

- [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 **1** aus GPC-Messungen: $M_{GPC1} = 3\,800\,000\text{ g mol}^{-1}$ (Polystyrol(PS)-Standards, THF, Messung des Brechungsindex (RI-Detektion)), $M_{GPC2} = 4\,300\,000\text{ g mol}^{-1}$ (Polymethylmethacrylat-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 Triphenylendiäacetate 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.* 11 (1978) 1750.
- [11] Beim Zusammengeben 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 Ölpumpenvakuum 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 $\text{CuK}\alpha$ -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). $\rho_1 \hat{=}$ alle TNF-Moleküle sind in die Spalten eingebaut; $\rho_2 \hat{=}$ kein TNF-Molekül ist in die Spalten eingebaut, d. h. alle TNF-Moleküle befinden sich im Flügelkettenbereich zwischen den Spalten. Für die 1/1-Mischung stimmt der gemessene Wert ρ_3 mit dem

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

3c/TNF	$\rho_1 [\text{g cm}^{-3}]$	$\rho_2 [\text{g cm}^{-3}]$	$\rho_3 [\text{g cm}^{-3}]$
1/1	0.50	1.00	1.04
2/1	0.57	0.86	1.04

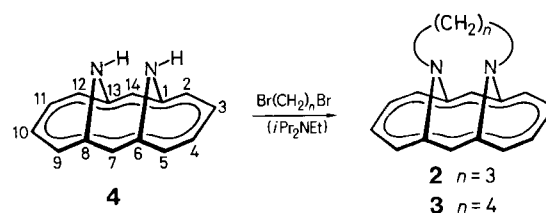
Wert ρ_2 überein. Für die 2/1-Mischung liegt die gemessene Dichte ρ_3 über dem Wert ρ_2 ; hier scheint die Strukturordnung noch komplexer zu sein.

- [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 Umesterung 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 Triphenylenderivaten oder zu discotisch-nematischen Hexaphenylethynylbenzolen: M. Ebert, B. Kohne, K. Praefcke, H. Ringsdorf, J. H. Wendorff, R. Wüstefeld, E. Zerta, unveröffentlicht.

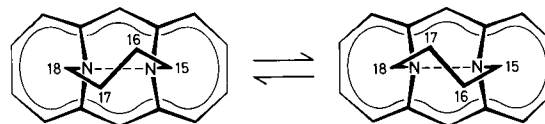
Das Radikalkation von *N,N'*-Tetramethylen-*syn*-1,6:8,13-diimino[14]annulen – ein experimenteller Beitrag zur Struktur der N-N-Dreielektronen- σ -Bindung **

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 Voltammogramm von **3**^[8] findet eine reversible Oxidation bereits bei $E_{1/2} = +0.29\text{ V}$ (vs. SCE) statt, und dementsprechend läßt sich **3** ebenso leicht wie **2** ($E_{1/2} = +0.24\text{ V}$ ^[2b]) mit mannigfaltigen Reagentien ($\text{Ti}(\text{OAc})_3$, AgClO_4 , $(p\text{BrC}_6\text{H}_4)_3\text{NSbCl}_6$) in sein Radikalkation überführen. Die ESR-Spektren von **3**^{•+} ($g = 2.0035 \pm 0.0001$) 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.

