

durch N-AOs reinen p-Charakters gebildet, die senkrecht zu den Ebenen der beiden planaren Aminogruppen orientiert sind. Einer solchen Struktur kommt die N-N-Bindung in 2^{\oplus} ($\chi = 119.1^\circ$) recht nahe. Mit abnehmendem Winkel χ ändern die N-Atome ihre Hybridisierung von sp^2 in Richtung auf sp^3 und weichen von der coplanaren Anordnung mit den drei jeweils benachbarten C-Atomen zunehmend ab. Eine solche Pyramidalisierung der N-Atome führt zu einem wachsenden s-Anteil in den an der N-N-Bindung beteiligten AOs, womit der beobachtete Anstieg der ^{14}N -Kopplungskonstanten durch die Abnahme des Winkels χ zwanglos erklärt wird: 2^{\oplus} (119.1°) $<$ 3^{\oplus} (116.7°) $<$ 1^{\oplus} (114.0°). Im Grenzfall einer sp^3 -Hybridisierung der N-Atome ($\chi = 109.5^\circ$) erhält man durch Extrapolation einen a_{N} -Wert von 5.27 ± 0.02 mT (Abb. 3).

Arbeitsvorschriften

3: Zu einer Lösung von 312 mg (1.5 mmol) **4** in 30 mL Toluol in einer Glasampulle wurden 0.52 mL (3.00 mmol) Ethylamindisopropyl und 0.18 mL (1.5 mmol) 1,4-Dibrombutan gegeben. Nach Spülung mit Argon hielt man die abgeschmolzen Ampulle 48 h bei 150°C . Das in Diethylether aufgenommene Reaktionsgemisch wurde dreimal mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Chromatographie in Pentan an Aluminiumoxid (Korngröße 0.063–0.200 mm, Säule 10×2 cm) und Umkristallisieren aus Ether ergaben 106 mg (27%) tiefblaue Nadeln von **3** ($F_p = 130\text{--}131^\circ\text{C}$).

$3^{\oplus}\text{ClO}_4^{\ominus}$: Zu einer Lösung von 21 mg (0.08 mmol) **3** in 2 mL wasserfreiem entgastem Acetonitril in einer Glasampulle wurden 16.5 mg (0.08 mmol) kristallwasserfreies AgClO_4 in 2 mL Acetonitril gegeben. Das Reaktionsgemisch hielt man in der unter Hochvakuum abgeschmolzenen Ampulle einige Stunden bei Raumtemperatur und arbeitete dann unter Argon auf: Abdestillieren des Lösungsmittels, Extraktion des Rückstandes mit Dichlormethan sowie zweifaches Umkristallisieren aus Dichlormethan und aus Nitrobenzol/THF (10/1) ergaben ca. 4 mg (10%) rotbraune Plättchen von $3^{\oplus}\text{ClO}_4^{\ominus}$ ($F_p \approx 180^\circ\text{C}$), die unter Argon beständig waren [13].

Eingegangen am 21. Februar 1989 [Z 3186]

CAS-Registry-Nummern:
1, 75863-17-1; **3**, 120789-29-9; $3^{\oplus}\text{ClO}_4^{\ominus}$, 120789-30-2; $\text{Br}(\text{CH}_2)_4\text{Br}$, 110-52-1.

