

- [4] a) K. Araya, Y. Matsunaga, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 53 (1980) 3079; b) Y. Matsunaga, N. Kamiyama, Y. Nakayasu, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 147 (1987) 85.

[5] a) W. Kreuder, *Dissertation*, Universität Mainz 1986; b) O. Karthaus, *Diplomarbeit*, Universität Mainz 1988.

[6] Discotische Polymere mit Triphenylen-Mesogenen: a) W. Kreuder, H. Ringsdorf, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 4 (1983) 807; b) O. Herrmann-Schönherr, J. H. Wendorff, W. Kreuder, H. Ringsdorf, *ibid.* 7 (1985) 97; c) W. Kreuder, H. Ringsdorf, P. Tschirner, *ibid.* 6 (1985) 97; d) G. Wenz, *ibid.* 6 (1985) 577; e) B. Hüser, H. Spiess, *ibid.* 9 (1988) 337; f) O. Herrmann-Schönherr, *Dissertation*, Technische Hochschule Darmstadt 1987.

[7] Discotische Polymere mit Benzol- und Phthalocyanin-Mesogenen: a) C. Sirlin, L. Bosio, J. Simon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 379; b) A. Beck, H. Hanack, H. Lehmann, *Synthesis* 1987, 703; c) [6c].

[8] Die discoiden Seitengruppenpolymere wurden durch radikalische Polymerisation der Acrylate und Methacrylate in Lösung gewonnen. Relatives Molekulargewicht des discoiden Polymethacrylats I aus GPC-Messungen: $M_{GPC1} = 3\,800\,000 \text{ g mol}^{-1}$ (Polystyrol(PS)-Standards, THF, Messung des Brechungsindex (RI-Detektion)), $M_{GPC2} = 4\,300\,000 \text{ g mol}^{-1}$ (Poly-methylmethacrylat-Standards, THF, RI-Detektion); dies entspricht Polymerisationsgraden P von 3900 bzw. 5500. Relatives Molekulargewicht des discoiden Polyacrylats 2: $M_{GPC} = 380\,000 \text{ g mol}^{-1}$ (PS-Standards, CHCl_3 , UV-Detektion); dies entspricht $P = 370$.

[9] Die Hauptkettenpolyester 3a–3c wurden jeweils durch Schmelzkondensation von einem Isomerengemisch^[6a, 6c] zweier Triphenylen-diacetate und der entsprechenden 1,ω-Dicarbonsäure (Katalysator: *p*-Toluolsulfonsäure) erhalten. 3c: $M_{GPC} = 13\,000 \text{ g mol}^{-1}$ (PS-Standards, CHCl_3 , UV-Detektion); dies entspricht $P = 14$.

[10] J. E. Kuder, J. M. Pochan, S. R. Turner, D. L. F. Hinman, *J. Electrochem. Soc.* 111 (1978) 1750.

[11] Beim Zusammengenеben der farblosen bzw. gelben Lösungen von Polymer und Elektronenacceptor (in Dichlormethan oder THF) schlug die Farbe nach rot (3/TNF) oder violett (1, 2/TNF) um. Die Mischungen wurden mehrere Stunden bei Raumtemperatur gerührt; beim Verdunsten des Lösungsmittels schied sich ein schwarzer Film ab, der ein bis zwei Tage im Ölumpenvakuum getrocknet wurde.

[12] Polarisationsmikroskopische Untersuchungen mit dem Mikroskop Ortholux II POL-BK (Leitz); differentialkalorimetrische Untersuchungen mit dem Kalorimeter DSC-4 (Perkin-Elmer). Heiz- und Kühlrate = 20 K min^{-1} (als Schmelz- und Klärtemperaturen werden die Temperaturen der Peakmaxima als Glasübergangstemperaturen die der Wendepunkte der Kurven angegeben); Röntgenbeugungsuntersuchungen mit Nickel-gefilterter $\text{Cu}_{\text{k}\alpha}$ -Strahlung ($\lambda = 0.154 \text{ nm}$) (orientierte Proben wurden durch Verstrecken aus der Schmelze oder über Druck bei vorgegebener Fließrichtung [6b] erhalten).

