

$\bar{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2015$ vs. 1634 m; MS(FAB): m/z : 517 $[M]^+$; $^1\text{H-NMR}$ (270.27 MHz, CD_3NO_2): $\delta = 9.71$ (br, NH), 7.60 (br, NH_2), 7.24 (m, 5H, C_6H_5), 5.74 (s, 5H, C_5H_5), 4.87 (s, 1H, CH), 2.62 (s, 3H, SCH_3); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67.94 MHz, CD_3NO_2 , 20°C): $\delta = 209.3$ (CO), 209.4 (W-CO-N), 184.6 (N-C-S), 142.4, 129.7, 128.3, 127.4 (C_6H_5), 92.9 (C_5H_5), 74.6 (W-C), 21.6 (SCH_3).

2b: Analog der Vorschrift für **2a** werden 0.27 g (0.50 mmol) **1b** mit 0.035 g (0.46 mmol) Thioharnstoff in 5 mL Acetonitril umgesetzt und aufgearbeitet. Hellgelbes Pulver. Ausbeute: 75%. IR (CH_3CN): $\bar{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2015$ vs. 1635 m; MS(FAB): m/z : 531 $[M]^+$; $^1\text{H-NMR}$ (270.27 MHz, CD_3NO_2): $\delta = 9.66$ (br, NH), 7.56 (br, NH_2), 7.15 (m, 4H, C_6H_4), 5.73 (s, 5H, C_5H_5), 4.84 (s, 1H, CH), 2.61 (s, 3H, SCH_3), 2.38 (s, 3H, CH_3); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67.94 MHz, CD_3NO_2 , 20°C): $\delta = 209.4$ (CO), 209.3 (W-CO-N), 184.7 (N-C-S), 139.4, 138.5, 130.2, 127.3 (C_6H_4), 92.8 (C_5H_5), 74.8 (W-C), 21.5 (SCH_3), 20.9 (CH_3).

3a: Bei -30°C werden 0.37 g (0.70 mmol) **1a** in 10 mL Dichlormethan portionsweise mit 0.08 g (0.65 mmol) Selenoharnstoff in 10 mL Acetonitril versetzt. Nach 6 h wird wie im Falle von **2a** aufgearbeitet. Hellgelbes Pulver. Ausbeute: 60%. IR (CH_3CN): $\bar{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2014$ vs. 1634 m; MS(FAB): m/z : 441 $[M]^+$; $^1\text{H-NMR}$ (270.27 MHz, CD_3COCD_3): $\delta = 9.36$ (br, NH), 8.57 (br, NH_2), 7.24 (m, 5H, C_6H_5), 5.85 (s, 5H, C_5H_5), 3.75 (s, 1H, CH), 2.71 (s, 3H, SCH_3); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67.94 MHz, CD_3COCD_3 , -50°C , $^1J(^{13}\text{C}_\text{W}, ^{13}\text{C})$ in Klammern): $\delta = 209.3$ (CO, 140.5 Hz), 210.6 (W-CO-N, 125.1 Hz), 184.7 (N-C-Se, 106.0 Hz), 142.4, 129.7, 128.3, 127.3 (C_6H_4), 92.9 (C_5H_5), 74.6 (W-C), 21.5 (SCH_3).

3b: Entsprechend der Vorschrift für **3a** werden 0.54 g (1.00 mmol) **1b** in 10 mL Dichlormethan bei -30°C portionsweise mit 0.11 g (0.89 mmol) Selenoharnstoff in 10 mL Acetonitril versetzt. Analoge Aufarbeitung ergibt **3b** als hellgelbes Pulver. Ausbeute: 69%. IR (CH_3CN): $\bar{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2013$ vs. 1634 m; MS(FAB): m/z : 578 $[M]^+$; $^1\text{H-NMR}$ (270.27 MHz, CD_3COCD_3): $\delta = 9.30$ (br, NH), 8.60 (br, NH_2), 7.05 (m, 4H, C_6H_4), 5.84 (s, 5H, C_5H_5), 3.75 (s, 1H, CH), 2.69 (s, 3H, SCH_3), 2.33 (s, 3H, CH_3); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67.94 MHz, CD_3COCD_3 , -50°C): $\delta = 209.4$ (CO), 210.3 (W-CO-N), 178.6 (N-C-Se), 139.3, 136.4, 129.3, 126.3 (C_6H_4), 91.4 (C_5H_5), 70.5 (W-C), 21.8 (SCH_3), 20.6 (CH_3).

