

Abbildung 2. a) Generationenabhängige Pimerisierung: UV-Vis-Spektren von 3-, 9-, 21- und 45-fach reduziertem **G0**, **G1**, **G2** bzw. **G3** bei  $n_{\text{theor}} c(\text{Dendrimer}) = 3.8 \times 10^{-4} \text{ M}$  (spektroelektrochemische Zelle mit einer Länge von 2 mm); b) der aus der Analyse der Daten aus Abbildung 2a bei 537 und 605 nm erhaltene, auf die peripheren Schale bezogene Pimerisierungsgrad  $P_{\text{per}}$  als Funktion der Generation  $n$ .

Inwieweit sich die beobachteten CT-Eigenschaften, sowie auch Assoziationsreaktionen auf Stufe der vollständig oxidierten Dendrimere für molekulare Erkennungsphänomene nutzen lassen, ist Gegenstand gegenwärtiger Untersuchungen in unserem Labor.

## Experimentelles

<sup>1</sup>H-NMR: 250 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 25 °C, TMS; <sup>13</sup>C-NMR: 63 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 25 °C, TMS.

**G0**·6PF<sub>6</sub><sup>-</sup>: <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 8.92$  (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.0 Hz, 12H), 8.39 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.0 Hz, 12H), 7.66 (s, 3H), 5.83 (s, 6H), 4.68 (q, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.3 Hz, 6H), 1.65 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.3 Hz, 9H); <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta = 151.1, 150.1, 146.2, 145.8, 135.3, 132.3, 127.8, 127.6, 64.0, 58.2, 16.0$ ; C,H,N-Analyse (%): ber. für C<sub>45</sub>H<sub>48</sub>N<sub>6</sub>P<sub>6</sub>F<sub>36</sub>·H<sub>2</sub>O: C 34.63, H 3.23, N 5.39; gef.: C 34.85, H 3.58, N 5.36.

**G1**·18PF<sub>6</sub><sup>-</sup>: <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 8.93-8.90$  (m, 36H), 8.42-8.36 (m, 36H), 7.66 (s, 9H), 7.64 (s, 3H), 5.83 (s, 24H), 4.67 (q, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.3 Hz, 12H), 1.65 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.3 Hz, 18H); <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta = 151.1, 151.0, 150.1, 146.3, 146.2, 145.8, 135.3, 132.3, 132.2, 127.9, 127.8, 127.6, 64.0, 58.2, 16.0$ ; C,H,N-Analyse (%): ber. für C<sub>138</sub>H<sub>138</sub>N<sub>18</sub>P<sub>18</sub>F<sub>108</sub>·3H<sub>2</sub>O: C 35.18, H 3.08, N 5.35; gef.: C 35.13, H 3.21, N 5.32.

**G2**·42PF<sub>6</sub><sup>-</sup>: <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 8.93-8.90$  (m, 84H), 8.41-8.39 (m, 84H), 7.66 (br.s, 30H), 5.83 (s, 60H), 4.67 (q, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.3 Hz, 24H), 1.64 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.2 Hz, 36H); <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta = 151.1, 151.0, 150.1, 146.2, 145.7, 135.3, 135.2, 132.2, 132.1, 127.9, 127.8, 127.6, 64.0, 58.1, 15.9$ ; C,H,N-Analyse (%): ber. für C<sub>324</sub>H<sub>318</sub>N<sub>42</sub>P<sub>42</sub>F<sub>252</sub>·5H<sub>2</sub>O: C 35.45, H 3.01, N 5.36; gef.: C 35.23, H 3.01, N 5.33.

**G3**·90PF<sub>6</sub><sup>-</sup>: <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 8.93-8.90$  (m, 180H), 8.42-8.39 (m, 180H), 7.67 (br.s, 66H), 5.83 (s, 132H), 4.67 (q, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.3 Hz, 48H), 1.64 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.2 Hz, 72H); <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta = 151.1, 151.0, 146.2, 145.7, 135.3, 135.2, 132.2, 127.9, 127.8, 127.6, 64.0, 58.1, 15.9$ ; C,H,N-Analyse (%): ber. für C<sub>690</sub>H<sub>678</sub>N<sub>90</sub>P<sub>90</sub>F<sub>540</sub>·23H<sub>2</sub>O: C 35.18, H 3.07, N 5.30; gef.: C 35.02, H 3.18, N 5.23.

Eingegangen am 18. August 1999 [Z13896]

- [1] A. Archut, F. Vögtle, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, 27, 233-240.
- [2] H. F. Chow, I. Y. K. Chan, C. C. Mak, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 8633-8636.
- [3] P. J. Dandliker, F. Diederich, A. Zingg, J. P. Gisselbrecht, M. Gross, A. Louati, E. Sanford, *Helv. Chim. Acta* **1997**, 80, 1773-1801.
- [4] F. Moulines, L. Djakovitch, R. Boese, B. Gloaguen, W. Thiel, J. L. Fillaut, M. H. Delville, D. Astruc, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1132-1134; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1075-1077.
- [5] C. F. Shu, H. M. Shen, *J. Mater. Chem.* **1997**, 7, 47-52.
- [6] G. D. Storrier, K. Takada, H. D. Abruna, *Langmuir* **1999**, 15, 872-884.
- [7] L. L. Miller, R. G. Duan, D. C. Tully, D. A. Tomalia, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 1005-1010.
- [8] G. R. Newkome, R. Guther, C. N. Moorefield, F. Cardullo, L. Echegoyen, E. Perezcordero, H. Luftmann, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2159-2162; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2023-2026.
- [9] V. Balzani, S. Campagna, G. Denti, A. Juris, S. Serroni, M. Venturi, *Acc. Chem. Res.* **1998**, 31, 26-34.
- [10] M. Osawa, M. Hoshino, S. Horiuchi, Y. Wakatsuki, *Organometallics* **1999**, 18, 112-114.
- [11] T. D. Selby, S. C. Blackstock, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 12155-12156.
- [12] C. Valerio, J. L. Fillaut, J. Ruiz, J. Guittard, J. C. Blais, D. Astruc, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 2588-2589.
- [13] N. Ardoine, D. Astruc, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1995**, 132, 875-909.
- [14] D. B. Amabilino, P. R. Ashton, M. Belohradsky, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, *Chem. Commun.* **1995**, 751-753.
- [15] P. R. Ashton, K. Shibata, A. N. Shipway, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2902-2905; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, 36, 2781-2783.
- [16] D. T. Sawyer, J. L. Roberts, Jr., *Experimental Electrochemistry for Chemists*, 1. Aufl., Wiley, NY, **1974**, S. 93.
- [17] Die Modellierung (Geometrieoptimierung) wurde mit dem MM<sup>+</sup>-Programm des Hyperchem-5.0-Programmpakets ohne Berücksichtigung der Anionen in der Gasphase durchgeführt; Hyperchem, Hypercube, Inc., 1115 NW 4<sup>th</sup> Street, Gainesville, FL 32601 (USA).
- [18] W. Geuder, S. Hünig, A. Suchy, *Tetrahedron* **1986**, 1665-1677.

