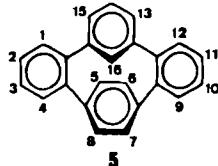
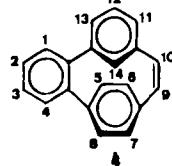
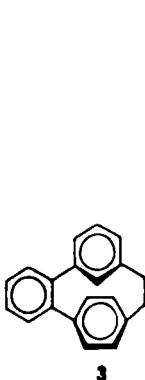
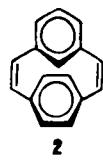
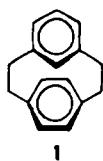
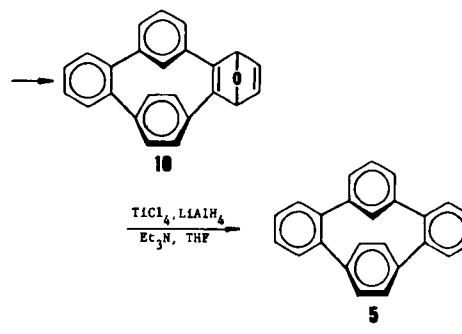
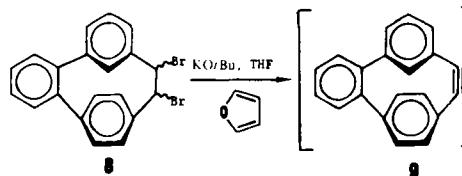
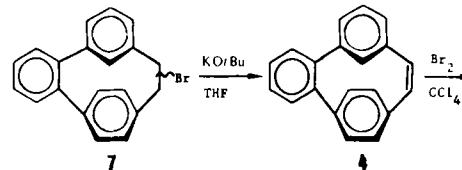
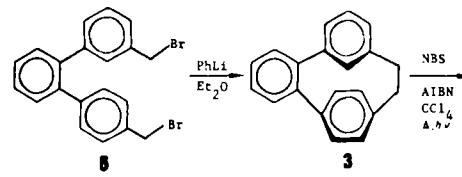


- [3] R. Holzel, A. P. Leftwick, B. C. L. Weedon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1969, 128; B. C. L. Weedon in O. Isler (Hrsg.): *Carotenoids*, Birkhäuser, Basel 1971, S. 40.
- [4] R. Buchecker in G. Britton, T. W. Goodwin (Hrsg.): *Carotenoids Chemistry and Biochemistry*, Pergamon, Oxford 1982, S. 175; T. W. Goodwin, *The Biochemistry of the Carotenoids, Vol. 2*, 2. Aufl., Chapman and Hall, London 1984, S. 38.
- [5] B. Eistert, G. Bock, E. Kosch, F. Spalink, *Chem. Ber.* 93 (1960) 1451; M. B. Rubin, *Chem. Rev.* 1975, 177.
- [6] a) J. H. Hargreaves, P. W. Hickmott, B. J. Hopkins, *J. Chem. Soc. C* 1968, 2599; b) C. S. Gibson, A. R. Penfold, J. L. Simonsen, *J. Chem. Soc.* 1930, 1184.
- [7] M. Kummer, G. Martin, H.-D. Martin, *Angew. Chem. 98* (1986) 995; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 1018; H.-D. Martin, M. Kummer, G. Martin, J. Bartsch, D. Brück, A. Heinrichs, B. Mayer, S. Röver, A. Steigel, D. Mootz, B. Middelhauve, D. Scheutzw, *Chem. Ber.* 120 (1987) 1133.
- [8] B. Eistert, R. Müller, I. Mussler, H. Selzer, *Chem. Ber.* 102 (1969) 2429.
- [9] L. De Buyck, Y. Zi-Peng, R. Verné, N. De Kimpe, N. Schamp, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 94 (1985) 75.
- [10] Die quantitative Abtrennung von nicht umgesetztem DDQ und dem entsprechenden Hydrochinon gelang bislang nicht.
- [11] Mit 4,5-Dimethyl-1,2-phenylen diamin entstehen zwei isomere Chinoxaline (35% bezogen auf 8), von denen eines durch fraktionierende Kristallisation rein erhältlich ist ($F_p = 159\text{--}161^\circ\text{C}$).
- [12] P. Bischof, R. Gleiter, P. Hofmann, *Helv. Chim. Acta* 58 (1975) 2130; R. Gleiter, P. Hofmann, P. Schang, A. Sieber, *Tetrahedron* 36 (1980) 655.
- [13] R. Gleiter, W. Dobler, M. Eckert-Maksic, *Nouv. J. Chim.* 6 (1982) 123.

hier über die Synthese von **4** und **5** sowie über temperaturabhängige NMR-Studien an diesen Verbindungen.

