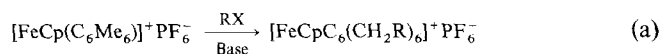


Hexakis(but-3-ynyl)benzol**

Hans-W. Marx, Françoise Moulines, Trixie Wagner und Didier Astruc*

Während der letzten Jahre besteht wachsendes Interesse an Polyalkinen^[1-5], mit denen ausgedehnte Moleküle für supra-molekulare Assoziate^[1a] und solche mit molekularelektronischen Eigenschaften^[2] aufgebaut wurden. Beispielsweise synthetisierten Diederich et al. eine Vielzahl exotisch gebauter Polyalkine^[3], und Bunz et al. entwickelten eine Strategie zum Aufbau von molekularen Drähten und Netzen durch Kupplung von Alkin-Metallkomplexen^[4]. Vollhardt et al. berichteten über die ästhetisch ansprechenden Hexaalkinylbenzole Hexaethinyl-^[5a] und Hexabutadiinylbenzol^[5b]. Hexaalkinylbenzole, in denen die Alkinfunktion vom aromatischen Ring durch Methylengruppen getrennt sind, sind hingegen nur wenige bekannt^[6].

FeCp^+ -unterstützt können mehrere C-C-Bindungen leicht mit Alkyl-, Allyl- und Benzylhalogeniden geknüpft werden^[7] [Gl. (a)]. Das direkte Einfügen von Alkinfunktionen gelingt so

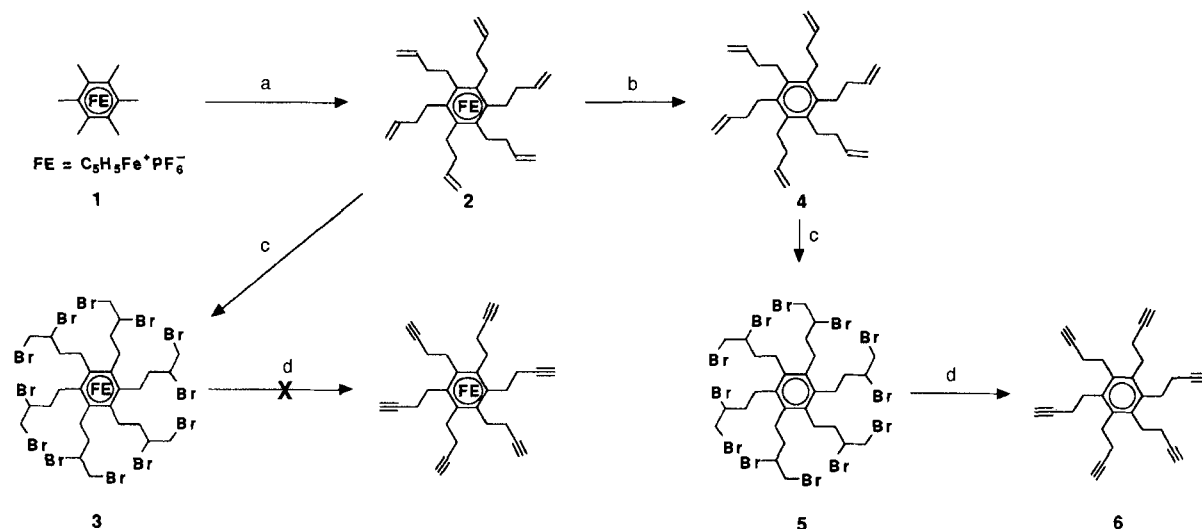


allerdings nicht, da C-C-Dreifachbindungen nicht mit der erforderlichen Base kompatibel sind. Beispielsweise werden durch Umsetzung von Propargylbromid mit Komplexen aus der Reihe $[\text{FeCp}(\text{C}_6\text{H}_6 - n\text{Me}_n)]^+ \text{PF}_6^-$ in Gegenwart von KOH in DME oder von KOtBu in THF Polymere erhalten. Da die FeCp^+ -unterstützte Hexaallylierung von Hexamethylbenzol glatt verläuft^[8], beschritten wir diese indirekte Route zur Synthese von

Hexakis(but-3-ynyl)benzol. Wir berichten hier über dessen Synthese, Struktur und Reaktionen.

