

Zur Einordnung der strukturellen (Tabelle 1) und quantenchemischen Befunde für TMT<sup>2+</sup> (Schema 3) bietet sich das „Cyanin-Konzept“ an: Für  $\pi$ -Systeme mit Untereinheiten, in denen sich eine gerade Zahl  $\pi$ -Elektronen über eine ungerade Zahl  $\pi$ -Zentren verteilt, ist bereits vor 25 Jahren anhand von UV/VIS-Meßdaten und zugehörigen HMO-Berechnungen<sup>[8]</sup> auf die unterdessen vielfach strukturell gesicherte<sup>[3a, b, 9]</sup> Verzerrung der Molekülgerüste zu kettenartigen  $\pi$ -Teilsystemen geschlossen worden. Unter diesem Blickwinkel lassen sich auch die Dikationen geeignet Donor-substituierter<sup>3a, 9a]</sup> sowie die Dianionen geeignet Acceptor-substituierter Ethen-Derivate<sup>[3b]</sup> formal als jeweils zwei Cyanin-artige Dreizentren-Teilsysteme [(R<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>C<sup>+</sup>- bzw. (H<sub>5</sub>C<sub>6</sub>)<sub>2</sub>C<sup>-</sup>] mit vier Elektronen, die durch C-C-Einfachbindungen verknüpft und gegeneinander um bis zu 76°<sup>[3a, 9a]</sup> bzw. um 56°<sup>[3b]</sup> verdreht sind, beschreiben. Die überraschenden Strukturen des 1,2,4,5-Tetrakis(dimethylamino)benzoldikations<sup>[9a]</sup> oder des Dikalium-Salzes von 2,5-Dihydroxy-*p*-benzoquinon<sup>[9b]</sup> werden ebenfalls mit je zwei „Cyanin“-Einheiten, hier R<sub>2</sub>N<sup>+</sup>-CCC<sup>+</sup>NR<sub>2</sub> bzw. <sup>+</sup>O-CCC-O<sup>+</sup> mit fünf Zentren und sechs Elektronen interpretiert, die durch 153 bzw. 154 pm lange C-C-Einfachbindungen verknüpft sind. Auch beim hier vorgestellten Dikation TMT<sup>2+</sup> gewinnt trotz der drei anellierten Sechsringe und, obwohl die vollständige Ausbildung zweier Cyanin-Teilsysteme die Entnahme weiterer zwei Elektronen zum Tetrakation erfordern würde, die Bildung positiv geladener und durch verlängerte C-C-Bindungen verknüpfter Ketten H<sub>3</sub>CO-CCC-S<sup>+</sup>-CCC-OCH<sub>3</sub> über eine stärkere cyclische  $\pi$ -Delokalisation.

Das Cyanin-Konzept<sup>[8]</sup> ist somit ein allgemeines und kraftvolles Struktur-Störungskonzept<sup>[10]</sup>, und die Gerüstverzerrungen in weiteren, entsprechend dieser „alten Merkregel“ durch geeignete Redoxreaktionen hergestellten organischen Salzen<sup>[11]</sup> sind daher mit Spannung zu erwarten.

Eingegangen am 14. Januar 1991 [Z 4385]