- [1] a) R. W. Alder, R. Gill, N. C. Goode, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1976, 973; b) R. W. Alder, R. B. Sessions, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 3651; c) R. W. Alder, *Acc. Chem. Res.* 16 (1983) 321; d) B. Kirste, R. W. Alder, R. B. Sessions, M. Bock, H. Kurreck, S. F. Nelsen, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 2635; e) R. W. Alder, A. G. Orpen, J. M. White, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 949.
- [2] a) F. Gerson, *J. Mol. Struct.* 141 (1986) 27; b) F. Gerson, J. Knöbel, U. Buser, E. Vogel, M. Zehnder, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 3781.
- [3] J. P. Dinnocenzo, T. E. Banach, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 971.
- [4] G. W. Eastland, M. C. R. Symons, *Chem. Phys. Lett.* 45 (1977) 422; N. Ganghi, J. L. Wyatt, M. C. R. Symons, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 1424.
- [5] a) W. J. Bouma, L. Radom, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 345; b) P. M. W. Gill, L. Radom, *ibid.* 110 (1988) 4931.
- [6] Physikalische Daten von **3**: MS: m/z 262 (100%, M^{\oplus}), 233 (14, $M^{\oplus}-\text{C}_2\text{H}_5$), 219 (15, $M^{\oplus}-\text{C}_3\text{H}_7$), 206 (14, $M^{\oplus}-\text{C}_4\text{H}_8$), 103 (33, $[M-\text{C}_4\text{H}_8]^{2\oplus}$; erkennbar am ^{13}C -Satellit bei m/z 103.5). IR (CsI): $\tilde{\nu} = 3035$ ($=\text{C}-\text{H}$), 1557, 1518 cm^{-1} ($-\text{C}\equiv\text{C}-$). UV (MeOH): $\lambda_{\text{max}} = 295$ ($\epsilon = 130100$), 367 (7800), 487 (320), 565 nm sh (240). $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2 , 193 K): $\delta = 8.44$ (s, H-7,14), 8.05–7.85 (AA'-Teil von AA'BB'), 4H, H-2,5,9,12), 7.55–7.35 (BB'-Teil von AA'BB', 4H, H-3,4,10,11), 0.59 (s, 4H, H-15,18), 0.17 (s, 4H, H-16,17). $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CD_2Cl_2 , 193 K): $\delta = 134.37$ (C-7,14), 134.02 (C-2,5,9,12), 127.66 (C-3,4,10,11), 120.13 (C-1,6,8,13), 51.13 (C-15,18), 28.34 (C-16,17).
- [7] E. Vogel, F. Kuebart, J. A. Marco, R. Andree, H. Günther, R. Aydin, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 6982.
- [8] Arbeitselektrode: Platin scheibe, Gegenelektrode: glasartiger Kohlenstoff, Lösungsmittel: Acetonitril, Leitsalz: Et_4NBF_4 ; $T = 298\text{ K}$, Spannungsvorschub: 200 mV s^{-1} .
- [9] F. Gerson, H. Ohya-Nishiguchi, G. Plattner, *Helv. Chim. Acta* 65 (1982) 551.
- [10] J. Heinzer, *J. Magn. Reson.* 13 (1974) 124.
- [11] Beide Strukturen wurden mit Direkten Methoden und einem Differenz-Fourier-Vorverfahren gelöst und verfeinert. Kristallographische Daten für 3^{\oplus} ($\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{ClO}_4$) [**3** ($\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2$)]: $M_r = 361.807$ [262.358]; Raumgruppe $P2_1$ (Nr. 4) [$P2_1/c$ (Nr. 14)]; $a = 855.2(1)$ [1192.9(1)], $b = 1263.4(5)$ [662.4(1)], $c = 854.9(1)$ [1911.7(2)] pm; $\beta = 113.82(14)$ [108.86(1)] $^\circ$; $V = 0.8450$ [1.42958] nm^3 ; $Z = 2$ [4]; $\varrho_{\text{ber}} = 1.422$ [1.219] g cm^{-3} ; $T = 293$ [293] K; $\theta_{\text{max}} = 26$ [27] $^\circ$; $\mu(\text{Mo}_\text{K}) = 2.06$ [0.672] cm^{-1} ; unabhängige Reflexe 1749 [3122]; beobachtete Reflexe 1219 [2121]; Variable 243 [253]; $R = 0.064$ [0.033]; $R_w = 0.069$ [0.044]; $w^{-1} = 1.008 \sigma^2(F_0) + 0.0032 F_0^2; [\sigma^2(F)]$. Weitere Einzelheiten können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW (England), unter Angabe des Literaturzitats angefordert werden.
- [12] Beispieldweise für 3^{\oplus} : $\chi = (1/3)(113.0^\circ + 2 \times 118.5^\circ) = 116.7^\circ$.
- [13] Korrekte Elementaranalyse, für die wir Herrn Dr. L. Strauch, Institut für Organische Chemie der Universität Basel, danken.