Eingegangen am 5. April 1993 [Z 5980]

- [1] R. R. Schrock, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 300, 249–262.
- [2] R. Torecki, G. A. Vaughan, R. R. Schrock, W. M. Davies, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 127–137.
- [3] J.-L. Couturier, M. Leconte, J.-M. Basset in *Transition Metal Carbyne Complexes* (Hrsg.: F. R. Kreißl), Kluwer, Dordrecht, **1993**, S. 39–50.
- [4] C. B. Gorman, E. J. Ginsburg, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 1397–1409.
- [5] K. Weiss, R. Goller, M. Denzner, K. Löbel, J. Ködel in *Transition Metal Carbyne Complexes* (Hrsg.: F. R. Kreißl), Kluwer, Dordrecht, **1993**, S. 55–66.
- [6] J. P. Collman, M. Kubota, F. D. Vastine, J. Y. Sun, J. W. Kang, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 5430–5437.
- [7] W. Beck, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 383, 143–160.
- [8] W. P. Fehlhammer, G. Christian, A. Mayr, *J. Organomet. Chem.* **1980**, 199, 87–98.
- [9] H. Werner, J. Wolf, U. Schubert, *Chem. Ber.* **1983**, 116, 2848–2854.
- [10] W. A. Herrmann, A. Stüffl, M. L. Ziegler, K. Weidenhammer, *Chem. Ber.* **1979**, 112, 1731–1742.
- [11] H. Werner, B. Heiser, H. Otto, *Chem. Ber.* **1985**, 118, 3931–3938.
- [12] H. Werner, B. Strecker, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 413, 379–397.
- [13] K. H. Dötz in *Transition Metal Carbene Complexes* (Hrsg.: K. H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F. R. Kreißl, U. Schubert, K. Weiss), Verlag Chemie, Weinheim **1983**, S. 191–226.
- [14] J. Wolf, R. Zolk, U. Schubert, H. Werner, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 340, 161–178.
- [15] A. Höhn, H. Werner, *Chem. Ber.* **1988**, 121, 881–886.
- [16] H. Werner, U. Brekau, M. Dziallas, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 406, 237–260.
- [17] K. Weiss in *Carbyne Complexes* (Hrsg.: H. Fischer, P. Hofmann, F. R. Kreißl, R. R. Schrock, U. Schubert, K. Weiss), VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim **1988**, S. 205–228.
- [18] C. M. Stegmair, W. Ullrich, W. Schütt, P. Kiprof, F. R. Kreißl, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 1571–1573.
- [19] E. O. Fischer, T. L. Lindner, G. Huttner, P. Friedrich, F. R. Kreißl, J. O. Besenhard, *Chem. Ber.* **1977**, 110, 3397–3404.
- [20] H. Fischer, P. Hofmann, F. R. Kreißl, R. R. Schrock, U. Schubert, K. Weiss, *Carbyne Complexes*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, **1988**.
- [21] C. M. Stegmair, W. Schütt, W. Ullrich, P. Kiprof, J. Ostermeier, F. R. Kreißl, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 447, 251–259.
- [22] N. Ullrich, C. M. Stegmair, H. Keller, E. Herdtweck, F. R. Kreißl, *Z. Naturforsch. B* **1990**, 45, 921–925.
- [23] W. Schütt, N. Ullrich, F. R. Kreißl, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 408, C5–C8.
- [24] C. M. Stegmair, J. Ostermeier, W. Schütt, F. R. Kreißl, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [25] Kristallstrukturdaten von Komplex **2a**: $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{BF}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2\text{W} \cdot 0.25 \text{Et}_2\text{O} \cdot 0.125 \text{CH}_3\text{CN}$, $M_r = 604.1$ (ohne Lösungsmittel), rhomboedrisch, R_3 ,

$a = 3052.2(2)$, $b = 3052.2(2)$, $c = 1402.1(1)$ pm, $\gamma = 120^\circ$, $V = 11\,312(2) \times 10^6 \text{ pm}^3$, $Z = 18$, $-80 \pm 3^\circ\text{C}$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.596$ (ohne Lösungsmittel) g cm^{-3} , 6308 gemessene Reflexe (ohne R -Zentrierung), von denen 3683 unabhängig und 3467 beobachtet mit $I > 1.0\sigma(I)$ (ω -Scan, $1.0^\circ < \theta < 25.0^\circ$, $(0.75 + 0.25 \cdot \tan \theta)^\circ \pm 25\%$, $\pm h$, $\pm k$, $\pm l$, MoK_α , $\lambda = 71.073$ pm, Enraf-Nonius-CAD4). $R = 0.035$, $R_w = 0.035$, Goodness of fit = 3.237, $\Delta\rho_{\text{min.}}$ (max./min) $+0.61/-0.59 \text{ e \AA}^{-3}$. Um die Gitterpositionen (0, 0, 0), (1/3, 2/3, 2/3) und (2/3, 1/3, 1/3) sind große Freiräume mit jeweils ca. 1000 \AA^3 vorhanden. In der Summe sind ca. 25% des Gitters leer! Selbst bei voller Belegung der Etherplätze verbleiben noch ca. 260 \AA^3 unbesetzte Gitterplätze, knapp 10% des Zellvolumens. Die in den Hohlräumen eingelagerten geringen Lösungsmittelmengen sind röntgenographisch nicht zu finden. Die Kationen stehen mit den Anionen über schwache Wasserstoffbrücken in Wechselwirkung. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-57414, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[26] F. R. Kreißl, F. X. Müller, D. L. Wilkinson, G. Müller, *Chem. Ber.* **1989**, 122, 289–290.

[27] V. A. Semion, Y. T. Struchkov, *Zh. Strukt. Khim.* **1968**, 9, 1046–1047.

