

(2.71).  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 303 K):  $\delta$  = 5.88 (m, 1H,  $\text{C}_5\text{H}_4\text{Ge}$ ), 5.30 (m, 1H,  $\text{C}_5\text{H}_4\text{Ge}$ ), 5.17 (m, 1H,  $\text{C}_5\text{H}_4\text{Ge}$ ), 4.91 (s, 5H, Cp), 4.75 (s, 5H, Cp), 4.59 (s, 5H, Cp), 1.73 (s, 3H, GeMe), 0.48 (s, 3H, GeMe<sub>2</sub>), 0.44 (s, 3H, GeMe<sub>2</sub>), -10.80 (s, 1H, WH,  $^1J(\text{W,H})$  = 79.9 Hz).

4: Eine Lösung von 30 mg (0.031 mmol) **3** in 7 mL THF wurde auf  $-80^\circ\text{C}$  gekühlt. Es folgte die Zugabe von 10  $\mu\text{L}$  einer 3.0 M Lösung von  $\text{CH}_3\text{MgBr}$  (0.030 mmol) in Diethylether. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 10 min gerührt. Nach dem Abziehen der flüchtigen Bestandteile im Vakuum blieb ein gelber Feststoff zurück.  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 303 K):  $\delta$  = 4.95 (m, 1H,  $\text{C}_5\text{H}_4\text{Ge}$ ), 4.14 (s, 5H, Cp), 4.12 (s, 5H, Cp), 3.96 (s, 5H, Cp), 3.21 (m, 1H,  $\text{C}_5\text{H}_4\text{Ge}$ ), 0.77 (s, 3H, GeMe), 0.75 (s, 3H, GeMe), 0.62 (s, 3H, GeMe), 0.61 (s, 3H, GeMe), -11.32 (s, 1H, WH,  $^1J(\text{W,H})$  = 81.7 Hz). Zwei weitere  $\text{C}_5\text{H}_4\text{Ge}$ -Signale werden vermutlich von den anderen Cp-Signalen und/oder dem starken Signal von unvollständig entferntem THF verdeckt.

Reaktion von **4** mit **1**: Unmittelbar nach der Isolierung (siehe oben) wurde **4** in 0.5 mL  $\text{C}_6\text{D}_6$  gelöst. Die Lösung wurde filtriert und in ein NMR-Röhrchen mit 16 mg (0.025 mmol) **1** gefüllt. Das Röhrchen wurde evakuiert und abgeschmolzen. Unmittelbar nach der Zugabe bildete sich ein leuchtend orangefarbener Niederschlag. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum können nur **2** und **1** (im Überschuss) in Lösung nachgewiesen werden.

Eingegangen am 21. September,  
veränderte Fassung am 6. Dezember 1995 [Z 8414]