Benzo[2.2]metaparacyclophan **3** wurde erstmals von Vögtle et al. durch mehrstufige Synthese aus 3,4'-Bis(brommethyl)-1,1':2',1"-terphenyl **6** erhalten^[7]. Bei **3** beträgt T_c 116°C und $\Delta G_c^+ = 75 \text{ kJ mol}^{-1}$ ^[7]. Es gelang uns, **3** in einem Schritt herzustellen: Die durch Phenyllithium induzierte Kupplung von **6**^[7,8] ermöglichte die Isolierung von **3** mit 44% Ausbeute. Die physikalischen und spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein^[7]. Bromierung^[8] von **3** durch *N*-Bromsuccinimid (NBS) in CCl_4 in Gegenwart von Azoisobutyronitril (AIBN) lieferte ein Gemisch von Monobromiden **7** mit 43% Ausbeute ($F_p = 119\text{--}123^\circ\text{C}$). Dieses Isomerengemisch wurde unzureinigt mit $\text{KO}t\text{Bu}$ dehydriert, wobei Benzo[2.2]metaparacyclophan-9-en **4** als einziges isolierbares Produkt entstand (86% Ausbeute)^[8]. **4** bildet farblose Kristalle (aus Hexan), die bei 90–91°C schmelzen^[9].



[*] Dr. H. N. C. Wong [1], T. Wong, S. S. Cheung
Department of Chemistry, The Chinese University of Hong Kong
Shatin, New Territories (Hong Kong)

[**] Arene Synthesis by Extrusion Reaction, 13. Mitteilung. Die Autoren danken den Herren Y. H. Law, K. W. Kwong und C. W. Fung für Hilfe beim Messen der 250 MHz-¹H-NMR-Spektren und der Massenspektren. S. S. C. dankt der Croucher Foundation (Hong Kong) für ein Stipendium. 12. Mitteilung: C. W. Chan, H. N. C. Wong, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 462.

Mit Brom lieferte **4** die isomeren Dibromide **8** mit 90% Ausbeute [MS: m/z 412 (M^+), 414 ($M^+ + 2$), 416 ($M^+ + 4$)]. Die Dibromide **8** wurden nicht getrennt, sondern in Gegenwart von Furan direkt mit $\text{KO}t\text{Bu}$ dehydriert. Die Reaktion zu den isomeren Epoxiden **10** (mit 53% Ausbeute isoliert) verlief vermutlich über die Spezies **9**^[1, 10, 11] mit CC-Dreifachbindung. Das Gemisch der Isomeren **10** [$F_p > 300^\circ\text{C}$, MS: m/z 320 (M^+)] ließ sich ohne weitere Trennung desoxygieren^[12]; danach wurde die Titelver-

bindung Dibenzo[2.2]metaparacyclophandien **5** mit 67% Ausbeute isoliert. **5** bildet farblose Kristalle (aus Hexan), die sich bei ca. 250°C zersetzen. Der Strukturbeweis für **5** beruht auf ¹H-NMR-spektroskopischen Daten^[9]. Die Protonen H-5, H-6, H-7 und H-8 ergaben in [D₆]Aceton bei 24°C nur einen einzigen, schwierig zu entdeckenden, extrem breiten Peak bei δ=6.95. Dieser interessante Befund deutet darauf hin, daß die Signale der vier *p*-Phenylenprotonen von **5** koaleszieren, weil der *p*-Phenylenring durchschwingt^[5,6]. Um dies zu beweisen, führten wir temperaturabhängige NMR-Studien an **5** sowie an **4** durch. Beim Erhitzen von **5** in CDBr₃-Lösung von 24 auf 96°C wurde der breite Peak nach und nach schmäler, bis ein Singulett bei δ=6.95 für H-5, H-6, H-7 und H-8 resultierte. Wurde hingegen eine Lösung von **5** in [D₆]Aceton von 24 auf -21°C abgekühlt, traten zwei Singulette bei δ=6.51 und δ=7.50 für H-5 und H-6 bzw. H-7 und H-8 auf. Das Signal bei δ=7.50 wurde durch das der *o*-Phenylenprotonen verdeckt. Aus diesen Befunden ergibt sich ΔG_c⁺=57 kJ mol⁻¹^[3]. Die gleichen Untersuchungen an **4** (in [D₆]Aceton) lieferten ΔG_c⁺=44 kJ mol⁻¹ und T_c=-41°C.