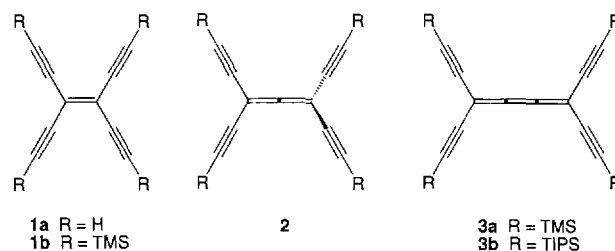
[28] F. R. Kreißl, N. Ullrich, *Chem. Ber.* **1989**, 122, 1487–1488.

Tetrakis(trialkylsilylethynyl)butatrien und 1,1,4,4-Tetrakis(trialkylsilylethynyl)-1,3-butadien: neue kreuzkonjugierte Chromophore**

Von Jan-Dirk van Loon, Paul Seiler und François Diederich*

Professor Jack D. Dunitz zum 70. Geburtstag gewidmet

Im Anschluß an die Synthese des Tetraethynylethens **1a**^[1] und einer Reihe unterschiedlich geschützter Derivate^[2] wandten wir uns den Tetraethynylcumulenen zu, welche neue Chromophore von beträchtlichem theoretischem und praktischem Interesse sind^[3]. Das Allen **2** ist ein möglicher Vor-

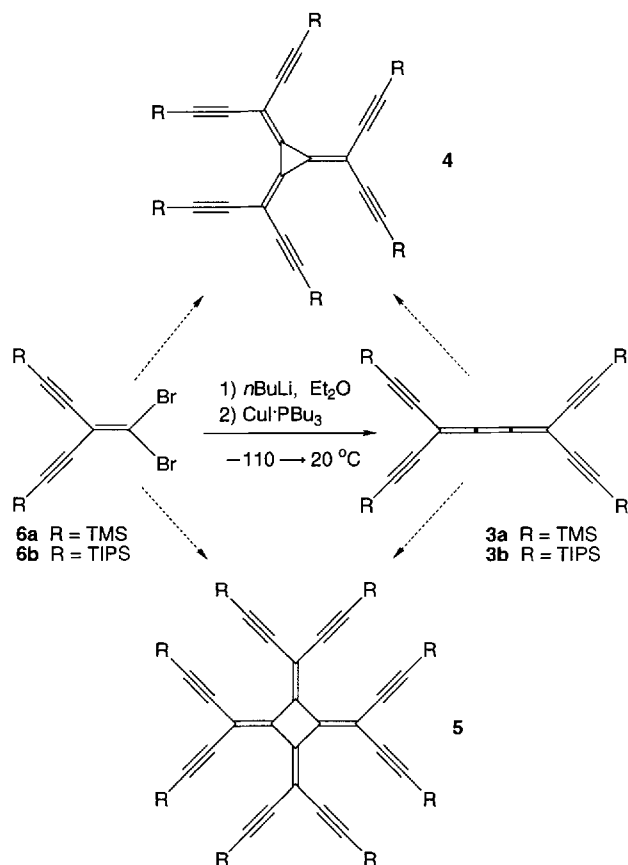


läufer für ein dreidimensionales, ausschließlich aus Kohlenstoffatomen aufgebautes Netzwerk^[4], und das Butatrien **3** sollte sich durch Addition von Carbenen oder Carbenoiden^[5] in das [3]Radialen **4** oder, durch photochemische, thermische^[6] oder metallkatalysierte^[7] Dimerisierung, in das [4]Radialen **5** umwandeln lassen, zwei mögliche Vorstufen für andere, zweidimensionale Kohlenstoff-Netzwerke (Schema 1)^[4,5].

Wird das TMS-geschützte Dibromolefin **6a** mit einem Äquivalent $n\text{BuLi}$ in Et_2O bei $T < -100^\circ\text{C}$ und anschließend mit einem Äquivalent $\text{CuI} \cdot \text{PBu}_3$ bei $T < -85^\circ\text{C}$ umgesetzt^[8], so bildet sich das Tetraethynylbutatrien **3a** in 55% Ausbeute als brauner, metallisch schillernder Festkörper^[9].

[*] Prof. Dr. F. Diederich, Dr. J.-D. van Loon, P. Seiler
Laboratorium für Organische Chemie
ETH-Zentrum
Universitätstrasse 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)
Telefax: Int. +1/261-3524

[**] J.-D. v. L. dankt der Dutch National Science Foundation (NWO) für ein Postdoktorandenstipendium.



Schema 1. Synthese der Tetraethynylbutatriene **3a/b** und mögliche Wege zu den perethynylierten Radialenen **4** und **5**. TMS = Trimethylsilyl; TIPS = Triisopropylsilyl.