## Die Bildung eines hochungesättigten Cyclobutenons durch [C<sub>2</sub>+C<sub>1</sub>+C<sub>1</sub>]-Kupplung einer Alkinyl-, einer Allenyliden- und einer CO-Einheit in der Koordinationssphäre von Rhodium(I)\*\*

Juan Gil-Rubio, Birgit Weberndörfer und Helmut Werner\*

Professor Heinrich Vahrenkamp zum 60. Geburtstag gewidmet

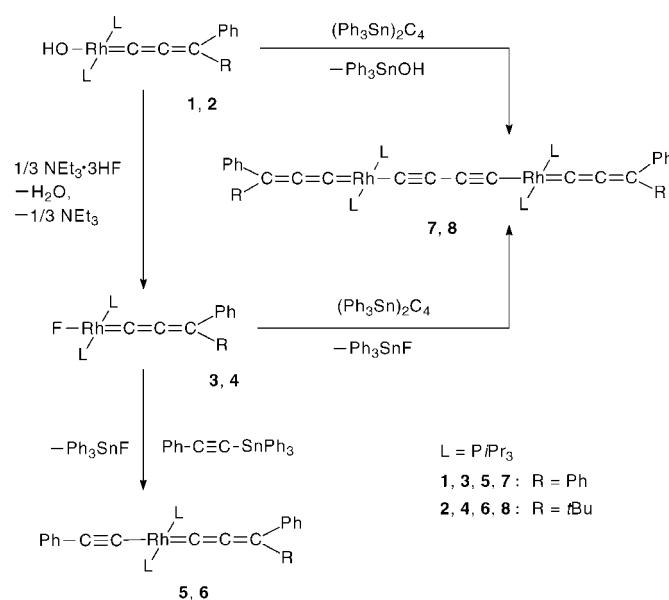
Metall-assistierte C-C-Kupplungen gehören zu den wichtigsten Prozessen in der metallorganischen Chemie.<sup>[1]</sup> Im Anschluss an unsere Arbeiten zur Synthese von Vinyliden-Metallverbindungen ausgehend von Alkinen hatten wir darüber berichtet, dass die quadratisch-planaren Rhodiumkomplexe *trans*-[RhR(=C=CR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>)(PiPr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (R = Methyl, Vinyl,

[\*] Prof. Dr. H. Werner, Dr. J. Gil-Rubio, Dipl.-Chem. B. Weberndörfer  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Am Hubland, 97074 Würzburg (Deutschland)  
Fax: (+49) 931-888-4605  
E-mail: helmut.werner@mail.uni-wuerzburg.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 347), vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Europäischen Kommission (Contract ERBFMBICT960698) unterstützt.

Phenyl, Alkynyl) mit CO unter intramolekularer C-C-Verknüpfung zu *trans*-[Rh{C(R)=CR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>}(CO)(PiPr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] reagieren.<sup>[2]</sup> Eine ähnliche Umsetzung findet zwischen den Allenylidenverbindungen *trans*-[RhX(=C=C=CR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>)(PiPr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (X = OAr, OC(O)Me, N<sub>3</sub>) und CO statt, wobei nach Wanderung der Gruppe X vom Metallzentrum zum  $\gamma$ -C-Atom des Allenylidenliganden die Alkynylkomplexe *trans*-[Rh(C=C=CXR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>)(CO)(PiPr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] entstehen.<sup>[3]</sup> Nachdem frühere Versuche von uns zur Herstellung von Alkyl-, Vinyl- oder Arylrhodium(I)-Komplexen der allgemeinen Zusammensetzung *trans*-[RhR(=C=C=CR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>)(PiPr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] gescheitert waren,<sup>[4]</sup> gelang uns jetzt die Synthese der entsprechenden Alkynyl(allenyliden)-Verbindungen *trans*-[Rh(C≡CPh)(=C=C=CR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>)(PiPr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. Eine von diesen geht mit CO eine präzedenzlose [C<sub>2</sub>+C<sub>1</sub>+C<sub>1</sub>]-Verknüpfungsreaktion ein, die zu einem hochungesättigten Cyclobutenonederivat führt.

Der Syntheseweg zu den neuen Alkynylrhodium(I)-Komplexen **5** und **6** ist in Schema 1 angegeben. Der Schlüssel zum



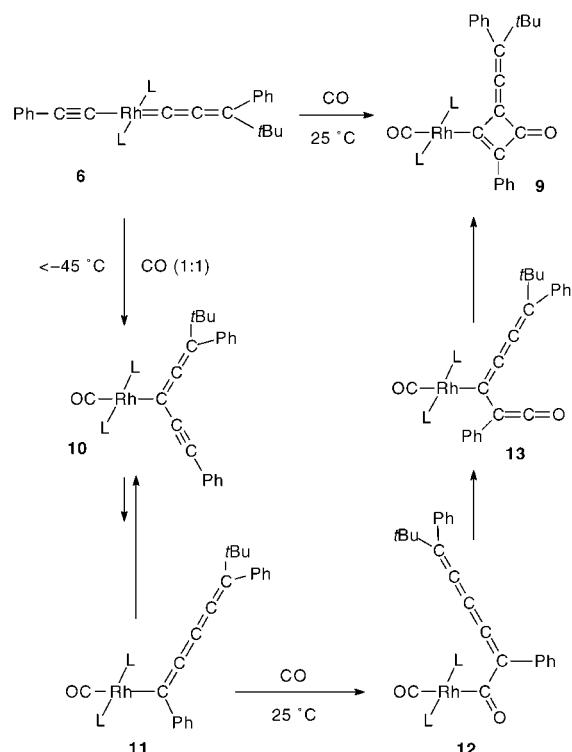
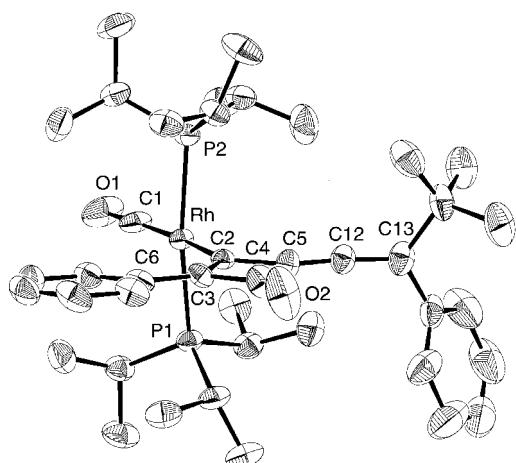
Schema 1. Synthese der ein- und zweikernigen Rhodium(I)-Komplexe **5–8**.

