

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.

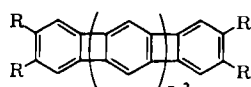
[3] G. Zassinovich, G. Mestroni, A. Camus, *J. Organomet. Chem.* 91 (1975) 379.

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

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

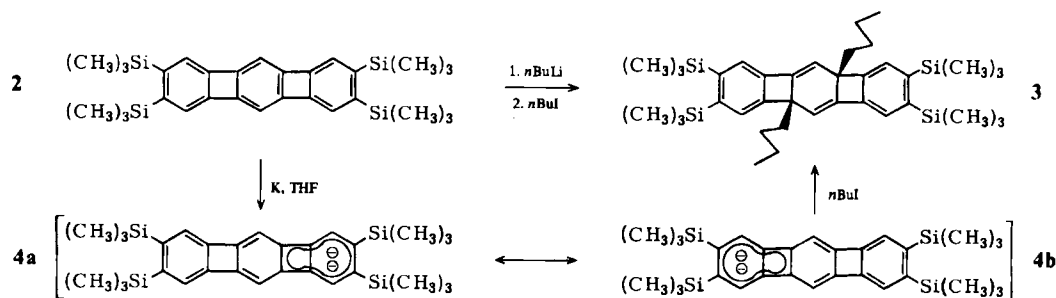
Von George H. Hovakeemian und K. Peter C. Vollhardt*

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

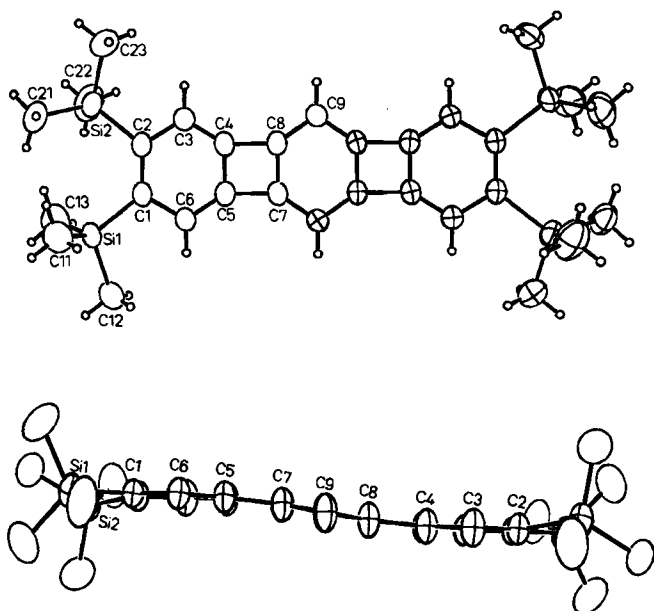


Fig. 1. Struktur von 2 im Kristall. Oben: Aufsicht; Unten: Seitenansicht [5]. Die Numerierung der Atome folgt nicht den IUPAC-Regeln, sondern den Erfordernissen der Röntgen-Strukturanalyse.

Tabelle 1. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von 2. Geschätzte Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]	
Si1C11	1.891(1)	Si1C1C2	127.73(9)
Si1C11	1.855(2)	Si1C1C6	112.52(9)
Si1C12	1.868(2)	Si2C2C1	128.46(9)
Si1C13	1.861(2)	Si2C2C3	111.06(9)
Si2C2	1.907(1)	C2C1C6	119.75(11)
Si2C21	1.859(2)	C1C2C3	120.05(11)
Si2C22	1.865(2)	C2C3C4	118.07(12)
Si2C23	1.864(2)	C1C6C5	118.32(11)
C1C2	1.397(2)	C3C4C5	122.01(11)
C2C3	1.436(2)	C4C5C6	121.74(11)
C1C6	1.441(2)	C5C4C8	90.22(10)
C3C4	1.359(2)	C4C5C7	90.14(10)
C5C6	1.356(2)	C5C7C8	89.89(10)
C4C5	1.397(2)	C4C8C7	89.72(10)
C4C8	1.513(2)	C7C8C9	124.02(12)
C5C7	1.512(2)	C8C7C9'	124.04(11)
C7C8	1.407(2)	C8C9C7'	111.94(12)
C8C9	1.385(2)	C3C4C8	147.58(13)
C7C9'	1.385(2)	C6C5C7	147.91(12)
		C4C8C9	146.10(12)
		C5C7C9'	145.96(12)

Vergleich zu den entsprechenden Bindungen in Biphenylen -, fast so kurz wie die CC-Bindung in Benzol selbst. Drittens, der reaktive, zentrale sechsgliedrige Ring zeigt fast keine Bindungsalternanz; er ist am besten als ein System aus zwei Allyleinheiten zu beschreiben, zwischen denen eine starke Wechselwirkung besteht.