Durch Umsetzung von $[\text{FeCp}(\text{C}_6\text{Me}_6)]^+ \text{PF}_6^-$ **1** mit einem Überschuß Allylbromid und KOtBu in THF erhält man in einer Eintopfreaktion den hexaallylierten Komplex $[\text{FeCp}\{\text{C}_6(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_6\}]^+ \text{PF}_6^-$ **2** [Gl. (a), $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$; Schema 1]. Zwar kann **2** vollständig zu **3** bromiert werden^[8], die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren des Produkts der anschließenden Dehydrohalogenierung mit Natriumamid in flüssigem Ammoniak zeigen jedoch Signale für Doppelbindungen und unterschiedliche Dreifachbindungen. Vermutlich hat unter den Reaktionsbedingungen eine partielle Isomerisierung stattgefunden^[9a]. Die analoge Dehydrohalogenierung der metallfreien Verbindung **5** führt indessen zum Erfolg: Photochemische Dekomplexierung von **2** mit sichtbarem Licht in Dichlormethan oder Acetonitril liefert quantitativ das funktionalisierte Aren **4**^[8], dessen Bromierung mit elementarem Brom in Dichlormethan die neuartige, unlösliche Dodecabromverbindung **5** gibt (negatives FAB-Massenspektrum: $[M + \text{Br}]^-$, korrekte Elementaranalyse). Die Dehydrohalogenierung mit Natriumamid in flüssigem Ammoniak^[9] liefert Hexakis(but-3-ynyl)benzol **6** in 74–81% Ausbeute als weißes Pulver (Schema 1).

In reiner Form ist **6** bei Raumtemperatur an der Luft sowie thermisch über Wochen stabil; ^1H -NMR-spektroskopisch konnte auch nach 18stündigem Erhitzen in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ auf 100–110 °C keine Veränderung festgestellt werden. Langsames Verdampfen des Lösungsmittels einer gesättigten Lösung von **6** in THF lieferte große, transparente Kristalle, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. **6** weist kristallographisch $\bar{1}$ -Symmetrie^[10] mit nahezu linearer Anordnung der $\text{C}\equiv\text{CCH}_2$ -Gruppen (176.2(1)–177.9(1)°) auf. Die Substituenten befinden sich abwechselnd ober-



Schema 1. Synthese von **6**: a) $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br}$, KOtBu, 40 °C; b) $h\nu_{\text{vis}}$, CH_3CN , PPh_3 , Raumtemperatur; c) Br_2 , CH_2Cl_2 , Raumtemperatur; d) NaNH_2 , NH_3 , – 33 °C.

[*] Prof. Dr. D. Astruc, Dr. H.-W. Marx, Dr. F. Moulines
Laboratoire de Chimie Organique et Organométallique
URA CNRS Nr. 35, Université Bordeaux I
351, Cours de La Libération, F-33405 Talence Cédex (Frankreich)
Telefax: Int. + 56/846646
E-mail: astruc@cribx1.u-bordeaux.fr

Dr. T. Wagner
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule
Professor-Pirlet-Straße 1, D-52074 Aachen

[**] Die Arbeit wurde vom Institut Universitaire de France, von der Région Aquitaine, vom CNRS und von Université Bordeaux I sowie durch ein NATO-Stipendium (H.-W. M.) gefördert. Wir danken Dr. S. Moss für die Durchführung der Kraftfeldrechnungen.

und unterhalb der Aren-Ebene (Abb. 1). Zwei der drei symmetrieunabhängigen Substituenten nehmen eine gestreckte Konformation ein (*trans* bezüglich der $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ -Bindung mit Torsionswinkeln von 168.3(1) und 163.6(1)°). Der dritte liegt in der *gauche*-Konformation vor (Torsionswinkel 57.1(2)°). Die C-C-C-Winkel dieses Substituenten sind größer als die der beiden anderen (Abb. 1). Alle äquivalenten C-C-Bindungen sind im Rahmen der ermittelten Standardabweichungen gleich lang.

Kraftfeldrechnungen ergaben, daß die *all-trans*-Konformation (D_{3d}) die stabilste ist und 11.3 kJ mol⁻¹ energieärmer als die C_i -symmetrische Anordnung im Kristall (Abb. 1; vier *trans*- und