In ähnlicher Weise liefert das TIPS-geschützte Olefin **6b** das Cumulen **3b** als einen gelben Feststoff in 42 % Ausbeute. Die TMS-geschützte Verbindung **3a** zersetzt sich im festen Zustand, sogar bei -20°C , ist jedoch in verdünnter Hexanlösung stabil. Im Gegensatz dazu läßt sich das TIPS-Derivat **3b** als stabiler Feststoff bei Raumtemperatur aufbewahren und zersetzt sich erst oberhalb 150°C . Die beiden Butatriene **3a** und **3b** haben ähnliche spektroskopische Eigenschaften. Im ^{13}C -NMR-Spektrum von **3b** in CDCl_3 werden vier Signale für quartäre C-Atome gefunden, wobei der für die beiden zentralen C-Atome der Butatrieneinheit charak-

teristische Peak bei $\delta = 150.6$ erscheint. Das IR-Spektrum zeigt je eine schwache $\text{C}\equiv\text{C}$ - und $\text{C}=\text{C}$ -Streckschwingungsbande bei 2144 cm^{-1} bzw. 1628 cm^{-1} . Das Elektronen-Absorptionsspektrum von **3b** in Hexan spiegelt den gegenüber **1b** ausgedehnten Chromophor wider (Abb. 1)^[11]. Die längstwellige Bande im Spektrum von **3b** bei $\lambda_{\text{max}} = 424\text{ nm}$ zeigt einen außergewöhnlich hohen molaren Extinktionskoeffizienten ($\epsilon = 138000$) und ist um 74 nm bathochrom gegenüber der längstwelligen Bande im Spektrum von **1b** verschoben.

Der eindeutige Nachweis der kreuzkonjugierten Butatrienstruktur von **3a** gelang durch eine Tieftemperatur-Röntgenstrukturanalyse an Kristallen, die aus Aceton gezüchtet wurden (Abb. 2)^[10]. Der Chromophor in **3a** ist nahezu planar; die maximale Abweichung aus der besten Ebene durch das Tetraethynyl[3]cumulen-Gerüst beträgt 0.09 \AA . Die Werte der Bindungslängen und Bindungswinkel entsprechen denjenigen, welche aufgrund der Kristallstrukturanalysen von Tetraethynylethen^[1, 2] und Butatrien-Derivaten^[11] erwartet werden konnten. Alle Versuche, **3a** und **3b** ohne Zersetzung und/oder Polymerisation zu entschützen, sind bisher fehlgeschlagen.

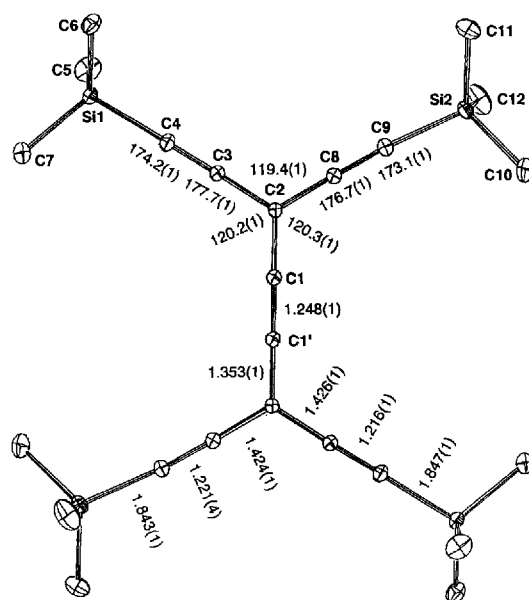


Abb. 2. Molekülstruktur von **3a** im Kristall. Schwingungsellipsoide für 50 % Wahrscheinlichkeit.

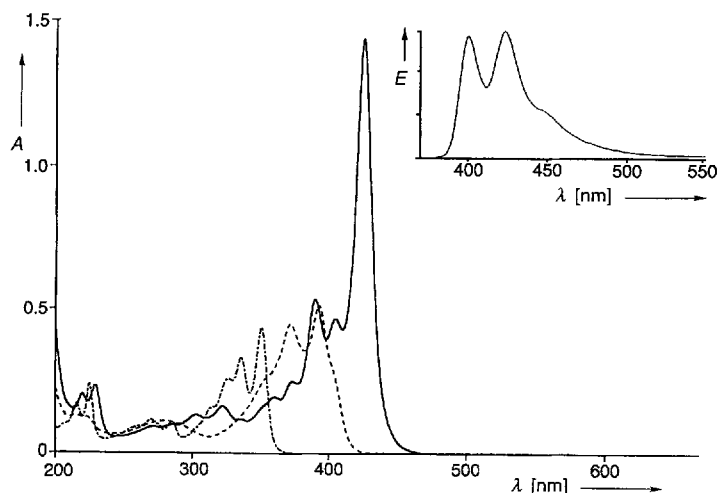
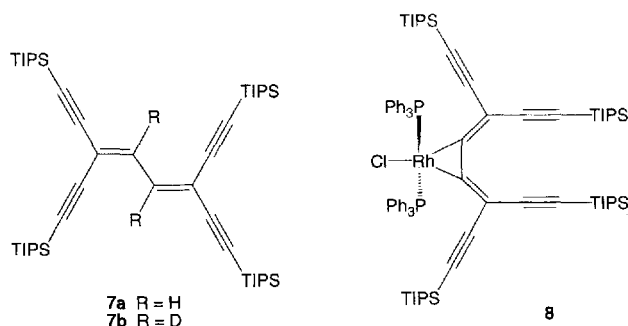


Abb. 1. Elektronen-Absorptionsspektren von **1b** (---), **3b** (—) und **7a** (····) in Hexan. $T = 298\text{ K}$, $d = 1\text{ cm}$, $c = 1.053 \times 10^{-5}\text{ M}$ für alle Verbindungen. Oben rechts: Fluoreszenzspektrum von **7a**, $\lambda_{\text{exc}} = 350\text{ nm}$.

