, *Monatsh. Chem.* 111 (1980) 1233.
 [249] H. Schmidbaur, W. Wolf, *Chem. Ber.* 108 (1975) 2851.
 [250] D. J. Burton, R. Takei, S. Shin-ya, *J. Fluorine Chem.* 18 (1981) 197.
 [251] N. C. Baenziger, R. M. Flynn, D. C. Swenson, N. L. Holy, *Acta Crystallogr. B* 34 (1978) 2300.

ZUSCHRIFTEN

Autoren, die einen Beitrag in der Rubrik „Zuschriften“ veröffentlichen wollen, werden gebeten, sich bei der Abfassung ihres Manuskriptes an die Richtlinien zu halten, die am Anfang eines jeden Heftes nach dem Inhaltsverzeichnis wiedergegeben sind.

Umwandlung von Imidazol- in μ -2,3-Dihydro-1H-imidazol-1,2,2-triyl-Liganden**

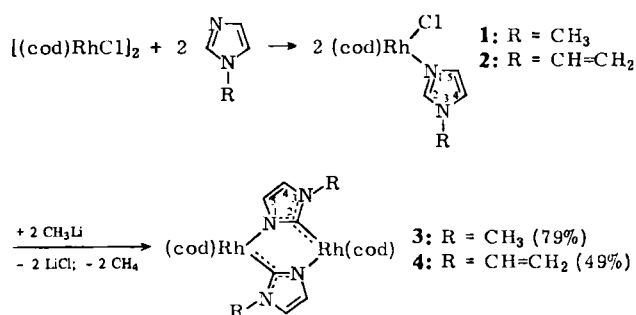
Von Jörn Müller* und Rainer Stock

Professor Ernst Otto Fischer zum 65. Geburtstag gewidmet

Zweikernige Bis(η^4 -cyclodien- μ -chlororhodium)-Komplexe lassen sich durch geeignete P- und N-Donorliganden L in einkernige Spezies (η^4 -Cyclodien)Rh(L)Cl aufspalten. So entsteht bei der Umsetzung von $[(\text{cod})\text{RhCl}]_2^{(1)}$ (cod = 1,5-Cyclooctadien) mit $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ die Verbindung $(\text{cod})\text{Rh}[\text{P}(\text{CH}_3)_3]\text{Cl}$, die mit Methyllithium leicht in $(\text{cod})\text{Rh}[\text{P}(\text{CH}_3)_3]\text{CH}_3$ umgewandelt werden kann^[2].

Analog liefern die Reaktionen von $[(\text{cod})\text{RhCl}]_2$ mit 1-Methyl- oder 1-Vinylimidazol (Molverhältnis 1:2) in Tetrahydrofuran (THF) in quantitativen Ausbeuten die Komplexe 1 und 2 (1 wurde bereits beschrieben^[3], aber unzureichend charakterisiert). Überraschenderweise lassen sich

jedoch nach Einwirkung von CH_3Li auf 1 und 2 in *n*-Hexan nicht die erwarteten $(\text{cod})\text{Rh}(\text{L})\text{CH}_3$ -Spezies isolieren; diese spalten vielmehr Methan ab, wobei sich über eine Orthometallierung in 2-Position der Imidazol-Ringe die zweikernigen Komplexe 3 und 4 bilden, in denen erstmalig μ -2,3-Dihydro-1H-imidazol-1,2,2-triyl-Liganden vorliegen.



Die orangeroten Verbindungen 3 und 4 zersetzen sich, ohne zu schmelzen, erst um 200°C. Während 1 und 2 beim Versuch der Verdampfung im Massenspektrometer in Umkehrung ihrer Bildungsweise zerfallen, erscheinen bei 3 und 4 unter EI-Bedingungen (70 eV) die Molekül-Ionen in hohen Intensitäten (3: m/z 584; 4: m/z 608).

Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von 3 und 4 sind mit C_i -Symmetrie der Komplexe vereinbar, d.h. die Ligandensphären der beiden Rh-Atome sind nicht koplanar (C_{2h} -Symmetrie). Setzt man eine für vierfach koordiniertes Rhodium(I) zu erwartende planare Ligandenanordnung um jedes Metallzentrum voraus, so spricht die beobachtete C_i -Symmetrie für eine pyramidale Geometrie zumindest der N^1 -Atome der Brückenliganden; ein planarer RhCNRhCN -Sechsring mit leicht gekippten cod-Liganden wäre als Strukturalternative ebenfalls denkbar.

