

aus Anthracen erzeugt. Abfangen des Dianions $1^{2\ominus}$ (Dilithiumsalz, 0,01 M in THF, -20°C) mit 1,3-Dibrompropan lieferte die Produkte **1**, **2**, **8** und polymeres Material (jeweils $n=3$) in 33, 20, 42 bzw. $\leq 5\%$ Ausbeute. Der Polymeranteil ist gering, läßt sich aber durch Temperatur- und Konzentrationserhöhung steigern; die reduktive Alkylierung von Anthracen ist unter den genannten Bedingungen nicht regioselektiv^[7,8]. Die relative Ausbeute der monomeren Cyclisierungsprodukte **2** und **8** konnte durch die Wahl der Versuchsbedingungen nicht beeinflusst werden. Demgegenüber ergab Reduktion von **1** in NH_3 und Alkylierung mit 1,3-Dibrompropan bis zu 90% Poly(9,10-dihydroanthryltrimethylen) des Typs **6**. Mit 1,2-Dibromethan fand statt einer Alkylierung die oxidative Kupplung von 1-H^{\ominus} zu 9,9',10,10'-Tetrahydro-9,9'-bianthryl (46%) statt.

Für die Chloroform-löslichen Anteile der Proben von **6** ($n=3$) beträgt das Zahlenmittel des Molekulargewichts laut Dampfdruckosmometrie je nach Synthesebedingungen zwischen 1200 und 3500. Diese Werte lassen sich durch Gelpermeationschromatographie^[11] und FD-Massenspektroskopie^[12] bestätigen. Nach den FD-Massenspektren besteht **6** ($n=3$) aus **6a**, **6b** und **6c**. Der Strukturbeweis für **6**^[13,14] wurde anhand der ^{13}C -NMR-Spektren geführt, wobei als Modelle 9,10-Dipropyl-9,10-dihydroanthracen, das Tetrahydrodianthrylpropan **3**, dessen 10,10'-Dipropylderivat sowie die von uns auf unabhängigem Wege^[12] dargestellte Modellverbindung **6a** ($m=2$, $n=3$) mit vier Dihydroanthraceneinheiten herangezogen wurden. Die Signale dieser Referenzverbindungen stimmen mit den entsprechenden des Polymers^[13] innerhalb von ± 0.3 ppm überein. Eine Quervernetzung der Ketten durch doppelte Alkylierung an C-9 oder C-10 ist anhand der NMR-Spektren von **6** nicht zu erkennen; die Anthraceneinheiten sind nur über die Positionen 9 und 10 verknüpft. Dies ist auf die hohe Selektivität der reduktiven Alkylierung in NH_3 (Alkylierung von 1-H^{\ominus}) zurückzuführen, die in THF (Alkylierung von $1^{2\ominus}$) nicht gewährleistet ist^[8,15].

Die Bildung von **6** ($n=3$) ist Nebenreaktion bei der baseinduzierten Cyclisierung von **4** zu **8**. Die wesentlich besseren Polymerausbeuten bei der reduktiven Alkylierung von **1** in NH_3 belegen, daß die Polyreaktion dabei überwiegend durch nucleophilen Angriff von 1-H^{\ominus} auf **4** oder **5** und weniger wahrscheinlich durch Reaktion zweier Moleküle **5** eingeleitet wird. In Einklang mit diesem Reaktionsablauf ist der Befund, daß das Polymer **6** ($n=3$) auch aus **3**, Lithiumamid und Dibrompropan gewonnen werden kann.

Die Dehydrierung von **6** zu **7** ($n=3$) gelang (nach Entfernen des Broms mit LiAlH_4) mit Schwefel bei 200°C . Die Löslichkeit des entstehenden braunen Materials hängt stark vom Molekulargewicht des Edukts **6** und vom Dehydrierungsgrad ab. Vollständige Dehydrierung höhermolekularer Proben lieferte in organischen Solventien unlösliche Produkte^[16].

Diese Polymersynthese kann durch Variation der Brücken und des reduzierbaren π -Systems sehr flexibel gestaltet werden^[12].

Eingegangen am 21. November 1985,
veränderte Fassung am 24. Februar 1986 [Z 1548]

[1] J. Fiedler, W. Huber, K. Müllen, *Angew. Chem.* 98 (1986) 444; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) Nr. 5.

[2] W. Huber, H. Unterberg, K. Müllen, *Angew. Chem.* 95 (1983) 239; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 242; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 288.

[3] J. H. Golden, *J. Chem. Soc.* 1961, 3741.

[4] K. Müllen, W. Huber, G. Neumann, C. Schnieders, H. Unterberg, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 801.

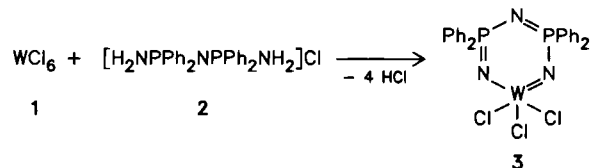
- [5] M. Daney, G. F. R. Lapouyade, H. Bouas-Lourent, *Fr. Pat.-Anm.* 2314165 (1977).
[6] E. Hobolth, H. Lund, *Acta Chem. Scand. B31* (1977) 395.
[7] D. Lipkin, G. J. Divis, R. W. Jordan, *Am. Chem. Soc. Div. Pet. Chem. Prepr.* 13 (1968) D60.
[8] F. J. Burgess, A. V. Cunliffe, D. H. Richards, *Eur. Polym. J.* 10 (1974) 665.
[9] F. Vögtle, P. K. T. Mew, *Angew. Chem.* 90 (1978) 58; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 60.
[10] R. G. Harvey, L. Nazareno, H. Cho, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 2376.
[11] Säulenkombination: μ -Ultrastayragel 10^3 Å, μ -Styragel 500 Å und 100 Å; mobile Phase: Chloroform. Wir danken Prof. Dr. R. C. Schulz und Dipl.-Chem. K. Mühlbach für experimentelle Unterstützung.
[12] Chemische und physikalische Eigenschaften von **6** und **7**: D. Bender, K. Müllen, M. Przybylski, noch unveröffentlicht.
[13] Typische ^{13}C -NMR-chemische Verschiebungen von **6** ($n=3$) (CDCl_3 , 100 MHz): δ_{C} für nichtterminale Fragmente: 46.2 ($-\text{CH}$), 42.2 ($\alpha\text{-CH}_2$), 27.0 ($\beta\text{-CH}_2$).
[14] Die Elementaranalysen ergeben korrekte Werte und zeigen zugleich, daß der Typ **6a** (mit zwei Dihydroanthracen-Endgruppen) überwiegt.
[15] F. J. Burgess, A. V. Cunliffe, D. H. Richards, *Eur. Polym. J.* 10 (1974) 657.
[16] Die Dehydrierung gelang auch mit Chloranil sowie mit $n\text{BuLi}$ /Tetramethylethyldiamin und Iod^{100} ; dabei traten jedoch Reinigungsprobleme auf. Die Strukturzuordnung der unlöslichen Proben von **7** geschah durch IR-spektroskopischen Vergleich mit Modellverbindungen (siehe 1-3 in [1]). Bei den partiell dehydrierten (löslichen) Proben konnte die Bildung der Anthracen- π -Systeme 1-H^{\ominus} und ^{13}C -NMR-spektroskopisch verfolgt werden.

Ein Übergangsmetallatom als Baustein eines cyclischen Phosphazens – Synthese und Struktur von $[\text{Cl}_3\text{WN}_3(\text{PPh}_2)_2]^{**}$

Von Herbert W. Roesky*, Kattesh V. Katti, Ulrich Seseke, Michael Witt, Ernst Egert, Regine Herbst und George M. Sheldrick

Frau Professor Marianne Baudler
zum 65. Geburtstag gewidmet

1983 berichteten wir über Darstellung und Struktur von $[\text{Cl}_2\text{VN}_3\text{S}_2]$, einem 1,3-Dithia-2,4,6-triazin mit einem Metallatom als sechstem Ringbaustein^[1]. Wir beschreiben hier das erste cyclische Phosphazen mit einem Metallatom im Ring. Cyclische trimere Phosphazene sind seit 1834 bekannt, und ihre Chemie ist seitdem Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen^[2]. Bisher wurden aber nur Derivate mit Substituenten am Ring, Metallkomplexe oder Polymere synthetisiert^[3]. Uns gelang jetzt, im sechsgliedrigen Phosphazenenring ein Phosphoratom durch ein Übergangsmetallatom zu ersetzen. Wolframhexachlorid **1** reagiert mit $[\text{H}_2\text{NPPH}_2\text{NPPH}_2\text{NH}_2]\text{Cl}$ **2** in Chloroform unter HCl -Abspaltung zu $[\text{Cl}_3\text{WN}_3(\text{PPh}_2)_2]$ **3**^[4].



3 liegt im festen Zustand wahrscheinlich als über Chlorbrücken verknüpftes Polymer vor. Hinweise auf die cyclische Struktur von **3** ergaben sowohl ein Massenspektrum als auch ein ^{31}P -NMR-Spektrum. Bei Elektronenstoß-Anregung gibt das Ion $[\text{M}-\text{Cl}]^{\oplus}$ eine Linie bei m/z

[*] Prof. Dr. H. W. Roesky, Dr. K. V. Katti, Dipl.-Chem. U. Seseke, Dr. M. Witt, Dr. E. Egert, R. Herbst, Prof. G. M. Sheldrick
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. K. V. K. dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für ein Stipendium.

668 (relative Intensität 100%). Das ^{31}P -NMR-Spektrum enthält ein Signal bei $\delta=39.2$ (85proz. H_3PO_4) mit ^{183}W -Satelliten und einer $^2J(^{31}\text{P}, ^{183}\text{W})$ -Kopplungskonstante von 63 Hz.

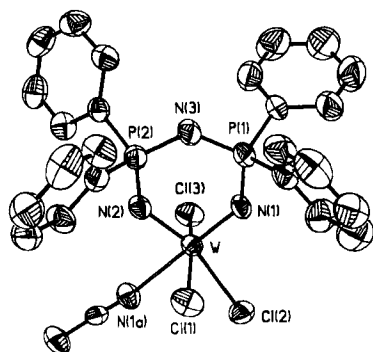


Abb. 1. Struktur von 3-2CH₃CN im Kristall (ohne Wasserstoffatome). Wichtige Bindungslängen [pm]: W-N(1) 177.3(5), W-N(2) 179.8(6), W-N(1a) 236.4(6), N(1)-P(1) 166.3(7), N(2)-P(2) 164.0(7), P(1)-N(3) 158.7(8), P(2)-N(3) 159.6(6). Bindungswinkel im zentralen Sechsring [°]: W 97.3(3), N(1) 134.5(4), N(2) 133.1(3), P(1) 113.4(3), P(2) 114.6(3), N(3) 126.4(5). Das zweite Acetonitril-Molekül ist nicht gezeichnet.

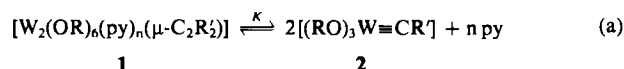
Kristalle für eine Röntgen-Strukturanalyse ließen sich durch Umkristallisieren aus Acetonitril gewinnen; dabei werden zwei Lösungsmittelmoleküle pro Molekül **3** in das Kristallgitter eingelagert. Die Einkristall-Röntgen-Strukturanalyse^[6] bestätigt das Vorliegen eines sechsgliedrigen ebenen Ringes (mittlere Abweichung der Ringatome von der „besten Ebene“: 3.4 pm) mit paarweise gleichen Bindungslängen und -winkeln (Abb. 1). Ein Acetonitril-Molekül ist schwach an das Wolframatom koordiniert; dabei ist es überraschend, daß sich der „*trans*-Einfluß“ auf die Länge der W-N-Bindungen kaum bemerkbar macht. Aus Verbindungen wie **3** sollten sich metallhaltige polymere Phosphazene synthetisieren lassen.