Die experimentellen Befunde legen nahe, daß ein direkter Zusammenhang zwischen freier Aktivierungsenergie (ΔG_c) für den Durchschwingprozeß (ΔG_c⁺) und Koaleszenztemperatur (T_c) einerseits sowie CC-Abstand in der Brücke der [2.2]Metaparacyclophane andererseits besteht. Offensichtlich werden ΔG_c⁺ und T_c mit zunehmendem CC-Abstand größer. Boekelheide et al.^[5] und Mitchell^[6] haben dies der Tatsache zugeschrieben, daß die Aufweitung des Brückenwinkels von 109.5 (sp³) in **1** auf 120 (sp²) in **2** die Verkürzung der CC-Bindung beim Übergang von **1** nach **2** überkompenziert, so daß der Austauschprozeß erleichtert wird. Da die Länge der CC-Bindungen von Benzol zwischen der einer Einfach- und einer Doppelbindung liegt, ist es verständlich, daß ΔG_c⁺ und T_c beim benzo-anellierten **5** Werte zwischen denen von **3** und **4** einnehmen: ΔG_c⁺ beträgt 75 (**3**), 57 (**5**) und 44 kJ mol⁻¹ (**4**); T_c beträgt 116 (**3**), 24 (**5**) und -41°C (**4**). Die Werte von **5** liegen auch zwischen denen von **1** und **2**.

Eingegangen am 7. Dezember 1987,
veränderte Fassung am 25. Januar 1988 [Z 2528]

[1] Auch unter dem Namen *Nai Zheng Huang* bekannt.

[2] D. J. Cram, R. C. Helgeson, D. Lock, L. A. Singer, *J. Am. Chem. Soc.* 88 (1966) 1324.

[3] D. T. Hefelfinger, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 4754.

[4] D. T. Hefelfinger, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 1073; 93 (1971) 4767.

[5] T. A. Hylton, V. Boekelheide, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 6887; V. Boekelheide, P. H. Anderson, *Tetrahedron Lett.* 1970, 1207; V. Boekelheide, P. H. Anderson, T. A. Hylton, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 1558.

[6] R. H. Mitchell in P. M. Keeler, S. M. Rosenfeld (Hrsg.): *Cyclophanes*, Vol. 1. Academic Press, New York 1983, S. 239-310.

[7] M. Wittek, F. Vögtle, *Chem. Ber.* 115 (1982) 1363.

[8] S. S. Cheung, *M. Phil. Thesis*, The Chinese University of Hong Kong 1986.

[9] ¹H-NMR-Daten: **4** (CDCl₃): δ=4.79 (s, H-14), 6.72-6.77 (d, J=10 Hz, H-9), 6.88 6.89 (d, J_{ortho}=7.5 Hz, H-11), 6.93 (s, H-5, 6, 7, 8), 7.03-7.07 (d, J_{ortho}=7.5 Hz, H-13), 7.07 7.17 (t, J_{meta}=7.5 Hz, 7.5 Hz, H-12), 7.23-7.27 (d, J=10 Hz, H-10), 7.35-7.50 (m, J_{ortho}=7.4 Hz, J_{meta}=1.7 Hz, H-2, 3), 7.50-7.77 (m, J_{ortho}=7.4 Hz, J_{meta}=1.7 Hz, H-1, 4). **5** (*[D*₆]Aceton, 24°C): δ=5.13 (t, J_{meta}=1.8 Hz, H-16), 6.95 (br, H-5, 6, 7, 8), 7.08-7.12 (dd, J_{ortho}=8.0 Hz, J_{meta}=1.8 Hz, H-13, 15), 7.25-7.32 (t, J_{ortho}=8.0 Hz, H-14), 7.40 7.55 (m, J_{ortho}=7.5 Hz, J_{meta}=1.7 Hz, H-2, 3, 10, 11), 7.57 7.78 (m, J_{ortho}=7.5 Hz, J_{meta}=1.7 Hz, H-1, 4, 9, 12).