Erfolg für die Koordination der C<sub>2</sub>-Einheit an das Metallzentrum war die Verwendung sowohl des milden Transmetallierungsreagens PhC≡CSnPh<sub>3</sub><sup>[5]</sup> als auch der hochreaktiven Fluoroverbindungen **3** und **4**. Da die letzteren nicht durch Salzmetathese aus *trans*-[RhCl(=C=C(R)Ph)(PiPr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] und KF oder TiF hergestellt werden konnten, wurden sie in sehr guten Ausbeuten durch Umsetzung der Hydroxoderivate **1** und **2** mit einem Äquivalent NEt<sub>3</sub>·3HF in Benzol synthetisiert. Die Fluorokomplexe **3** und **4** sind grüngelbe bzw. grüne kristalline Feststoffe, die bei Raumtemperatur unter Argon aufbewahrt werden können und in Lösung in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> über mehrere Tage stabil sind. Die <sup>19</sup>F-NMR-Spektren von **3** und **4** zeigen die erwartete Signalaufspaltung durch <sup>103</sup>Rh-<sup>19</sup>F- und <sup>31</sup>P-<sup>19</sup>F-Kopplung, wobei die <sup>2</sup>J(P,F)-Werte von ca. 19 Hz charakteristisch für die *cis*-Stellung der Fluoro- und Phosphan-Liganden sind.<sup>[6]</sup>

Bei den Reaktionen von **3** und **4** mit PhC≡CSnPh<sub>3</sub> bildet sich außer den Alkynylkomplexen **5** und **6** ein weißes, schwerlösliches Nebenprodukt, welches durch Vergleich des IR-Spektrums mit dem einer authentischen, aus Ph<sub>3</sub>SnCl und KF hergestellten Probe als Ph<sub>3</sub>SnF identifiziert wurde.<sup>[7]</sup> Obwohl die Verbindungen **5** und **6** (isoliert als violette bzw. braune kristalline Feststoffe) wesentlich empfindlicher als die entsprechenden Fluoro- oder Hydroxoderivate sind, konnten sie vollständig durch ihre analytischen und spektroskopischen Daten charakterisiert werden. Außer dem einzigen Signal in den <sup>31</sup>P-NMR-Spektren mit einer <sup>1</sup>J(Rh,P)-Kopplungskonstante, die typisch für eine *trans*-Anordnung der beiden Phosphoratome ist, sind die in den <sup>13</sup>C-NMR-Spektren von **5** und **6** bei tiefem Feld auftretenden Signale für die Allenyliden- und Alkynyl-Kohlenstoffatome charakteristisch. Sehr eindeutig können vor allem die Signale (dt) der  $\alpha$ -C-Atome der Allenyliden- und Alkynyl-Einheiten zugeordnet werden, und zwar aufgrund der großen <sup>1</sup>J(Rh,C)-Kopplungskonstante von ca. 53 bzw. 40 Hz.

Die hohe Reaktivität der Fluororhodium(I)-Verbindungen **3** und **4** zeigt sich sowohl bei der Bildung von **5** und **6** als auch bei der Synthese der Zweikernkomplexe **7** und **8** (siehe Schema 1). Diese Verbindungen entstehen jedoch nicht nur bei den Umsetzungen von **3** und **4** mit Ph<sub>3</sub>SnC≡CSnPh<sub>3</sub>, sondern sogar noch vorteilhafter bei Verwendung der Hydroxoderivate **1** und **2** als Ausgangsverbindungen. In diesem Fall ist Ph<sub>3</sub>SnOH das Nebenprodukt, das leicht von den weniger löslichen Komplexen **7** und **8** durch Waschen mit Aceton abgetrennt werden kann. Das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum der Verbindung **8**, die in organischen Solventien besser löslich als **7** ist, zeigt die erwarteten Signale für die Kohlenstoffatome der Allenyliden- und Butadiindiylliganden mit ähnlichen chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten wie für **6**. Eine zusätzliche Bestätigung für den Strukturvorschlag liefern die Massenspektren von **7** und **8**, in denen jeweils der Peak des Moleküliums und des Fragmentions [Rh{C<sub>3</sub>(R)Ph}(PiPr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> auftritt. In diesem Zusammenhang ist darauf hinzuweisen, dass einige zweikernige Übergangsmetallkomplexe mit einer „nackten“ C<sub>4</sub>-Brücke bereits von Gladysz,<sup>[8]</sup> Lapinte,<sup>[9]</sup> Bruce,<sup>[10]</sup> und anderen Autoren (einschließlich uns)<sup>[5, 11]</sup> hergestellt und als vielversprechende Kandidaten für die Verwendung in der Materialwissenschaft untersucht worden sind.<sup>[12]</sup>

Da wir wussten, dass die Reaktionen der Vinylidenkomplexe *trans*-[Rh(C≡CR)(=C=CR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>)(PiPr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] mit CO unter Insertion des Vinylidenliganden in die Rh-C- $\sigma$ -Bindung verlaufen,<sup>[2]</sup> interessierte es uns zu erfahren, ob eine analoge Umsetzung auch zwischen **6** und CO stattfindet. Dies ist jedoch nicht der Fall. Beim Durchleiten eines CO-Stroms durch eine Suspension von **6** in Hexan bei Raumtemperatur tritt vielmehr eine vollständige Umwandlung des Alkynylde-rivats zu der cyclischen Verbindung **9** ein (Schema 2). Das Resultat der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **9** (Abbildung 1)<sup>[13]</sup> bestätigt, dass unerwarteterweise zwei CO-Moleküle an der Bildung des neuartigen C-C-Verknüpfungsprodukts beteiligt sind. Eine Carbonylgruppe ist an das Metallzentrum koordiniert, während die andere mit den beiden Alkynylkohlenstoffatomen und dem  $\alpha$ -C-Atom der Allenylideneinheit einen viergliedrigen Ring bildet. Der