**Stichworte:** Brückenliganden · Germylkation · Germaniumverbindungen · Wolframverbindungen

- [1] a) J. B. Lambert, S. Zhang, S. M. Ciro, *Organometallics* **1994**, *13*, 2430–2443; b) J. B. Lambert, S. Zhang, C. L. Stern, J. C. Huffman, *Science* **1993**, *260*, 1917.
- [2] a) Z. Xie, R. Bau, A. Benesi, C. A. Reed, *Organometallics* **1995**, *14*, 3933–3941; b) C. A. Reed, Z. Xie, R. Bau, A. Benesi, *Science* **1993**, *262*, 402.
- [3] a) J. Fujita, Y. Kawano, H. Tobita, M. Simoi, H. Ogino, *Chem. Lett.* **1994**, 1353–1356; b) Y. Kawano, H. Tobita, M. Simoi, H. Ogino, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8575–8581.
- [4] L. K. Figge, P. J. Carroll, D. H. Berry, *Organometallics* **1996**, *15*, 209–215.
- [5] Röntgenstrukturanalyse von **3**:  $\text{C}_{24}\text{H}_{29}\text{W}_2\text{Ge}_2\text{SF}_3\text{O}_3$  ( $M_r$  = 967.43), orangefarbene Kristalle, Kristallabmessungen  $0.05 \times 0.03 \times 0.04$  mm; monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$  (Nr. 14),  $a$  = 8.8533(2),  $b$  = 15.9110(4),  $c$  = 18.2630(5) Å,  $\beta$  = 93.666(1)°,  $V$  = 2567.35(10) Å<sup>3</sup>,  $Z$  = 4,  $\mu(\text{MoK}_\alpha)$  = 113.89 cm<sup>-1</sup>,  $T$  = 235 K,  $R(000)$  = 1808.00. Insgesamt wurden 18 150 Reflexe über die Bereiche  $4 \leq 2\theta \leq 50^\circ$ ,  $0 \leq h \leq 10$ ,  $-18 \leq k \leq 18$ ,  $-21 \leq l \leq 21$  auf einem Rigaku/MS-CRAXIS-IIc-Flächendetektor mit Graphit-Monochromator und  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung gemessen. Die  $hkl$ -Werte wurden mit dem BIOTEX-Softwarepaket [6a] ermittelt. Die nachfolgende Datenreduzierung und Strukturlösung erfolgte mit dem TEXSAN-Paket [6b]. Die Zellkonstanten, d. h. acht Variable ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $\beta$ , drei Orientierungswinkel und das Ausmaß der Mosaikstruktur), wurden mit BIOTEX unter Verwendung von 14 366 Reflexen verfeinert. Dieses Verfahren ist typisch für die Analyse von Datensätzen, die mit einem Flächendetektor gesammelt wurden, führt aber wegen der erheblichen Überbestimmtheit zu extrem kleinen Standardabweichungen bei den Zellkonstanten. Die tatsächlichen Fehler sind vermutlich wegen der Unschärfe in der Wellenlänge  $\lambda(\text{MoK}_\alpha)$  etwas größer. Für die Intensitäten wurden Lorentz- und Polarisationskorrekturen sowie eine empirische Absorptionskorrektur durchgeführt [6c]. Von 4533 unabhängigen Reflexen wurden 3086 mit  $F^2 > 3\sigma(F^2)$  für alle Berechnungen verwendet. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst. 317 Parameter wurden auf  $F$  basierend verfeinert, Minimierung von  $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$  mit  $w = 1/\sigma^2(F)$ . Die Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, die Wasserstoffatome als konstante Beiträge zu den Strukturfaktoren einbezogen und nicht verfeinert. Der Hydridoligand wurde lokalisiert, konnte aber nicht verfeinert werden. Abschließende  $R$ -Werte:  $R_1$  = 0.0491,  $R_2$  = 0.0508; GOF = 1.775. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [6] a) Molecular Structure Corporation, biotex, **1995**; b) Molecular Structure Corporation, teXsan, **1995**; c) T. Higashi, ABCOR, Rigaku Corp., **1995**.
- [7] J. W. Lauher, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 1729.
- [8] S. K. Grubine, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6951.
- [9] a) J. Bashkin, M. L. H. Green, M. L. Poveda, K. Prout, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1982**, 2485–2494; b) M. Berry, K. Elmitt, M. L. H. Green, *ibid.* **1980**, 29–40; c) D. H. Berry, T. S. Koloski, P. J. Carroll, *Organometallics* **1990**, *9*, 2952–2962.
- [10] S. D. Grubine, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 358.
- [11] a) W. Gäde, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *213*, 451–460; b) W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 57; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 56; c) W. A. Herrmann, H.-J. Kneuper, E. Herdtweck, *ibid.* **1985**, *97*, 1060–1061 bzw. **1985**, *24*, 1062–1063; d) B. Schiemenz, G. Huttner, *ibid.* **1993**, *105*, 1840–1841 bzw. **1993**, *32*, 1772–1774.
- [12] B. Schiemenz, G. Huttner, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 2129–2133; F. Ettel, G. Huttner, L. Zsolnai, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1525–1527; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1496–1498; A. Strube, G. Huttner, L. Zsolnai, *ibid.* **1988**, *100*, 731–732 bzw. **1988**, *27*, 1529–1530.

## Durch schrittweises Kettenwachstum zu eindimensionalen Kohlenstoffallotropen mit terminalen Metallkomplexfragmenten; Synthese von $\text{C}_{12}$ -, $\text{C}_{16}$ - und $\text{C}_{20}$ - $\mu$ -Polyindylkomplexen\*\*

Tamás Bartik, Berit Bartik, Monika Brady, Roman Dembinski und John A. Gladysz\*

Schon seit der Antike sind die zwei- und dreidimensionalen Kohlenstoffallotrope Graphit bzw. Diamant bekannt. Ein aus sp-hybridisierten Kohlenstoffatomen bestehendes, eindimensionales Allotrop wurde dagegen bisher vergleichsweise dürftig beschrieben. In den vergangenen dreißig Jahren wurde über mehrere Synthesen berichtet<sup>[1, 2]</sup>, und vor kurzem konnten durch neue Synthesemethoden<sup>[3, 4]</sup> Mischungen nieder- ( $\text{C}_{16}$ – $\text{C}_{28}$ ) und höhermolekularer ( $\text{C}_{75}$ – $\text{C}_{150}$ ) Oligomere mit verschiedenen organischen Endgruppen hergestellt werden<sup>[5, 6]</sup>. Diese Berichte lassen viele faszinierende Eigenschaften voraussehen, zu deren exakter Beschreibung Proben mit einheitlicher Kettenlänge erforderlich sind.

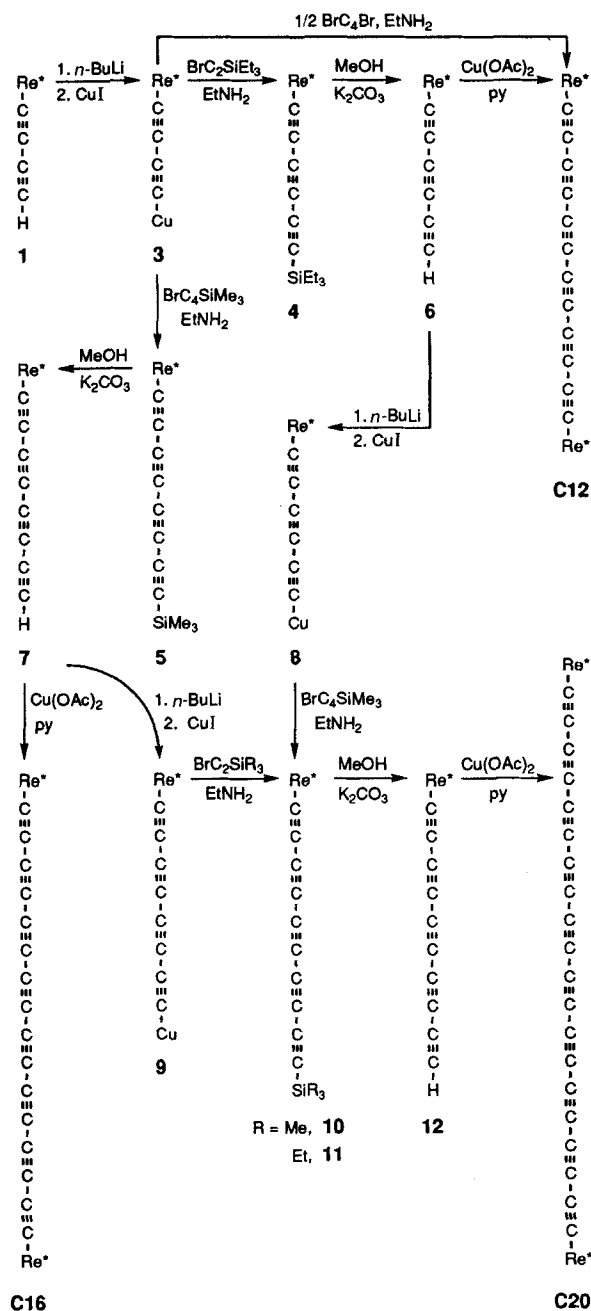
Unser Ziel war die Herstellung von Verbindungen, in denen Ketten aus elementarem Kohlenstoff zwei Übergangsmetalle verbrücken. Wie schon berichtet, isolierten wir Dirhenium- $\mu$ -polyindyl-Komplexe der Summenformel  $[\{\text{Re}^*\}(\text{C}\equiv\text{C})_n\{\text{Re}^*\}]$  ( $n = 2, \text{C4}; 3, \text{C6}; 4, \text{C8}; \{\text{Re}^*\} = (\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Re}(\text{NO})(\text{PPh}_3)$ ), die durch Kupplung oder Kreuzkupplung der entsprechenden  $\{\text{Re}^*\}(\text{C}\equiv\text{C})_n\text{H}$ -Spezies ( $n = 1, 2$ ) zugänglich waren<sup>[7]</sup>. Hier beschreiben wir ausführlich eine neue Methode zur schrittweisen Kettenverlängerung, die zu analogen Komplexen mit Brücken aus bis zu zwanzig Kohlenstoffatomen führt. Sie scheint bezüglich der Kettenlänge unbegrenzt anwendbar zu sein und sollte somit den Zugang zu einer ganzen Klasse wohldefinierter Oligomere ermöglichen.

Der racemische Butadiinylkomplex  $[\{\text{Re}^*\}(\text{C}\equiv\text{CC}\equiv\text{CH})] \mathbf{1}$  (Schema 1) wurde bei  $-45^\circ\text{C}$  in THF mit  $n\text{BuLi}$  (1.1 Äquiv.) umgesetzt, um den schon bekannten Komplex  $[\{\text{Re}^*\}(\text{C}\equiv\text{CC}\equiv\text{CLi})] \mathbf{2}$ <sup>[8]</sup> zu erzeugen. Nach Zugabe von CuI bei  $-20^\circ\text{C}$  wurde die Reaktionsmischung für kurze Zeit auf Raumtemperatur erwärmt. IR- und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren zeigten breite Signale, die auf vollständige Umwandlung in einen neuen Komplex oder eine Mischung von Komplexen mit der vermuteten empirischen Formel  $[\{\text{Re}^*\}(\text{C}\equiv\text{CC}\equiv\text{CCu})] \mathbf{3}$  (Schema 1) hindeuten<sup>[9]</sup>.

Unter geeigneten Bedingungen lassen sich kupfer- und bromsubstituierte Alkine zu 1,3-Diinen kuppeln<sup>[10]</sup>. Allerdings wurden, soweit uns bekannt ist, solche Cadiot-Chodkiewicz-Reaktionsbedingungen bislang nicht bei Alkinen angewendet, die als Komplexliganden fungieren. Zu Lösungen der Verbindung **3** wurden bei  $-20^\circ\text{C}$   $\text{EtNH}_2$  (im Überschuss) und danach  $\text{BrC}\equiv\text{CSiEt}_3$ <sup>[11]</sup> oder  $\text{BrC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CSiMe}_3$ <sup>[12]</sup> (1.0–1.1 Äquiv.) gegeben. Aufarbeitung ergab die analytisch reinen Komplexe  $[\{\text{Re}^*\}(\text{C}\equiv\text{CC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CSiEt}_3)] \mathbf{4}$  und  $[\{\text{Re}^*\}(\text{C}\equiv\text{CC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CSiMe}_3)] \mathbf{5}$  in 51 bzw. 77 % Ausbeute nach Kristallisation. Die Komplexe **4** und **5** zeigten ähnliche spektroskopische Eigenschaften wie ihre niedermolekularen Homologen, über die früher berichtet wurde<sup>[7]</sup>. In den IR-Spektren traten jedoch zusätzliche  $\tilde{\nu}_{\text{C}\equiv\text{C}}$ -Banden auf<sup>[9b]</sup>.

\* Prof. Dr. J. A. Gladysz, Dr. T. Bartik, Dr. B. Bartik, Dr. M. Brady, Dr. R. Dembinski  
Department of Chemistry, University of Utah  
Salt Lake City, UT 84112 (USA)  
Telefax: Int. + 801/585-7807  
E-mail: gladysz@rhenium.chem.utah.edu

\*\* Wir danken der National Science Foundation für die Unterstützung dieser Arbeit.



Schema 1. Synthese von  $[\{\text{Re}^*\}(\text{C}\equiv\text{C})_n\{\text{Re}^*\}]$  ( $n = 6$  (**C12**), 8 (**C16**), 10 (**C20**)).  $\{\text{Re}^*\} = (\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Re}(\text{NO})(\text{PPh}_3)$ , py = Pyridin.

Die Reaktion von **4** und **5** mit  $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{CH}_3\text{OH}$  führte zu den Komplexen  $[\{\text{Re}^*\}(\text{C}\equiv\text{CC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CH})]$  **6** bzw.  $[\{\text{Re}^*\}(\text{C}\equiv\text{CC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CH})]$  **7** in 91 bzw. 98 % Ausbeute nach Aufarbeitung. Die Verbindungen sind als Feststoffe mäßig, in Lösung jedoch stärker luftempfindlich (**7** > **6**). Die Umsetzung von **6** und **7** mit  $\text{Cu}(\text{OAc})_2$  (1.0 Äquiv.) bei 50 °C in Pyridin ergab die Komplexe  $[\{\text{Re}^*\}(\text{C}\equiv\text{C})_6\{\text{Re}^*\}]$  **C12** bzw.  $[\{\text{Re}^*\}(\text{C}\equiv\text{C})_8\{\text{Re}^*\}]$  **C16** in 71 bzw. 67 % Ausbeute. Wichtige Eigenschaften der Komplexe sind unten aufgeführt.

Eine „zweite Generation“ der Kettenverlängerung wurde an **6** und **7** durchgeführt. Dabei entstanden mit  $n\text{BuLi}$  und  $\text{CuI}$  zunächst vermutlich die  $\text{C}_6\text{Cu-}$  und  $\text{C}_8\text{Cu-}$ Spezies  $\{[\text{Re}^*](\text{C}\equiv\text{CC}\equiv\text{CCu})\}$  **8** bzw.  $\{[\text{Re}^*](\text{C}\equiv\text{CC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CCu})\}$  **9**. Die Behandlung von **8** mit  $\text{EtNH}_2$  und danach mit  $\text{BrC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CSiMe}_3$  ergab den analytisch reinen Komplex

$[\{\text{Re}^*\}(\text{C}\equiv\text{CC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CCSiMe}_3)]$  **10** in 51 % Ausbeute. Entsprechend wurde aus **8** und  $\text{BrC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CCSiEt}_3$ <sup>[13]</sup> oder aus **9** und  $\text{BrC}\equiv\text{CCSiEt}_3$  das Triethylsilylanalogon **11** in 24 bzw. 26 % Ausbeute erhalten.

Die Umsetzung von **11** mit  $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{CH}_3\text{OH}$  führte zum Komplex  $\{[\text{Re}^*](\text{C}\equiv\text{CC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CH})\}$  **12**, der teilweise charakterisiert wurde. Das Rohprodukt wurde wiederum mit  $\text{Cu}(\text{OAc})_2$  in Pyridin behandelt, und nach Aufarbeitung erhielt man den Komplex  $\{[\text{Re}^*](\text{C}\equiv\text{C})_{10}[\text{Re}^*]\}$  **C20** in 41 % Ausbeute. Schließlich wurde noch ein konvergenterer Syntheseweg erprobt. **3** wurde zuerst mit  $\text{EtNH}_2$  im Überschuss und nachfolgend mit dem Dibromid  $\text{BrC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CBr}$  umgesetzt<sup>[14]</sup>. Die Aufarbeitung lieferte **C12** in 45 % Ausbeute.

Die verbrückenden sp-Kohlenstoffketten in **C12**, **C16** und **C20** sind bislang die mit Abstand längsten zwischen zwei Metallzentren<sup>[7, 8, 15, 16]</sup>. Alle drei Substanzen sind mikrokristalline oder amorphe Pulver und zersetzen sich bei Raumtemperatur an Luft innerhalb einer Woche nur wenig. Beim Erhitzen ( $> 100^\circ\text{C}$ ) zersetzen sie sich, ohne zu schmelzen oder zu explodieren. Die Massenspektren zeigten intensive Signale der Molekülonen. Für **C12** und **C16**, aber noch nicht für **C20** wurden richtige Elementaranalysen erhalten. Die Komplexe lösen sich gut in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und THF, jedoch schlecht in Hexan. In Lösung ist **C20** beträchtlich labiler als **C12** oder **C16**<sup>[16]</sup>.

Einige der physikalischen Eigenschaften von **C12–C20** sollten sich asymptotisch denen eines eindimensionalen sp-hybridisierten Kohlenstoffallotrops annähern. Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren zeigen beispielsweise  $\text{ReC}\equiv\text{C}$ -Signale bei  $\delta = 127\text{--}114$ . Es ist interessant, daß die übrigen Signale in dem schmalen Bereich von  $\delta = 63\text{--}68$  angesiedelt sind (Abb. 1). Ähnliche Trends tre-

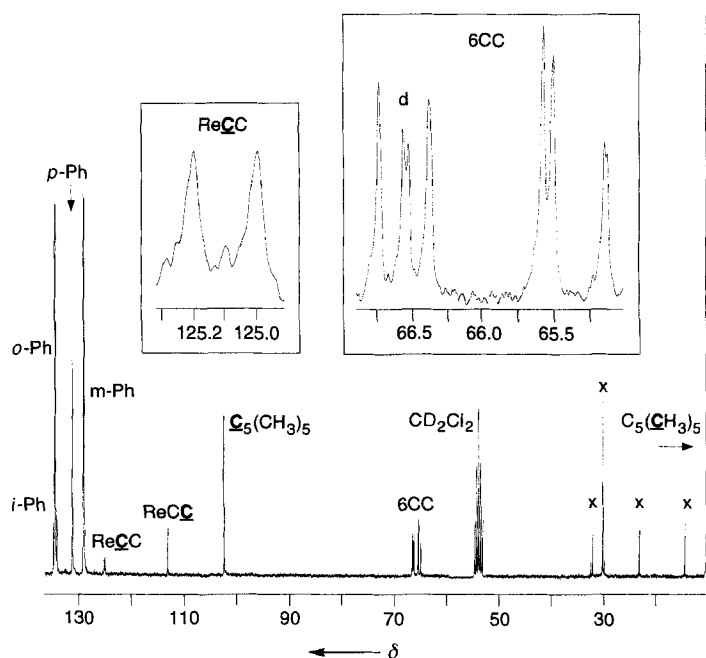
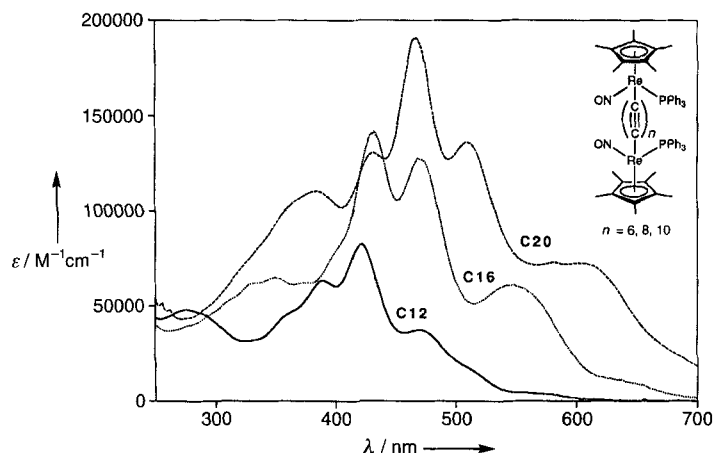


Abb. 1.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **C16** (75 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $20^\circ\text{C}$ ). Gespreizt sind die Signale der sp-hybridisierten C-Atome. X = Verunreinigungen im Solvens. d = Dublett.

ten bei Mischungen von Oligomeren mit organischen Endgruppen auf, wie Lagow et al. berichteten<sup>[31]</sup>. Auch vertiefen sich die Farben von Lösungen der Komplexe von rot (**C 12**) über dunkel kirschrot (**C 16**) nach braunschwarz (**C 20**). Dementsprechend zeigen die UV/Vis-Spektren eine Rotverschiebung und eine zunehmende Intensität der Banden (Abb. 2). Einige der Kom-

Abb. 2. UV/Vis-Spektren von **C12**, **C16** und **C20** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Raumtemperatur).

plexe weisen molare Extinktionskoeffizienten von weit über  $100\,000\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  auf. PE-spektroskopische und MO-Studien von Ethinyl- und Butadiinyl-Komplexen<sup>[17]</sup> deuten darauf hin, daß die HOMOs von **C12**–**C20** wahrscheinlich sowohl beträchtlichen Metall-d- als auch ( $\text{C}\equiv\text{C}$ )<sub>n</sub>- $\pi$ -Charakter haben.

Bei geeigneten Bedingungen aufgenommene Cyclovoltammogramme von **C4**–**C8** zeigen zwei chemisch reversible Ein-Elektronen-Oxidationen<sup>[7b]</sup>. Die so erzeugten Mono- und Dikationen der  $\text{C}_4$ -Reihe wurden isoliert. In Tabelle 1 sind die

Tabelle 1. Cyclovoltammetrische Daten [a].

| Verbindung | $E_{p,a}$<br>[V] | $E_{p,c}$<br>[V] | $E^0$<br>[V] | $\Delta E$<br>[mV] | $I_a/I_c$ [b] |
|------------|------------------|------------------|--------------|--------------------|---------------|
| <b>C4</b>  | 0.15             | 0.06             | 0.11         | 90                 | 1             |
|            | 0.68             | 0.59             | 0.64         | 90                 | 1             |
| <b>C6</b>  | 0.24             | 0.17             | 0.20         | 70                 | 1             |
|            | 0.62             | 0.55             | 0.58         | 70                 | 1             |
| <b>C8</b>  | 0.37             | 0.30             | 0.34         | 70                 | >1            |
|            | 0.66             | 0.59             | 0.62         | 70                 | >1            |
| <b>C12</b> | 0.60             | 0.52             | 0.56         | 80                 | >>1           |
|            | 0.79             | 0.69             | 0.75         | 100                | >>1           |
| <b>C16</b> | 0.70             | 0.64             | 0.67         | 60                 | >>1           |
|            | 0.79             | 0.73             | 0.76         | 60                 | >>1           |
| <b>C20</b> | 0.80             | 0.67             | 0.74         | 130                | >>>1          |

