

ben)-Gruppe^[6]: Das C-Atom von Alkylidin(oder μ -Carbin)-Gruppen absorbiert bei viel tieferem Feld^[4,7]. Die NMR-Spektren sind mit der Existenz einer Zweikernverbindung in Einklang, bei der jeder Bisphosphanligand (diphos) ein Chelat mit einem Pt-Atom bildet und die beiden (diphos)Pt-Fragmente durch eine Hydrid- und eine Alkylidengruppe verbunden sind.

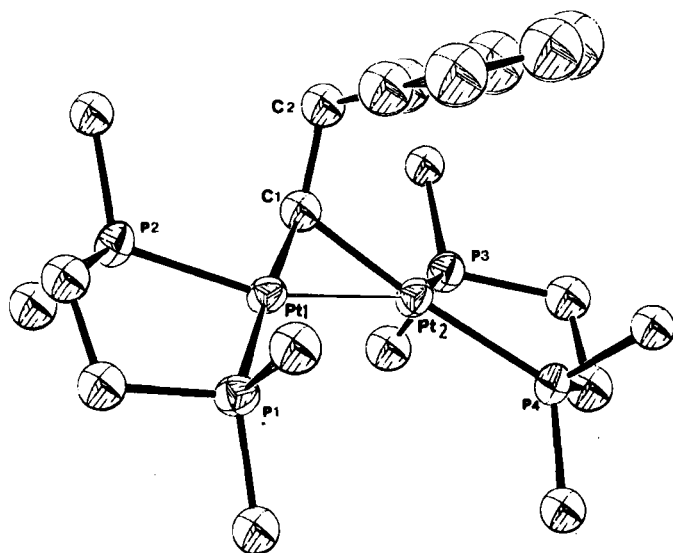


Abb. 1. ORTEP-Zeichnung der Struktur des Kations 3 von $[\text{Pt}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-CHCH}_2\text{Ph})(\text{diphos})_2][\text{BF}_4]$ im Kristall. Brücken-H nicht lokalisierbar; von den *P*-Phenylgruppen ist nur ein C-Atom gezeichnet. Wichtige Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Pt1-Pt2 2.735(1), Pt1-C1 2.02(2), Pt2-C1 2.07(2), Pt1-P1 2.316(4), Pt1-P2 2.277(4), Pt2-P3 2.217(4), Pt2-P4 2.286(4), C1-C2 1.52(2); Pt1-C1-Pt2 84.1(6), Pt1-Pt1-C1 172.8(2), Pt2-Pt2-C1 176.5(2), Pt1-Pt1-P2 84.5(1), Pt3-Pt2-P4 87.2(1).

Abbildung 1 zeigt die Struktur von 3 im Kristall^[8]. Die Koordination der beiden Platinatome kann als verzerrt quadratisch-planar beschrieben werden; die durch Pt- und P-Atome definierten Koordinationsebenen bilden einen Winkel von 23.9°. Der Abstand Pt1-Pt2 (2.735(1) Å) ähnelt dem in anderen Zweikernkomplexen mit zwei Brücken^[9] (z. B. 1: 2.728(1)^[1], 2: 2.716(1) Å^[3]) und ist mit einer bindenden Metall-Metall-Wechselwirkung in Einklang.

Der μ -Alkylidenligand ist symmetrisch an die beiden Metallzentren gebunden (Mittelwert Pt-C 2.04(3) Å); Der Winkel Pt1-C1-Pt2 (84.1(6)°) stimmt fast mit dem im Komplex 2 überein (84.6(2)°^[3]). Der brückenbildende Hydridligand konnte nicht mit Sicherheit lokalisiert werden; seine Anwesenheit geht jedoch aus dem ¹H-NMR-Spektrum hervor. Es ist jedoch bemerkenswert, daß die Pt-P-Abstände *trans* zur Hydridobrücke (2.277(4) und 2.217(6) Å für Pt1-P2 bzw. Pt2-P3) sich signifikant unterscheiden. Somit ist das H-Atom wahrscheinlich selbst in diesem Fall unsymmetrisch angeordnet.