[13] Die interplanaren Abstände vieler niedermolekularer CT-Komplexe aus TNF und polycyclischen Arenen liegen zwischen 3.1 und 3.5 Å; siehe beispielsweise L. J. E. Hofer, W. C. Peebles, *Analyt. Chem.* 24 (1952) 822.

[14] A. M. Levelut, *J. Phys. Lett.* 40 (1979) 81.

[15] N. Boden, R. J. Bushby, L. Ferris, C. Hardy, F. Sixl, *Liq. Cryst.* 1 (1986) 109.

[16] Mit dem hexagonalen Gitterparameter und dem intracolumnaren Abstand (siehe Tabelle 2) können die Dichten ϱ_1 und ϱ_2 für unterschiedliche Anordnungen der TNF-Moleküle in der Flüssigkristallphase berechnet werden (Tabelle 3). $\varrho_1 \cong$ alle TNF-Moleküle sind in die Kolumnen eingebaut; $\varrho_2 \cong$ kein TNF-Molekül ist in die Kolumnen eingebaut, d. h. alle TNF-Moleküle befinden sich im Flügelkettenbereich zwischen den Kolumnen. Für die 1/1-Mischung stimmt der gemessene Wert ϱ mit dem

Tabelle 3. Berechnete und gefundene Dichten von Flüssigkristallphasen des Polymers 3c mit TNF.

3c/TNF	ϱ_1 [g cm $^{-3}$]	ϱ_2 [g cm $^{-3}$]	ϱ_3 [g cm $^{-3}$]
1/1	0.50	1.00	1.04
2/1	0.57	0.86	1.04

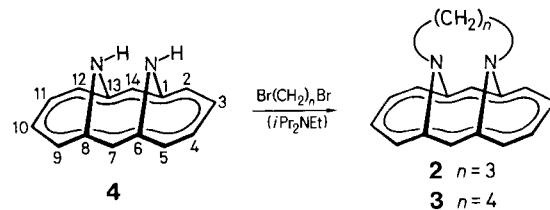
Wert ϱ_2 überein. Für die 2/1-Mischung liegt die gemessene Dichte ρ_3 über dem Wert ϱ_2 ; hier scheint die Strukturordnung noch komplexer zu sein.

- [17] a) T. Sulzberg, R. J. Cotter, *J. Polym. Sci. Part A-1* 8 (1970), 2747; b) J. M. Rodriguez-Parada, V. Percec, *Macromolecules* 19 (1984) 55; c) C. Pugh, V. Percec, *ibid.* 19 (1984) 65.
 - [18] Das Polymalonat **4** wird über die Umlesterung eines Triphenylenmalonats mit Dodecandiol unter Ti^{IV}-Katalyse gewonnen [5b].
 - [19] Discotisch-columnare Phasen lassen sich auch in niedermolekularen discoiden Systemen über CT-Wechselwirkungen induzieren, z.B. durch Zugabe von TNF zu nicht-flüssigkristallinen Triphenylenlderivaten oder zu discotisch-nematischen Hexaphenylethinylbenzolen: M. Ebert, B. Kohne, K. Praefcke, H. Ringsdorf, J. H. Wendorff, R. Wüstefeld, E. Zerta, unveröffentlicht.