Beim Versuch der Synthese des [4]Radialens **5** folgten wir einer Vorschrift von West et al., die „Dichinoethylen“, ein kreuzkonjugiertes Butatrien, zu einem [4]Radialen in Gegenwart von Triphenylphosphan dimerisierten, wobei wahrscheinlich das Phosphan die Reaktion durch nucleophilen Angriff an die zentrale Cumulen-Doppelbindung einleitete^[7]. Wurde das Tetraalkinylcumulen **3b** 12 h bei 20°C mit PPh_3 im Überschuß in Hexan, Benzol oder Dichlormethan umgesetzt, so wurde nicht das [4]Radialen **5** erhalten, sondern das 1,3-Butadien **7a** als gelbes Öl in 78 % Ausbeute^[9]. Im ^1H -NMR-Spektrum von **7a** erscheint das Signal der Olefinprotonen bei $\delta = 7.24$. Das UV/VIS-Spektrum von **7a** (Abb. 1) zeigt, in Einklang mit einem weniger versteiften Chromophor, eine geringere Schwingungsfineinstruktur als das Spektrum von **1b** oder **3b**, und die längstwellige Bande von **7a** bei $\lambda_{\text{max}} = 392\text{ nm}$ liegt in der Mitte zwischen den entsprechenden Absorptionen von **1b** und **3b**. Im Gegensatz zu **1b** und **3b** ist das kreuzkonjugierte 1,3-Butadien **7a** stark

Die milde, hochspezifische Reduktion^[12] des Cumulens **3b** wird durch den Angriff von Triphenylphosphan an der zentralen Doppelbindung unter Bildung eines Zwitterions eingeleitet, das am vinyli-schen Carbanionzentrum durch Spuren Feuchtigkeit protoniert wird^[13a]. Das hierbei gebildete Hydroxid-Ion reagiert anschließend mit dem vinyli-schen Phosphonium-Ion, wobei unter Eliminierung von Triphenylphosphanoxid und nochmaliger Protonierung **7a** gebildet wird. Dieser Mechanismus wird durch die Beobach-



tung gestützt, daß die Reduktion von **3b** in Gegenwart von D₂O ausschließlich das doppelt deuterierte Butadien **7b** liefert. Die Reduktion einer Doppelbindung mit Phosphanen war vorher nur für aktivierte Olefine HRC=CRH (R = CO₂Me, CPh)^[13a] sowie für 7,7,8,8-Tetracyan-*p*-chinodimethan (TCNQ) und Tetracyanethylen (TCNE) beschrieben worden^[13b]. Wir erklären die leichte Reduktion von **3b** mit der Begünstigung des PPh₃-Angriffs durch den aktivierenden elektronenanziehenden Effekt der beiden aus sp-C-Atomen aufgebauten Diethynylmethylen-Fragmente auf die zentrale Doppelbindung und mit der Delokalisierung der anionischen Ladung und der dadurch bewirkten Stabilisierung des entstandenen Zwitterions durch diese Fragmente^[14]. Dementsprechend wird nichtaktiviertes 1,4-Bis-(pentamethylen)-1,2,3-butatrien^[6] nicht durch PPh₃ reduziert.

Rhodium(I) bildet sowohl mit Butatrienen^[15] als auch mit Alkinen^[16] stabile η^2 -Komplexe, und wir waren daran interessiert herauszufinden, ob beide in Verbindung **3b** vorliegenden π -Systeme an das Metall-Ion koordinieren oder ob es zur regioselektiven Komplexbildung kommt. Bei der Umsetzung von **3b** mit einem Äquivalent $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}]$ in CH_2Cl_2 bei 20 °C wurde der Komplex **8** (Schmp. 202–203 °C) in 57% Ausbeute als orangegelber Feststoff erhalten^[9]. Bei dieser Umsetzung entsteht regelmäßig das Butadien **7a** als Nebenprodukt in 40% Ausbeute, wahrscheinlich durch Reaktion von **3b** mit dem einen Äquivalent PPh_3 , das während der Bildung von **8** freigesetzt wird. Das ^1H -NMR-Spektrum von **8** in CDCl_3 zeigt ein komplexes Signalmuster für die Protonen der TIPS-Gruppen, da deren freie Drehbarkeit durch sterische Hinderung im Komplex stark eingeschränkt ist. Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt zwei Gruppen von acetylenischen C-Atomen bei $\delta = 108.4$ und 104.3 ($\text{Si-C}\equiv\text{C}$) sowie 93.6 und 92.7 ($\text{Si-C}\equiv\text{C}$), was auf eine symmetrische Struktur als Folge der Komplexierung an der zentralen cumulenischen Doppelbindung hinweist. Die beiden metallocyclischen C-Atome geben ein Multiplett bei $\delta = 146.7$, wobei die Kopplung sowohl zum Rhodium(I) als auch zu den Phosphoratomen erfolgt.