- [1] Siehe beispielsweise E. Heilbronner, H. Bock: *Das HMO-Modell und seine Anwendung, Band I bis III*, Verlag Chemie, Weinheim 1968–1970.
- [2] Zusammenfassungen aus heutigem Blickwinkel geben z. B. die Vorträge auf dem VI. int. Symp. über „Novel Aromatic Compounds“, Osaka, Japan 1989, veröffentlicht in *Pure Appl. Chem.* 62 3 (1990); eigener Beitrag S. 383–394. Vgl. auch den *E. Hückel* zu seinem 80. Geburtstag gewidmeten Essay „Molekülzustände und Molekülorbitale“, H. Bock, *Angew. Chem.* 89 (1977) 631; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 613 sowie jeweils zit. Lit.
- [3] Vgl. z. B. a) verdrehtes Tetrakis(dimethylamino)ethen-Dikation (H. Bock, K. Ruppert, K. Merzweiler, D. Fenske, H. Goesmann, *Angew. Chem.* 101 (1989) 1715; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 1684); b) verdrehtes Tetraphenylethen-Dianion mit intermolekularem Dibenzo-Na-Sandwich (H. Bock, K. Ruppert, D. Fenske, *ibid.* 101 (1989) 1717 bzw. 28 (1989) 1685) und weitere Kontaktionenpaare wie c) Tetraphenylallyl-Natrium mit intramolekularem Dibenzo-Na-Sandwich (H. Bock, K. Ruppert, D. Fenske, Z. Havlas, *ibid.* 102 (1990) 1095 bzw. 29 (1990) 1042) oder 1,1,4,4-Tetraphenylbutan-1,4-diyl-Dinatrium mit Kettenstruktur (H. Bock, K. Ruppert, Z. Havlas, W. Bensch, W. Hönle, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.*, im Druck; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, im Druck).
- [4] a) Synthese: G. Klar, T. Weiß, *Liebigs Ann. Chem.* 1978, 785; b) Struktur: G. Klar, W. Hinrichs, J. Riedel, *J. Chem. Res.* 1982, 334; c) I. Rowe, B. Post, *Acta Crystallogr.* 11 (1958) 372; d) G. Klar, W. Hinrichs, P. Berges, *Z. Naturforsch. B* 42 (1987) 169 (die Interplanarwinkel betragen in TMT<sup>2+</sup> SbCl<sub>6</sub><sup>-</sup> 180° und in TMT<sup>2+</sup> I<sup>-</sup> 172°); e) G. Klar, K. W. Stender, *Z. Naturforsch. B* 40 (1985) 774; f) A. Rauschenbach, *Diplomarbeit*, Universität Frankfurt 1990; g) Hinweise auf eine Oxidation zum Dikation vgl. [4a], zit. Lit.
- [5] a) Oxidationsmittel ist das vermutlich nach SbCl<sub>5</sub> + H<sub>2</sub>CCl<sub>2</sub> → SbCl<sub>4</sub><sup>+</sup> + H<sub>2</sub>CCl<sub>2</sub><sup>+</sup> gebildete Chlormethyl-Carbokation; Oxidationspotential  $\epsilon^{0\text{a}}$  ≈ +1.6 V (H. Bock, U. Lechner-Knoblauch, *J. Organomet. Chem.* 294 (1985) 295); b) Arbeitsvorschrift: In eine Lösung von 670 mg TMT (2 mmol) in 50 mL über hochgeglühtem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> entwässertem H<sub>2</sub>CCl<sub>2</sub> werden 1.2 g SbCl<sub>5</sub> (4 mmol) in 50 mL H<sub>2</sub>CCl<sub>2</sub> bei Raumtemperatur und unter Argon getropft; es tritt schlagartig Grünfärbung auf. Der ausgefallene amorphe Niederschlag wird unter Ar abgefrittet. Eine bei 40 °C gesättigte H<sub>2</sub>CCl<sub>2</sub>-Lösung des Niederschlags wird unter Ar warm

filtriert, bei 20 °C einen Tag stehengelassen und anschließend auf 5 °C gekühlt. Nach einer Woche sind schwarze, metallisch glänzende Rhomben kristallisiert, die bei Durchstrahlen mit einer Kaltlichtlampe dunkelrot schimmern.