gruppe $P2_1$ (Nr. 4) [$P2_1/c$ (Nr. 14)]; $a = 855.2(1)$ [1192.9(1)], $b = 1263.4(5)$ [662.4(1)], $c = 854.9(1)$ [1911.7(2)] pm; $\beta = 113.82(14)$ [108.86(1)] $^\circ$; $V = 0.8450$ [1.42958] nm^3 ; $Z = 2$ [4]; $\varrho_{\text{ber}} = 1.422$ [1.219] g cm^{-3} ; $T = 293$ [293] K; $\theta_{\text{max}} = 26$ [27] $^\circ$; $\mu(\text{Mo}_\text{K}) = 2.06$ [0.672] cm^{-1} ; unabhängige Reflexe 1749 [3122]; beobachtete Reflexe 1219 [2121]; Variable 243 [253]; $R = 0.064$ [0.033]; $R_w = 0.069$ [0.044]; $w^{-1} = 1.008 \sigma^2(F_0) + 0.0032 F_0^2; [\sigma^2(F)]$. Weitere Einzelheiten können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW (England), unter Angabe des Literaturzitats angefordert werden.

[12] Beispieldweise für 3^{\oplus} : $\chi = (1/3)(113.0^\circ + 2 \times 118.5^\circ) = 116.7^\circ$.

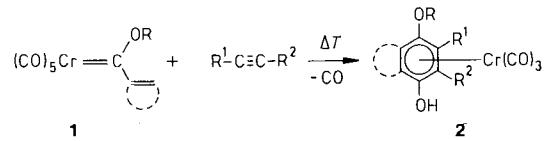
[13] Korrekte Elementaranalyse, für die wir Herrn Dr. L. Strauch, Institut für Organische Chemie der Universität Basel, danken.

Zum Mechanismus der Dötz-Reaktion: Alkin-Carben-Verknüpfung zu Chromacyclobutenen?**

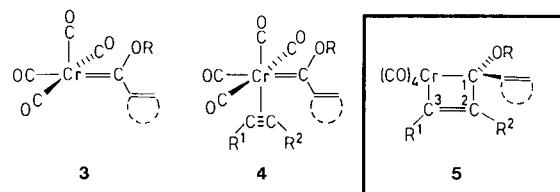
Von Peter Hofmann* und Martin Hämerle

Professor Hans Hofmann zum 60. Geburtstag gewidmet

Die zuerst von Dötz beschriebene Umsetzung von Fischer-Carbenkomplexen **1** mit Alkinen^[1] (Dötz-Reaktion) hat sich als präparativ außerordentlich vielseitig erwiesen^[2–5]. Die Komplexität dieser Templatreaktion zeigt sich darin, daß – abhängig von Reaktionsführung und Edukten – bis heute neben Phenolderivaten **2** auch Verbindungen als Produkte isoliert werden konnten, die etwa zehn anderen Strukturtypen angehören.



Alle Vorschläge zum größtenteils ungeklärten Mechanismus der Dötz-Reaktion und ihrer Varianten gehen von *cis*-CO-Dissoziation in **1** und Alkinkoordination an Zwischenstufen **3** unter Bildung von **4** aus, was durch kinetische Untersuchungen^[6] und Studien an Wolfram-Analoga von **1**^[7] gesichert scheint. Als Schlüsselzwischenstufen des Folgeschritts^[8] werden dann meist Chromacyclobutene **5** angesehen, die sich durch (regioselektive) Alkin-Carben-Verknüpfung am Metall bilden. Die Stereochemie ihrer elektrocyclischen Ringöffnung („Drehsinn“ an C1) und dabei entstehender Vinylcarbenkomplexe wurde jüngst als maßgeblich für den weiteren Reaktionsverlauf und damit für die Chemoselektivität der Gesamtreaktion angenommen^[9].