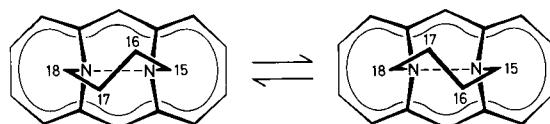
Das Radikalkation von *N,N'*-Tetramethylen- *syn*-1,6:8,13-diimino[14]annulen – ein experimenteller Beitrag zur Struktur der N-N-Dreielektronen- σ -Bindung **

Von *Fabian Gerson**, *Georg Gescheidt*, *Urs Buser*,
Emanuel Vogel, *Johann Lex*, *Margareta Zehnder*
und *Andreas Riesen*

Die N-N-Dreielektronen- σ -Bindung in Radikalkationen ist Gegenstand zahlreicher experimenteller^[1-4] und theoretischer^[5] Arbeiten. Liegt eine derartige Bindung intramolekular vor, so sollte der N-N-Abstand im Radikalkation beträchtlich kürzer sein als im entsprechenden neutralen Molekül. Das konnte bislang nur für 1,6-Diazabicyclo[4.4.4]tetradecan **1**^[1e] und *N,N'*-Trimethylen-*syn*-1,6:8,13-diimino[14]annulen **2**^[2b] experimentell bestätigt werden, da es nur bei diesen beiden Diaminen gelang, auch die Strukturen der zugehörigen Radikalkationen **1**^{•+} und **2**^{•+} röntgenkristallographisch zu bestimmen. Hier berichten wir über eine Röntgenstrukturanalyse, die am Perchloratsalz des Radikalkations von *N,N'*-Tetramethylen-*syn*-1,6:8,13-diimino[14]annulen **3** durchgeführt wurde. Wie unten gezeigt wird, hat **3**^{•+} ebenfalls eine N-N-Dreielektronen- σ -Bindung. Die Verlängerung der Polymethylenkette beim Übergang von **2**^{•+} zu **3**^{•+} bewirkt, daß sich die Struktur der N-Atome wesentlich ändert.



Das Tetramethylen-Derivat **3**^[6] wurde aus der Stammverbindung **4**^[7] auf dem gleichen Weg synthetisiert wie sein Trimethylen-Homologes **2**^[2b]. Nach dem cyclischen Voltamogramm von **3**^[8] findet eine reversible Oxidation bereits bei $E_{1/2} = +0.29$ V (vs. SCE) statt, und dementsprechend lässt sich **3** ebenso leicht wie **2** ($E_{1/2} = +0.24$ V^[2b]) mit mannigfältigen Reagentien (Ti(OAc)_3 , AgClO_4 , $(\rho\text{BrC}_6\text{H}_4)_3\text{NSbCl}_6$) in sein Radikalkation überführen. Die ESR-Spektren von $3^{\cdot+}$ ($g = 2.0035 \pm 0.0001$) bei mehreren Temperaturen sind in Abbildung 1 wiedergegeben. Die Temperaturabhängigkeit ist auf einen Austausch zwischen zwei äquivalenten Konformationen der Tetramethylenkette zurückzuführen, durch den die Kopplungskonstanten der β -Protonen moduliert werden:



[*] Prof. Dr. F. Gerson, Dr. G. Gescheidt, U. Buser
Institut für Physikalische Chemie der Universität
Klingelbergstrasse 80, CH-4056 Basel

Prof. Dr. E. Vogel, Dr. J. Lex
Institut für Organische Chemie der Universität
Greinstrasse 4, D-5000 Köln 41

Priv.-Doz. Dr. M. Zehnder, Dr. A. Riesen
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Spitalstrasse 51, CH-4056 Basel

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt.