[a] In der ersten Zeile ist jeweils das Potential der ersten, in der zweiten das der zweiten Oxidation angegeben. Bei **C20** findet nur eine Oxidation statt (siehe Text).  $c = 7\text{--}9 \times 10^{-5}\text{ M}$  in  $0.1\text{ M Bu}_4\text{N}^+\text{BF}_4^-/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei Raumtemperatur. Arbeits- und Gegenelektrode aus Platin, Ferrocenstandard, Potential vs. Ag-Draht als Pseudoreferenz. Vorschubgeschwindigkeit  $100\text{ mVs}^{-1}$ . p = Potential, a = anodisch, c = kathodisch. [b] Die Reversibilität verbessert sich mit abnehmender Temperatur.

Meßergebnisse unter identischen Bedingungen für **C12**–**C20** aufgeführt. Dabei sind einige Trends auffällig: Zum Beispiel wird die erste Oxidation mit zunehmender Länge der Kohlenstoffkette thermodynamisch ungünstiger (**C4** vs. **C16**,  $\Delta E^0 = 0.56\text{ V}$ ). Das zweite Potential variiert weniger (**C4**/**C6** vs. **C16**,  $\Delta E^0 = 0.12/0.18\text{ V}$ ). Als Konsequenz nähern sich die  $E^0$ -Werte einander an und führen bei **C20** zu einer einzigen Oxidation, bei der es sich vermutlich um eine Zwei-Elektronen-Oxidation handelt. Dies deutet die Kettenlänge an, ab der sich die beiden Rheniumatome zumindest bezüglich Redoxvorgängen allmählich unabhängig verhalten.

Der letzte Schritt der Synthesen von **C12**–**C20** kann als „konvergent“ angesehen werden. Besonders für die Synthese

von **C20** werden jedoch eine Reihe von Reaktionsschritten wiederholt. Es ist daher wichtig, darauf hinzuweisen, daß noch viele Wege denkbar sind, um einzelne Schritte zu optimieren oder zu kombinieren oder länger-kettige Baueinheiten zu verwenden. Wir haben gezeigt, daß es möglich ist, Oligomere einheitlicher Kettenlänge mit sp-hybridisierten Kohlenstoffatomen und endständigen Metallkomplexfragmenten rationell zu synthetisieren.

Eingegangen am 6. Oktober 1995 [Z 8453]