Eingegangen am 14. September,
in veränderter Fassung am 28. November 1984 [Z 997]

- [1] G. Minghetti, G. Banditelli, A. L. Bandini, *J. Organomet. Chem.* 139 (1977) C80; C. B. Knobler, H. D. Kaesz, G. Minghetti, A. L. Bandini, G. Banditelli, F. Bonati, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 2324.
- [2] M. Y. Chiang, R. Bau, G. Minghetti, A. L. Bandini, G. Banditelli, T. F. Koetzle, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 122.
- [3] G. Minghetti, A. L. Bandini, G. Banditelli, F. Bonati, *J. Organomet. Chem.* 179 (1979) C13; G. Minghetti, A. L. Bandini, G. Banditelli, F. Bonati, R. Szostak, C. E. Strouse, C. B. Knobler, H. D. Kaesz, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 2332.
- [4] J. Holton, M. F. Lappert, R. Pierce, P. I. W. Yarrow, *Chem. Rev.* 83 (1983) 135.
- [5] a) Experimentelles: Eine Lösung von 600 mg (0.47 mmol) 1 in 25 mL CH_2Cl_2 wurde mit 3 mL Styrol versetzt. Nach 2 d Reaktion bei Raumtem-

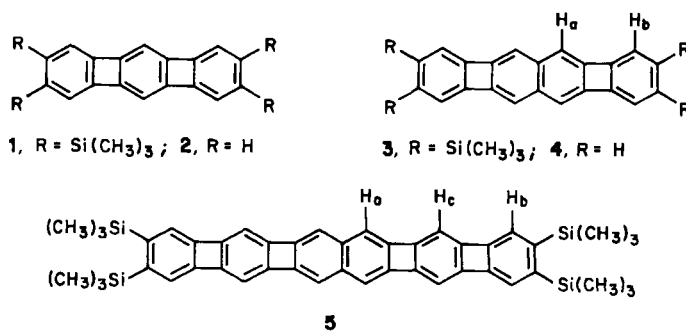
peratur unter H_2 (1 atm) wurde das Rohprodukt mit Et_2O gefällt. Umkristallisation aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ ergab 510 mg 3 (78% Ausbeute), Zers. > 195°C, korrekte Elementaranalyse (C, H, F, Pt). Kristalle für die Röntgen-Strukturanalyse wurden durch langsames Abdampfen von $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ erhalten. 3 kann auch unter N_2 hergestellt werden. - b) NMR-Daten: ¹H: Hydridregion: $\delta = -0.35$, Triplets ($^2J(\text{P}_{\text{trans}}\text{-H}) = 76$ Hz) von Triplets ($^2J(\text{P}_{\text{cis}}\text{-H}) = 7.8$ Hz) mit zwei Serien von Satelliten (ca. 1:8:18:8:1), ($^1J(\text{Pt-H}) = 578$ Hz). ³¹P{¹H}: Zwei Sätze von Resonanzen bei $\delta = 48.2$ ($^1J(\text{Pt-P}) = 4350$, $^3J(\text{Pt-P}) = 173$ Hz) und 39.8 ($^1J(\text{Pt-P}) = 2082$ Hz) (Standard: H_3PO_4 ext.), ¹³C{¹H}: $\mu\text{-CH-Resonanz}$ bei $\delta = 124.5$ ($^1J(\text{Pt-C}) = 518$, $^2J(\text{P-C}) = 133$ Hz). ¹⁹⁵Pt{¹H}: $\delta = -5580$ (Standard: Na_2PtCl_6 ext.).