Der eindeutige Nachweis der selektiven Komplexbildung an der zentralen Doppelbindung der Butatrieneinheit in **8** wurde durch die Tieftemperatur-Röntgenstrukturanalyse an aus

Aceton gezüchteten Kristallen geliefert^[10]. Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$, und die asymmetrische Elementarzelle enthält zwei unabhängige Moleküle von denen Molekül 1 in Abbildung 3 gezeigt ist. Die Rh-C-Bindungslängen betragen $2.00 \pm 0.01 \text{ \AA}$ und liegen in der Größenordnung derjenigen in anderen Cumulen-Rhodium-Komplexen^[15]. Die C-C-Bindung im Metallacyclus (1.35 \AA) ist beträchtlich gegenüber der C=C-Bindung in **3b** (1.25 \AA) verlängert, was die durch die Koordination am Rhodium bedingte geringere Bindungsordnung widerspiegelt. Die beiden PPh_3 -Liganden sind axial koordiniert; in Lösung weist die Analyse der C(Phenyl)-P-Kopplungskonstanten im ^{13}C -NMR-Spektrum ebenfalls auf das Vorliegen *trans*-koordinierter Phosphane hin.

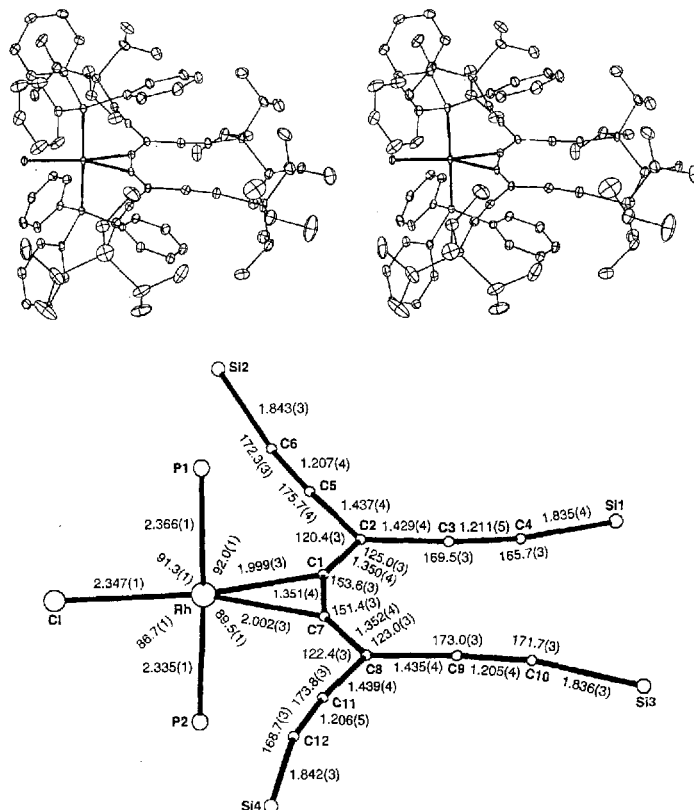


Abb. 3. Molekülstruktur von **8** im Kristall. Schwingungsellipsoide für 50% Wahrscheinlichkeit.

Das aus den Tetraethinylcumulen-Kohlenstoffatomen, dem Rhodium und dem Chloratom bestehende zentrale Gerüst der beiden Moleküle 1 (Abb. 3 unten) und 2 in der Elementarzelle von **8** ist ziemlich eben (innerhalb 0.34 Å). Als Folge der Komplexbildung am Rhodium und der Gegenwart der beiden sterisch anspruchsvollen Phosphanliganden treten jedoch beträchtliche Winkelverbiegungen im kreuzkonjugierten π -System auf. Im Molekül 1 (Abb. 3 unten) betragen die exocyclischen CCC-Winkel am Metallacyclus 153.6(3)° und 151.4(3)°. Als Folge dieser Winkel würden die beiden Si1- und Si3-TIPS-Gruppen aufeinandergedrückt, wenn die entsprechenden C–C \equiv C–Si-Fragmente völlig linear wären. Die Bindungswinkel an den entsprechenden sp-C-Atomen sind aber auf Werte zwischen 165.7° und 173.0° verbogen, wodurch ein größerer Abstand zwischen den beiden TIPS-Gruppen erreicht und eine ungünstige Überlappung ihrer van-der-Waals-Volumina vermieden wird. Die beiden anderen Ethinylfragmente sind ebenfalls verbogen, um sterischen Wechselwirkungen zwischen den Si2- und Si4-

TIPS-Gruppen einerseits und den voluminösen Triphenylphosphanliganden andererseits auszuweichen; die Bindungswinkel an den sp²-C-Atomen dieser beiden Fragmente nehmen Werte zwischen 168.7° und 175.7° an. Ähnliche Winkel werden auch für Molekül 2 in der Elementarzelle von 8 gefunden.

Nach der gelungenen Herstellung der Tetraethinylcumulen-Derivate wenden wir uns nun verstärkt der Synthese der Perethinylradialene zu.