Eingegangen am 28. November 1985,
veränderte Fassung am 8. Januar 1986 [Z 1554]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

Hinweise auf ein Gleichgewicht zwischen μ -Alkin- und Alkylidin-Komplexen von Wolframalkoxiden:
 $[\text{W}_2(\text{OR})_6(\mu\text{-C}_2\text{R}'_2)] \rightleftharpoons 2[(\text{RO})_3\text{W}\equiv\text{CR}]^{**}$

Von *Malcolm H. Chisholm**, *Brian K. Conroy*,
John C. Huffman und *Nancy S. Marchant*

Die Spaltung von μ -Alkin-Liganden unter Bildung zweier Alkylidin-Liganden wurde an zweikernigen^[1,2], dreikernigen^[3-7] und vierkernigen Metallzentren^[8] beobachtet. Die Rückreaktion, die Kupplung zweier Alkylidin-Liganden, ist ebenfalls bekannt^[6,7]. In einigen Fällen kann die Reaktion durch Abspaltung oder Aufnahme von CO reversibel gestaltet werden^[3,4]. Kürzlich schlugen wir vor, daß zwischen dem (μ -Alkin)diwolfram-Komplex **1a** und dem Alkylidinwolfram-Komplex **2a** in Lösung bei Raumtemperatur ein dynamisches Gleichgewicht existiert, wobei eine Abspaltung oder Aufnahme von Pyridin stattfindet [Gl. (a)]^[2]. Wir berichten hier über Befunde, die dafür sprechen, daß bei derartigen Komplexen immer ein Gleichgewicht vorliegt, wobei die Gleichgewichtskonstante K von R und R' abhängt; Kombinationen sperriger Reste begünstigen die Bildung der Alkylidin-Komplexe.



1, 2	a	b	c	d	e
R	<i>t</i> Bu	<i>t</i> BuCH ₂	<i>t</i> BuCH ₂	<i>t</i> BuCH ₂	<i>t</i> BuCH ₂
R'	H	H	Me	Et	Ph
n	1	2	2	1	1

Sperrige Alkine reagieren mit $[\text{W}_2(\text{OtBu})_6]$ in hohen Ausbeuten zu Alkylidin-Komplexen (Alkin-Spaltung)^[1]. Mit weniger sperrigen Alkoxid-Liganden konnten wir die stabilen μ -Alkin-Komplexe **1b–1e** [Gl. (a)] herstellen^[2].

Prinzipiell sollte sich das Gleichgewicht (a) UV/VIS-spektroskopisch beobachten lassen, da die Alkin-Addukte blau oder grün, die Alkylidin-Komplexe aber gelb sind und im sichtbaren Spektralbereich kein Absorptionsmaximum haben. Allerdings gehorcht die Absorption der Alkin-Addukte **1c–1e** im sichtbaren Bereich nicht dem Lambert-Beer-Gesetz. Ursache hierfür könnten Spuren von Wasser oder Sauerstoff sein, die eine Hydrolyse bzw. Oxidation bewirken. Derartige Verunreinigungen sind unter den Bedingungen sehr hoher Verdünnung, die nötig sind, um das Gleichgewicht nach rechts zu verschieben, kaum zu vermeiden. Dies macht eine Bestimmung der Gleichgewichtskonstante *K* unmöglich. Wir haben deshalb Abfangreagentien verwendet, um das Gleichgewicht (a) nachzuweisen.