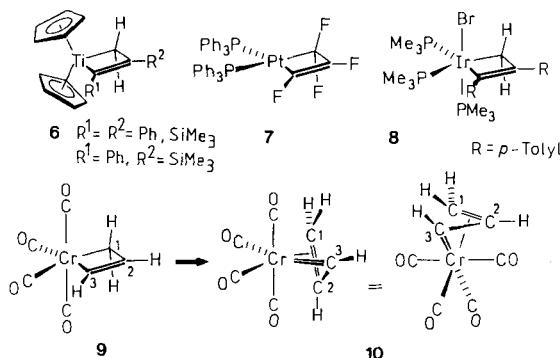


Wir berichten hier über MO-Modellrechnungen^[10], die eine Modifizierung dieser Vorstellungen verlangen und die für Stereo- und Chemoselektivität der Dötz-Reaktion relevant sind.

[*] Prof. Dr. P. Hofmann, Dipl.-Chem. M. Hämerle
 Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
 Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[**] Diese Arbeit wurde von der Stiftung Volkswagenwerk und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

vant sind. Planare Metallacyclobutene des Typs **5** sind zwar bekannt und strukturell abgesichert (**6**^[11], **7**^[12], **8**^[13]), analoge Grundzustandsgeometrien bei $\text{Cr}(\text{CO})_4$ ($d^6\text{-ML}_4$, isolobal zu CH_2^{2+} , CH^\ddagger) als Metallfragment sind jedoch unrealistisch.



Deutlich wird dies aus Abbildung 1, dem berechneten Wechselwirkungsdiagramm zwischen Cr(CO)₄-Fragment^[14] und C₃H₄-Ligand^[15] für das unsubstituierte planare Modellsystem 9.

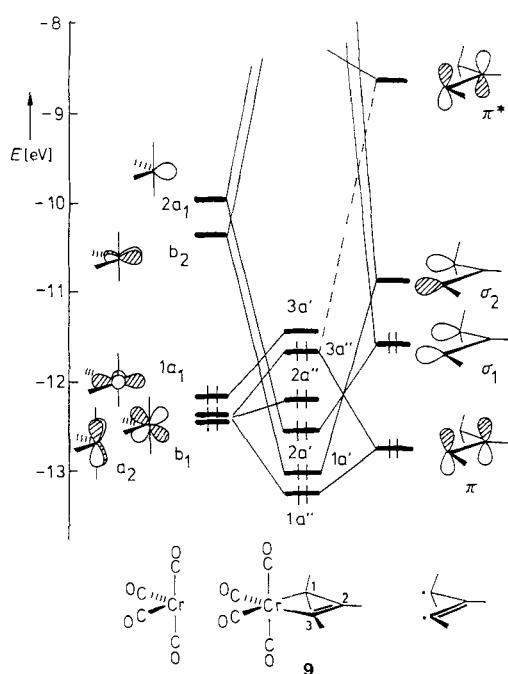


Abb. 1. Wechselwirkungsdiagramm zwischen $\text{Cr}(\text{CO})_4$ (C_{2v} , „Oktaederfragment“) und C_3H_4 -Ligand (C_s) für Struktur 9. Nur die relevanten Beiträge zu den Molekülorbitalen sind schematisch wiedergegeben.