Experimentelles

3b: Zu einer Lösung des Dibromolefins **6b** (1.0 g, 1.83 mmol) in trockenem Et₂O (15 mL) wurden bei –110 °C 1.14 mL (1.83 mmol) *n*-BuLi (1.6 M) in Hexan zugegeben. Die Mischung wurde 1 h bei *T* < –100 °C gerührt, worauf eine Lösung von CuI · PBU₃ (1.83 mmol) in 15 mL Et₂O zugegeben wurde. Die erhaltene rote Reaktionslösung wurde noch 1 h bei *T* < –85 °C weitergerührt und dann binnen 5 h auf 20 °C erwärmt. Das Reaktionsgemisch wurde über SiO₂ filtriert und, nach Abdampfen des Lösungsmittels, chromatographiert (SiO₂, Hexan), wobei 300 mg (42% Ausbeute) **3b** als gelber Festkörper erhalten wurden, Schmp. (MeOH) > 150 °C (Zersetzung); IR (KBr): ν = 2943, 2865 (C–H), 2144 (C≡C), 1628 (C=C), 1224 cm^{–1} (C–Si); ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.09 (s, 84 H); ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 150.6 (s, =C=), 104.2 (s, C≡C–Si), 100.1 (s, C=C–Si), 87.7 (s, C–C=C), 18.5 (q, CH₃), 11.3 (d, CH); UV/VIS (Hexan): λ_{max} = 424 (ε = 138 000), 404 (44 600), 390 (51 200), 373 (23 800), 360 (18 500), 322 (15 400), 303 (12 600), 230 (22 300), 220 nm (19 400); EI-MS: *m/z* 773 (*M*⁺, 100% relative Intensität); korrekte Elementaranalyse.

Eingegangen am 5. März 1993 [Z 5906]

- [1] Y. Rubin, C. B. Knobler, F. Diederich, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 708–710; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 698–700.
- [2] a) A. M. Boldi, J. Anthony, C. B. Knobler, F. Diederich, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1270–1273; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1240–1242; b) J. Anthony, C. B. Knobler, F. Diederich, *ibid.* **1993**, *105*, 437–440; *ibid.* **1993**, *32*, 406–409; c) H. Hopf, M. Kreutzer, P. G. Jones, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1471–1475, zit. Lit.
- [3] Monoalkinylbutatriene: a) P. J. Stang, M. Ladika, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 6437–6443; b) F. Bohlmann, C. Zdero, *Chem. Ber.* **1971**, *104*, 1329–1331.
- [4] F. Diederich, Y. Rubin, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1123–1146; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1101–1123.
- [5] H. Hopf, G. Maas, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 953–977; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 931–955.
- [6] M. Iyoda, S. Tanaka, H. Otani, M. Nose, M. Oda, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8494–8500.
- [7] L. Hagelee, R. West, J. Calabrese, J. Norman, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 4888–4892.
- [8] M. Iyoda, H. Otani, M. Oda, Y. Kai, Y. Baba, N. Kasai, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 5371–5372.
- [9] Alle neuen Verbindungen wurden durch ¹H-NMR und ¹³C-NMR-, IR- und UV/VIS-Spektroskopie sowie Massenspektrometrie und korrekte Elementaranalysen vollständig charakterisiert.
- [10] Einkristalle von **3a** (C₂₄H₃₆Si₄, *M_r* = 436.89) wurden bei 235 K aus Aceton gezüchtet und, ohne aufzuwärmen, auf einem CAD4-Diffraktometer mit Graphit-Monochromator (MoK_α-Strahlung) und Kühlvorrichtung montiert. Röntgenstrukturanalyse-Daten bei 85 K: monokline Raumgruppe *P*2₁/*c* (Nr. 14), *q*_{ber} = 1.024 g cm^{–3}, *Z* = 2; *a* = 10.870(2), *b* = 10.121(2), *c* = 15.241(2) Å, β = 122.30(2)°, *V* = 1417.3 Å³. Das Molekül hat ein kristallographisches Symmetriezentrum. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden (SHELXS86) gelöst und mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (full-matrix least-squares, SHELXL92) unter Verwendung eines exponentiell modifizierten Gewichtungsfaktors mit *r* = 4 Å² verfeinert (J. D. Dunitz, P. Seiler, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1973**, *29*, 589–595). *R*(*F*) = 0.027, *wR*(*F*²) = 0.105 für 146 Variablen und 4552 unabhängige Reflexe mit *I*₀ > 3σ(*I*₀) und *H* = 2 sin θ/λ < 1.62 Å (C- und Si-Atome anisotrop, H-Atome isotrop, wobei die H-Positionen nach stereochemischen Kriterien für jeden Verfeinerungszyklus neu berechnet und konstant gehalten wurden). – Einkristalle von **8** (C₈₄H₁₁₄P₂Si₄RhCl, *M_r* = 1436.5) wurden zuerst bei 293 K aus Aceton gezüchtet und, wie oben beschrieben, auf dem Diffraktometer montiert. Da das Abkühlen der Kristalle von 293 K auf 85 K zu verzwilligten Kristallen von 293 K auf 85 K zu verzwilligten Kristallen mit einer großen Mosaikverteilung führte, wurden neue Kristalle bei ≈ 235 K gezüchtet, ohne aufzuwärmen auf dem Diffraktometer montiert und während 24 h auf 85 K abgekühlt. Röntgenstrukturanalyse-Daten bei 85 K: trikline Raumgruppe *P*1̄ (Nr. 2), *q*_{ber} = 1.13 g cm^{–3}, *Z* = 4; *a* = 13.738(3), *b* = 23.426(4), *c* = 27.769(6) Å, α = 108.48(2)°, β = 92.78(2)°, γ = 95.32(2)°, *V* = 8411(3) Å³. Die asymmetrische Einheit enthält zwei unabhängige Moleküle und wahrscheinlich ein oder zwei stark ungeordnete Acetonmoleküle. Die Struktur wurde mittels der Patterson-Methode (SHELXTL PLUS) gelöst und mit der