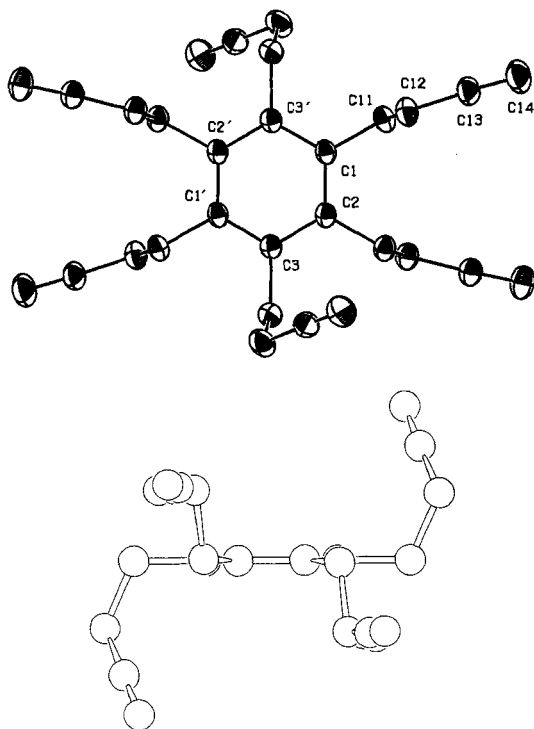


Abb. 1. Struktur von **6** im Kristall. Oben: Aufsicht (ORTEP-Darstellung, Schwingungsellipsoide mit 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit); unten: Seitenansicht (SCHAKAL-Darstellung). Mit einem Strich versehene Atome sind über die Symmetrieeoperation $-x, -y, -z$ mit ungestrichenen verknüpft. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: C1–C2 1.408(1), C2–C3 1.404(1), C1–C3 1.405(1), C1–C11 1.515(1), C2–C21 1.518(1), C3–C31 1.518(1), C11–C12 1.541(2), C21–C22 1.541(1), C31–C32 1.545(2), C12–C13 1.461(1), C22–C23 1.464(1), C32–C33 1.452(2), C13–C14 1.179(2), C23–C24 1.189(2), C33–C34 1.182(2), C1–C11–C12 111.71(8), C2–C21–C22 111.41(8), C3–C31–C32 113.9(1), C11–C12–C13 111.3(1), C21–C22–C23 112.67(9), C31–C32–C33 115.0(1), C12–C13–C14 176.2(1), C22–C23–C24 177.2(1), C32–C33–C34 177.9(1).

Tabelle 1. Konformationen von **6** nach Kraftfeldrechnungen.

Konformation	Symmetrie	E [kJ mol ⁻¹]	Torsionswinkel [°]
all- <i>trans</i>	D_{3d}	0.0	
4 × <i>trans</i> , 2 × <i>gauche</i>	C_1	-11.3	55.7
all- <i>gauche</i>	C_{3i}	-23.7	57.2
all- <i>gauche</i>	D_3	-27.4	

zwei *gauche*-Anordnungen, Tabelle 1). Die Verminderung der Molekülsymmetrie aufgrund von Kristallkräften ist ein bekanntes Phänomen. Kleine Energieunterschiede zwischen Konformeren, wie der hier berechnete, können durch unterschiedliche Packungsenergien der Konformere kompensiert werden, so daß die Stabilitätsreihenfolge im Kristall umgekehrt sein kann^[11].

Reaktionen von **6** sind in Schema 2 dargestellt. Zugabe von Butyllithium zu einer Lösung von **6** in THF führt zur augenblicklichen Bildung eines weißen Niederschlags, der auch in reinem *N,N,N',N'*-Tetramethylethylendiamin (TMEDA) nur wenig löslich ist. Aus den weiteren Reaktionen geht hervor, daß es sich hierbei um die hexalithierte Verbindung **7** handelt: Abfangreaktionen mit den Elektrophilen MeI, SiMe₃Cl und CO₂ liefern die hexasubstituierten Verbindungen **8–10** (Schema 2, Tabelle 2). Hexakis(pent-3-ynyl)benzol **8** wird nach Aufarbeitung aus Ether in 90% Ausbeute in kristalliner Form erhalten. Die Trimethylsilylverbindung **9** fällt als weißes Pulver in 97% Ausbeute an. Die Carbonsäure **10** wird nach Hydrolyse und saurem Aufarbeiten isoliert. Umsetzung von **6** mit dem Lappert-

Tabelle 2. Spektroskopische und physikalische Daten der Verbindungen **6, 8–13**.

- 6**: ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 2.90 (t, J = 8 Hz, 12H, CH₂C_{Ar}), 2.33 (td, J = 8, 2 Hz, 12H, CH₂CC), 2.05 (t, J = 2 Hz, 6H, CCH); ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃): δ = 136.2 (C_{Ar}, s), 83.5 (CCH, dm, ²J(C,H) = 50 Hz), 69.4 (CCH, dt, ¹J(C,H) = 248 Hz, ³J(C,H) = 4 Hz), 28.9 (CH₂C_{Ar}, t, ¹J(C,H) = 129 Hz), 20.4 (CH₂CC, t, ¹J(C,H) = 132 Hz)
- 8**: ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 2.81 (pseudo-t, J = 8 Hz, 12H, CH₂C_{Ar}), 2.24 (br., 12H, CH₂CC), 1.81 (s, 18H, CH₃); ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃): δ = 136.2 (C_{Ar}), 78.7 (CCMe), 76.4 (CCMe), 29.4 (CH₂C_{Ar}), 20.8 (CH₂CC), 3.7 (Me); Elementaranalyse [%]: ber. für C₃₆H₄₂: 91.08 C, 8.92 H; gef.: 91.24 C, 8.90 H; Schmp. 172 °C
- 9**: ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 2.86 (pseudo-t, J = 8.1 Hz, 12H, CH₂C_{Ar}), 2.34 (pseudo-t, J = 8.1 Hz, 12H, CH₂CC), 1.50 (s, 2H, H₂O), 0.17 (s, 54H, SiMe₃); ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃): δ = 136.3 (C_{Ar}), 106.4 (CCSi), 85.4 (CCSi), 29.1 (CH₂C_{Ar}), 21.8 (CH₂CC), 0.2 (SiMe₃); Elementaranalyse [%]: ber. für C₄₈H₈₀SiO: 68.50 C, 9.58 H; gef.: 68.93 C, 9.58 H; Schmp. 191–192 °C
- 10**: ¹H-NMR (250 MHz, [D₆]Aceton): δ = 7.8 (br., 6H, CO₂H), 3.11 (pseudo-t, J = 7.5 Hz, 12H, CH₂C_{Ar}), 2.63 (pseudo-t, 7.5 Hz, 12H, CH₂CC); ¹³C-NMR (62.9 MHz, [D₆]Aceton): δ = 154.6 (CO₂H), 137.0 (C_{Ar}), 88.6 (CCCO₂H), 75.0 (CCCO₂H), 28.3 (CH₂C_{Ar}), 20.5 (CH₂CC); IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2230 (C≡C), 1680 (CO) cm⁻¹
- 11**: ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 2.87 (pseudo-t, J = 7.3 Hz, 12H, CH₂C_{Ar}), 2.35 (br., 12H, CH₂CC), 0.29 (s, 54H, SnMe₃, ¹¹⁹Sn-Satelliten: J (Sn,H) = 59.0 Hz); ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃): δ = 136.3 (C_{Ar}), 110.0 (CCSn), 83.2 (CCSn), 29.5 (CH₂C_{Ar}), 22.1 (CH₂CC), -7.7 (SnMe₃, Sn-Satelliten mehrerer Isotope); IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2142 (C≡C) cm⁻¹
- 12**: ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 6.19 (s, 6H, CCH), 3.07 und 2.98 (br., je 12H, CH₂CH₂); IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2090, 2055, 2022 cm⁻¹; Elementaranalyse [%]: ber. für C₆₆H₃₀Co₁₂O₃₆: 37.64 C, 1.44 H, 33.58 Co; gef.: 37.64 C, 1.68 H, 33.04 Co
- 13**: ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 3.22 und 3.10 (br., je 12H, CH₂CH₂), 0.26 (s, 54H, SiMe₃); ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃): δ = 200.4 (CO), 137.4 (C_{Ar}), 110.3 und 80.4 (CC), 37.2 und 31.4 (CH₂CH₂), 0.5 (SiMe₃); IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2085, 2070, 2045, 2020 cm⁻¹

Reagens Me₂NsMe₃^[12] liefert nach Standardaufarbeitung die hexastannlierte Verbindung **11** in 95% Ausbeute als weißes Pulver.

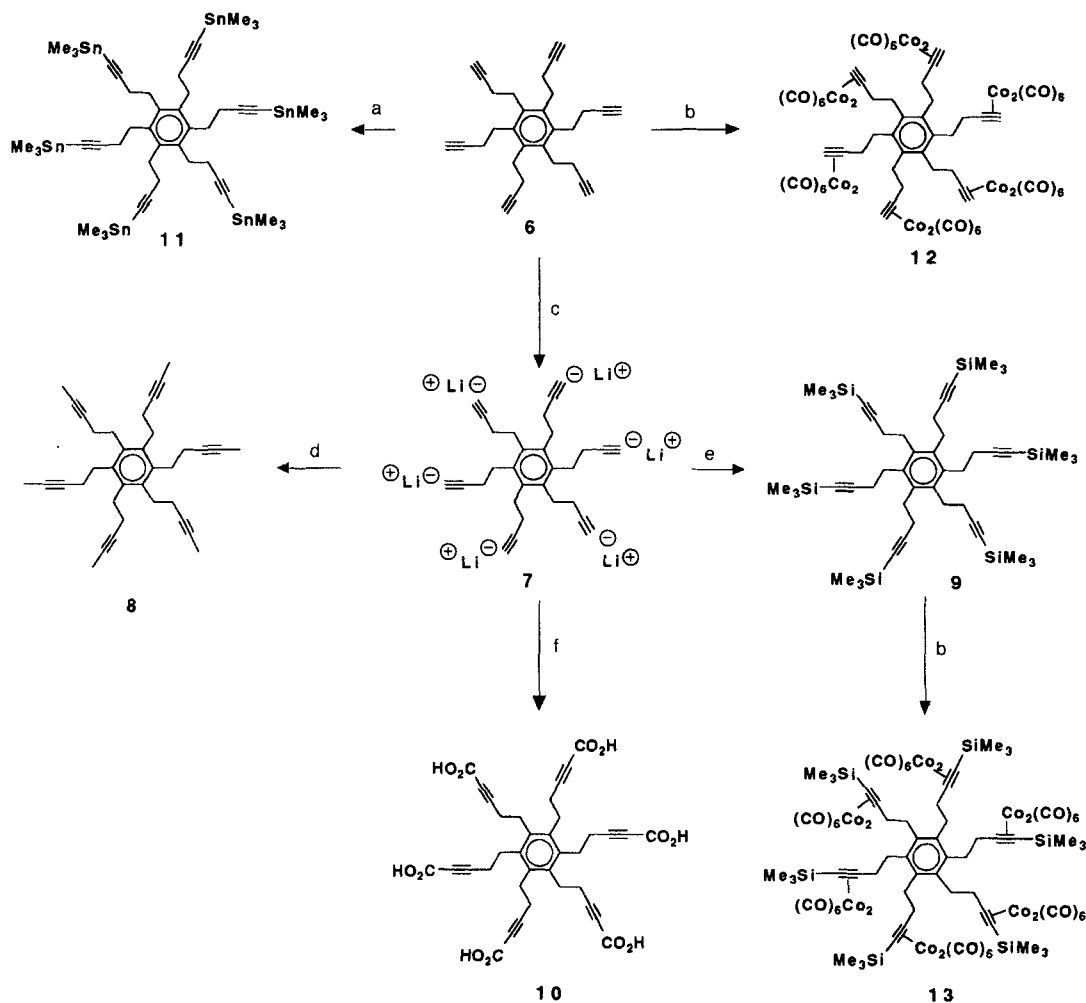
Die sechs Dreifachbindungen von **6** können [Co₂(CO)₆]-Fragmente π -komplexieren: Gibt man man zu einer Lösung von **6** in Pentan [Co₂(CO)₈] tritt eine heftige CO-Entwicklung ein, und der rote Komplex **12** fällt in wenigen Minuten aus. Dieser ist in allen üblichen Lösungsmitteln nahezu unlöslich und wurde ¹H-NMR-spektroskopisch (2000 Scans (!), 250 MHz, CDCl₃) sowie elementaranalytisch charakterisiert. Der analoge Komplex **13** ist wegen der sechs terminalen SiMe₃-Gruppen in vielen Lösungsmitteln gut löslich; er wurde anhand seiner ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren eindeutig identifiziert (Schema 2, Tabelle 2).

Hexakis(but-3-ynyl)benzol **6**, das wie beschrieben leicht und reproduzierbar hergestellt werden kann, ist eine sehr stabile Verbindung mit wohldefinierter Konformation im Festkörper und weist eine vielfältige Synthesechemie auf. Ausgehend von Hexamethylbenzol sind viele, auch funktionalisierte und somit als Synthesebausteine nützliche Hexaalkinylbenzole in hohen Ausbeuten zugänglich.

Experimentelles

5: Zu einer gekühlten Lösung (–80 °C) von 1.00 g (2.48 mmol) Hexakis(but-3-ynyl)benzol **4** in 50 mL CH₂Cl₂ wurden 0.8 mL (2.5 g, 15.6 mmol) Br₂ zugegetropft. Es wurde 30 min bei Raumtemperatur gerührt, bevor das Produkt abfiltriert, mit Pentan (3 × 10 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde. Es wurden 3.04–3.21 g (90–95%) **5** in Form eines weißen Pulvers erhalten.

6: Bei –70 °C wurden 100 mL NH₃ in ein großes Schlenk-Rohr einkondensiert. Zunächst wurde eine kleine Menge an Fe(NO₃)₃·9H₂O, dann 6.10 g (265 mmol) Na in kleinen Portionen zugegeben. Nach Beendigung der H₂-Entwicklung (die Suspension war nun grau) wurden 3.00 g **5** zugegeben. Die Temperatur wurde zunächst auf –60 °C (16 h), später auf –35 °C (5 h) erhöht. Nach Neutralisation mit 14.40 g (269 mmol) NH₄Cl wurde das NH₃ unter vermindertem Druck entfernt. Es wurde mit verdünnter Salzsäure (pH < 4) angesäuert und das Produkt mit CH₂Cl₂ extrahiert. Die organischen Phasen wurden mit Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ ge-



Schema 2. Reaktionen von 6: a) $\text{Me}_3\text{NSnMe}_3$; b) $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$, Pentan, Raumtemperatur; c) $n\text{BuLi}$, THF, Raumtemperatur; d) MeI , THF, Raumtemperatur; e) Me_3SiCl , THF, Raumtemperatur; f) CO_2 , THF, dann HCl(aq) , Raumtemperatur.

trocknet und filtriert. Danach wurde das Lösungsmittel entfernt, und die flash-chromatographische Reinigung des Rückstands (Al_2O_3 , $8 \times 2 \text{ cm}$, Et_2O) lieferte 640–700 mg (74–81 %) 6 als weißes Pulver.

7: 0.92 mL einer BuLi -Lösung in Hexan (1.6 M, 1.47 mmol) wurden langsam zu einer gekühlten Lösung (-70°C) von 95.3 mg (0.244 mmol) 6 in 20 mL THF getropft. Nach 15 min war die Reaktion beendet, und es hatte sich ein weißer Niederschlag gebildet. Diese Suspension wurde für die weiteren Umsetzungen verwendet.