- [6] Kristallstrukturanalyse: TMT<sup>2+</sup>(SbCl<sub>6</sub><sup>-</sup>)<sub>2</sub> (661.88 g mol<sup>-1</sup>),  $a = 963.4(5)$ ,  $b = 2502.3(12)$ ,  $c = 1350.2(7)$  pm,  $\beta = 97.6(3)^\circ$ ;  $V = 3226.4 \times 10^6$  pm<sup>3</sup> (200 K),  $P2_1/n$ ,  $Z = 4$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 27.48$  cm<sup>-1</sup>, SIEMENS AED II mit Graphit-Monochromator,  $3 < 2\theta < 50^\circ$ , 5094 gemessene Reflexe, davon 3478 unabhängige mit  $I > 1.5\sigma(I)$ ;  $R = 0.0524$ ,  $R_w = 0.0530$  ( $w = 1.6648/\sigma^2(F_o + 0.002594F_o^2)$ ). Alle C, O, S, Cl, Sb-Atome anisotrop, alle Thiantren-H-Atome mit festem Temperaturfaktor (0.5), alle Methylprotonen mit gemeinsam verfeinertem Temperaturfaktor als „rigid-body“-Modell. Mittelwerte der nicht bei Abbildung 2 genannten Bindungslängen [pm, ± 0.8] und -winkel [°, ± 0.3]: O-C(H<sub>1</sub>) 146.6; S-C11-C12 125.2, C1-C11-C12 119.9, C3-C2-O 113.4; Sb-Cl 237.3, Sb-Cl 234.8; Cl-Sb-Cl 179; Cl...H 280. Die TMT<sup>2+</sup>-Ionen sind im Gitter schichtweise gestapelt; ihr mittlerer Abstand beträgt 450 pm. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldsdorfer 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55289, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [7] Umfangreiche MNDO- und vor allem PM3-Berechnungen liefern unter anderem folgende Resultate: Die unter Vorgabe von mindestens C<sub>2v</sub>-Symmetrie und planaren Dimethoxybenzol-Einheiten durchgeführten Strukturoptimierungen sagen für die Neutralverbindung TMT einen Interplanarwinkel  $\gamma$  von 150° zwischen den beiden Molekülhälften voraus, welcher den experimentellen Wert von 131° [4b] deutlich übersteigt. Insgesamt sollte jedoch ein außerordentlich flaches Doppelminimum-Potential mit einer Barriere von nur etwa 5 kJ mol<sup>-1</sup> für die Einebnung auf  $\gamma = 180^\circ$  vorliegen, so daß die planare Struktur des Radikalkations [4b] bereits durch Kristallpackungseffekte zu erklären wäre. Für Radikalkation TMT<sup>•+</sup> und Dikation TMT<sup>2+</sup> werden jeweils planare Tetraoxothiantren-Gerüste berechnet. Die zugehörigen PM3-Bildungsenthalpien  $\Delta H_f^\circ$  [kJ mol<sup>-1</sup>] betragen für TMT = 311, für TMT<sup>•+</sup> + 406 und für TMT<sup>2+</sup> + 1501, so daß als adiabatische Ionisierungsenergien  $IE_1^\circ(\text{TMT} \rightarrow \text{TMT}^{\bullet+}) \approx 7.4$  und  $IE_2^\circ(\text{TMT}^{\bullet+} \rightarrow \text{TMT}^{2+}) \approx 11.4$  eV resultieren. Als erste vertikale Ionisierungsenergie von TMT wird nach Koopmans-Theorem  $IE_1 = -\epsilon_1^{\text{PM3}} = 8.0$  eV vorausgesagt. Hiervon ausgehende PM3 CI-Berechnungen mit insgesamt 100 Konfigurationen ergeben für die drei energieärmsten Elektronenübergänge im sichtbaren Spektralbereich folgende Anregungsenergien und Zustandszuordnungen:  $\tilde{\nu}_{m,1} = 13700$  cm<sup>-1</sup> ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ,  $h_{1x} \times h_{1y} = B_{2u}$ ),  $\tilde{\nu}_{m,2} = 15900$  cm<sup>-1</sup> ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ,  $h_{3u} \times h_{3v} = A_g$ ),  $\tilde{\nu}_{m,3} = 16300$  cm<sup>-1</sup> ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ,  $h_{2x} \times h_{3v} = B_{1u}$ ).
- [8] S. Dähne, D. Leupold, *Angew. Chem.* 78 (1966) 1029; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 5 (1966) 984; vgl. auch S. Dähne, F. Moldenhauer, *Prog. Phys. Org. Chem.* 15 (1985) 1–130, zit. Lit.
- [9] a) K. Elbl, C. Krieger, H. A. Staab, *Angew. Chem.* 98 (1986) 1024; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 1023; K. Elbl-Weiser, C. Krieger, H. A. Staab, *ibid.* 102 (1990) 183 bzw. 29 (1990) 211; b) S. Kulpe, *J. Prakt. Chem.* 316 (1974) 353; vgl. auch S. Kulpe, D. Leupold, S. Dähne, *Angew. Chem.* 78 (1966) 639; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 5 (1966) 699.
- [10] Den beiden Gutachtern ohne aromatisch getrübbte Brille danken wir für ihre sachdienlichen Hinweise über Cyanin-Störungen organischer Molekülkationen.
- [11] So zeigt das Dikation von Tetrakis(dimethylamino)-*p*-benzoquinon eine Twist-Konformation mit zwei Cyanin-Untereinheiten <sup>••</sup>N-C-C(O)-C-N<sup>••</sup> (H. Bock, K. Ruppert, C. Näther, Z. Havlas, unveröffentlicht).