**Stichworte:** Alkynylkomplexe · Kohlenstoffallotrope · Polyine · Rheniumverbindungen

- [1] Repräsentative Synthesen: a) V. I. Kasatohkin, A. M. Sladkov, Y. P. Kudryavtsev, N. M. Popov, V. V. Korshak, *Dokl. Chem. Engl. Transl.* **1967**, 177, 1031–1034; b) K. Akagi, M. Nishiguchi, H. Shirakawa, Y. Furukawa, I. Harada, *Synth. Met.* **1987**, 17, 557–562.
- [2] Übersichten und kritische Analysen: a) V. M. Mel'nichenko, A. M. Sladkov, Yu. N. Nikulin, *Russ. Chem. Rev. Engl. Transl.* **1982**, 51, 421–438; b) P. P. K. Smith, P. R. Buseck, *Science* **1982**, 216, 984–986.
- [3] 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.
- [4] T. Grösser, A. Hirsch, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1390–1392; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1340–1342.
- [5] Homogene Spezies mit *tert*-Butyl-Endgruppen,  $\text{Me}_3\text{C}(\text{C}\equiv\text{C})_n\text{CMe}_3$  ( $n = 4\text{--}8, 10, 12$ ), wurden nach klassischen Methoden hergestellt und durch UV/Vis-Spektren und Schmelzpunkte charakterisiert. Zusammenfassungen dieser frühen Arbeiten und Daten verwandter Verbindungen finden sich bei: a) F. Bohlmann, *Angew. Chem.* **1953**, 65, 385–389; b) A. M. Sladkov, Yu. P. Kudryavtsev, *Russian Chem. Rev. Engl. Transl.* **1963**, 32, 229–243; c) E. R. H. Jones, H. H. Lee, M. C. Whiting, *J. Chem. Soc.* **1960**, 3483–3489; d) T. R. Johnson, D. R. M. Walton, *Tetrahedron* **1972**, 28, 5221–5236.
- [6] Über ähnliche  $\text{R}_3\text{Si}(\text{C}\equiv\text{C})_n\text{SiR}_3$ -Spezies wurde berichtet ( $n = 4\text{--}10, 12, 16$ ), wobei jedoch die höheren Oligomere in Lösung erzeugt, durch UV/Vis-Spektren charakterisiert und nicht weiter gereinigt wurden: R. Eastmond, T. R. Johnson, D. R. M. Walton, *Tetrahedron* **1972**, 28, 4601–4616.
- [7] a) Y. Zhou, J. W. Seyler, W. Weng, A. M. Arif, J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 8509–8510; b) M. Brady, W. Weng, J. A. Gladysz, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2655–2656.
- [8] a) W. Weng, T. Bartik, J. A. Gladysz, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2272; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 2199–2202; b) W. Weng, T. Bartik, M. Brady, B. Bartik, J. A. Ramsden, A. M. Arif, J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 11922–11931.
- [9] a) Vollständige spektroskopische Daten der neuen Verbindungen sind vom Autor erhältlich. b) Alle Verbindungen wiesen im IR-Spektrum  $\nu_{\text{NO}}$ -Banden bei 1653–1662 (vs) und  $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ -Banden bei folgenden Wellenzahlen [ $\text{cm}^{-1}$ ] auf (THF): **3**: 2010 m br; **4**: 2133 m, 2111 m, 1979 vs; **5**: 2115 m, 2069 m sh, 2046 vs, 1971 s; **6**: 2140 s, 2080 m, 1970 m; **7**: 2109 s, 2036 s, 1971 m; **10**: 2158 w, 2133 w, 2070 w, 2037 vs, 1955 vs; **11**: 2157 vw, 2132 vw; 2069 w, 2035 vs, 1955 vs; **C12**: 2115 m, 2056 vs, 1952 s; **C16**: 2074 m, 2014 vs, 1941 vs; **C20**: 2150 vw, 2116 vw, 1991 m, 1925 vs; c) UV/Vis ( $\lambda$  [nm],  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $\epsilon$ , [ $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ])): siehe auch Abb. 2: **C12**: 230 (60 500), 280 (47 600), 364 sh (47 300), 390 (63 400), 422 (82 700), 470 (37 350), 512 sh (16 600), 568 (38 500); **C16**: 232 (62 600), 328 (61 700), 348 (65 300), 402 sh (81 500), 430 (142 000), 470 (128 000), 548 (61 200), 644 (99 000); **C20**: 228 (78 000), 384 sh (110 000), 430 (131 000), 466 (191 000), 508 (136 000), 582 (73 000), 602 (73 000).
- [10] G. Eglinton, W. McCrae, *Adv. Org. Chem.* **1963**, 4, 225.
- [11] R. Eastmond, D. R. M. Walton, *Tetrahedron* **1972**, 28, 4591–4599, zit. Lit.
- [12] W. de Graaf, A. Smits, J. Boersma, G. van Koten, W. P. M. Hoekstra, *Tetrahedron* **1988**, 44, 6699–6704.
- [13] B. N. Ghose, D. R. M. Walton, *Synthesis* **1974**, 890–891.
- [14] a) F. Straus, L. Kollek, H. Hauptmann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges. B* **1930**, 63, 1886–1899; b) E. Heilbronner, V. Hornung, J. P. Maier, E. Kloster-Jensen, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 4252–4262.
- [15] Wichtige Arbeiten dazu siehe: a) H. Lang, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 569; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 547–550; b) N. Le Narvor, L. Toupet, C. Lapinte, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 7129–7138.
- [16] Wahrscheinlich sind **C12**–**C20** 1:1-Mischungen von Diastereomeren, wie für die niedrigeren Homologe **C4**–**C8** nachgewiesen wurde. Im NMR-Spektrum wurde jedoch jeweils nur ein einziger Signalsatz beobachtet. Andere spektroskopische Eigenschaften und das Redoxverhalten sind vermutlich identisch. Bislang konnten noch keine geeigneten Einkristalle erhalten werden, was vermutlich teilweise auf die Anwesenheit zweier Diastereomere zurückzuführen ist.
- [17] D. L. Lichtenberger, S. K. Renshaw, A. Wong, C. D. Tagge, *Organometallics* **1993**, 12, 3522–3526, zit. Lit.