- [6] Übersichten: W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* 90 (1984) 855; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 800; *Adv. Organomet. Chem.* 20 (1982) 159.
- [7] T. V. Ashworth, J. A. K. Howard, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1980, 1609; M. J. Chetcuti, K. Marsden, I. Moore, F. G. A. Stone, P. Woodward, *ibid.* 1982, 1749.
- [8] 3, Raumgruppe C_2 , $Z = 4$, $a = 13.960(1)$, $b = 22.010(2)$, $c = 17.870(3)$ Å, $\beta = 85.19(1)^\circ$, $V = 5471.4$ Å³. Datensammlung bei Raumtemperatur, automatisches CAD4-Diffraktometer, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($2\theta \leq 50.0^\circ$). 3100 unabhängige absorptionskorrigierte Reflexe ($F_0 > 3\sigma(F_0)$), Bestimmung der Atomlagen mit Patterson- und Fourier-Methoden, Verfeinerung mit Kleinstquadratmethoden (anisotrope Temperaturfaktoren für Pt, P, B, isotrope für die übrigen Atome) bis $R = 0.041$.
- [9] F. Bachechi, G. Bracher, D. M. Grove, B. Kellenberger, P. S. Pregosin, L. M. Venzani, L. Zambonelli, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 1031.

Synthese der ersten linearen (*o*-Phenyl)naphthaline; eine neue Klasse benzoider Arene**

Von Harold E. Helson, K. Peter C. Vollhardt* und Zhen-Yu Yang

Kürzlich entwickelten wir eine Strategie zum iterativen Aufbau von Multiphenylengerüsten, einer Anordnung, in der abwechselnd ein Benzolring und eine Cyclobutadieneinheit linear anelliert sind^[1]. Wir erhielten dadurch als erste Glieder der Reihe die Terphenylene 1 und 2. Wir berichten hier über die Herstellung der (*o*-Phenyl)naphthaline 3, 4 und 5, die per se als neue benzoide Kohlenwas-



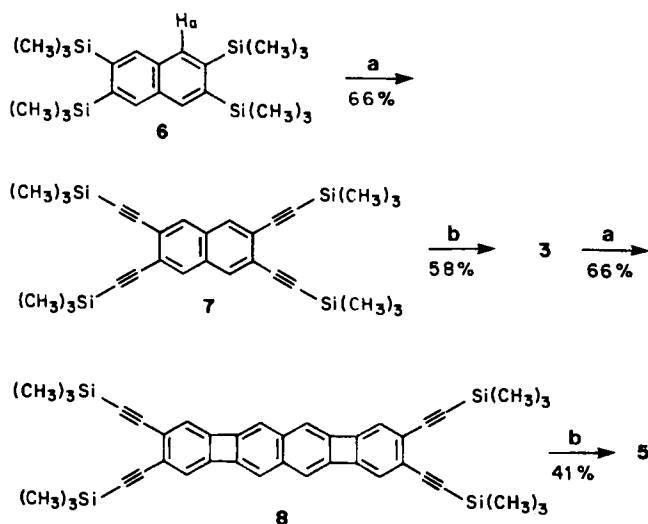
serstoffe interessieren, darüber hinaus aber auch Schlüsselverbindungen für die Synthese potentiell leitfähiger organischer Stoffe sind^[2]. All diese Verbindungen enthalten ein $[4n+2]\pi$ -System; jedoch können nur 3 und 4 formal cyclobutadienoide^[3] π -Elektronenstruktur^[4] vermeiden. Da-

* Prof. Dr. K. P. C. Vollhardt, H. E. Helson, Dr. Z.-Y. Yang
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. H. E. H. war ein Undergraduate Research Participant (1982 und 1983), K. P. C. V. war ein Camille and Henry Dreyfus Teacher-Scholar (1978-1983).

her ist es möglich, daß 3 und 4 eine ungewöhnliche Stabilität ähnlich wie Naphthalin aufweisen.