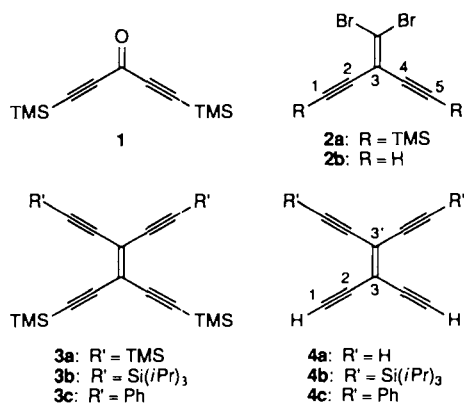
## Tetraethinylethen\*\*

Von Yves Rubin, Carolyn B. Knobler und François Diederich\*  
Professor Heinz A. Staab zum 65. Geburtstag gewidmet

Trotz der enormen Bedeutung von Acetylen und Ethylen für die Chemie hat das Tetraalkinylethen-System bisher nur wenig Aufmerksamkeit gefunden<sup>[1]</sup>. Unsere Arbeiten zur Synthese molekularer und polymerer Kohlenstoff-Allotrope

[\*] Prof. Dr. F. Diederich, Y. Rubin, C. B. Knobler  
Department of Chemistry and Biochemistry  
University of California  
Los Angeles, CA 90024-1569 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (USA) gefördert. Nach den IUPAC-Regeln wäre die Titelverbindung als 3,4-Diethinyl-3-hexen-1,5-dien zu bezeichnen. Der Trivialname Tetraethinylethen ist aber einprägsamer und gleichfalls eindeutig.



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

Ein allgemeiner Zugang zu **4a** und den Derivaten **4b** und **4c** erforderte die Darstellung der unterschiedlich geschützten Tetraalkynylethene **3a–3c** (Tabelle 1). Dementsprechend wurde 1,5-Bis(trimethylsilyl)-1,4-pentadiin-3-on **1**<sup>[10]</sup> mit CBr<sub>4</sub>/PPh<sub>3</sub> in das Dibromid **2a** übergeführt<sup>[11]</sup>. Die durch [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] katalysierte Alkinylierung von **2a** mit Trimethylsilylacetylen, Triisopropylsilylacetylen oder Phenylacetylen in Gegenwart von Cul und *n*-Butylamin in Benzol bei 25 °C lieferte die Tetraalkynyl derivative **3a**<sup>[1b]</sup>, **3b** bzw. **3c**<sup>[12]</sup>. Durch Abspaltung der Trimethylsilyl-Schutzgruppen in **2a** und **3a–3c** mit katalytischen Mengen K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 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.

Tetraethynylethen **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-<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von **4a** in [D<sub>6</sub>]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<sub>4</sub> zeigt eine charakteristische, starke C–H-Valenzschwingungsbande bei 3307 cm<sup>–1</sup> sowie eine schwächere C≡C-Valenzschwingungsbande bei 2102 cm<sup>–1</sup> (Abb. 1). Die beiden starken Ab-