Schema 2. Synthese und Mechanismus der Bildung von **9**. L =  $\text{P}(\text{Pr}_3)_3$ .Abbildung 1. Molekülstruktur von **9** im Kristall. Ausgewählte Bindungs-längen [Å] und -winkel [°]: Rh-C1 1.840(3), Rh-C2 2.030(3), Rh-P1 2.3439(9), Rh-P2 2.3347(9), O2-C4 1.209(3), C2-C3 1.392(4), C2-C5 1.511(4), C3-C4 1.458(4), C3-C6 1.459(4), C4-C5 1.523(4), C5-C12 1.298(4), C12-C13 1.320(4); C1-Rh-C2 173.38(13), C2-Rh-P1 90.83(8), C1-Rh-P2 89.06(10), C1-Rh-P1 89.72(10), C2-Rh-P2 91.51(8), P2-Rh-P1 170.14(3), C2-C3-C4 93.6(2), O1-C1-Rh 175.6(3), C3-C2-Rh 132.7(2), C5-C2-Rh 135.8(2), C3-C2-C5 91.5(2), O2-C4-C3 137.4(3), O2-C4-C5 134.0(3), C3-C4-C5 88.5(2), C12-C5-C2 140.9(3), C12-C5-C4 132.7(3), C2-C5-C4 86.4(2), C5-C12-C13 172.2(3).

Cyclobutenonring ist an das Rhodiumzentrum über das  $\alpha$ -C-Atom des ursprünglichen Alkinyliganden  $\sigma$ -gebunden. Die Phenylgruppe an C3, der Cyclobutenonring und die Cumuleneinheit sind nahezu coplanar und definieren eine Ebene, die nahezu senkrecht zur Koordinationsebene um das Zentralatom steht. Der Diederwinkel zwischen den beiden Ebenen P1-P2-Rh-C1-C2 und C2-C3-C4-C5 beträgt 89.7(1) $^\circ$ . Aufgrund der Molekülsymmetrie und der langsamen Rota-

tion um die Rh-C- $\sigma$ -Bindung sind die beiden Phosphoratome chemisch nicht äquivalent; daher zeigt das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von **9** ein Multiplett, welches dem AB-Teil eines ABX-Spinsystems entspricht. Aus diesem Grund nehmen wir an, dass die Molekülstruktur von **9**, die im Kristall gefunden wird, auch in Lösung erhalten bleibt.

Ein Vorschlag für den Mechanismus der Umwandlung von **6** zu **9** ist in Schema 2 wiedergegeben. Wir gehen davon aus, dass im Primärschritt die Ausgangssubstanz **6** mit einem Molekül CO zur Zwischenstufe **10** reagiert, die eine durch Kupplung des Allenyliden- und des Alkinyliganden gebildete  $C_5$ -Kette enthält. Bei Durchführung der Reaktion von **6** mit einem Äquivalent CO bei tiefer Temperatur kann **10** als gelber, thermisch instabiler Feststoff isoliert werden. Die IR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten von **10** sind denen der entsprechenden vierfach-koordinierten Verbindung *trans*-[Rh( $\eta^1$ -C(CH=CH<sub>2</sub>)=C=CPh<sub>2</sub>](CO)(P*i*Pr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] ähnlich, die bei der Reaktion von CO mit [Rh( $\eta^3$ -CH<sub>2</sub>CHC=C=CPh<sub>2</sub>)(P*i*Pr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] entsteht.<sup>[4]</sup> Die Zwischenstufe **10** (die in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> in Gegenwart von CO quantitativ das Cyclobutenonederivat **9** liefert) könnte sich über eine Wechselwirkung zwischen der C=C-Bindung und dem Rhodiumzentrum zum Isomer **11** umlagern. Ein analoges Gleichgewicht ist zwischen den Verbindungen *trans*-[Rh( $\eta^1$ -C(C≡CH)=CH<sub>2</sub>)(CO)(P*i*Pr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] und *trans*-[Rh( $\eta^1$ -CH=C=C=CH<sub>2</sub>)(CO)(P*i*Pr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] beobachtet worden.<sup>[14]</sup> In einem Folgeschritt könnte durch Reaktion von **11** mit einem zweiten Molekül CO der Acylkomplex **12** entstehen, der über eine 1,3-Verschiebung des [Rh(CO)(P*i*Pr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]-Fragments zu **13** isomerisieren kann. Das Cyclobutenonederivat **9** könnte sich schließlich durch eine intramolekulare [2+2]-Cycloaddition aus **13** bilden. Obwohl unseres Wissens in der Organometallchemie kein Beispiel für eine ähnliche Isomerisierung wie diejenige von **12** zu **13** bekannt ist, tritt eine analoge Umlagerung bei der Überführung von Acylallen in Vinylketene durch Flash-Vakuum-Thermolyse ein.<sup>[15]</sup> Bezuglich der Bildung eines ungesättigten viergliedrigen Rings, der an ein metallorganisches Fragment gebunden ist, sollte erwähnt werden, dass Davison,<sup>[16]</sup> Kolobova,<sup>[17]</sup> Hughes<sup>[18]</sup> und Fischer<sup>[19]</sup> bereits über die Synthese von Cyclobutenyliidkomplexen durch [2+2]-Cycloaddition einer kationischen oder neutralen Vinyliden-Metall-Vorstufe und einem Metallalkinyl berichteten. In diesem Fall enthält der gebildete viergliedrige Ring jedoch keine exocyclische C-C-Doppelbindung.

### Experimentelles

Alle Experimente wurden unter Argon durchgeführt. Die NMR-Daten der Phenyl- und der *tert*-Butylgruppen wurden der Einfachheit halber weggelassen. Abkürzungen: v = virtuelle Kopplung; N =  $^3\text{J}(\text{P},\text{H}) + ^5\text{J}(\text{P},\text{H})$  oder  $^1\text{J}(\text{P},\text{C}) + ^3\text{J}(\text{P},\text{C})$ ; w = schwach; m = mittel; s = stark.