[10] C. W. Chan, H. N. C. Wong, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 4790.

[11] H. Psiorz, H. Hopf, *Angew. Chem.* 94 (1982) 639; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 623.

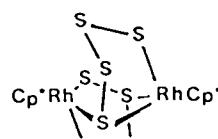
[12] Y. D. Xing, N. Z. Huang, *J. Org. Chem.* 47 (1982) 140.

[13] J. Sandström: *Dynamic NMR Spectroscopy*, Academic Press, New York 1982, S. 93-123.

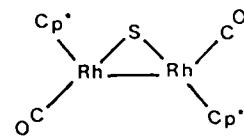
Synthese und Struktur von [(C₅Me₅)₂Rh₂S₈], einem Dirhodiumkomplex mit ungewöhnlicher Polysulfidbrücke

Von *Henri Brunner, Norbert Janietz, Walter Meier, Bernd Nuber, Joachim Wachter** und *Manfred L. Ziegler*

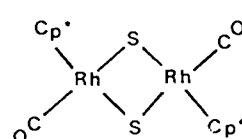
Das aktuelle Interesse an chalcogenreichen Übergangsmetallkomplexen des Typs [L₂M₂X_n] (L=beliebig substituierter Cyclopentadienylligand; X=S, Se; n≥4) beruht auf ihrer strukturellen Vielfalt und ihrer umfangreichen Chemie, die beide stark von der Natur des Metalls beeinflußt werden^[1,2]. Als allgemeiner Syntheseweg für solche Verbindungen hat sich die Reaktion von Chalcogenen mit dimeren Cyclopentadienylmetall-Komplexen bewährt, die Metall-Metall-Mehrachbindungen enthalten. Dabei werden die Chalcogenketten und -ringe zu mono- oder diatomaren Einheiten abgebaut. Komplexe mit Polysulfidliganden werden zwar als Zwischenstufen postuliert^[3], können aber nur selten nachgewiesen werden^[4]. Wir berichten nun über Synthese und Struktur des Rhodium-Zweikernkomplexes [Cp*²Rh₂S₈] **1** (Cp*= η^5 -C₅Me₅), der zwei ungewöhnlich koordinierte S₄-Brücken enthält.



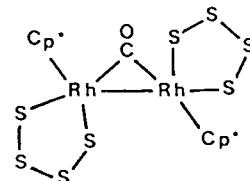
1



2



3



4

Der diamagnetische, rotbraune Komplex **1** ist in ca. 62% Ausbeute aus [Cp*²Rh₂(CO)₂] und Schwefel (Rh:S 1:4, Tetrahydrofuran, Raumtemperatur) erhältlich. Seine Zusammensetzung ist elementaranalytisch bestätigt, das Field-desorptionsmassenspektrum enthält jedoch lediglich das um ein Schwefelatom ärmeres Molekülion. Das ¹H-NMR-Spektrum^[5] deutet entgegen der Erwartung auf einen nichtsymmetrischen Aufbau der Verbindung. Eine Röntgenstrukturanalyse^[6] an einem Einkristall von **1** (aus Toluol oder CH₂Cl₂) bestätigt die Nichtäquivalenz der Cp*-Ringe (Abb. 1). Die Struktur ist durch zwei RhS₄-Chelatringe charakterisiert, die so miteinander verknüpft sind, daß sie den gewellten Rh₂S₃-Kern (Briefumschlag-Konformation) des Moleküls ergeben. Dabei wirkt jeder S₄-Ligand als 4e-Donor. Als Folge dieses Verhaltens variiert die Länge der S-S-Bindungen von 2.032(3) bis 2.106(3) Å. Drei Bereiche werden für die Bindungswinkel gefunden: Die S-Rh-S-Winkel liegen zwischen 78.2(1) und 94.0(1)°,

[*] Dr. J. Wachter, Prof. Dr. H. Brunner, N. Janietz, W. Meier
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg
Dr. B. Nuber, Prof. Dr. M. L. Ziegler
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg