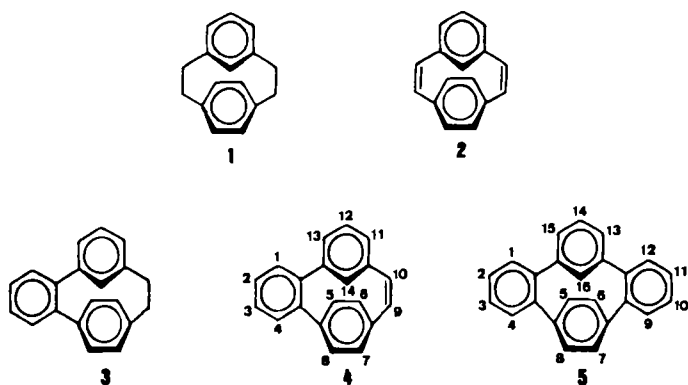


- [3] R. Holz, A. P. Leftwich, B. C. L. Weedon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1969, 128; B. C. L. Weedon in O. Isler (Hrsg.): *Carotenoids*, Birkhäuser, Basel 1971, S. 40.
- [4] R. Buchecker in G. Britton, T. W. Goodwin (Hrsg.): *Carotenoids Chemistry and Biochemistry*, Pergamon, Oxford 1982, S. 175; 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. Middelhaue, 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-phenyldiamin entstehen zwei isomere Chinoxaline (35% bezogen auf **8**), von denen eines durch fraktionierende Kristallisation rein erhältlich ist (Fp = 159–161°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.

## Synthese und Konformationsverhalten von Dibenzo[2.2]metaparacyclophanen\*\*

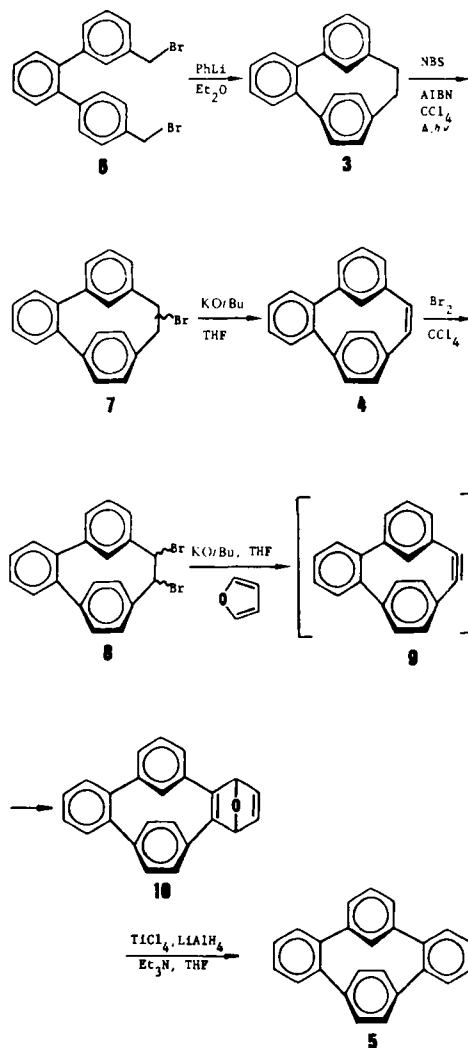
Von Timothy Wong, Siu Shing Cheung und Henry N. C. Wong\*

Bereits vor zwei Jahrzehnten veröffentlichten Cram et al.<sup>[2,3]</sup> die Synthese von [2.2]Metaparacyclophan **1**. Temperaturabhängige NMR-Studien<sup>[4]</sup> zeigten, daß die Signale der *p*-Phenylprotonen von **1** aufgrund einer Konformationsänderung des Moleküls bei 146°C koaleszieren; dies entspricht  $\Delta G_c^\ddagger = 87 \text{ kJ mol}^{-1}$ <sup>[4]</sup>. [2.2]Metaparacyclophan-1,9-dien **2** hingegen hat eine Koaleszenztemperatur  $T_c = -96^\circ\text{C}$ , woraus  $\Delta G_c^\ddagger = 35 \text{ kJ mol}^{-1}$  resultiert<sup>[5]</sup>. Wir interessierten uns nun für das Konformationsverhalten der benzoanellierten Verbindungen **3**, **4** und **5** und berichten



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(bromomethyl)-1,1':2',1''-terphenyl **6** erhalten<sup>[7]</sup>. Bei **3** beträgt  $T_c$  116°C und  $\Delta G_c^\ddagger$  75 kJ mol<sup>-1</sup><sup>[7]</sup>. Es gelang uns, **3** in einem Schritt herzustellen: Die durch Phenyllithium induzierte Kupplung von **6**<sup>[7,8]</sup> ermöglichte die Isolierung von **3** mit 44% Ausbeute. Die physikalischen und spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein<sup>[7]</sup>. Bromierung<sup>[8]</sup> von **3** durch *N*-Bromsuccinimid (NBS) in CCl<sub>4</sub> in Gegenwart von Azoisobutyronitril (AIBN) lieferte ein Gemisch von Monobromiden **7** mit 43% Ausbeute (Fp = 119–123°C). Dieses Isomerengemisch wurde unreinigt mit KO<sup>t</sup>Bu dehydrobromiert, wobei Benzo[2.2]metaparacyclophan-9-en **4** als einziges isolierbares Produkt entstand (86% Ausbeute)<sup>[8]</sup>. **4** bildet farblose Kristalle (aus Hexan), die bei 90–91°C schmelzen<sup>[9]</sup>.



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

\* 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-<sup>1</sup>H-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.