**3:** Eine Lösung von **1** (458 mg, 0.73 mmol) in Benzol (20 mL) wurde bei Raumtemperatur mit  $\text{NEt}_3 \cdot 3\text{HF}$  (40  $\mu\text{L}$ , 0.25 mmol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 1 h gerührt und danach im Vakuum zur Trockne gebracht. Der Rückstand wurde viermal mit 20-mL-Portionen Pentan extrahiert, der Extrakt im Vakuum auf ca. 4 mL eingeengt und dann 2 h bei  $-25^\circ\text{C}$  aufbewahrt. Ein grüngelber, mikrokristalliner Feststoff fiel aus, der dreimal mit 3-mL-Portionen Pentan ( $-50^\circ\text{C}$ ) gewaschen und getrocknet wurde; Ausbeute 386 mg (84%); Schmp. 112  $^\circ\text{C}$  (Zersetzung); IR (Nujol):  $\tilde{\nu} = 1871$  (C=C=C), 475, 458  $\text{cm}^{-1}$  (Rh-F);  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 2.74$  (m, 6H, PCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.34 (dvt,  $N = 13.5$ ,  $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 6.4$  Hz, 36 H,

$\text{PCHCH}_3$ ;  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 254.3$  (dt,  $^2J(\text{Rh},\text{C}) = 14.2$ ,  $^3J(\text{P},\text{C}) = 6.4$  Hz,  $\text{Rh}=\text{C}=\text{C}$ ), 230.6 (m,  $\text{Rh}=\text{C}$ ), 154.7 (s,  $\text{Rh}=\text{C}=\text{C}=\text{C}$ ), 23.5 (vt,  $N = 19.3$  Hz,  $\text{PCHCH}_3$ ), 20.2 (s,  $\text{PCHCH}_3$ );  $^{19}\text{F}$ -NMR (188.3 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -188.8$  (dt,  $^1J(\text{Rh},\text{F}) = 23.0$ ,  $^2J(\text{P},\text{F}) = 20.2$  Hz);  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 41.5$  (dd,  $^1J(\text{Rh},\text{P}) = 140.7$ ,  $^2J(\text{P},\text{F}) = 18.7$  Hz).

Verbindung **4** wurde auf ähnlichem Wege aus **2** (274 mg, 0.45 mmol) und  $\text{NET}_3 \cdot 3\text{HF}$  (24.4  $\mu\text{L}$ , 0.15 mmol) hergestellt; grüne Kristalle; Ausbeute 245 mg (89%); Schmp. 102 °C (Zersetzung); IR (Nujol):  $\tilde{\nu} = 1890$ , 1879 ( $\text{C}=\text{C}=\text{C}$ ), 473, 467, 449  $\text{cm}^{-1}$  (Rh-F);  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 2.55$  (m, 6 H,  $\text{PCHCH}_3$ ), 1.29 (dvt,  $N = 13.5$ ,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.4$  Hz, 36 H,  $\text{PCHCH}_3$ );  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 250.5$  (m,  $\text{Rh}=\text{C}=\text{C}$ ), 239.0 (m,  $\text{Rh}=\text{C}$ ), 154.9 (s,  $\text{Rh}=\text{C}=\text{C}=\text{C}$ ), 23.1 (vt,  $N = 18.1$  Hz,  $\text{PCHCH}_3$ ), 20.1 (s,  $\text{PCHCH}_3$ );  $^{19}\text{F}$ -NMR (376.4 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -181.7$  (dt,  $^1J(\text{Rh},\text{F}) = 2^2J(\text{P},\text{F}) = 20.3$  Hz);  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 43.1$  (dd,  $^1J(\text{Rh},\text{P}) = 141.6$ ,  $^2J(\text{P},\text{F}) = 19.5$  Hz).

**5**: Eine Lösung von **3** (285 mg, 0.45 mmol) in Pentan (25 mL) wurde mit  $\text{PhC}\equiv\text{CSnPh}_3$  (203 mg, 0.45 mmol) versetzt und 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Die entstandene dunkelrotviolette Suspension wurde durch Filterflocken filtriert, das Filtrat im Vakuum zur Trockne gebracht und der Rückstand viermal mit 10-mL-Portionen Pentan extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden im Vakuum auf ca. 8 mL eingeengt und dann 3 d bei -25 °C aufbewahrt. Ein dunkelrotvioletter, mikrokristalliner Feststoff fiel aus, der abgetrennt, dreimal mit 3-mL-Portionen Pentan gewaschen (-78 °C) und getrocknet wurde; Ausbeute 260 mg (81%); Schmp. 128 °C (Zersetzung); IR (Nujol):  $\tilde{\nu} = 2059$  ( $\text{C}=\text{C}$ ), 1869  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{C}=\text{C}$ );  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 3.01$  (m, 6 H,  $\text{PCHCH}_3$ ), 1.40 (dvt,  $N = 13.5$ ,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 7.0$  Hz, 36 H,  $\text{PCHCH}_3$ );  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 249.1$  (dt,  $^2J(\text{Rh},\text{C}) = 10.2$ ,  $^3J(\text{P},\text{C}) = 5.1$  Hz,  $\text{Rh}=\text{C}=\text{C}$ ), 233.5 (dt,  $^1J(\text{Rh},\text{C}) = 53.9$ ,  $^2J(\text{P},\text{C}) = 17.3$  Hz,  $\text{Rh}=\text{C}$ ), 158.6 (d,  $^2J(\text{Rh},\text{C}) = 8.1$  Hz,  $\text{Rh}=\text{C}=\text{C}$ ), 156.0 (t,  $^4J(\text{P},\text{C}) = 2.6$  Hz,  $\text{Rh}=\text{C}=\text{C}=\text{C}$ ), 118.6 (dt,  $^1J(\text{Rh},\text{C}) = 40.7$ ,  $^2J(\text{P},\text{C}) = 19.0$  Hz,  $\text{Rh}=\text{C}=\text{C}$ ), 25.9 (vt,  $N = 19.3$  Hz,  $\text{PCHCH}_3$ ), 20.8 (s,  $\text{PCHCH}_3$ );  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 41.5$  (d,  $^1J(\text{Rh},\text{P}) = 134.0$  Hz).

Verbindung **6** wurde auf einem ähnlichen Wege aus **4** (296 mg, 0.48 mmol) und  $\text{PhC}\equiv\text{CSnPh}_3$  (218 mg, 0.48 mmol) hergestellt; braune Kristalle; Ausbeute 242 mg (72%); Schmp. 79 °C (Zersetzung); IR (Nujol):  $\tilde{\nu} = 2064$  ( $\text{C}=\text{C}$ ), 1890  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{C}=\text{C}$ );  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 2.82$  (m, 6 H,  $\text{PCHCH}_3$ ), 1.34 (dvt,  $N = 13.2$ ,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.2$  Hz, 36 H,  $\text{PCHCH}_3$ );  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 257.6$  (dt,  $^1J(\text{Rh},\text{C}) = 51.9$ ,  $^2J(\text{P},\text{C}) = 16.8$  Hz,  $\text{Rh}=\text{C}$ ), 236.1 (dt,  $^2J(\text{Rh},\text{C}) = 12.2$ ,  $^3J(\text{P},\text{C}) = 5.8$  Hz,  $\text{Rh}=\text{C}=\text{C}$ ), 156.3 (t,  $^4J(\text{P},\text{C}) = 3.0$  Hz,  $\text{Rh}=\text{C}=\text{C}$ ), 153.5 (d,  $^2J(\text{Rh},\text{C}) = 9.2$  Hz,  $\text{Rh}=\text{C}=\text{C}$ ), 123.4 (dt,  $^1J(\text{Rh},\text{C}) = 39.7$ ,  $^2J(\text{P},\text{C}) = 19.3$  Hz,  $\text{Rh}=\text{C}=\text{C}$ ), 25.8 (vt,  $N = 19.3$  Hz,  $\text{PCHCH}_3$ ), 20.8 (s,  $\text{PCHCH}_3$ );  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 43.9$  (d,  $^1J(\text{Rh},\text{P}) = 133.9$  Hz).