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

<p><b>2a</b>: Ausb. 66%; Öl; FT-IR (CCl<sub>4</sub>): <math>\tilde{\nu}</math> = 2156, 2133 (C≡C) cm<sup>–1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): <math>\delta</math> = 0.23 (s); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): <math>\delta</math> = –0.45, 100.1, 102.6, 110.5, 114.3.</p> <p><b>2b</b>: Ausb. 65%; Fp &gt; 35 °C; FT-IR (CCl<sub>4</sub>): <math>\tilde{\nu}</math> = 3306 (≡CH), 2117 (C≡C) cm<sup>–1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): <math>\delta</math> = 3.52 (s); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): [a]: <math>\delta</math> = 79.5 (dd, <sup>2</sup>J = 50.7, <sup>4</sup>J = 1.4 Hz; C-2,4), 84.4 (d, <sup>1</sup>J = 256.7 Hz; C-1,5), 111.7 (t, <sup>4</sup>J = 3.6 Hz; CBr<sub>2</sub>), 112.5 (t, <sup>3</sup>J = 4.9 Hz; C-3).</p> <p><b>3a</b> [1b]: Ausb. 88%; Fp = 199–201 °C (Lit.: Fp = 203–205 °C); FT-IR (CCl<sub>4</sub>): <math>\tilde{\nu}</math> = 2164, 2145 (C≡C) cm<sup>–1</sup>; <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): <math>\delta</math> = –0.2, 101.0, 105.3, 118.8; UV-VIS (MeOH): <math>\lambda_{\text{max}}</math> = 214 (<math>\epsilon</math> = 15 600), 224 (18 300), 262 sh (8590), 270 (10 800), 285 (10 200), 315 sh (15 600), 326 (24 800), 335 (30 300), 350 (39 400) nm.</p> <p><b>3b</b>: Ausb. 65%; Fp = 156–157 °C; FT-IR (CCl<sub>4</sub>): <math>\tilde{\nu}</math> = 2159, 2143 (C≡C) cm<sup>–1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): <math>\delta</math> = 0.20 (s, 18 H; SiMe<sub>3</sub>), 1.10 (s, 42 H; C/H(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): <math>\delta</math> = –0.34, 11.2, 18.7, 101.2, 102.2, 103.7, 104.7, 117.0, 118.9; UV-VIS (MeOH): <math>\lambda_{\text{max}}</math> = 213 (<math>\epsilon</math> = 14 800), 223 (16 100), 274 (10 800), 288 (10 700), 316 sh (16 200), 328 (26 700), 336 (32 700), 351 (44 900) nm.</p> <p><b>3c</b>: Ausb. 61%; Fp = 112.5–113.5 °C; FT-IR (CCl<sub>4</sub>): <math>\tilde{\nu}</math> = 2199, 2143 (C≡C), 1596 (C=C) cm<sup>–1</sup>; <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): <math>\delta</math> = –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): <math>\lambda_{\text{max}}</math> = 219 sh (<math>\epsilon</math> = 20 800), 225 (23 300), 238 sh (17 400), 245 sh (16 800), 249 sh (16 400), 271 sh (20 900), 278 (23 100), 283 sh (22 500), 295 (22 800), 358 (30 500), 372 (31 500), 380 sh (29 700) nm.</p> <p><b>4a</b>: Ausb. 87%; Fp &gt; 30 °C (Zers.); FT-IR (CCl<sub>4</sub>): <math>\tilde{\nu}</math> = 3307 (≡C–H), 2102 (C≡C), 653, 632 (≡C–H<sub>Distort</sub>) cm<sup>–1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]Aceton): <math>\delta</math> = 4.38 (s); <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>6</sub>]Aceton): [a]: <math>\delta</math> = 80.1 (d, <sup>2</sup>J = 50.6 Hz; C-2), 89.8 (d, <sup>1</sup>J = 257.4 Hz; C-1), 119.1 (m; C-3); UV-VIS (MeOH): <math>\lambda_{\text{max}}</math> = 242 sh (<math>\epsilon</math> 4860), 250 (5290), 264 (5500), 286 sh (13 800), 295 sh (19 800), 301 (22 900), 313 (25 800) nm; HR-MS: <math>m/z</math> (<math>M^+</math>, C<sub>10</sub>H<sub>4</sub>), ber. 124.0313, beob. 124.0311.</p> <p><b>4b</b>: Ausb. 99%; Öl; IR (CCl<sub>4</sub>): <math>\tilde{\nu}</math> = 3302 (≡C–H), 2152, 2096 (C≡C) cm<sup>–1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): <math>\delta</math> = 1.10 (s, 42 H; C/H(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.49 (s, 2 H; ≡CH); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): [a]: <math>\delta</math> = 11.2 (dm, <sup>1</sup>J = 119.7 Hz; CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 18.5 (qm, <sup>1</sup>J = 126.3 Hz; CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 80.2 (dd, <sup>2</sup>J = 49.7, <sup>4</sup>J = 1.7 Hz; C-2), 86.5 (d, <sup>1</sup>J = 255.3 Hz; C-1), 102.7 (s), 102.9 (s), 115.6 (t, <sup>3</sup>J = 5.0 Hz; C-3), 121.4 (t, <sup>4</sup>J = 2.9 Hz; C-3'); UV-VIS (MeOH): [b]: <math>\lambda_{\text{max}}</math> = 217 (<math>\epsilon</math> = 11 600), 273 sh (10 200), 288 (12 400), 303 sh (15 600), 314 sh (24 100), 320 (27 500), 334 (34 300) nm; HR-MS: <math>m/z</math> (<math>M^+</math>, C<sub>28</sub>H<sub>44</sub>Si<sub>2</sub>), ber. 436.2981, beob. 436.2966.</p> <p><b>4c</b>: Öl [c]; FT-IR (CCl<sub>4</sub>): <math>\tilde{\nu}</math> = 3307 (≡CH), 2196 (C≡C), 1598 (C=C) cm<sup>–1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]Aceton): <math>\delta</math> = 4.11 (s, 2 H; ≡CH), 7.35–7.45 (m, 6 H; Ph), 7.5–7.55 (m, 4 H; Ph); <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>6</sub>]Aceton): <math>\delta</math> = 80.8, 86.7, 88.6, 99.5, 115.6, 120.7, 122.5, 129.0, 129.9, 132.3; UV-VIS (MeOH): <math>\lambda_{\text{max}}</math> = 229 (<math>\epsilon</math> = 17 200), 237 (17 300), 241 sh (17 100), 248 sh (15 900), 267 sh (18 000), 274 (20 600), 280 (20 600), 290 (22 400), 350 (30 700), 361 sh (26 300) nm; HR-MS: <math>m/z</math> (<math>M^+</math>, C<sub>22</sub>H<sub>12</sub>), ber. 276.0939, beob. 276.0932.</p>	
---	--