Aus der Wechselwirkung der Fragment-MOs σ_1 und σ_2 mit $2a_1$ und b_2 von $\text{Cr}(\text{CO})_4^{[14]}$ resultieren die MOs $1a'$ und $2a'$ der beiden Cr-C- σ -Bindungen. Das π -MO des C_3H_4 -Systems kann in **9** den Elektronenbedarf am Chrom nicht absättigen, und es ergibt sich das typische Bild eines „offenschaligen“ Sechzehnelektronen-Teilchens mit geringem Abstand zwischen HOMO und LUMO. Der Charakter der beiden Grenzorbitale von **9** – $3a'$ entspricht überwiegend dem leeren $x^2 - y^2$ -AO am Chrom, $3a''$ ist hauptsächlich an C3 des π -MOs der C2-C3-Doppelbindung lokalisiert – impliziert eine Deplanarisierung des Metallacyclobutensrings, d. h. eine Stabilisierung im Sinne eines Jahn-Teller-Effekts 2. Ord-

nung^[14]. Abbildung 2 zeigt ein berechnetes Walsh-Diagramm und die zugehörige Gesamtenergie für eine „Ringfaltung“ von **9** (H-Atome relaxiert), die zu einer um 26 kcal mol⁻¹ stabileren Struktur **10** mit großem Grenzorbital-Abstand und mit Achtzehnelektronen-Konfiguration führt.

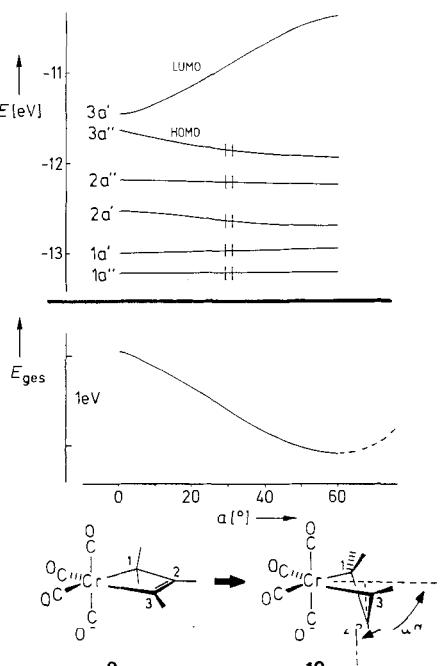
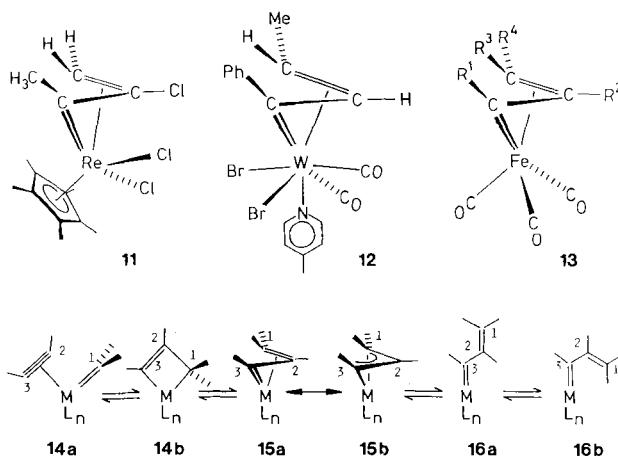


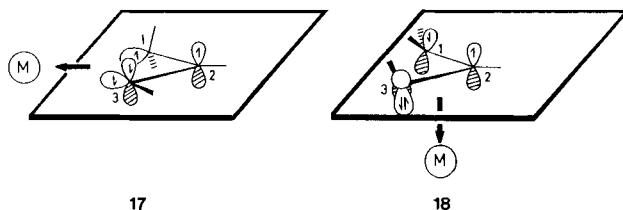
Abb. 2. Walsh-Diagramm und Gesamtenergikurve für eine „Faltung“ des Metallacyclobutenrings von **9** um die C1-C3-Achse; H-Atome simultan relaxiert, Atomabstände konstant.