**7**: Eine Lösung von **1** (251 mg, 0.40 mmol) in THF (10 mL) wurde mit  $\text{Ph}_3\text{SnC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CSnPh}_3$  (149 mg, 0.20 mmol) bei -78 °C versetzt. Unter Röhren wurde das Reaktionsgemisch langsam auf Raumtemperatur erwärmt und weiterhin 7 h gerührt. Die entstandene, dunkelblaue Suspension wurde im Vakuum auf ca. 0.5 mL eingeengt und dann mit Aceton (5 mL) versetzt. Nach dem Filtrieren der Lösung wurde das Filtrat im Vakuum zur Trockne gebracht, der Rückstand fünfmal mit 5-mL-Portionen Aceton gewaschen und getrocknet; Ausbeute 217 mg (85%); Schmp. 50 °C (Zersetzung); IR (Nujol):  $\tilde{\nu} = 1947$  ( $\text{C}=\text{C}$ ), 1860  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{C}=\text{C}$ );  $^1\text{H}$ -NMR (200 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 2.77$  (m, 12 H,  $\text{PCHCH}_3$ ), 1.21 (dvt,  $N = 13.4$ ,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.4$  Hz, 72 H,  $\text{PCHCH}_3$ );  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR (81.0 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 42.5$  (d,  $^1J(\text{Rh},\text{P}) = 132.9$  Hz); ESI-MS ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $m/z: 1275$  [ $\text{M}^+$ ], 613 [ $\text{Rh}[\text{C}_3\text{Ph}_2](\text{PiPr}_3)_2^+$ ].

Verbindung **8** wurde auf ähnlichem Wege aus **2** (310 mg, 0.51 mmol) und  $\text{Ph}_3\text{SnC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CSnPh}_3$  (190 mg, 0.25 mmol) in Benzol (10 mL) bei Raumtemperatur hergestellt; blauvioletter Feststoff; Ausbeute 202 mg (65%); Schmp. 59 °C (Zersetzung); IR (Nujol):  $\tilde{\nu} = 1952$  ( $\text{C}=\text{C}$ ), 1888, 1878  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{C}=\text{C}$ );  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ ):  $\delta = 2.69$  (m, 12 H,  $\text{PCHCH}_3$ ), 1.21 (dvt,  $N = 13.5$ ,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.4$  Hz, 72 H,  $\text{PCHCH}_3$ );  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ ):  $\delta = 254.2$  (dt,  $^1J(\text{Rh},\text{C}) = 51.9$ ,  $^2J(\text{P},\text{C}) = 17.3$  Hz,  $\text{Rh}=\text{C}$ ), 235.3 (dt,  $^2J(\text{Rh},\text{C}) = 11.2$ ,  $^3J(\text{P},\text{C}) = 6.1$  Hz,  $\text{Rh}=\text{C}=\text{C}$ ), 156.0 (t,  $^4J(\text{P},\text{C}) = 3.1$  Hz,  $\text{Rh}=\text{C}=\text{C}=\text{C}$ ), 149.8 (m,  $\text{Rh}=\text{C}=\text{C}$ ), 133.7 (dt,  $^1J(\text{Rh},\text{C}) = 39.7$ ,  $^2J(\text{P},\text{C}) = 19.3$  Hz,  $\text{Rh}=\text{C}=\text{C}$ ), 25.9 (vt,  $N = 20.3$  Hz,  $\text{PCHCH}_3$ ), 20.8 (s,  $\text{PCHCH}_3$ );  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ ):  $\delta = 44.4$  (d,  $^1J(\text{Rh},\text{P}) = 133.9$  Hz); ESI-MS ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $m/z: 1234$  [ $\text{M}^+$ ], 593 [ $\text{Rh}[\text{C}_3\text{Ph}_2](\text{PiPr}_3)_2^+$ ].

**9**: Durch eine Suspension von **6** (168 mg, 0.24 mmol) in Hexan (6 mL) wurde bei Raumtemperatur 30 s ein schwacher CO-Strom geleitet. Das Gefäß wurde verschlossen und das Reaktionsgemisch 3 h gerührt. Die entstandene orangegelbe Suspension wurde im Vakuum auf ca. 3 mL eingeengt und 3.5 h bei -25 °C aufbewahrt. Ein gelber Feststoff fiel aus, der zweimal mit 2-mL-Portionen Pentan (-78 °C) gewaschen und dann getrocknet wurde; Ausbeute 172 mg (90%); Schmp. 161 °C (Zersetzung); IR (Nujol):  $\tilde{\nu} = 1955$  (s), 1908 (w) ( $\text{CO}$  und  $\text{C}=\text{C}=\text{C}$ ), 1734 (s), 1717 (s) ( $\text{C}=\text{O}$ ), 1596 (m), 1512  $\text{cm}^{-1}$  (m) ( $\text{C}=\text{C}$ );  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 2.17$ , 1.94 (jeweils m, 6 H,  $\text{PCHCH}_3$ ), 1.26, 1.00, 0.92, 0.88 (stets m, 36 H,  $\text{PCHCH}_3$ );  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 241.7$  (dt,  $^1J(\text{Rh},\text{C}) = 33.2$ ,  $^2J(\text{P},\text{C}) = 15.3$  Hz,  $\text{Rh}=\text{C}$ ), 198.1 (dt,  $^1J(\text{Rh},\text{C}) = 53.9$ ,  $^2J(\text{P},\text{C}) = 15.0$  Hz,  $\text{Rh}=\text{CO}$ ), 189.9 (s,  $\text{C}=\text{O}$ ), 181.3 (d,  $^3J(\text{Rh},\text{C}) = 2.7$  Hz,  $\text{C}=\text{C}=\text{C}$ ), 163.4 (t,  $^3J(\text{P},\text{C}) = 3.6$  Hz,  $\text{Rh}=\text{C}=\text{C}\text{P}$ ), 129.5 (d,  $^2J(\text{Rh},\text{C}) = 1.8$  Hz,  $\text{C}=\text{C}=\text{C}$ ), 122.0 (s,  $\text{C}=\text{C}=\text{C}$ ), 27.0, 26.6 (jeweils vdd,  $J = 15.3$  und 5.4 Hz,  $\text{PCHCH}_3$ ), 20.9, 20.4, 19.6, 19.5 (stets s,  $\text{PCHCH}_3$ );  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ): AB-Teil eines ABX-Systems,  $\delta_A = 47.3$ ,  $\delta_B = 48.2$  ( $^1J(\text{Rh},\text{P}_A) = 1^1J(\text{Rh},\text{P}_B) = 135.7$  Hz,  $^2J(\text{P}_A,\text{P}_B) = 235.7$  Hz).