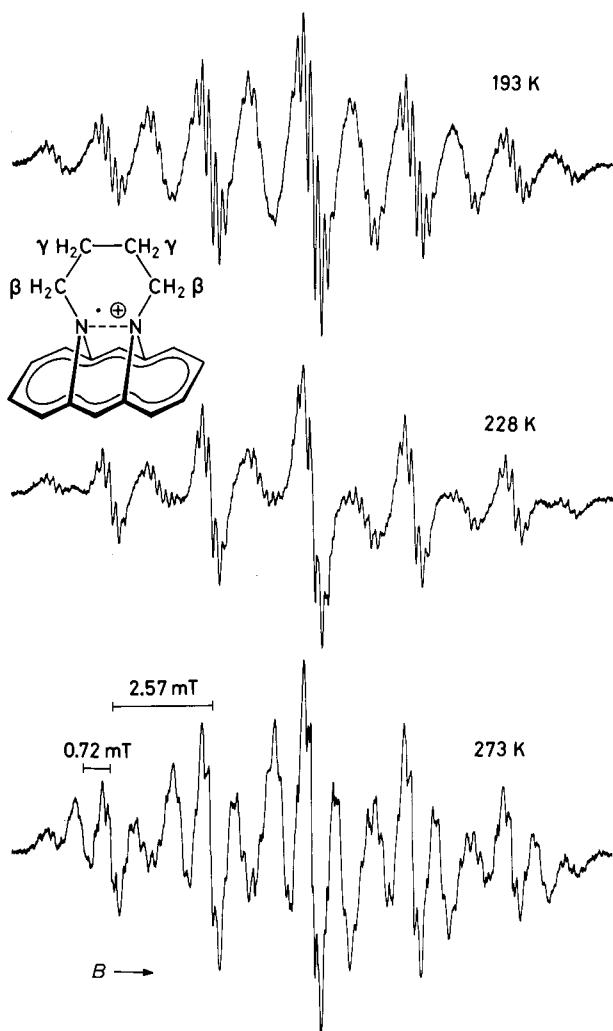


Abb. 1. ESR-Spektren von $3^{\cdot+}$ bei mehreren Temperaturen; Lösungsmittel: CH_2Cl_2 , Gegenion: SbCl_6^{\ominus} .

Obwohl nur der Mittelwert von 0.72 ± 0.01 mT (schneller Austausch) für diese Kopplungskonstanten exakt gemessen werden konnte, ließ sich die Arrhenius-Aktivierungsenergie E_A für die Ketteninversion nach einem früher^[19] beschriebenen Verfahren berechnen; aus den Spektren-Simulationen^[10] ergab sich E_A zu 22 ± 2 kJ mol⁻¹. Die auffallend große Kopplungskonstante a_N der beiden ^{14}N -Kerne ist mit 2.57 ± 0.01 mT deutlich größer als diejenige von $2^{\cdot+}$ (1.685 mT^[12]), aber weit kleiner als die von $1^{\cdot+}$ (3.59 mT^[14]). Wie durch die ENDOR-Spektren von $3^{\cdot+}$ bestätigt wurde, haben die Protonen am vierzehngliedrigen π -Elektronen-Perimeter und die γ -Protonen der Tetramethylenkette relativ kleine Kopplungskonstanten (6H: 0.175 ± 0.005 und 4H: 0.150 ± 0.005 mT).

Das kristalline Perchloratsalz von $3^{\cdot+}$ wurde durch Oxidation von 3 mit AgClO_4 in CH_3CN hergestellt. Abbildung 2 gibt die Mittelwerte der Bindungslängen und zweier ausgewählter Bindungswinkel in $3^{\cdot+}$ und 3 wieder^[11]. Der N-N-Abstand in $3^{\cdot+}$ (218.9 pm) ist 37.1 pm kürzer als der in 3 (256.0 pm) und vergleichbar mit den experimentell bestimmten N-N-Bindungslängen in $1^{\cdot+}$ (229.5 pm^[14]) und $2^{\cdot+}$ (216.0 pm^[2b]) sowie mit dem für $[\text{H}_3\text{N}^{\cdot+} \cdots \text{NH}_3]^{\cdot+}$ berechneten Wert (216.4^[5a] und 215.1 pm^[5b]). Der röntgenkristallographische Befund spricht somit eindeutig für das Vorliegen einer N-N-Dreielektronen- σ -Bindung in $3^{\cdot+}$, wie dies bereits aus der thermodynamischen und kinetischen Stabilität des

Radikalkations und aus seinen großen ^{14}N - und β -Protonen-Kopplungskonstanten geschlossen werden konnte.