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 <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopischen Daten<sup>[9]</sup>. Die Protonen H-5, H-6, H-7 und H-8 ergaben in [D<sub>6</sub>]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*-Phenylprotonen von **5** koaleszieren, weil der *p*-Phenylring durchschwingt<sup>[5,6]</sup>. Um dies zu beweisen, führten wir temperaturabhängige NMR-Studien an **5** sowie an **4** durch. Beim Erhitzen von **5** in CDBr<sub>3</sub>-Lösung von 24 auf 96°C wurde der breite Peak nach und nach schmaler, 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 [D<sub>6</sub>]Aceton von 24 auf -21°C abgekühlt, traten zwei Singuletts 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*-Phenylprotonen verdeckt. Aus diesen Befunden ergibt sich Δ*G*<sup>‡</sup>=57 kJ mol<sup>-1</sup><sup>[13]</sup>. Die gleichen Untersuchungen an **4** (in [D<sub>6</sub>]Aceton) lieferten Δ*G*<sup>‡</sup>=44 kJ mol<sup>-1</sup> und *T*<sub>c</sub>=-41°C.

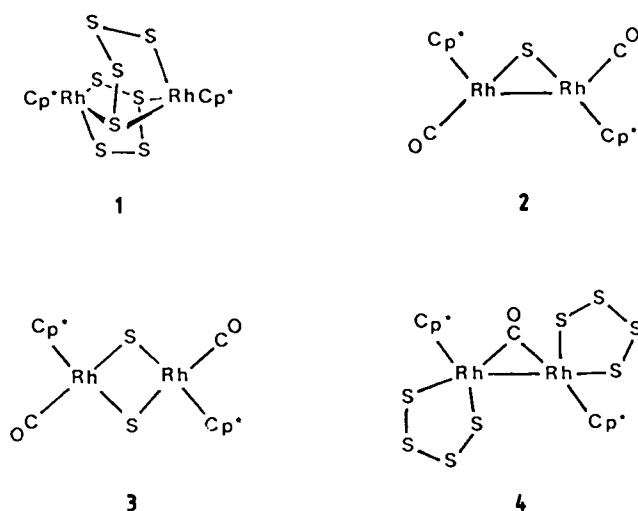
Die experimentellen Befunde legen nahe, daß ein direkter Zusammenhang zwischen freier Aktivierungsenergie (Δ*G*<sub>c</sub>) für den Durchschwingprozeß (Δ*G*<sup>‡</sup>) und Koaleszenztemperatur (*T*<sub>c</sub>) einerseits sowie CC-Abstand in der Brücke der [2.2]Metaparacyclophane andererseits besteht. Offensichtlich werden Δ*G*<sup>‡</sup> und *T*<sub>c</sub> mit zunehmendem CC-Abstand größer. Boekelheide et al.<sup>[5]</sup> und Mitchell<sup>[6]</sup> haben dies der Tatsache zugeschrieben, daß die Aufweitung des Brückenwinkels von 109.5 (sp<sup>3</sup>) in **1** auf 120 (sp<sup>2</sup>) in **2** die Verkürzung der CC-Bindung beim Übergang von **1** nach **2** überkompensiert, 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 Δ*G*<sup>‡</sup> und *T*<sub>c</sub> beim benzoanellierten **5** Werte zwischen denen von **3** und **4** einnehmen: Δ*G*<sup>‡</sup> beträgt 75 (**3**), 57 (**5**) und 44 kJ mol<sup>-1</sup> (**4**); *T*<sub>c</sub> 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]

## Synthese und Struktur von [(Cp\*Me<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Rh<sub>2</sub>S<sub>8</sub>], einem Dirhodiumkomplex mit ungewöhnlicher Polysulfidbrücke

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

Das aktuelle Interesse an chalkogenreichen Übergangsmetallkomplexen des Typs [L<sub>2</sub>M<sub>2</sub>X<sub>n</sub>] (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<sup>[1,2]</sup>. Als allgemeiner Syntheseweg für solche Verbindungen hat sich die Reaktion von Chalkogenen mit dimeren Cyclopentadienylmetall-Komplexen bewährt, die Metall-Metall-Mehrfachbindungen enthalten. Dabei werden die Chalkogenketten und -ringe zu mono- oder diatomaren Einheiten abgebaut. Komplexe mit Polysulfidliganden werden zwar als Zwischenstufen postuliert<sup>[3]</sup>, können aber nur selten nachgewiesen werden<sup>[4]</sup>. Wir berichten nun über Synthese und Struktur des Rhodium-Zweikernkomplexes [Cp\*<sub>2</sub>Rh<sub>2</sub>S<sub>8</sub>] **1** (Cp\*= $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>3</sub>), der zwei ungewöhnlich koordinierte S<sub>4</sub>-Brücken enthält.



Der diamagnetische, rotbraune Komplex **1** ist in ca. 62% Ausbeute aus [Cp\*<sub>2</sub>Rh<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>] und Schwefel (Rh:S 1:4, Tetrahydrofuran, Raumtemperatur) erhältlich. Seine Zusammensetzung ist elementaranalytisch bestätigt, das Feld-desorptionsmassenspektrum enthält jedoch lediglich das um ein Schwefelatome ärmere Molekülion. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum<sup>[5]</sup> deutet entgegen der Erwartung auf einen nichtsymmetrischen Aufbau der Verbindung. Eine Röntgenstrukturanalyse<sup>[6]</sup> an einem Einkristall von **1** (aus Toluol oder CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) bestätigt die Nichtäquivalenz der Cp\*-Ringe (Abb. 1). Die Struktur ist durch zwei RhS<sub>4</sub>-Chelatringe charakterisiert, die so miteinander verknüpft sind, daß sie den gewellten Rh<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Kern (Briefumschlag-Konformation) des Moleküls ergeben. Dabei wirkt jeder S<sub>4</sub>-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)°,

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

[\*] 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