**10**: Gasförmiges CO (ca. 0.1 mmol) wurde bei -78 °C in ein Schlenk-Rohr geleitet, das eine Suspension von **6** (69 mg, 0.01 mmol) in Pentan (10 mL) enthielt. Unter Röhren wurde das Reaktionsgemisch auf -45 °C erwärmt, 25 min gerührt und dann im Vakuum zur Trockne gebracht. Ein gelber Feststoff wurde isoliert. IR (Nujol):  $\tilde{\nu} = 2159$  (m) ( $\text{C}=\text{C}$ ), 1969 (w), 1947 (s), 1902 (w), 1875  $\text{cm}^{-1}$  (w) ( $\text{CO}$  und  $\text{C}=\text{C}=\text{C}$ );  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 208.3$  (t,  $^3J(\text{P},\text{C}) = 5.1$  Hz,  $\text{C}=\text{C}=\text{C}$ ), 195.6 (dt,  $^1J(\text{Rh},\text{C}) = 60.0$ ,  $^2J(\text{P},\text{C}) = 15.8$  Hz,  $\text{Rh}=\text{CO}$ ), 104.3 (s,  $\text{Rh}=\text{C}=\text{C}=\text{C}$ ), 97.9 (dt,  $^1J(\text{Rh},\text{C}) = 25.4$ ,  $^2J(\text{P},\text{C}) = 12.2$  Hz,  $\text{Rh}=\text{C}$ ), 94.8, 92.0 (jeweils s,  $\text{C}=\text{C}$ ), 26.0 (br.m,  $\text{PCHCH}_3$ ), 20.7, 20.1 (jeweils br.m,  $\text{PCHCH}_3$ ).

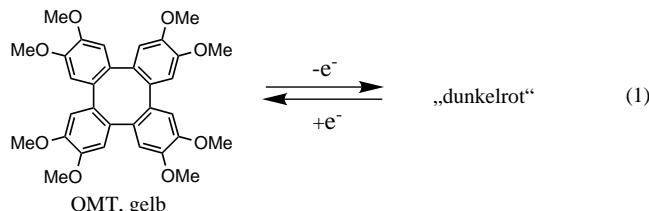
Eingegangen am 23. September 1999 [Z 14052]

- [1] J. P. Collman, L. S. Hegedus, J. R. Norton, R. G. Finke, *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, CA, **1987**, Kap. 6; A. Yamamoto, *Organotransition Metal Chemistry*, Wiley, New York, **1986**, Kap. 6.3; C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallics*, VCH, Weinheim, **1992**, Kap. 17.
- [2] a) M. Schäfer, N. Mahr, J. Wolf, H. Werner, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1377–1379; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1315–1318; b) R. Wiedemann, P. Steinert, M. Schäfer, H. Werner, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9864–9865; c) H. Werner, R. Wiedemann, P. Steinert, J. Wolf, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 127–137.
- [3] a) H. Werner, R. Wiedemann, M. Laubender, J. Wolf, B. Windmüller, *Chem. Commun.* **1996**, 1413–1414; b) H. Werner, *Chem. Commun.* **1997**, 903–910; c) M. Laubender, H. Werner, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 158–160; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 150–152.
- [4] R. Wiedemann, P. Steinert, O. Gevert, H. Werner, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2495–2496.
- [5] J. Gil-Rubio, M. Laubender, H. Werner, *Organometallics* **1998**, *17*, 1202–1207.
- [6] J. Gil-Rubio, B. Weberndörfer, H. Werner, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 1437–1444.
- [7] H. Kriegsmann, H. Geissler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1963**, *323*, 170–189.
- [8] a) M. Brady, W. Weng, Y. Zhou, J. B. Seyler, A. J. Amoroso, A. M. Arif, M. Böhme, G. Frenking, J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 775–788; b) R. Dembinski, T. Lis, S. Szafrert, C. L. Mayne, T. Bartik, J. A. Gladysz, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *578*, 229–246, zit. Lit.
- [9] a) N. Le Narvor, L. Toupet, C. Lapinte, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7129–7138; b) M. Guillemot, L. Toupet, C. Lapinte, *Organometallics* **1998**, *17*, 1928–1930; c) F. Coat, M. Guillemot, F. Paul, C. Lapinte, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *578*, 76–84.
- [10] a) M. I. Bruce, P. Hinterding, E. R. T. Tieckink, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *450*, 209–218; b) M. I. Bruce, M. Ke, P. J. Low, *Chem. Commun.* **1996**, 2405–2406; c) M. I. Bruce, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, *166*, 91–119; d) M. I. Bruce, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2797–2858.
- [11] Siehe z. B.: a) W. Beck, B. Niemer, M. Wieser, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 969–996; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 923–950; b) H. Lang, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 569–572; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 547–550; c) B. E. Woodworth, P. S. White, J. L. Templeton, *J.*