Aus den Alkin-Addukten **1c–1e** können die Alkylidin-Cluster **3** hergestellt werden [Gl. (b)]. Umsetzung von Alkinen mit $[\text{W}_2(\text{OCH}_2\text{tBu})_6(\text{py})_2]$ (Molverhältnis 1:3) führt direkt zu den Alkylidin-überdachten W_3 -Komplexen **3**. Nach $^1\text{H-NMR}$ -Studien entsteht zuerst der Komplex **1** [Gl. (b)]. Für die Geschwindigkeit der Bildung von **3** gilt bezüglich der Reste R' im Alkin: $\text{Et} \approx \text{Ph} > \text{Me}$. Dies spiegelt wahrscheinlich die Größe von K in Gleichung (a) wider. Bemerkenswerterweise sind die analogen $\mu\text{-CH-Clu}$ -

[1] H. W. Roesky, J. Anhaus, H. G. Schmidt, G. M. Sheldrick, M. Noltemeyer, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1983, 1207; J. Hanich, M. Krestel, U. Müller, K. Dehnicke, D. Rehder, *Z. Naturforsch. B39* (1984) 1686.

[2] J. Liebig, *Ann. Pharm. (Lemgo, Ger.)* 11 (1834) 139; H. Rose, *ibid.* 11 (1834) 131.

[3] H. R. Allcock: *Phosphorus Nitrogen Compounds*, Academic Press, New York 1972; H. R. Allcock in A. H. Cowley (Hrsg.): *Rings, Clusters, and Polymers of the Main Group Elements (ACS Symp. Ser. 232)*, Am. Chem. Soc. Washington, DC, USA 1983, S. 49; H. R. Allcock, N. M. Tollefson, R. A. Arcus, R. R. Whittle, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 5167; J. Emsley, D. Hall: *The Chemistry of Phosphorus*, Harper and Row, London 1976.

[4] **Arbeitsvorschrift:** 3: Zu einer Lösung von 2.5 g (6.3 mmol) **1** in 150 mL wasserfreiem CHCl_3 werden 2.84 g (6.3 mmol) **2** [5] gegeben. Die Reaktionsmischung wird unter N_2 10 h unter Rückfluß erhitzt. Beim Abkühlen scheidet sich ein gelbes Pulver ab (2.15 g), das abfiltriert wird. Das Filtrat wird eingedunstet, wobei erneut ein gelber Feststoff (1.10 g) ausfällt. Nach IR- und ^{31}P -NMR-Spektren handelt es sich bei beiden Feststoffen um **3**. Ausbeute: 3.25 g (73%).

[5] D. L. Herring, C. M. Douglas, *Inorg. Chem.* 3 (1964) 428.

[6] Kristallstrukturanalyse von 3·2 CH₃CN: Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 946.3(1)$, $b = 1151.2(1)$, $c = 1520.1(2)$ pm, $\alpha = 104.53(1)$, $\beta = 92.72(1)$, $\gamma = 98.61(1)^\circ$, $V = 1.579$ nm³, $Z = 2$, $\mu = 4.12$ mm⁻¹ (MoK α); 5761 gemessene Intensitäten, $2\theta_{\text{max}} = 50^\circ$, empirische Absorptionskorrektur, 4578 symmetrieeunabhängige Reflexe mit $F > 4\sigma(F)$ zur Strukturlösung (Patterson- und Fourier-Methoden) und -verfeinerung verwendet; Nicht-Wasserstoffatome anisotrop, H-Atome (teilweise durch Differenzelektronendichte-Bestimmung lokalisiert) mit einem „riding“-Modell verfeinert, $R = 0.045$ ($R_w = 0.050$, $w^{-1} = \sigma_f^2 + 0.0005 \cdot F^2$). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51685, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[*] Prof. Dr. M. H. Chisholm, B. K. Conroy, Dr. J. C. Huffman,
N. S. Marchant
Department of Chemistry and Molecular Structure Center
Indiana University, Bloomington, IN 47405 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde vom US Department of Energy, Office of Basic Sciences, Chemical Division, und vom Wrubel Computing Center gefördert.