

haben nun zur Isolierung des Tetraethinylethens **4a**, der bisher unbekannten Stammverbindung dieser Substanzklasse, geführt^[2-4]. Die Darstellung von **4a**, des einzigen bekannten $C_{10}H_4$ -Isomers, ist aus mehreren Gründen von großem Interesse: 1) Die Verbindung **4a** und ihre Derivate sind interessante kreuzkonjugierte π -Systeme^[11]. 2) Tetraethinylethen **4a** ist die direkte Vorstufe zu neuen Kohlenstoff-Netzwerkpolymeren^[5, 6]. 3) Über die doppelte Bergman-Cyclisierung^[7] von **4a** sollte ein einfacher Zugang zum Poly(*perinaphthalin*) möglich sein, welches laut Berechnungen eine energetisch niedrig liegende Bandlücke aufweist^[8]. 4) Schließlich können Derivate von **4a** eine ähnlich starke Antitumorwirkung zeigen, wie sie für gespannte *cis*-Endiine beobachtet wurde^[9].

Ein allgemeiner Zugang zu **4a** und den Derivaten **4b** und **4c** erforderte die Darstellung der unterschiedlich geschützten Tetraalkinylethene **3a**–**3c** (Tabelle 1). Dementsprechend wurde 1,5-Bis(trimethylsilyl)-1,4-pentadiin-3-on **1**^[10] mit CBr_4/PPh_3 in das Dibromid **2a** übergeführt^[11]. Die durch $[Pd(PPh_3)_4]$ katalysierte Alkinylierung von **2a** mit Trimethylsilylacetylen, Triisopropylsilylacetylen oder Phenylacetylen in Gegenwart von CuI und *n*-Butylamin in Benzol bei 25 °C lieferte die TetraalkinylDerivate **3a**^[1b], **3b** bzw. **3c**^[12]. Durch Abspaltung der Trimethylsilyl-Schutzgruppen in **2a** und **3a**–**3c** mit katalytischen Mengen K_2CO_3 in Methanol wurden die freien Alkine **2b** bzw. **4a**–**4c** in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten. Die niedrigeren Ausbeuten an **2b** und **4a** (Tabelle 1) müssen auf Materialverluste während des Trocknens dieser hochflüchtigen Substanzen zurückgeführt werden.

Tetraethinylethen **4a** ist einigermaßen löslich in Pentan und kristallisiert daraus bei –10 °C in Form farbloser Plättchen. Bei 25 °C verfärbt sich **4a** auch in Abwesenheit von Sauerstoff sehr schnell bräunlich und polymerisiert zu einem schwarzen, metallisch schillernden Festkörper. In Lösung läuft dieser Prozess wesentlich langsamer ab und führt zu einem braunen Niederschlag. In ähnlicher Weise polymerisiert das reine Triisopropylsilyl-Derivat **4b** bei 25 °C; jedoch ist dieser Prozeß im Falle von **4b** gegenüber **4a** stark verlangsamt. Eine drastisch reduzierte Stabilität wurde für **4c** beobachtet: als reines Öl polymerisiert diese Verbindung binnen weniger Sekunden zu einer schwarzen, harten Masse, und alle Versuche mit diesem Derivat mußten daher in Lösung durchgeführt werden.

Das Gated-Decoupling- ^{13}C -NMR-Spektrum von **4a** in $[D_6]Aceton$ zeigt nur drei Absorptionen, und für die Alkin-Kohlenstoff-Resonanzen werden CH-Kopplungskonstanten von erwarteter Größenordnung gemessen. Das bemerkenswert einfache FT-IR-Spektrum von **4a** in CCl_4 zeigt eine charakteristische, starke C–H-Valenzschwingungsbande bei 3307 cm^{-1} sowie eine schwächere C≡C-Valenzschwingungsbande bei 2102 cm^{-1} (Abb. 1). Die beiden starken Ab-

Tabelle 1. Ausbeuten und einige physikalische Daten der Verbindungen **2a**, **2b**, **3a**–**3c** und **4a**–**4c**. 1H - und ^{13}C -NMR-Spektren bei 360 bzw. 90.6 MHz gemessen.