9: Ein zweifacher Überschuß Me_3SiCl wurde zu der Suspension von 7 gegeben. Der Niederschlag löste sich sofort auf. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand in Et_2O aufgenommen, die organische Phase zweimal mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und filtriert. Das Lösungsmittel wurde entfernt und das Produkt flash-chromatographisch isoliert (Al_2O_3 , $5 \times 2 \text{ cm}$, Et_2O). Das weiße, pulverige Produkt (97 %) enthielt 1 Äquiv. Wasser und war in Et_2O , THF und CH_2Cl_2 gut, in Pentan nur wenig löslich.

10: Durch die Suspension von 7 wurde zunächst bei -70°C und dann bei Raumtemperatur wasserfreies, gasförmiges CO_2 geleitet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde Wasser zugegeben, filtriert und die wäßrige Phase mit HCl(aq) angesäuert. Der gebildete Feststoff wurde abfiltriert und aus Et_2O mit Pentan umgefällt. Filtrieren und Trocknen lieferten 10 in 70 % Ausbeute. Das Produkt war in Et_2O , Aceton und NaOH(aq) gut, in Pentan und CH_2Cl_2 nur wenig löslich.

Eingegangen am 26. Februar 1996 [Z8869]

Stichworte: Alkine · Arene · Hexaalkinylbenzole · Sandwichkomplexe

- [1] a) S. Claude, J.-M. Lehn, M.-J. Perez de Vega, J.-P. Vigneron, *New J. Chem.* **1992**, 16, 21–28; b) R. J. Lagow, J. J. Kampa, H. C. Wei, S. L. Battle, J. W. Genge, D. A. Laude, C. J. Harper, R. Bau, R. C. Stevens, J. F. Haw, E. Munson, *Science* **1995**, 267, 362–367; c) U. Bunz, K. P. C. Vollhardt, J. S. Ho, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1645–1648; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1648–1651; d) U. H. F. Bunz, *ibid.* **1994**, 106, 1127–1131 bzw. **1994**, 33, 1073–

- 1076; e) R. Gleiter, D. Kratz, *ibid.* **1993**, 32, 884–887 bzw. **1993**, 32, 842–845; f) Alkinfunktionen wurden von Newkome geschickt zum Aufbau von globulären Arborolen und Micellanen genutzt: G. R. Newkome, C. N. Moorefield, G. R. Baker, A. L. Johnson, R. K. Behera, *ibid.* **1991**, 103, 1205–1207 bzw. **1991**, 30, 1176–1180; g) H. Hopf, G. Maas, *ibid.* **1992**, 104, 953–977 bzw. **1992**, 31, 931–954; h) D. Seyferth, T. Kugita, A. L. Rheingold, G. P. A. Yap, *Organometallics* **1995**, 14, 5362–5366; i) H. Lang, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 569–572; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 547–550; j) M. Brady, W. Weng, J. A. Gladysz, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2655–2656.
- [2] Eine aktuelle Übersicht über Molekularelektronik findet sich in D. Astruc, *Electron Transfer and Radical Processes in Transition-Metal Chemistry*, VCH, New York, **1995**, Kapitel 4.
- [3] a) L. Isaacs, P. Seiler, F. Diederich, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1636–1639; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1466–1469; b) S. Anderson, U. Neidlein, V. Gramlich, F. Diederich, *ibid.* **1995**, 107, 1722–1725 bzw. **1995**, 34, 1596–1599; c) A. M. Boldi, F. Diederich, *ibid.* **1994**, 106, 482–485 bzw. **1994**, 33, 468–471; d) J. Anthony, C. Boudon, F. Diederich, J.-P. Gisselbrecht, V. Gramlich, M. Gross, M. Hobi, P. Seiler, *ibid.* **1994**, 106, 794–798 bzw. **1994**, 33, 763–766.
- [4] a) M. Altmann, U. H. F. Bunz, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 603–605; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 569–571; b) U. H. F. Bunz, V. Enkelmann, F. Beer, *Organometallics* **1995**, 14, 2490–2495; c) U. H. F. Bunz, V. Enkelmann *ibid.* **1994**, 13, 3823–3833; d) J. E. C. Wiegelmann, U. H. F. Bunz, P. Schiel, *ibid.* **1994**, 13, 4649–4651.
- [5] a) R. Diercks, J. C. Armstrong, R. Boese, K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 270–271; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 268–269; b) R. Boese, J. R. Green, J. Mittendorf, D. L. Mohler, K. P. C. Vollhardt, *ibid.* **1992**, 104, 1643–1645 bzw. **1992**, 31, 1643–1645.
- [6] Hexakis(pent-4-ynyl)benzol wurde auch durch Trimerisierung von 1,8-Dichlor-oct-4-in und dessen Kupplung mit Ethynyllithium in 5 % Ausbeute hergestellt: A. J. Hubert, *J. Chem. Soc. C* **1967**, 13–14.
- [7] a) D. Astruc, *Acc. Chem. Res.* **1986**, 19, 377–383; b) *Top. Curr. Chem.* **1991**, 160, 47–95.