[*] Prof. Dr. J. Müller, R. Stock
 Institut für Anorganische und Analytische Chemie
 der Technischen Universität
 Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Die bei 1 und 2 auftretenden Signale für H^2 (δ ca. 8.3) fehlen bei 3 und 4. Der Carbencharakter von C^2 in 3 und 4 äußert sich in einer beachtlichen Tieffeldverschiebung des ^{13}C -NMR-Signals um ca. 40 ppm relativ zum Signal von C^2 in 1 und 2 (δ -Werte in $[D_8]THF$: 3 180.8; 4 184.0 ppm); zugleich wird bei 3 und 4 eine starke ^{103}Rh - C^2 -Kopplung von ca. 51 Hz gefunden. Im Gegensatz zu 3 und 4 zeigen 1 und 2 in Lösung dynamisches Verhalten, was sich in einer starken Verbreiterung bzw. Koaleszenz der olefinischen cod-NMR-Signale zu erkennen gibt.

In 3 und 4 erreichen die Rh-Atome lediglich 16-Elektronen-Valenzschalen. Die Bildungsweise der Verbindungen über eine Orthometallierung steht in Beziehung zu der von Öfele beschriebenen Thermolyse von 1,3-Dimethylimidazolium-pentacarbonylhydrido-chromat(1-), die unter H_2 -Eliminierung zum ersten 1,3-Dimethyl-2,3-dihydro-1H-imidazol-2-yliden-Metallkomplex führte^[4].

Eingegangen am 9. März 1983 [Z 309]

Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:

Angew. Chem. Suppl. 1983, 1537-1542

[1] J. Chatt, L. M. Venanzi, *J. Chem. Soc.* 1957, 4735.

[2] J. Müller, R. Stock, noch unveröffentlicht.

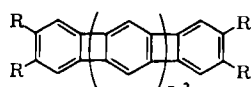
[3] G. Zassinovich, G. Mestroni, A. Camus, *J. Organomet. Chem.* 91 (1975) 379.

[4] K. Öfele, *J. Organomet. Chem.* 12 (1968) P42.

Struktur und Reaktivität von 2,3,7,8-Tetrakis(trimethylsilyl)terphenylen***, einem neuen, linearen Multiphenylen**

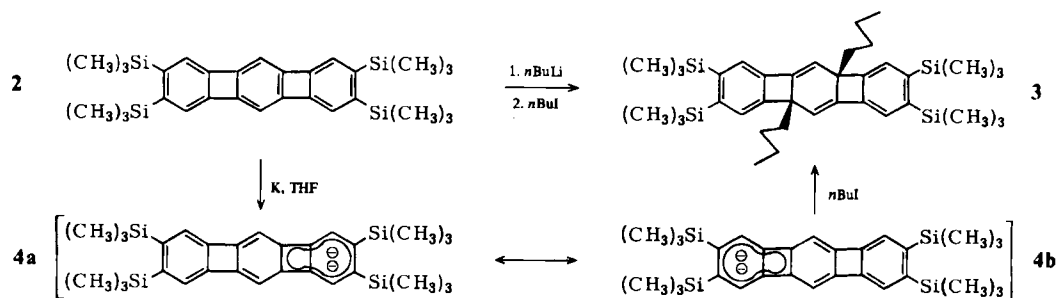
Von George H. Hovakeemian und K. Peter C. Vollhardt*

Kürzlich berichteten wir^[1] über die iterative Synthese – zentrale Schritte der Reaktionssequenz werden wiederholt – der theoretisch interessanten, linearen Multiphenylene 1 und 2^[2].



1, R = H, n = 3

2, R = $(CH_3)_3Si$, n = 3



[*] Prof. Dr. K. P. C. Vollhardt, Dr. G. H. Hovakeemian
Department of Chemistry, University of California, Berkeley
Materials and Molecular Research Division,
Lawrence Berkeley Laboratory
Berkeley, CA 94720 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von den National Institutes of Health (CA 20713) unterstützt. K. P. C. V. ist ein Camille and Henry Dreyfus Teacher-Scholar (1978-1983), G. H. H. erhielt ein Freisemester (sabbatical leave) der Universität von Kuwait. Die Röntgen-Strukturanalyse wurde von Dr. F. J. Hollander (Kristallograph des Instituts) durchgeführt.