Da die an der Dreielektronen- σ -Bindung in $1^{\cdot+}$ – $3^{\cdot+}$ beteiligten N-AOs fast die gesamte Spinpopulation aufnehmen, kann der steile Anstieg der a_N -Werte in der Reihenfolge $2^{\cdot+}$ (1.685 mT) < $3^{\cdot+}$ (2.57 mT) < $1^{\cdot+}$ (3.59 mT) nicht durch

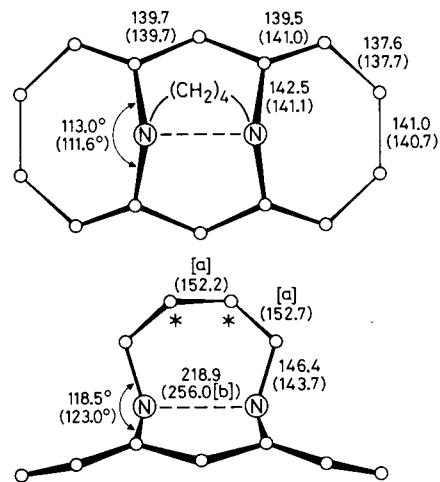


Abb. 2. Mittelwerte für Bindungslängen [pm] und ausgewählte Bindungswinkel von $3^{\cdot+}$ (3); Standardabweichung der Bindungslängen 0.7 (0.2) pm, der Bindungswinkel 0.4 (0.1)°. [a] Die mit einem Stern markierten C-Atome sind fehlgeordnet; in der asymmetrischen Einheit der Elementarzelle überlagern sich die beiden Konformationen der Tetramethylenkette. [b] Keine Bindung.

Erhöhung dieser Population bedingt sein – vielmehr muß ein solcher Anstieg von einer Änderung des Charakters der relevanten N-AOs herrühren. Trägt man a_N gegen die mittleren C-N-C-Winkel χ ^[12] in $1^{\cdot+}$ (114.0°^[14]), $2^{\cdot+}$ (119.1°^[2b]) und $3^{\cdot+}$ (116.7°) auf, so ergibt sich eine Gerade mit der Regressionsgleichung (a) (Abb. 3).

$$a_N = (46.18 \pm 0.30) - (0.3736 \pm 0.0026) \chi \quad (a)$$

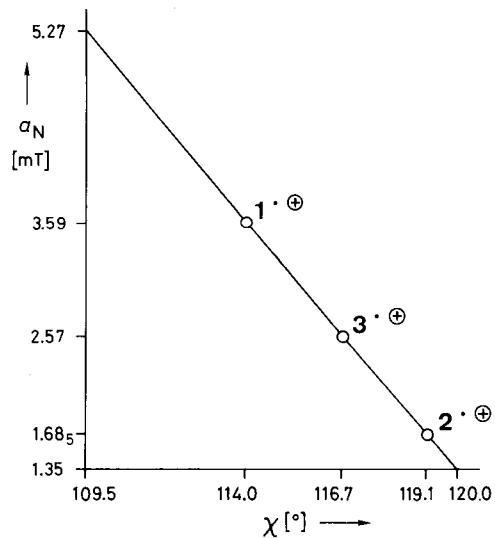


Abb. 3. ^{14}N -Kopplungskonstanten a_N in Abhängigkeit von den mittleren C-N-C-Winkeln χ in $1^{\cdot+}$ – $3^{\cdot+}$.

Extrapolation auf $\chi = 120^\circ$ liefert einen a_N -Wert von 1.35 ± 0.01 mT für zwei sp^2 -hybridisierte N-Atome, die jeweils mit den drei benachbarten C-Atomen in einer Ebene liegen. Eine N–N-Dreielektronen- σ -Bindung würde hier