Analoge strukturelle Verhältnisse sind bei **11**^[16], **12**^[17] und bei Vertretern von **13**^[18] experimentell gefunden worden. $[(CO)_4Cr(C_3H_4)]$ ist somit innerhalb des strukturellen Kontinuums **14–16** entsprechend **15a/b** als η^3 -Vinylcarbenkomplex einzuordnen, in welchem eine Doppelbindung das Chromatom intramolekular elektronisch absättigt. Sie ist nach den Rechnungen nur relativ locker ans Metall koordiniert (schwache Rückbindung). Für $ML_n = Cr(CO)_4$ haben deshalb die isomeren Strukturen **15** (= **10**) und **16a/b** ähnliche Gesamtenergie und sind bereits ohne komplettete Geometrieoptimierung um ca. 25–30 kcal mol⁻¹ stabiler als die energetisch günstigste Struktur von **9**! Die Doppelbindung ist bei **10** nicht mehr wie in **9** zwischen C2 und C3 lokalisiert, sondern liegt nach den berechneten Überlappungspopulationen eher zwischen C1 und C2 bzw. ist im C₃-System delokalisiert.

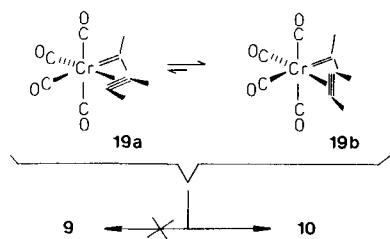
Echte η^1 -Vinylcarbenliganden wie in 16 sind unter anderem an $\text{Cr}(\text{CO})_5^{[19]}$ oder $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)^{[20]}$ bekannt.



Analoge Berechnungen für Cp_2Ti , $(\text{PH}_3)_2\text{Pt}$ und $\text{Fe}(\text{CO})_3$ als Metallfragmente reproduzieren die bei **6**, **7** und **13** experimentell gefundenen Grundzustandsgeometrien korrekt: planare Metallacyclobuten-Strukturen bei $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{C}_3\text{H}_4)]$ und $[(\text{PH}_3)_2\text{Pt}(\text{C}_3\text{H}_4)]$, η^3 -Vinylcarbentyp bei $[(\text{CO})_3\text{Fe}(\text{C}_3\text{H}_4)]$. In der Reihe $d^2\text{-ML}_6$ (Cp_2Ti in **6**), $d^4\text{-ML}_5$ ($[\text{Cp}^*\text{ReCl}_2]$ in **11** und $[\text{W}(\text{CO})_2\text{Br}_2(4\text{-picolin})]$ in **12**), $d^6\text{-ML}_4$ ($\text{Cr}(\text{CO})_4$ in **10**), $d^8\text{-ML}_4$ ($[\text{Ir}(\text{PMe}_3)_3\text{Br}]$ in **8**) und $d^{10}\text{-ML}_2$ ($(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}$ in **7**) paßt also der organische Ligand seine Koordinationsweise der Symmetrie und Besetzung der Valenzorbitale (dem isolobalen Charakter) des jeweiligen Metallbausteins an und fungiert als Zweielektronendonator **17** („in-plane“) oder als Vierlektronendonator **18** („out-of-plane“). Die Details, der realen



Strukturen **11–13** (C–C- und M–C-Bindungslängen, Gewicht von **15a** vs. **15b**, Ausmaß der Rückbindung etc.) hängen vom spezifischen Fragment ML_n und der Substitution im C_3 -System ab. Die wesentlich niedrigere Gesamtenergie von **10** gegenüber **9** bedeutet für die Dötz-Reaktion, daß Alkin-Carbenkomplexe **4** nicht über Chromacyclobutene **5** reagieren. Modellrechnungen an **19**, dessen $\eta^2\text{-C}_2\text{H}_2$ -Ligand mit ca. 5 kcal mol⁻¹ wie Ethen^[21] die Konformation **19b** bevorzugt, ergeben in der Tat für die „in-plane“-Alkin-Carben-Verknüpfung **19a** → **9** (C_s -Symmetrie) ein um ca.