Schema 1 zeigt den Syntheseweg. Edukt ist 2,3,6,7-Tetrais(trimethylsilyl)naphthalin 6, das in einstufiger Reaktion aus acyclischen Verbindungen durch Cobalt-Katalyse erhalten werden kann^[5]. Iodierung, Pd-katalysierte Ethylierung, Desilylierung und Cyclisierung mit Bis(trimethylsilyl)acetylen wie in ^[1a] beschrieben liefern 3; Zwischenprodukt ist das Naphthalinderivat 7. Aus 3 entsteht in 66% Ausbeute das Derivat 8, aus dem in zwei Stufen 5 gewonnen werden kann. Protodesilylierung von 3 mit Trifluoressigsäure führt zu 4^[6]. Unter diesen Bedingungen zersetzt sich 5. Die Möglichkeiten dieser Methode werden deutlich, wenn man bedenkt, daß alle Ringe, d. h. elf Bindungen in 3 und 4 und 17 Bindungen in 5, durch Cobalt-Katalyse gebildet werden.



Schema 1. a: 1. ICl, 2. Trimethylsilylacetylen, [PdCl₂(PPh₃)₂], CuI, Et₃N, Piperidin; b: 1. CH₃OH, KOH, 2. Bis(trimethylsilyl)acetylen, [(C₆H₅)C≡C(CO)₂].

In Tabelle 1 sind die physikalischen Eigenschaften von 6, 3 und 5 aufgeführt. Obwohl 3 und 5 der Zahl der π -Elektronen nach aromatisch sind, zeigt sich ein cumulativer Effekt der Paratropie, der durch die wachsende Zahl an Cyclobutadien-Einheiten hervorgerufen wird. Die Zuordnung der ¹H-NMR-Signale ist vorläufig, vor allem bei 5. Sie basiert auf Analogien^[1], den Arbeiten von Figeys et al.^[7] und der Kenntnis des entschirmenden Effekts der Trimethylsilylgruppe auf *o*-Wasserstoffatome^[1,5]. Darüber hinaus erscheint in 4, bei dem die Zuordnung eindeutig ist, die Resonanz der Naphthalinprotonen bei δ =6.73 (s); die übrigen Resonanzen treten als AA'BB'-Multipllett mit den Zentren bei δ =6.88 und 6.80 auf. Die zentrale Naphthalineinheit zeigt also eine bemerkenswerte Abschirmung, nicht nur durch den paratropen Einfluß der viergliedrigen Ringe, sondern auch durch Bindungslagerung, und somit einen verminderten diamagnetischen Ringstrom in diesem Molekülteil. Das System ist eher als eine Art „Benzobiphenylen“ denn als „Benzocyclobutanaphthalin“ zu beschreiben. So ähnelt das ¹³C-NMR-Spektrum von 3 [δ (CDCl₃)=149.4, 149.1, 148.4, 136.3, 123.8, 117.3, 2.14] in seinen charakteristischen Signalen stark dem von Bis(trimethylsilyl)biphenylen^[1a] [δ (CDCl₃)=152.5, 150.5, 147.7, 128.1, 122.7, 117.6, 2.14]. In den UV-Spektren zeigt sich eine konstant wachsende bathochrome Verschiebung von 70 nm pro anellierter Cyclobutabenzol-Einheit^[1]. Merkwürdigerweise ähnelt das UV-Spektrum von 3 sehr dem

von 1. Schließlich demonstrieren erste cyclovoltammetrische Untersuchungen, daß die Phenylene leicht Elektronen aufnehmen. Während die relativ stabile Verbindung 3 reversible Ein- und Zweielektronen-Reduktionswellen zeigt, zersetzt sich das hitze-, luft- und säureempfindliche (CDCl₃, Silicagel) 5 unter diesen Bedingungen. Die Mehrlektronen-Redoxchemie dieser Systeme sollte jedoch interessant sein.

Tabelle 1. Physikalische Eigenschaften von 6, 3 und 5.