2a: Ausb. 66%; Öl; FT-IR (CCl_4): $\tilde{\nu} = 2156, 2133\text{ (C}\equiv\text{C)}\text{ cm}^{-1}$; 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 0.23\text{ (s)}$; ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta = -0.45, 100.1, 102.6, 110.5, 114.3$.
2b: Ausb. 65%; $F_p > 35\text{ C}$; FT-IR (CCl_4): $\tilde{\nu} = 3306\text{ (}\equiv\text{CH)}\text{, }2117\text{ (C}\equiv\text{C)}\text{ cm}^{-1}$; 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 3.52\text{ (s)}$; ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $[\alpha]\delta = 79.5\text{ (dd, }^2J = 50.7, ^4J = 1.4\text{ Hz; C-2,4), }84.4\text{ (d, }^1J = 256.7\text{ Hz; C-1,5), }111.7\text{ (t, }^4J = 3.6\text{ Hz; }CBr_2\text{), }112.5\text{ (t, }^3J = 4.9\text{ Hz; C-3)}$.
3a [1b]: Ausb. 88%; $F_p = 199\text{--}201\text{ C}$ (Lit.: $F_p = 203\text{--}205\text{ C}$); FT-IR (CCl_4): $\tilde{\nu} = 2164, 2145\text{ (C}\equiv\text{C)}\text{ cm}^{-1}$; ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta = -0.2, 101.0, 105.3, 118.8$; UV/VIS (MeOH): $\lambda_{max} = 214\text{ (\epsilon = 15\,600), }224\text{ (18\,300), }262\text{ sh (85\,900), }270\text{ (10\,800), }285\text{ (10\,200), }315\text{ sh (15\,600), }326\text{ (24\,800), }335\text{ (30\,300), }350\text{ (39\,400) nm.}$
3b: Ausb. 65%; $F_p = 156\text{--}157\text{ C}$; FT-IR (CCl_4): $\tilde{\nu} = 2159, 2143\text{ (C}\equiv\text{C)}\text{ cm}^{-1}$; 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 0.20\text{ (s, }18\text{ H; SiMe}_3\text{), }1.10\text{ (s, }42\text{ H; }C_II(CH_3)_2\text{), }^{13}C$ -NMR ($CDCl_3$): $\delta = -0.34, 11.2, 18.7, 101.2, 102.2, 103.7, 104.7, 117.0, 118.9$; UV/VIS (MeOH): $\lambda_{max} = 213\text{ (\epsilon = 14\,800), }223\text{ (16\,100), }274\text{ (10\,800), }288\text{ (10\,700), }316\text{ sh (16\,200), }328\text{ (26\,700), }336\text{ (32\,700), }351\text{ (44\,900) nm.}$
3c: Ausb. 61%; $F_p = 112.5\text{--}113.5\text{ C}$; FT-IR (CCl_4): $\tilde{\nu} = 2199, 2143\text{ (C}\equiv\text{C)}\text{, }1596\text{ (C}\equiv\text{C)}\text{ cm}^{-1}$; ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta = -0.26, 87.0, 99.1, 101.3, 105.1, 116.6, 119.5, 122.4, 128.3, 129.1, 131.8$; UV/VIS (MeOH): $\lambda_{max} = 219\text{ (\epsilon = 20\,800), }225\text{ (23\,300), }238\text{ sh (17\,400), }245\text{ sh (16\,800), }249\text{ sh (16\,400), }271\text{ sh (20\,900), }278\text{ (23\,100), }283\text{ sh (22\,500), }295\text{ (22\,800), }358\text{ (30\,500), }372\text{ (31\,500), }380\text{ sh (29\,700) nm.}$
4a: Ausb. 87%; $F_p > 30\text{ C}$ (Zers.); FT-IR (CCl_4): $\tilde{\nu} = 3307\text{ (}\equiv\text{C-H)}\text{, }2102\text{ (C}\equiv\text{C), }653, 632\text{ (}\equiv\text{C-H}_{deform})\text{ cm}^{-1}$; 1H -NMR ($[D_6]Aceton$): $\delta = 4.38\text{ (s); }^{13}C$ -NMR ($[D_6]Aceton$): $[\alpha]\delta = 80.1\text{ (d, }^2J = 50.6\text{ Hz; C-2), }89.8\text{ (d, }^1J = 257.4\text{ Hz; C-1), }119.1\text{ (m; C-3); UV/VIS (MeOH): }[\lambda_{max}] = 242\text{ sh (\epsilon = 4\,860), }250\text{ (5\,290), }264\text{ (5\,500), }286\text{ sh (13\,800), }295\text{ sh (19\,800), }301\text{ (22\,900), }313\text{ (25\,800) nm; HR-MS: }m/z (M^+, C_{10}H_4)$, ber. 124.0313, beob. 124.0311.
4b: Ausb. 99%; Öl; IR (CCl_4): $\tilde{\nu} = 3302\text{ (}\equiv\text{C-H)}\text{, }2152, 2096\text{ (C}\equiv\text{C)}\text{ cm}^{-1}$; 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 1.10\text{ (s, }42\text{ H; }CH(CH_3)_2\text{), }3.49\text{ (s, }2\text{ H; } \equiv\text{CH)}\text{, }^{13}C$ -NMR ($CDCl_3$): $[\alpha]\delta = 11.2\text{ (dm, }^1J = 119.7\text{ Hz; }CH(CH_3)_2\text{), }18.5\text{ (qm, }^1J = 126.3\text{ Hz; }CH(CH_3)_2\text{), }80.2\text{ (dd, }^2J = 49.7, ^4J = 1.7\text{ Hz; C-2), }86.5\text{ (d, }^1J = 255.3\text{ Hz; C-1), }102.7\text{ (s, }102.9\text{ (s), }115.6\text{ (t, }^3J = 5.0\text{ Hz; C-3), }121.4\text{ (t, }^4J = 2.9\text{ Hz; C-3'); UV/VIS (MeOH): }[\lambda_{max}] = 217\text{ (\epsilon = 11\,600), }273\text{ sh (10\,200), }288\text{ (12\,400), }303\text{ sh (15\,600), }314\text{ sh (24\,100), }320\text{ (27\,500), }334\text{ (34\,300) nm; HR-MS: }m/z (M^+, C_{28}H_{44}Si_2)$, ber. 436.2981, beob. 436.2966.
4c: Öl [c]; FT-IR (CCl_4): $\tilde{\nu} = 3307\text{ (}\equiv\text{CH)}\text{, }2196\text{ (C}\equiv\text{C), }1598\text{ (C}\equiv\text{C)}\text{ cm}^{-1}$; 1H -NMR ($[D_6]Aceton$): $\delta = 4.11\text{ (s, }2\text{ H; } \equiv\text{CH), }7.35, 7.45\text{ (m, }6\text{ H; Ph), }7.5, 7.55\text{ (m, }4\text{ H; Ph); }^{13}C$ -NMR ($[D_6]Aceton$): $[\alpha]\delta = 80.8, 86.7, 88.6, 99.5, 115.6, 120.7, 122.5, 129.0, 129.9, 132.3$; UV/VIS (MeOH): $\lambda_{max} = 229\text{ (\epsilon = 17\,200), }237\text{ (17\,300), }241\text{ sh (17\,100), }248\text{ sh (15\,900), }267\text{ sh (18\,000), }274\text{ (20\,600), }280\text{ (20\,600), }290\text{ (22\,400), }350\text{ (30\,700), }361\text{ sh (26\,300) nm; HR-MS: }m/z (M^+, C_{22}H_{12})$, ber. 276.0939, beob. 276.0932.