[a] Gated-Decoupling-<sup>13</sup>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<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und anschließende Zugabe von 10  $\mu$ L 36proz. HCl erhalten. Die angegebenen Werte der Absorptionskoeffizienten  $\epsilon$  basieren auf der Annahme quantitativ erfolgter Abspaltung der TMS-Schutzgruppen. [c] Das reife Öl polymerisiert binnen 5 s.

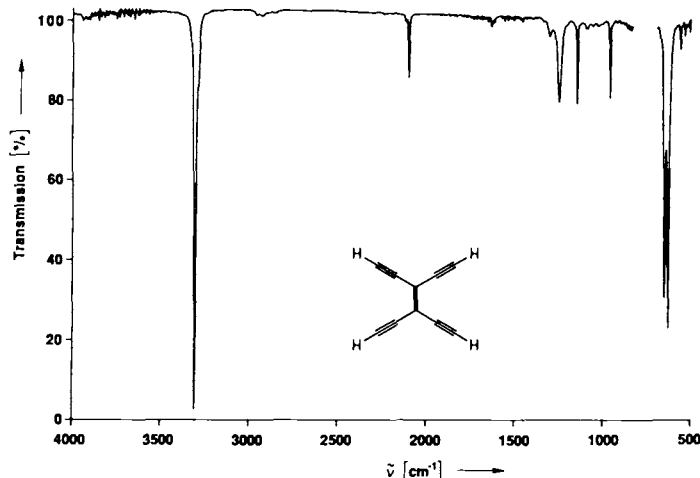


Abb. 1. FT-IR-Spektrum von **4a** in verdünnter CCl<sub>4</sub>-Lösung.

sorptionen bei 653 und 632  $\text{cm}^{-1}$  sind auf gekoppelte C–H-Deformationsschwingungen zurückzuführen. Das UV-Spektrum von **4a** in MeOH ähnelt demjenigen des  $\text{SiMe}_3$ -substituierten Derivats **3a**<sup>[1b]</sup>, jedoch sind die Absorptionsbanden von **4a** etwas verbreitert und um etwa 20–35 nm zu niedrigeren Wellenlängen hin verschoben (Abb. 2).