- [8] F. Moulines, D. Astruc, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1394–1396; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1347–1349.
- [9] a) „Preparative Acetylenic Chemistry“: L. Brandsma, *Stud. Org. Chem. (Amsterdam)* **1988**, *34*, Kapitel 9 und 11; b) V. Jäger, H. G. Viehe in *Houben-Weyl Methoden der Organischen Chemie, Band 5/2a*, 4. Aufl. (Hrsg.: E. Müller), Thieme, Stuttgart, **1977**, S. 677–912.
- [10] Kristallstrukturanalyse: ENRAF-Nonius-CAD4-Diffraktometer, $\text{Cu}_K\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$), $T = -45^\circ\text{C}$; Kristalldimensionen $0.30 \times 0.40 \times 0.60 \text{ mm}^3$; $\text{C}_{30}\text{H}_{30}$, $M_r = 390.57$; $a = 8.141(4)$, $b = 11.512(3)$, $c = 12.812(4) \text{ \AA}$, $\beta = 96.04(3)^\circ$; $V = 1194(1) \text{ \AA}^3$; monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14), $Z = 2$, $\rho_{\text{ver.}} = 1.088 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 4.27 \text{ cm}^{-1}$, $F_{000} = 420.0$; 2419 gemessene Reflexe mit $5^\circ < \theta < 70^\circ$ (ω -Scan), davon 2034 mit $I > 3\sigma(I)$, 2011 unabhängige Reflexe mit $I > 1\sigma(I)$ zur Verfeinerung von 197 Parametern verwendet; Strukturlösung und -verfeinerung mit SDP [13]; $R(F) = 0.054$, $R_w(F) = 0.081$, $\text{GOF} = 2.655$; Restelektronendichte 0.15 e \AA^{-3} . Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop, Wasserstoffatome isotrop verfeinert. Keine Absorptionskorrektur, sekundärer Extinktionskoeffizient 1.06×10^{-5} [14]. Alle Reflexe wurden mit dem Faktor $1/\sigma^2(F_o)$ gewichtet. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-39“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB21EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: teched@chemcryst.cam.ac.uk).
- [11] a) J. Bernstein in *Accurate Molecular Structures. Their Determination and Importance* (Hrsg.: A. Domenicano, I. Hargittai), Oxford University Press, Oxford, **1992**; b) A. I. Kitaigorodskii, *Molecular Crystals and Molecules*, Academic Press, New York, **1973**.
- [12] K. Jones, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc.* **1965**, 1944–1951.
- [13] SDP, Version 5.0: B. A. Frenz, Enraf-Nonius, Delft, Niederlande, **1988**.
- [14] W. H. Zachariasen, *Acta Crystallogr.* **1963**, *16*, 1139–1144.

Homogene hydrierende Entschwefelung von Benzo[b]thiophen, durch eine aktive HDS-Komponente (W) und begleitende Unterstützung eines metallischen Vermittlers (Rh) erzielt**

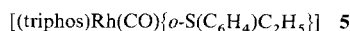
Claudio Bianchini*, M. Victoria Jiménez, Carlo Mealli, Andrea Meli, Simonetta Moneti, Véronique Patinec und Francesco Vizza

Kommerzielle Katalysatoren für die hydrierende Entschwefelung bestehen gewöhnlich aus auf γ -Aluminiumoxid aufgetragenen Metallsulfiden. Molybdän- oder Wolframverbindungen sind essentielle Komponenten, die katalytische Aktivität wird aber wesentlich durch den Zusatz anderer Übergangsmetalle (Ni, Co, Ru, Ir, Rh, Pt, Pd, Os, Re) erhöht^[1, 2]. Die Rolle, die diese spielen, wird nach wie vor diskutiert. Einer neuen Interpretation des Mechanismus zufolge sind sie Bestandteil der sich an den Ecken und Kanten einzelner MoS_2 - oder WS_2 -Kristalle befindlichen aktiven Zentren, wobei die H_2 -Aktivierung an MoS_2 bzw. WS_2 stattfindet^[2]. Modellrechnungen für die homogen verlaufende Reaktion stützen diese Hypothese, denn die große Mehrheit bekannter C-S-Bindungsspaltungen an Thiophenen verläuft mit solchen als Vermittler wirkenden Metallkomplexen^[3]. Weiterhin folgt der Aktivierung der Thiophenmoleküle durch diese nicht die Entschwefelung des Substrates, wenn keine polymetallischen Systeme^[4] oder externe

Quellen aktivierter H-Atome vorhanden sind^[5]. Wir berichten hier, daß Benzo[b]thiophen (BT), dessen HC-S-Bindung durch Reaktion mit einem als Vermittler wirkenden Rh-Komplex gebrochen wurde, durch Wasserstoff nur bei Anwesenheit eines W-Zentrums, das an das S-Atom gebunden ist, entschwefelt wird. Die intermediär vor dem Entschwefelungsschritt auftretende Heterodimetallspezies ist zum ersten Mal abgefangen und charakterisiert worden.