23 kcal mol⁻¹ über **19a** liegendes Energiemaximum für **9**, ganz im Gegensatz zum exothermen Ablauf bei Cp_2Ti als Metallfragment^[11b], wobei in beiden Fällen kein Symmetrieverbot existiert. Vorläufige Berechnungen einer direkten Umlagerung von **19b** zu **10** (C_1 -Symmetrie) lassen aber bereits ohne volle Optimierung des Reaktionswegs die Aktivierungsbarriere fast völlig verschwinden. Dies legt nahe, daß über **3**^[22] gebildete Alkin-Carbenkomplexe **4**, sofern sie überhaupt als diskrete Zwischenstufen auftreten^[23], direkt zu η^3 -Vinylcarbenkomplexen umlagern. Damit würden sowohl die Regioselektivität des Alkineinbaus als auch die Chemoselektivität der Gesamtreaktion (via *exo/endo* bzw. *cis/trans*-Position der Substituenten an C1 von Intermediaten des Typs **10** und **16**) festgelegt, ohne daß Chromacyclobutene **5** und ihre elektrocyclische Ringöffnung^[19] überhaupt eine Rolle spielen. Die Konsequenzen der geschilderten Befunde für ein mechanistisches Verständnis der Dötz-Reaktion oder der Alkinpolymerisation mit Fischer-Carbenkomplexen von Wolfram^[24], wobei Zwischenstufen wie **5** ebenfalls vermutet werden, liegen auf der Hand.

Eingegangen am 13. März 1989 [Z 3227]

[1] a) K. H. Dötz, *Angew. Chem.* **87** (1975) 672; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **14** (1975) 644; b) *ibid.* **96** (1984) 573 bzw. **23** (1984) 587.

[2] a) W. D. Wulff, P. C. Tang, K. S. Chan, J. S. McCallum, D. C. Yang, S. R. Gilbertson, *Tetrahedron* **41** (1985) 5813; b) W. D. Wulff in L. S. Liebeskind (Hrsg.): *Advances in Metal-Organic Chemistry*, Vol. 1, JAI Press Inc., Greenwich 1987.

[3] H. U. Reissig, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **34** (1986) 22.

[4] M. F. Semmelhack, J. J. Bozell, L. Keller, T. Sato, E. J. Spiess, W. D. Wulff, A. Zask, *Tetrahedron* **41** (1985) 5803.

[5] C. P. Casey, *React. Intermed.* **2** (1981) 155.

[6] H. Fischer, J. Mühlmeier, R. Märkl, K. H. Dötz, *Chem. Ber.* **115** (1982) 1355.

[7] a) H. C. Foley, L. M. Strubinger, T. S. Targas, G. L. Geoffroy, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 3064; b) S. E. J. Bell, K. C. Gordon, J. J. McGarvey, *ibid.* **110** (1988) 3107.

[8] K. H. Dötz in H. tom Dieck, A. de Meijere (Hrsg.): *Organometallics in Organic Synthesis: Aspects of a Modern Interdisciplinary Field*, Springer, Berlin 1988.

[9] J. S. McCallum, F.-A. Kunng, S. R. Gilbertson, W. D. Wulff, *Organometallics* **7** (1988) 2346.

[10] Die MO-Rechnungen sind vom Extended-Hückel-Typ: R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* **39** (1963) 1397. H_{ij} -Matrixelemente: J. H. Ammeter, H.-B. Bürgi, J. C. Thibeault, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 3686. Atomparametrische für Cr, Fe, Pt: T. A. Albright, R. Hoffmann, J. C. Thibeault, D. L. Thorn, *ibid.* **101** (1979) 3801; für Ti: J. W. Lauther, R. Hoffmann, *ibid.* **98** (1976) 1729; für C, H, O, P: EH-Standardparameter. Modellgeometrien idealisiert aus Röntgenstrukturdaten relevanter Komplexe mit Standard-Bindungslängen.

[11] a) F. N. Tebbe, R. L. Harlow, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 6149; b) R. J. McKinney, T. H. Tulip, D. L. Thorn, T. S. Coolbaugh, F. N. Tebbe, *ibid.* **103** (1981) 5584.