[a] Gated-Decoupling- ^{13}C -NMR. [b] Lösungen von **4a**–**4c** wurden durch zehnminütiges Behandeln von Lösungen bekannter Konzentrationen der Derivate **3a**–**3c** in Methanol mit 5 mg K_2CO_3 und anschließende Zugabe von 10 μL 36 proz. HCl erhalten. Die angegebenen Werte der Absorptionskoeffizienten ϵ basieren auf der Annahme quantitativ erfolgter Abspaltung der TMS-Schutzgruppen. [c] Das reine Öl polymerisiert binnen 5 s.

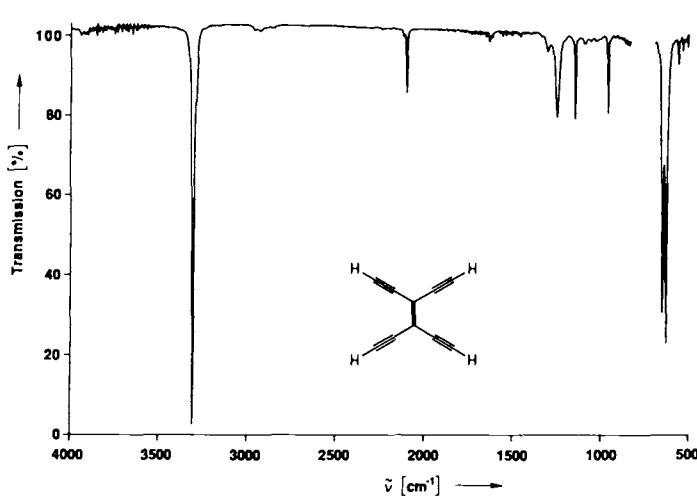


Abb. 1. FT-IR-Spektrum von **4a** in verdünnter CCl_4 -Lösung.

sorptionen bei 653 und 632 cm⁻¹ sind auf gekoppelte C—H-Deformationsschwingungen zurückzuführen. Das UV-Spektrum von **4a** in MeOH ähnelt demjenigen des SiMe₃-substituierten Derivats **3a**^[1b], jedoch sind die Absorptionsbanden von **4a** etwas verbreitert und um etwa 20–35 nm zu niedrigeren Wellenlängen hin verschoben (Abb. 2).