Der 2-Vinylthiophenolato-Komplex **1**, der durch Umsetzung des 16-Elektronen-Komplexfragments [(triphos)RhH] (triphos = $\text{MeC}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$) mit BT erhalten wurde^[3b], ist ein effizienter Katalysator bei der Hydrierung von BT zu 2-Ethylthiophenol (ETSH)^[6]. Hochdruck-NMR-Spektren zufolge ist die unter katalytischen Bedingungen aktive Spezies das Dihydrid **2**^[6]. In Abwesenheit von BT reagiert **1** in THF mit H_2 (30 atm, $T > 120^\circ\text{C}$) zu freiem ETSH und verschiedenen Rhodiumverbindungen über das intermediär entstehende Dihydrid **2**, welches bei niedrigeren Temperaturen ($T = 20\text{--}120^\circ\text{C}$) gebildet wird (Schema 1).

Eine ganz andere Reaktion mit H_2 (30 atm) findet statt, wenn **1** zunächst mit $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{thf})]$ zu **3** umgesetzt wird, das in Form orangefarbener Kristalle entsteht. In diesem Fall wird bei der Hydrierung tatsächlich der Thiolatoligand entschwefelt (THF, 30 atm H_2 , $T > 70^\circ\text{C}$), und es entstehen Ethylbenzol (GC-MS), [(triphos)RhH(CO)] **4**^[7] und ein unlösliches, schwarzes, wolfram- und schwefelhaltiges Material (W:S-Verhältnis ca 1:2, Atomabsorptionsspektrum). Die Analyse des Rohproduktes zeigte, daß auch Spuren von $\text{W}(\text{CO})_6$ (GC-MS) und von **5**^[6] (NMR) gebildet werden.



Der Hochdruck-NMR-spektroskopischen Verfolgung der Reaktion von **3** mit H_2 bei verschiedenen Temperaturen zufolge bildet sich beim Abbau von **3** zu **4** intermediär **6**, welches bei Temperaturen $< 70^\circ\text{C}$ die gesamte Rhodiummenge enthält. **6** wurde nach drei Stunden Reaktion von **3** mit H_2 (30 atm) in THF bei konstanter Temperatur (70°C) in Form ziegelsteinroter Kristalle isoliert. Die Struktur von **6** in Lösung und im Festkörper ist NMR-spektroskopisch bzw. mit Röntgenmethoden aufgeklärt worden^[8]. Abbildung 1 zeigt eine Zortep-Darstellung des zweikernigen Komplexes.

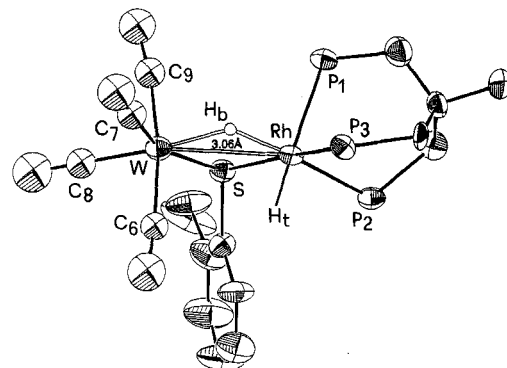


Abb. 1. Zortep-Darstellung der Molekülstruktur von **6**. Die Phenylringe der triphos-Liganden sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Das H_t -Atom, das an der freien oktaedrischen Koordinationsstelle am Rh-Atom eingezeichnet ist, konnte röntgenstrukturanalytisch nicht lokalisiert werden. Die gezeigte Positionierung wird durch die gegenüber den beiden anderen Rh-P-Bindungen ($2.293(4) \text{ \AA}$ Durchschnittslänge) deutlich verlängerte Rh-P1-Bindung ($2.414(4) \text{ \AA}$) gestützt. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: W-S $2.493(4)$, Rh-S $2.407(4)$, W-C $1.93(3)$ (Durchschnittswert), W-H_b $1.75(16)$, Rh-H_b $1.57(16)$; P-Rh-P $90.0(6)$ (Durchschnittswert), C₆-W-C₆ $170.8(7)$, C₇-W-C₆ $91.4(7)$, W-S-Rh $77.1(1)$, S-Rh-P₃ $169.9(1)$, S-W-C₇ $159.8(5)$, P₂-Rh-H_b $170(5)$, C₈-W-H_b $172(5)$, W-H_b-Rh $134(3)$.

[*] Dr. C. Bianchini, Dr. M. V. Jiménez, Dr. C. Mealli, Dr. A. Meli, Dr. S. Moneti, Dr. V. Patinec, Dr. F. Vizza
Istituto per lo Studio della Stereochimica ed Energetica dei Composti di Coordinazione, C. N. R.
Via J. Nardi 39, I-50132 Firenze (Italien)
Telefax: Int. + 55/2478366

[**] Wir danken Progetto Strategico „Tecnologie Chimiche Innovative“, C. N. R., Rom (Italien), und der EU (CHRX-CT930147) für die Unterstützung sowie D. Masi für technische Hilfe.