[***] Die Titelverbindung wäre nach den IUPAC-Regeln als 2,3,7,8-Tetrakis(trimethylsilyl)cyclobutabenzol[1,2-b]biphenylen zu bezeichnen (siehe auch Text).

Der mittlere Benzolring in 1 und 2 ist sehr reaktiv; so ist dessen all-*cis*-Hydrierung bei 1 schneller als die Hydrierung von Cyclohepten^[1]. Wir beschreiben hier die Ergebnisse weiterer ungewöhnlicher Umwandlungen und der Röntgen-Strukturanalyse von 2.

Um die Acidität^[3] der H-Atome des mittleren Benzolrings zu ermitteln, setzten wir 2 bei $-78^\circ C$ in Tetrahydrofuran (THF) mit *n*-Butyllithium um. Die entstehende blaue Lösung ergab mit *n*-Butyliodid das sehr gespannte *cis*-Di-butyladdukt 3 (81% Ausbeute, $F_p = 165.5-166^\circ C$), dessen Struktur wir durch Röntgenbeugung bestimmten. Andere Kombinationen von Alkylolithium-Verbindungen und Alkylierungsreagens führten zu den entsprechenden Produkten der doppelten Addition.

Bemerkenswert ist auch die Reduktion von 2 zum Dianion 4; dabei entsteht aus einem $[4n+2]\pi$ -System ein $[4n]\pi$ -Polycyclus. Bringt man das orangerote Edukt mit einem Kaliumspiegel in $[D_8]THF$ in Kontakt, so bildet sich augenblicklich eine smaragdgrüne Lösung, wahrscheinlich des Radikalanions. Weiterreduktion zu 4 ergibt eine rotbraune Lösung. Obwohl es sich um ein doppelt negativ geladenes $[4n]\pi$ -System handelt, nimmt die chemische Verschiebung der H-Atome des mittleren Benzolrings sogar noch zu (von $\delta = 6.34$ nach $\delta = 6.52$); die chemische Verschiebung der H-Atome der äußeren Benzolringe nimmt nur leicht ab (von $\delta = 6.75$ nach $\delta = 6.23$). Diese erstaunlichen Befunde lassen sich in Einklang mit den Ergebnissen anderer Versuche zum Problem der Aromatizität bei polycyclischen Ionen^[4] so erklären, daß – auf Kosten des Peripherie-Gesamtsystems – möglichst viele aromatische Subsysteme entstehen. Die mesomeren Grenzstrukturen 4a und 4b könnten demnach viel zur Beschreibung des Grundzustands des Dianions 4 beitragen. Der diamagnetische Ringstrom würde dann den Ladungseffekt kompensieren. Die Protonierung von 4 (CH_3OH , H_2O) ergab einen weißen Feststoff, aus dem an der Luft sofort 2 entstand, ein Hinweis auf die hohe Rearomatisierungstendenz des Dihydroderivates von 2. Butylierung des Dianions 4 ergab 3.

Die Röntgen-Strukturanalyse von 2 (Fig. 1)^[5] ergab, daß das Molekül ein kristallographisches Inversionszentrum in der Mitte des zentralen Rings hat. Das Molekül ist zwar im großen und ganzen flach, jedoch nicht völlig planar. Die Me_3Si -Gruppe an $C2$ ist aus der Ebene $C3C2C1C6$ um

0.27 \AA herausgedreht. Die wichtigsten Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Vergleicht man die Struktur von 2 mit den Strukturen von 1,2-Dihydro-4,5-bis(trimethylsilyl)cyclobutabenzol^[6a] und Biphenylen^[6b], so fällt folgendes auf: Erstens, die Bindungslängen in den reaktionsträgen äußeren Benzolringen in 2 alternieren stärker als in den Vergleichsverbindungen, etwa so stark wie im antiaromatischen 1,2-Di-*tert*-butyl-3,4,5,6-tetramethylcyclobutabenzol^[6c]. Zweitens, die Bindungen, die jeweils einem Vier- und einem Sechsering gemeinsam gehören, sind auffallend kurz – besonders im