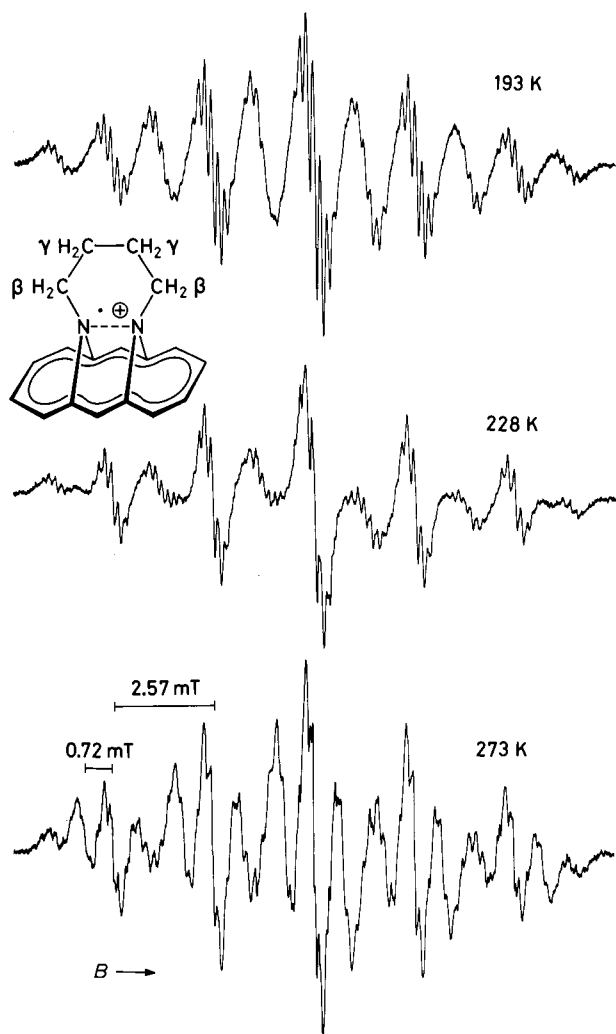


Abb. 1. ESR-Spektren von 3^{\oplus} bei mehreren Temperaturen; Lösungsmittel: CH_2Cl_2 , Gegenion: SbCl_6^{\ominus} .

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^[9] 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^{\oplus} (1.685 mT^[2]), aber weit kleiner als die von 1^{\oplus} (3.59 mT^[1d]). Wie durch die ENDOR-Spektren von 3^{\oplus} 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^{\oplus} 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^{\oplus} und **3** wieder^[11]. Der N-N-Abstand in 3^{\oplus} (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^{\oplus} (229.5 pm^[1e]) und 2^{\oplus} (216.0 pm^[2b]) sowie mit dem für $[\text{H}_3\text{N}^{\oplus} \cdots \text{NH}_3]^{\oplus}$ 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^{\oplus} , 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 $1^{\oplus} - 3^{\oplus}$ beteiligten N-AOs fast die gesamte Spinpopulation aufnehmen, kann der steile Anstieg der a_N -Werte in der Reihenfolge 2^{\oplus} (1.685 mT) < 3^{\oplus} (2.57 mT) < 1^{\oplus} (3.59 mT) nicht durch

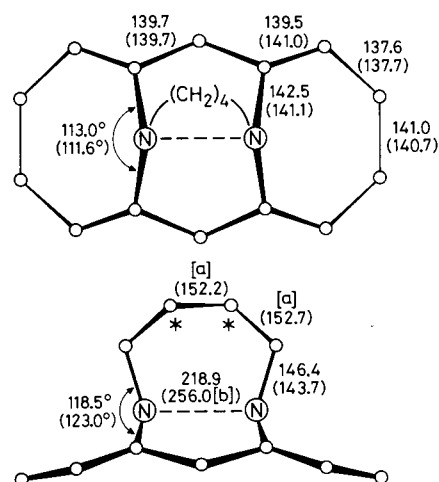


Abb. 2. Mittelwerte für Bindungslängen [pm] und ausgewählte Bindungswinkel von 3^{\oplus} (**3**); Standardabweichung der Bindungslängen 0.7 (0.2) pm, der Bindungswinkel 0.4 (0.1)°. [a] Die mit einem Stern markierten C-Atome sind fehlgeordnet; in der asymmetrischen Einheit der Elementarzelle überlagern 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 $\chi^{[12]}$ in 1^{\oplus} (114.0°^[1e]), 2^{\oplus} (119.1°^[2b]) und 3^{\oplus} (116.7°) auf, so ergibt sich eine Gerade mit der Regressionsgleichung (a) (Abb. 3).