durch N-AOs reinen p-Charakters gebildet, die senkrecht zu den Ebenen der beiden planaren Aminogruppen orientiert sind. Einer solchen Struktur kommt die N-N-Bindung in 2^{\oplus} ($\chi = 119.1^\circ$) recht nahe. Mit abnehmendem Winkel χ ändern die N-Atome ihre Hybridisierung von sp^2 in Richtung auf sp^3 und weichen von der coplanaren Anordnung mit den drei jeweils benachbarten C-Atomen zunehmend ab. Eine solche Pyramidalisierung der N-Atome führt zu einem wachsenden s-Anteil in den an der N-N-Bindung beteiligten AOs, womit der beobachtete Anstieg der ^{14}N -Kopplungskonstanten durch die Abnahme des Winkels χ zwanglos erklärt wird: 2^{\oplus} (119.1°) $<$ 3^{\oplus} (116.7°) $<$ 1^{\oplus} (114.0°). Im Grenzfall einer sp^3 -Hybridisierung der N-Atome ($\chi = 109.5^\circ$) erhält man durch Extrapolation einen a_{N} -Wert von 5.27 ± 0.02 mT (Abb. 3).

Arbeitsvorschriften

3: Zu einer Lösung von 312 mg (1.5 mmol) **4** in 30 mL Toluol in einer Glasampulle wurden 0.52 mL (3.00 mmol) Ethylamindisopropyl und 0.18 mL (1.5 mmol) 1,4-Dibrombutan gegeben. Nach Spülung mit Argon hielt man die abgeschmolzen Ampulle 48 h bei 150°C . Das in Diethylether aufgenommene Reaktionsgemisch wurde dreimal mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Chromatographie in Pentan an Aluminiumoxid (Korngröße 0.063–0.200 mm, Säule 10×2 cm) und Umkristallisieren aus Ether ergaben 106 mg (27%) tiefblaue Nadeln von **3** ($F_p = 130\text{--}131^\circ\text{C}$).

$3^{\oplus}\text{ClO}_4^{\ominus}$: Zu einer Lösung von 21 mg (0.08 mmol) **3** in 2 mL wasserfreiem entgastem Acetonitril in einer Glasampulle wurden 16.5 mg (0.08 mmol) kristallwasserfreies AgClO_4 in 2 mL Acetonitril gegeben. Das Reaktionsgemisch hielt man in der unter Hochvakuum abgeschmolzenen Ampulle einige Stunden bei Raumtemperatur und arbeitete dann unter Argon auf: Abdestillieren des Lösungsmittels, Extraktion des Rückstandes mit Dichlormethan sowie zweifaches Umkristallisieren aus Dichlormethan und aus Nitrobenzol/THF (10/1) ergaben ca. 4 mg (10%) rotbraune Plättchen von $3^{\oplus}\text{ClO}_4^{\ominus}$ ($F_p \approx 180^\circ\text{C}$), die unter Argon beständig waren [13].

Eingegangen am 21. Februar 1989 [Z 3186]

CAS-Registry-Nummern:
1, 75863-17-1; **3**, 120789-29-9; $3^{\oplus}\text{ClO}_4^{\ominus}$, 120789-30-2; $\text{Br}(\text{CH}_2)_4\text{Br}$, 110-52-1.