Struktur und Reaktivität von 2 zeigen deutlich, daß Multiphenylene nicht einfach verlängerte Biphenylene sind, sondern neuartige π -Systeme mit ungewöhnlichen Eigenschaften.

Eingegangen am 18. Mai,
ergänzt am 19. September 1983 [Z 390]

CAS-Registry-Nummern:
2: 87710-30-3 / 3: 87884-51-3.

[1] B. C. Berris, G. H. Hovakeemian, K. P. C. Vollhardt, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 502.

- [2] J. W. Barton, D. J. Rowe, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 299.
[3] K. P. C. Vollhardt, *Pure Appl. Chem.* 52 (1980) 1645; R. P. Thummel, *Isr. J. Chem.* 22 (1982) 11.
[4] M. Rabinovitz, I. Willner, A. Minsky, *Acc. Chem. Res.* 16 (1983) 298.
[5] Monoklin, $P2_1/c$, $a = 6.6856(9)$, $b = 9.5412(9)$, $c = 25.1327(29)$ Å, $\beta = 96.446(10)^\circ$, $V = 1593.0(6)$ Å³ bei 25°C, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.074$ g cm⁻³, $\mu_{\text{ber.}} = 1.96$ cm⁻¹; $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung (Graphitmonochromator); $3^\circ \leq 2\theta \leq 55^\circ$; 4169 beobachtete Reflexe, davon 3650 mit $F^2 > 3\sigma(F^2)$, $R = 3.87$, $R_w = 5.62$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50611, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
[6] a) K. P. Moder, E. N. Duesler, N. J. Leonard, *Acta Crystallogr. B* 37 (1981) 289; b) A. Yokozeki, C. F. Wilcox, Jr., S. H. Bauer, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 1026; c) W. Winter, T. Butters, *Acta Crystallogr. B* 37 (1981) 1524.

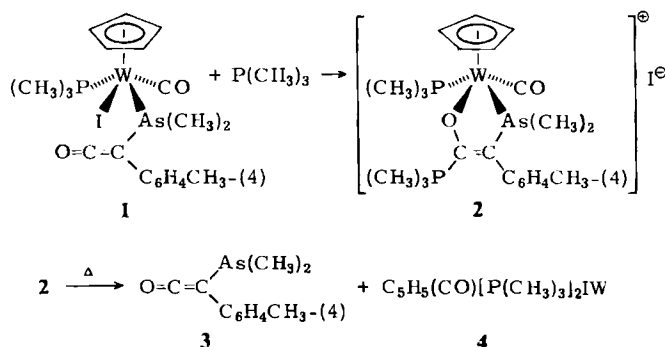
Ein Arsanylketen durch Eliminierung aus einem Oxaarsawolframacyclopentenkomplex**

Von Fritz Roland Kreißl*, Mathias Wolfgruber und Werner Sieber

Professor Ernst Otto Fischer zum 65. Geburtstag gewidmet

Arsen- und phosphorsubstituierte Ketene ließen sich bisher mit organisch-chemischen Methoden^[2] nicht erhalten, während ihre Herstellung in der Koordinationssphäre von Wolfram bereits in größerer Zahl gelang^[3]. Die Ablösung und Isolierung des intakten Kettenliganden sollte somit eine reizvolle Aufgabe sein.

Mit Kohlenmonoxid (100°C/60 bar) ließ sich der Kettenligand aus 1 zwar unter Bildung von η^5 -C₅H₅(CO)₂[P(CH₃)₃]WHal abspalten, jedoch nicht unzerlegt nachweisen. Hingegen führte der Versuch, Phosphanyl- und Arsanylketenliganden mit Trimethylphosphan zu verdrängen, zunächst unter Angriff des Phosphans am zentralen Kettenkohlenstoff zu kationischen Phospha- bzw. Arsawolframaheterocyclen^[4] vom Typ 2. Massenspektroskopische Befunde (FD) wiesen jedoch auf die Möglichkeit einer thermischen Freisetzung des ursprünglichen Kettenliganden hin. Im Falle der Arsenverbindung 2 konnte diese Reaktion nun erstmals im präparativen Maßstab nachvollzogen werden. In siedendem Toluol bildete sich nahezu quantitativ neben dem Wolframkomplex 4 das neuartige Arsanylketen 3^[5].



Das überraschend stabile Keten 3 ist ein gelbes, „kako-dylartig“ riechendes Öl, das IR-, ¹H-NMR-, ¹³C-NMR- und massenspektroskopisch charakterisiert wurde. Die

[*] Priv.-Doz. Dr. F. R. Kreißl, M. Wolfgruber, W. Sieber
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[**] Übergangsmetallketenverbindungen, 16. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. - 15. Mitteilung: [1].