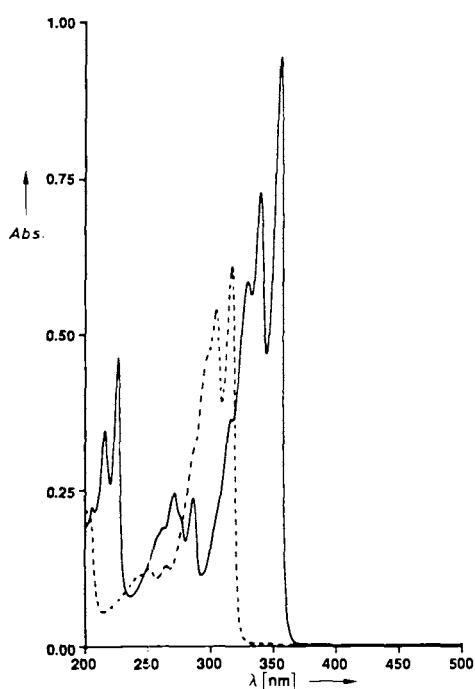


Abb. 2. Elektronenabsorptionsspektrum von **3a** (—) und **4a** (---) in MeOH. $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $d = 1\text{ cm}$, $[3\text{a}] = [4\text{a}] = 2.33 \times 10^{-5}\text{ M}$.

Das stabile Tetrakis(trimethylsilyl)-Derivat **3a** wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert (Abb. 3)^[13, 14]. Die Verbindung ist nahezu planar; die maximale Abweichung aus der „besten“ Ebene durch das Tetraalkinylethen-Gerüst einschließlich der vier Siliciumatome beträgt 0.032(9) Å. Das Molekül ist leicht verzerrt: Während der C3'-C3-C2-Bindungswinkel 125.3(7)[°] beträgt – ein Wert ähnlich denjenigen, welche für andere ungespannte *cis*-Endine berechnet wurden^[15] –, ist der C3'-C3-C4-Bindungswinkel mit 118.2(7)[°] ungewöhnlich klein. Packungseffekte im Kristallgitter sind wahrscheinlich für die beobachtete Winkelverzerrung verantwortlich^[14]. Die Bindungslängen in **3a** sind normal.

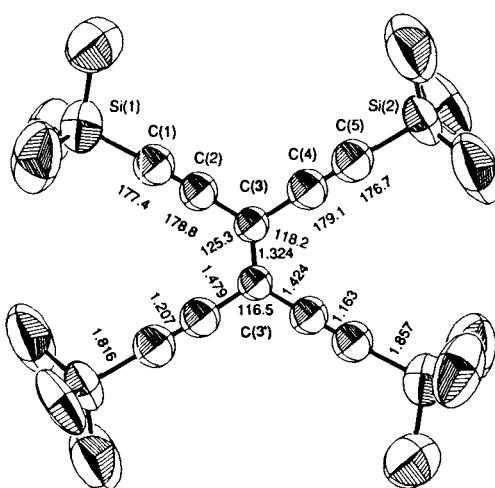


Abb. 3. Molekülstruktur von **3a** im Kristall[13].

Arbeitsvorschrift

4a: Eine Lösung von 1.25 g (3.0 mmol) Tetrakis(trimethylsilylethynyl)ethen **3a** in 50 mL Methanol wurde mit 200 mg festem K₂CO₃ 15 min bei 25 °C gerührt. Die Mischung wurde anschließend unter Rühren in ein Pentan-Wasser-Gemisch gegossen, die organische Phase mit Wasser gewaschen und mit MgSO₄ sowie mit Kieselgel getrocknet. Durch Abdampfen des Lösungsmittels bei $\leq 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurden 325 mg (87%) der Verbindung **4a** in Form flüssiger, farbloser Plättchen erhalten, welche binnen 2 min bräunlich werden. Lösungen von **4a** in Diethylether lassen sich mehr als zwei Monate bei $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ohne Zersetzung aufbewahren.