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

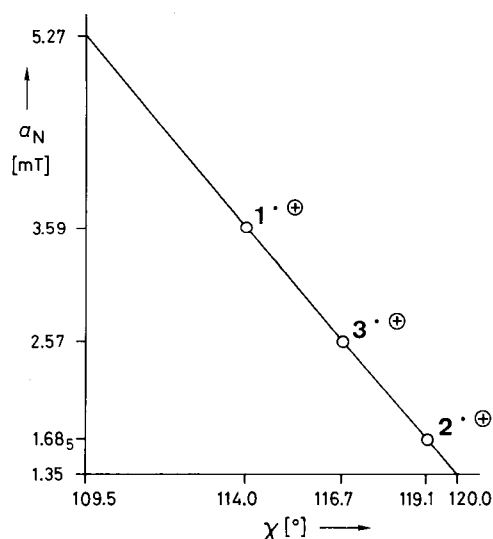


Abb. 3. ^{14}N -Kopplungskonstanten a_N in Abhängigkeit von den mittleren C-N-C-Winkeln χ in $1^{\oplus} - 3^{\oplus}$.

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**[⊕] ($\chi = 119.1^\circ$) 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**[⊕] (119.1°) < **3**[⊕] (116.7°) < **1**[⊕] (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 abgeschmolzene 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%) tiefviolette Nadeln von **3** (Fp = $130\text{--}131^\circ\text{C}$).

3[⊕] ClO_4^- : 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**[⊕] ClO_4^- (Fp $\approx 180^\circ\text{C}$), 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**[⊕] ClO_4^- , 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^+), 233 (14, $M^+ - \text{C}_2\text{H}_5$), 219 (15, $M^+ - \text{C}_3\text{H}_7$), 206 (14, $M^+ - \text{C}_4\text{H}_9$), 103 (33, $[M - \text{C}_4\text{H}_9]^+$); erkennbar am ^{13}C -Satellit bei m/z 103.5). IR (CsI): $\bar{\nu} = 3035$ ($=\text{C}-\text{H}$), 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). ^1H -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}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: Platinscheibe, Gegenelektrode: glasartiger Kohlenstoff, Lösungsmittel: Acetonitril, Leitsalz: Et_4NBF_4 ; $T = 298$ 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-Verfahren gelöst und verfeinert. Kristallographische Daten für **3**[⊕] ($\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{ClO}_4$) [**3** ($\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2$)]: $M_r = 361.807$ [262.358]; Raum-

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]; $\rho_{\text{ber}} = 1.422$ [1.219] g cm^{-3} ; $T = 293$ [293] K; $\theta_{\text{max}} = 26$ [27] $^\circ$; $\mu(\text{Mo K}\alpha) = 2.06$ [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]; $w^{-1} = 1.008 \sigma^2(F_o) + 0.0032 F_o^2$; [$\sigma^2(F)$]. 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] Beispielsweise für **3**[⊕]: $\chi = (1/3) (113.0^\circ + 2 \times 118.5^\circ) = 116.7^\circ$.

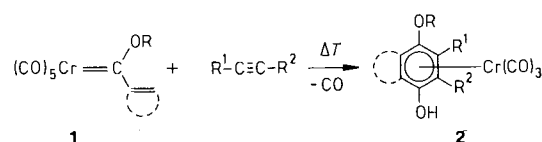
[13] Korrekte Elementaranalyse, für die wir Herrn Dr. L. Strauch, Institut für Organische Chemie der Universität Basel, danken.

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

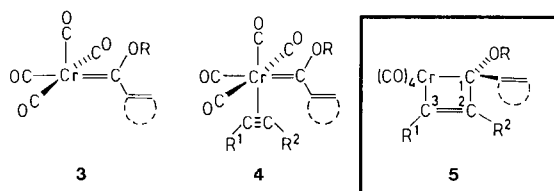
Von Peter Hofmann* und Martin Hämmerle

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 Alkincoordination 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 Chemo- und Stereoselektivität der Gesamtreaktion angenommen^[9].



Wir berichten hier über MO-Modellrechnungen^[10], die eine Modifizierung dieser Vorstellungen verlangen und die für Stereo- und Chemo- und Stereoselektivität der Dötz-Reaktion rele-

* Prof. Dr. P. Hofmann, Dipl.-Chem. M. Hämmerle
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.