- [1] a) R. W. Alder, R. Gill, N. C. Goode, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1976, 973; b) R. W. Alder, R. B. Sessions, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 3651; c) R. W. Alder, *Acc. Chem. Res.* 16 (1983) 321; d) B. Kirste, R. W. Alder, R. B. Sessions, M. Bock, H. Kurreck, S. F. Nelsen, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 2635; e) R. W. Alder, A. G. Orpen, J. M. White, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 949.
- [2] a) F. Gerson, *J. Mol. Struct.* 141 (1986) 27; b) F. Gerson, J. Knöbel, U. Buser, E. Vogel, M. Zehnder, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 3781.
- [3] J. P. Dinnocenzo, T. E. Banach, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 971.
- [4] G. W. Eastland, M. C. R. Symons, *Chem. Phys. Lett.* 45 (1977) 422; N. Ganghi, J. L. Wyatt, M. C. R. Symons, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 1424.
- [5] a) W. J. Bouma, L. Radom, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 345; b) P. M. W. Gill, L. Radom, *ibid.* 110 (1988) 4931.
- [6] Physikalische Daten von **3**: MS: m/z 262 (100%, M^{\oplus}), 233 (14, $M^{\oplus}-\text{C}_2\text{H}_5$), 219 (15, $M^{\oplus}-\text{C}_3\text{H}_7$), 206 (14, $M^{\oplus}-\text{C}_4\text{H}_8$), 103 (33, $[M-\text{C}_4\text{H}_8]^{2\oplus}$; erkennbar am ^{13}C -Satellit bei m/z 103.5). IR (CsI): $\tilde{\nu} = 3035$ ($=\text{C}-\text{H}$), 1557, 1518 cm^{-1} ($-\text{C}\equiv\text{C}-$). UV (MeOH): $\lambda_{\text{max}} = 295$ ($\epsilon = 130100$), 367 (7800), 487 (320), 565 nm sh (240). $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2 , 193 K): $\delta = 8.44$ (s, H-7,14), 8.05–7.85 (AA'-Teil von AA'BB'), 4H, H-2,5,9,12), 7.55–7.35 (BB'-Teil von AA'BB', 4H, H-3,4,10,11), 0.59 (s, 4H, H-15,18), 0.17 (s, 4H, H-16,17). $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CD_2Cl_2 , 193 K): $\delta = 134.37$ (C-7,14), 134.02 (C-2,5,9,12), 127.66 (C-3,4,10,11), 120.13 (C-1,6,8,13), 51.13 (C-15,18), 28.34 (C-16,17).
- [7] E. Vogel, F. Kuebart, J. A. Marco, R. Andree, H. Günther, R. Aydin, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 6982.
- [8] Arbeitselektrode: Platin scheibe, Gegenelektrode: glasartiger Kohlenstoff, Lösungsmittel: Acetonitril, Leitsalz: Et_4NBF_4 ; $T = 298\text{ K}$, Spannungsvorschub: 200 mV s^{-1} .
- [9] F. Gerson, H. Ohya-Nishiguchi, G. Plattner, *Helv. Chim. Acta* 65 (1982) 551.
- [10] J. Heinzer, *J. Magn. Reson.* 13 (1974) 124.
- [11] Beide Strukturen wurden mit Direkten Methoden und einem Differenz-Fourier-Vorverfahren gelöst und verfeinert. Kristallographische Daten für 3^{\oplus} ($\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{ClO}_4$) [**3** ($\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2$)]: $M_r = 361.807$ [262.358]; Raumgruppe $P2_1$ (Nr. 4) [$P2_1/c$ (Nr. 14)]; $a = 855.2(1)$ [1192.9(1)], $b = 1263.4(5)$ [662.4(1)], $c = 854.9(1)$ [1911.7(2)] pm; $\beta = 113.82(14)$ [108.86(1)] $^\circ$; $V = 0.8450$ [1.42958] nm^3 ; $Z = 2$ [4]; $\varrho_{\text{ber.}} = 1.422$ [1.219] g cm^{-3} ; $T = 293$ [293] K; $\theta_{\text{max.}} = 26$ [27] $^\circ$; $\mu(\text{Mo}_\text{K}) = 2.06$ [0.672] cm^{-1} ; unabhängige Reflexe 1749 [3122]; beobachtete Reflexe 1219 [2121]; Variable 243 [253]; $R = 0.064$ [0.033]; $R_w = 0.069$ [0.044]; $w^{-1} = 1.008 \sigma^2(F_0) + 0.0032 F_0^2; [\sigma^2(F)]$. Weitere Einzelheiten können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW (England), unter Angabe des Literaturzitats angefordert werden.
- [12] Beispieldeweise für 3^{\oplus} : $\chi = (1/3)(113.0^\circ + 2 \times 118.5^\circ) = 116.7^\circ$.
- [13] Korrekte Elementaranalyse, für die wir Herrn Dr. L. Strauch, Institut für Organische Chemie der Universität Basel, danken.