Eingegangen am 20. Februar 1991 [Z 4457]

- [1] a) Y. Hori, K. Noda, S. Kobayashi, H. Taniguchi, *Tetrahedron Lett.* 1969, 3563; b) H. Hauptmann, *Angew. Chem.* 87 (1975) 490; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 498.
- [2] a) F. Diederich, Y. Rubin, C. B. Knobler, R. L. Whetten, K. E. Schriver, K. N. Houk, Y. Li, *Science (Washington, D. C.)* 245 (1989) 1088; b) Y. Rubin, M. Kahr, C. B. Knobler, F. Diederich, C. L. Wilkins, *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 495.
- [3] H. Hopf, M. Kreutzer, *Angew. Chem.* 102 (1990) 425; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) 393.
- [4] Zur Synthese des Hexaethinylbenzols, siehe: R. Diercks, J. C. Armstrong, R. Boese, K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem.* 98 (1986) 270; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 268.
- [5] a) R. H. Baughman, H. Eckhardt, M. Kertesz, *J. Chem. Phys.* 87 (1987) 6687; b) A. T. Balaban, *Comput. Math. Appl.* 17 (1989) 397.
- [6] a) T. X. Neenan, G. M. Whitesides, *J. Org. Chem.* 53 (1988) 2489, zit. Lit.; b) T. X. Neenan, M. R. Callstrom, L. M. Scarmoutzos, K. R. Stewart, G. M. Whitesides, V. R. Howes, *Macromolecules* 21 (1988) 3525.
- [7] T. P. Lockhart, P. B. Comita, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 4082.
- [8] a) A. Bohnen, K. H. Koch, W. Lüttke, K. Müllen, *Angew. Chem.* 102 (1990) 548; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) 525; b) J. L. Brédas, R. H. Baughman, *J. Chem. Phys.* 83 (1985) 1316.
- [9] a) K. C. Nicolaou, C.-K. Hwang, A. L. Smith, S. V. Wendeborn, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 7416; b) J. A. Porco, Jr., F. J. Schoen, T. J. Stout, J. Clardy, S. L. Schreiber, *ibid.* 112 (1990) 7410, zit. Lit.
- [10] H. Hauptmann, *Tetrahedron* 32 (1976) 1293.
- [11] G. H. Posner, G. L. Loomis, H. S. Sawaya, *Tetrahedron Lett.* 1975, 1373.
- [12] K. P. C. Vollhardt, L. S. Winn, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 709.
- [13] Kristallstrukturdaten für **3a**: C₂₂H₃₆Si₄, $M_r = 412.87$, orthorhombische Raumgruppe *Pcab*, $Z = 4$; $a = 12.927(2)$, $b = 13.057(2)$, $c = 18.004(3)$ Å, $V = 3039$ Å³; Cu_{Kα}-Strahlung, $2\theta \leq 115^\circ$, 2079 unabhängige Reflexe. Die Struktur wurde durch direkte Methoden gelöst (SHELX-86), $R = 0.080$, $R_w = 0.099$ für 864 unabhängige Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, CB2 1EW, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden. Eine ähnliche Röntgenstrukturanalyse wurde auch für Verbindung **3b** bei 25 °C durchgeführt: das Tetraalkinylethen-Gerüst konnte leicht lokalisiert werden; jedoch ließ die starke Unordnung in den Triisopropylsilyl-Gruppen keine weitere Verfeinerung der Struktur zu.
- [14] Unabhängig haben H. Hopf et al. kürzlich eine Röntgenstrukturanalyse von Tetraphenylethynylethen durchgeführt und in einer ausführlichen Arbeit beschrieben: H. Hopf, M. Kreutzer, P. G. Jones, *Chem. Ber.* 124 (1991) Nr. 6.
- [15] Y. Li, Y. Rubin, F. Diederich, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 1618.

Einkernige Silylvinyliden-Rhodiumkomplexe aus Silylalkinen: SiMe₃-Wanderung als Alternative zur [1,2]-H-Verschiebung **

Von **Dirk Schneider** und **Helmut Werner***

Professor Rolf Appel zum 70. Geburtstag gewidmet

Die Umwandlung von 1-Alkinen in Vinylidene in der Koordinationssphäre eines Übergangsmetalls wurde in den letz-

[*] Prof. Dr. H. Werner, Dipl.-Chem. D. Schneider
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Am Hubland, W-8700 Würzburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Degussa AG gefördert. Herrn R. Lass und Dr. J. Wolf danken wir für einige wichtige Ratschläge.