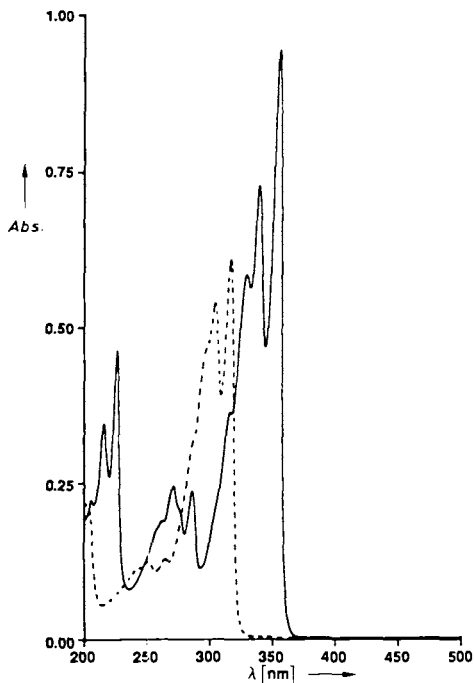


Abb. 2. Elektronenabsorptionsspektrum von **3a** (—) und **4a** (---) in MeOH.  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $d = 1\text{ cm}$ ,  $[\mathbf{3a}] = [\mathbf{4a}] = 2.33 \times 10^{-5}\text{ M}$ .

Das stabile Tetrakis(trimethylsilyl)-Derivat **3a** wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert (Abb. 3)<sup>[13, 14]</sup>. 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*-Endiine berechnet wurden<sup>[15]</sup> –, ist der C3'–C3–C4-Bindungswinkel mit 118.2(7)° ungewöhnlich klein. Packungseffekte im Kristallgitter sind wahrscheinlich für die beobachtete Winkelverzerrung verantwortlich<sup>[4]</sup>. Die Bindungslängen in **3a** sind normal.

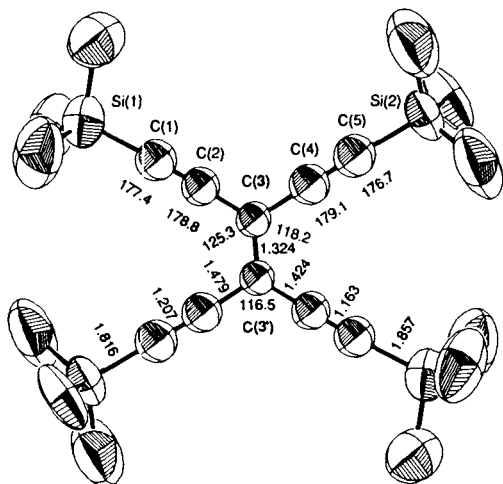


Abb. 3. Molekülstruktur von **3a** im Kristall<sup>[13]</sup>.

## Arbeitsvorschrift

**4a:** Eine Lösung von 1.25 g (3.0 mmol) Tetrakis(trimethylsilyl)ethen **3a** in 50 mL Methanol wurde mit 200 mg festem  $\text{K}_2\text{CO}_3$  15 min bei  $25^\circ\text{C}$  gerührt. Die Mischung wurde anschließend unter Rühren in ein Pentan-Wasser-Gemisch gegossen, die organische Phase mit Wasser gewaschen und mit  $\text{MgSO}_4$  sowie mit Kieselgel getrocknet. Durch Abdampfen des Lösungsmittels bei  $\leq 25^\circ\text{C}$  wurden 325 mg (87%) der Verbindung **4a** in Form flüchtiger, farbloser Plättchen erhalten, welche binnen 2 min bräunlich werden. Lösungen von **4a** in Diethylether lassen sich mehr als zwei Monate bei  $-5^\circ\text{C}$  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. Schoenen, 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**:  $\text{C}_{22}\text{H}_{36}\text{Si}_4$ ,  $M_r = 412.87$ , orthorhombische Raumgruppe  $Pcab$ ,  $Z = 4$ ;  $a = 12.927(2)$ ,  $b = 13.057(2)$ ,  $c = 18.004(3)$  Å,  $V = 3039$  Å<sup>3</sup>,  $\text{Cu}_K\alpha$ -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, GB-Cambridge CB2 1EW, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden. Eine ähnliche Röntgenstrukturanalyse wurde auch für Verbindung **3b** bei  $25^\circ\text{C}$  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 Tetraphenylethinylethen 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: $\text{SiMe}_3$ -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.