gruppe $P2_1$ (Nr. 4) [$P2_1/c$ (Nr. 14)]; $a = 855.2(1)$ [1192.9(1)], $b = 1263.4(5)$ [662.4(1)], $c = 854.9(1)$ [1911.7(2)] pm; $\beta = 113.82(14)$ [108.86(1)] $^\circ$; $V = 0.8450$ [1.42958] nm^3 ; $Z = 2$ [4]; $\varrho_{\text{ber.}} = 1.422$ [1.219] g cm^{-3} ; $T = 293$ [293] K; $\theta_{\text{max.}} = 26$ [27] $^\circ$; $\mu(\text{Mo}_\text{K}) = 2.06$ [0.672] cm^{-1} ; unabhängige Reflexe 1749 [3122]; beobachtete Reflexe 1219 [2121]; Variable 243 [253]; $R = 0.064$ [0.033]; $R_w = 0.069$ [0.044]; $w^{-1} = 1.008 \sigma^2(F_0) + 0.0032 F_0^2; [\sigma^2(F)]$. Weitere Einzelheiten können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW (England), unter Angabe des Literaturzitats angefordert werden.

[12] Beispieldeweise für 3^{\oplus} : $\chi = (1/3)(113.0^\circ + 2 \times 118.5^\circ) = 116.7^\circ$.

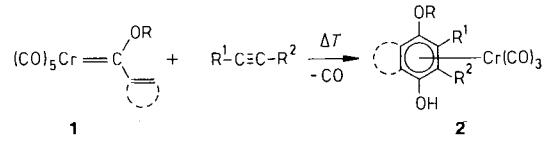
[13] Korrekte Elementaranalyse, für die wir Herrn Dr. L. Strauch, Institut für Organische Chemie der Universität Basel, danken.

Zum Mechanismus der Dötz-Reaktion: Alkin-Carben-Verknüpfung zu Chromacyclobutenen?**

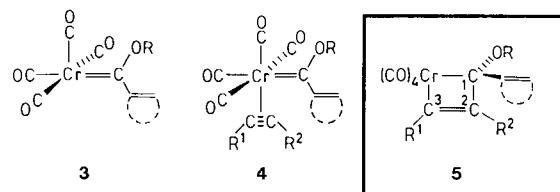
Von Peter Hofmann* und Martin Hämerle

Professor Hans Hofmann zum 60. Geburtstag gewidmet

Die zuerst von Dötz beschriebene Umsetzung von Fischer-Carbenkomplexen **1** mit Alkinen^[1] (Dötz-Reaktion) hat sich als präparativ außerordentlich vielseitig erwiesen^[2–5]. Die Komplexität dieser Templatreaktion zeigt sich darin, daß – abhängig von Reaktionsführung und Edukten – bis heute neben Phenolderivaten **2** auch Verbindungen als Produkte isoliert werden konnten, die etwa zehn anderen Strukturtypen angehören.



Alle Vorschläge zum größtenteils ungeklärten Mechanismus der Dötz-Reaktion und ihrer Varianten gehen von *cis*-CO-Dissoziation in **1** und Alkinkoordination an Zwischenstufen **3** unter Bildung von **4** aus, was durch kinetische Untersuchungen^[6] und Studien an Wolfram-Analoga von **1**^[7] gesichert scheint. Als Schlüsselzwischenstufen des Folgeschritts^[8] werden dann meist Chromacyclobutene **5** angesehen, die sich durch (regioselektive) Alkin-Carben-Verknüpfung am Metall bilden. Die Stereochemie ihrer elektrocyclischen Ringöffnung („Drehsinn“ an C1) und dabei entstehender Vinylcarbenkomplexe wurde jüngst als maßgeblich für den weiteren Reaktionsverlauf und damit für die Chemoselektivität der Gesamtreaktion angenommen^[9].



Wir berichten hier über MO-Modellrechnungen^[10], die eine Modifizierung dieser Vorstellungen verlangen und die für Stereo- und Chemoselektivität der Dötz-Reaktion relevant sind.

[*] Prof. Dr. P. Hofmann, Dipl.-Chem. M. Hämerle
 Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
 Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[**] Diese Arbeit wurde von der Stiftung Volkswagenwerk und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.