Methode der kleinsten Fehlerquadrate unter Verwendung eines exponentiell modifizierten Gewichtungsfaktors *r* = 5 Å² verfeinert. *R*(*F*) = 0.034 für 1657 Variablen und 19909 unabhängige Reflexe mit *I*₀ > 3σ(*I*₀) und *H* = 2 sin θ/λ < 1.2 Å^{–1} (alle nicht-H-Atome anisotrop, isotrope H-Atome wurden konstant gehalten). Alle TIPS-Gruppen zeigen eine relativ große Temperaturbewegung, sogar bei 85 K, und einige weisen ebenfalls statistische Unordnung auf (vor allem im Molekül 2). Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

- [11] a) Z. Berkovitch-Yellin, L. Leiserowitz, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1977**, *33*, 3657–3669; b) Y. Morimoto, Y. Higuchi, K. Wakamatsu, K. Oshima, K. Utimoto, N. Yasuoka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1989**, *62*, 639–641.
- [12] Regioselektive Reduktionen von Butatrienen: a) S. Kishigami, K. Tanaka, F. Toda, *Chem. Lett.* **1990**, 1877–1880; b) R. Kuhn, H. Fischer, *Chem. Ber.* **1960**, *93*, 2285–2289; c) *ibid.* **1961**, *94*, 3060–3071.
- [13] a) M. G. Burnett, T. Oswald, B. J. Walker, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, 155–156; b) M. P. Naan, R. L. Powell, C. D. Hall, *J. Chem. Soc. B* **1974**, 1683–1691.
- [14] Die Darstellung des 1,5-Dien-3-ins als Nebenprodukt in der Ni(PPh₃)₄-katalysierten Dimerisierung des Tetraphenyl[5]cumulens kann ebenfalls mit einer Reduktion durch PPh₃ erklärt werden; M. Iyoda, Y. Kuwatani, M. Oda, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3761–3762.
- [15] a) P. J. Stang, M. R. White, G. Maas, *Organometallics* **1983**, *2*, 720–725; b) R. O. Angus, Jr., M. N. Janakiraman, R. A. Jacobson, R. P. Johnson, *ibid.* **1987**, *6*, 1909–1912.
- [16] D. Schneider, H. Werner, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 710–712; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 700–702.

Metallomesogene mit einer cholesterischen Mesophase**

Von Maria J. Baena, Julio Buey, Pablo Espinet*, Heinz-S. Kitzerow und Gerd Heppke

Metallomesogene, d. h. Flüssigkristalle, die ein oder mehrere Metallatome enthalten, haben in den letzten Jahren eine rasante Entwicklung erlebt^[1]. Innerhalb sehr kurzer Zeit wurden Metallomesogene entwickelt, die fast alle von üblichen organischen Flüssigkristallen bekannten Mesophasen aufweisen, also nicht nur niedermolekulare calamitische Flüssigkristalle (nematische und smektische Phasen), sondern auch discotische, polymere und amphiphile Flüssigkristalle. Erstaunlicherweise wurde jedoch bisher nur wenig über Metallomesogene berichtet, die – als zusätzliche erwünschte Eigenschaft – chiral sind. Lediglich ein Metallomesogen ist bekannt, das eine chirale smektische C-Phase aufweist und daher ferroelektrische Eigenschaften hat^[2]; vor kurzem wurden zwei paramagnetische Metallomesogene mit einer chiralen smektischen C-Phase vorgestellt^[3]. Dagegen ist bislang kein Beispiel mit einer chiral-nematischen (cholesterischen) Mesophase (Ch) bekannt. Wir stellen nun erstmalig Metallomesogene vor, welche eine cholesterische Phase zeigen. Diese Substanzen stammen aus der inzwischen großen Familie von Metallomesogenen, die sich von ortho-palladierten Iminen und Azinen herleiten^[2, 4].

Das Imin **1** reagiert mit Pd(OAc)₂ in Essigsäure (ca. 15 h bei 50 °C) zum Komplex **2a** (X = OAc), der kein mesogenes

[*] Prof. Dr. P. Espinet, Dr. M. J. Baena, J. Buey
Departamento de Química Inorgánica
Facultad de Ciencias
Universidad de Valladolid, E-47005 Valladolid (Spanien)
Telefax: Int. + 83/423-013

Dr. H.-S. Kitzerow, Prof. Dr. G. Heppke
Technische Universität Berlin -ER 11-
Straße des 17. Juni 135, D-10623 Berlin

[**] Diese Arbeit wurde von der Comisión Interministerial de Ciencia y Tecnología (Projekt MAT90-0325), der Consejería de Cultura de la Junta de Castilla y León, Iberdrola (Stipendium für M. J. B.) und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 335) gefördert.