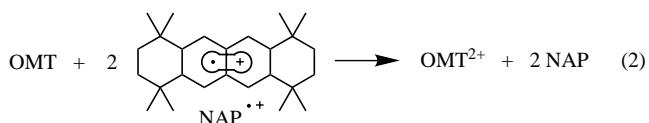
- Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 828–829; d) M. Akita, M.-C. Chung, A. Sakurai, S. Sugimoto, M. Terada, M. Tanaka, Y. Moro-oka, *Organometallics* **1997**, *16*, 4882–4888.
- [12] a) N. Hagihara, K. Sonogashira, S. Takahashi, *Adv. Polym. Sci.* **1981**, *41*, 149–179; b) N. J. Long, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 37–56; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 21–40.
- [13] Daten zur Kristallstrukturanalyse von **9**: Kristalle aus Aceton,  $C_{41}H_{61}O_2P_2Rh$  ( $M_r = 750.75$ ); Kristallabmessungen  $0.20 \times 0.20 \times 0.15$  mm<sup>3</sup>; monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$  (Nr. 14),  $a = 11.891(1)$ ,  $b = 13.328(1)$ ,  $c = 25.797(3)$  Å,  $\beta = 98.29(1)$ °,  $Z = 4$ ,  $V = 4045.6(7)$  Å<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.233$  g cm<sup>-3</sup>;  $T = 173(2)$  K;  $2\Theta = 54.20^\circ$ ; 33008 gemessene Reflexe, davon 8328 unabhängig ( $R_{\text{int.}} = 0.0696$ ), 4799 beobachtet ( $I > 2\sigma(I)$ ); IPDS (STOE), Mo<sub>Kα</sub>-Strahlung ( $\lambda = 0.71073$  Å), Graphitmonochromator; Lp-Korrektur; Lösung durch Patterson-Methode (SHELXS-97; G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 467), Verfeinerung mit voller Matrix, Kleinstfehlerquadrate-Verfahren (SHELXL-97; G. M. Sheldrick, *A Program for Crystal Structure Refinement*, Universität Göttingen, **1993**);  $R_1 = 0.0357$ ,  $wR_2 = 0.0629$  (für 4799 Reflexe mit  $I > 2\sigma(I)$ ),  $R_1 = 0.0804$ ,  $wR_2 = 0.0711$  (für alle 8328 Datenreflexe); Reflex-Parameter-Verhältnis 18.10; max./min. Restelektronendichte +0.483/–1.224 e Å<sup>-3</sup>. Eine Phenylgruppe (C18 bis C23) ist fehlgeordnet; zwei alternative Positionen wurden anisotrop verfeinert mit Restraints auf die anisotropen Auslenkungsparameter mit den Besetzungsfaktoren 57.5 % und 42.5 %. – Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-134997“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [14] M. Schäfer, Dissertation, Universität Würzburg, **1994**.
- [15] H. Bibas, M. W. Wong, C. Wentrup, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 237–248.
- [16] A. Davison, J. P. Solar, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *155*, C8–C12.
- [17] a) N. E. Kolobova, V. V. Skripkin, G. G. Alexandrov, Y. T. Struchkov, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *169*, 293–300. b) N. E. Kolobova, T. V. Rozantseva, Y. T. Struchkov, A. S. Batsanov, V. I. Bakhmutov, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *292*, 247–256.
- [18] B. E. Bolant-Lussier, R. P. Hughes, *Organometallics* **1982**, *1*, 635–639.
- [19] F. Leroux, R. Stumpf, H. Fischer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1225–1234.

kalischer Eigenschaften wie Magnetismus, Leitfähigkeit oder optisches Verhalten zeigen, wenn sie externen Stimuli, z.B. Hitze, Licht oder elektrischen Spannungen, ausgesetzt werden.<sup>[4]</sup> Beim Design solcher Materialien macht man sich beispielsweise die elektronischen Wechselwirkungen zunutze, die in makrocyclischen oder supramolekularen Gebilden auftreten, die aus mehreren redoxaktiven Komponenten aufgebaut sind.<sup>[5]</sup> Wir stellen hier ein methoxyliertes Tetraphenyl-Derivat vor, das wegen seiner drastischen Farbänderung beim Anlegen einer elektrischen Spannung als molekularer Schalter verwendet werden kann.

Octamethoxytetraphenyl (OMT) wurde ausgehend von 1,2-Dimethoxybenzol (Veratrol) nach einem Standardverfahren in exzellenter Ausbeute synthetisiert (siehe *Experimentelles*). Dieser sattelförmige Makrocyclus mit cofacialen Phenylengruppen (durch Röntgenstrukturanalyse bewiesen) zeigt ein auffälliges elektrochromes Verhalten – einen auch noch nach mehreren Redoxzyklen reversiblen Farbwechsel von Gelb nach Rot [Gl. (1)].<sup>[7]</sup>



Diese Farbänderung von OMT kann nicht nur durch elektrochemische Oxidation, sondern auch durch Oxidationsmittel wie aromatische Radikalkationen,<sup>[8]</sup> das Nitrosyl-Kation<sup>[9]</sup> oder Triethyloxonium-hexachloroantimonat<sup>[10]</sup> herbeigeführt werden. So schlägt die Farbe der Lösung des Radikalkations eines Octahydronaphthalens<sup>[11]</sup> (NAP<sup>•+</sup>) sofort nach der Zugabe von OMT von Blau nach Dunkelrot um [Gl. (2)]. Um die Stöchiometrie dieser Reaktion zu bestim-



men, wurde eine Lösung von NAP<sup>•+</sup> in Dichlormethan ( $\lambda_{\text{max}} = 672$  nm,  $\epsilon = 9300 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) portionsweise mit OMT versetzt und der Reaktionsverlauf UV/Vis-spektroskopisch verfolgt (Abbildung 1). Die drei wohldefinierten isosbestischen Punkte ( $\lambda_{\text{max}} = 350$ , 420 und 610 nm) beweisen eindeutig die zeitgleiche Reduktion von NAP<sup>•+</sup> und Oxidation von OMT. Das Spektrum veränderte sich bei der Zugabe von mehr als 0.5 Äquiv. OMT nicht mehr. Dies bestätigt die in Gleichung (2) angegebene Stöchiometrie.<sup>[12]</sup>

Die dunkelrote Farbe der Lösung und die intensive Absorptionsbande bei  $\lambda_{\text{max}} = 521$  nm mit  $\epsilon_{521} = 31000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  (in Dichlormethan) röhrt somit vom Octamethoxytetraphenyl-Dikation (OMT<sup>2+</sup>) her. Die rote Lösung des OMT<sup>2+</sup>-Ions wurde auch erhalten, wenn das bekannte Ein elektronen-

## Reversible C-C-Kupplung in Octamethoxytetraphenylen – ein redoxgesteuerter molekularer Schalter\*\*

Rajendra Rathore,\* Pierre Le Magueres,  
Sergey V. Lindeman und Jay K. Kochi\*

Die Konzeption und Synthese organischer Verbindungen, die als Sensoren, Schalter, elektrische Leiter, Ferromagneten, elektronische Schaltungen oder Materialien mit nichtlinearen optischen Eigenschaften von Interesse sind, wurden in den letzten Jahren intensiv vorangetrieben.<sup>[1–3]</sup> Besonders interessant sind Substanzen, die deutliche Veränderungen physi-

[\*] R. Rathore, J. K. Kochi, P. Le Magueres, S. V. Lindeman  
Department of Chemistry, University of Houston  
Houston, TX 77204-5641 (USA)  
Fax: (1) 713-743-2709  
E-mail: rrathore@bayou.uh.edu, jkochi@pop.uh.edu

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation und der Robert A. Welch Foundation gefördert. Wir danken J. Hecht für die Voruntersuchungen.