[12] R. C. Hemond, R. P. Hughes, D. J. Robinson, A. L. Rheingold, *Organometallics* **7** (1988) 2239.

[13] J. C. Calabrese, D. C. Roe, D. L. Thorn, T. H. Tulip, *Organometallics* **3** (1984) 1223.

[14] T. A. Albright, J. K. Burdett, M.-H. Whangbo: *Orbital Interactions in Chemistry*, Wiley, New York 1985.

[15] Aus Gründen der Konsistenz mit C_3H_4 als Vinylcarben wurden ungelaufene Fragmente gewählt. Zu neuen ab-initio-Arbeiten über verschiedene C_3H_4 -Isomere und ihre Elektronenzustände: M. Yoshimine, J. Pakansky, N. Honjou, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 2785.

[16] W. A. Herrmann, R. A. Fischer, E. Herdtweck, *Angew. Chem.* **99** (1987) 1286; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 1263.

[17] A. Mayr, M. F. Asaro, T. J. Glines, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 2215.

[18] a) T. Mitsu, H. Watanabe, T. Sasaki, Y. Takegami, Y. Watanabe, *Organometallics* **8** (1989) 368; b) J. Klimes, E. Weiss, *Angew. Chem.* **94** (1982) 207; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 205; *Angew. Chem. Suppl.* **1982** 477; c) T. Valéri, F. Meier, E. Weiss, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1093.

[19] R. Aumann, H. Heinen, *Chem. Ber.* **120** (1987) 537, zit. Lit.

[20] P. Binger, P. Müller, R. Benn, R. Mynott, *Angew. Chem.* **101** (1989) 647; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 610.

[21] F. Volatron, O. Eisenstein, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 2173.

[22] Wie bei **10** ist auch bei **3** eine Koordination der Doppelbindung (oder der Arylgruppe), die dann vom Alkin verdrängt wird, wahrscheinlich.

[23] Stabile *cis*-Alkin-Carbenkomplexe sind nur mit den Fragmenten $W(\text{PMe}_3)_2\text{Cl}_2$ und $\text{CpW}(\text{CO})^2$ (beide $d^4\text{-ML}_3$ und um zwei Valenzelektronen ärmer als **4**) bekannt: A. Mayr, K. S. Lee, M. A. Kjelsberg, D. Van Engen, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 6097; H. G. Alt, *J. Organomet. Chem.* **256** (1983) C12. Für $d^8\text{-ML}_3$ [13] und $d^2\text{-ML}_2$ [11], bei denen die Kopplungsprodukte isoliert wurden, sind solche Zwischenstufen nicht nachweisbar.

[24] a) T. J. Katz, S. J. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 422; b) T. J. Katz, S. M. Haber, R. D. Kendrick, C. S. Yunoni, *ibid.* **107** (1985) 2182; c) S. J. Landon, P. M. Shulman, G. L. Geoffroy, *ibid.* **107** (1985) 6739.

Bis-stilben-Systeme: Reduktion zu Tetraanionen **

Von Rainer Schenk, Joachim Hücker, Henning Hopf, Hans-Joachim Räder und Klaus Müllen*

Kürzlich synthetisierten wir eine homologe Reihe löslicher Oligo-*p*-phenylenvinylene und untersuchten deren Reduktionspotentiale als Funktion der Kettenlänge^[11]. Die Extrapolation der Befunde auf das analoge Polymer zwang zu

[*] Prof. Dr. K. Müllen, Dipl.-Chem. R. Schenk, Dipl.-Chem. H.-J. Räder
Institut für Organische Chemie der Universität
Johann-Joachim-Becher-Weg 18–22, D-6500 Mainz 1

Dipl.-Chem. J. Hücker, Prof. Dr. H. Hopf
Institut für Organische Chemie der Universität
Hagenring 30, D-3300 Braunschweig

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie gefördert.