	Aussehen Fp [°C]	¹ H-NMR (CDCl ₃), δ				UV (Hexan) λ _{max} [nm], ε × 10 ⁻⁴	E _{1/2} [V] [a]
		H _a	H _b	H _c	CH ₃		
6	farblose Kristalle 288	8.06			0.44	244 (12.3)	-2.81
3	gelbe Kristalle 314 (Zers.)	6.69	7.06		0.29	287 (3.0), 302 (6.9), 315 (13.6), 390 (0.65), 408 (1.6), 432 (2.6)	-2.23, -2.62
5	rotes Pulver >360 (Zers.)	6.42	6.77	6.32	0.30	321 sh, 331 (4.3), 360 (3.5), 472 (1.7), 490 sh, 504 (2.7)	(-1.41, -1.75, -1.98, -2.17)

[a] Pt-Elektrode vs. Ag/Ag⁺, THF; 0.1 M Bu₄N⁺PF₆⁻.

Wir haben demgemäß 3 in Tetrahydrofuran (THF) mit Natrium zu seinem braunen Dianion reduziert; als Zwischenstufe tritt eine grüne Spezies auf, bei der es sich vermutlich um ein Radikalanion handelt. Bei -80°C zeigt das ¹H-NMR-Spektrum drei Singulets bei δ =6.70, 6.37 und 0.17. Das Dianion wurde an der Luft wieder zu 3 oxidiert [δ ([D₈]THF)=7.15, 6.79, 0.36]. Das ¹³C-NMR-Spektrum beweist, daß es sich bei der reduzierten Spezies wirklich um ein Di- und nicht um ein höheres Anion handelt [δ ([D₈]THF)=131.6, 124.0, 123.7, 121.0, 114.0, 106.0, 3.5]. Die cumulative Hochfeldverschiebung ist nur mit einem Dianion in Einklang. Wie bei der Reduktion von 1^[1b] wurde die zu erwartende starke Abschirmung im ¹H-NMR-Spektrum von 3²⁻ – Umwandlung eines (4n+2) π - in ein (4n) π -System und zugleich Umwandlung eines neutralen Moleküls in ein Dianion – nicht beobachtet. Wieder kann man vermuten, daß das System eine Elektronenstruktur hat, die die aromatischen Ringströme auf Kosten der antiaromatischen maximiert^[8]. Aufschluß darüber, ob diese Vermutung stimmt, könnte die Reduktion von 5 zum Di- und Tetraanion geben.

Eingegangen am 1. Oktober 1984 [Z 1021]

- [1] a) B. C. Berris, G. H. Hovakeemian, K. P. C. Vollhardt, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 502; b) G. H. Hovakeemian, K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem.* 95 (1983) 1001; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 994; c) K. P. C. Vollhardt, *ibid.* 96 (1984) 525 bzw. 23 (1984) 539.
- [2] a) G. Wegner, *Angew. Chem.* 93 (1981) 352; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 361; b) R. H. Baughman, J. L. Bredas, R. R. Chance, R. L. Elsenbaumer, L. W. Shacklette, *Chem. Rev.* 82 (1982) 209; c) W. Wiedemann, *Chem.-Ztg.* 106 (1982) 275, 313; d) G. A. Pagani, G. Gardini, *Chim. Ind.* 66 (1984) 244.
- [3] K. P. C. Vollhardt, *Top. Curr. Chem.* 59 (1975) 113.
- [4] M. Randić, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 444.
- [5] R. L. Funk, K. P. C. Vollhardt, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 5245.
- [6] Erfolgreicher Versuch, den Kohlenwasserstoff 4 zu erhalten: P. R. Buckland, N. P. Hacker, J. F. W. McOmie, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1983, 1443.
- [7] H. P. Figeys, N. Defay, R. H. Martin, J. F. W. McOmie, B. E. Ayres, J. B. Chadwick, *Tetrahedron* 32 (1976) 2571.
- [8] M. Rabinovitz, I. Willner, A. Minsky, *Acc. Chem. Res.* 16 (1983) 298.