

- [4] D. Henning, G. Kempter, K. D. Worlitzer, *Z. Chem.* 9 (1969) 306; M. Benmalek, H. Chermette, C. Martelet, D. Sandino, J. Toussef, *J. Organomet. Chem.* 67 (1974) 53.
- [5] Strukturdaten von Me_2SbH : monoklin, Raumgruppe $C2/c$ (Nr. 15), $Z = 4$; $a = 13.162(3)$, $b = 9.358(3)$, $c = 13.699(2)$ Å, $\beta = 103.01(2)^\circ$, $V = 1644(1)$ Å³; $\rho_{\text{ber.}} = 1.459$ g cm⁻³, $M_{\text{OKs}} = (\lambda = 0.71069$ Å, $\mu = 16.7$ cm⁻¹), 2175 unabhängige Reflexe (ω -2 θ -Scans, $3.0 \leq 2\theta \leq 50.0^\circ$), mit $1780 I > 3.0 \sigma(I)$, die zur Lösung und Verfeinerung der Struktur herangezogen wurden. – [$\text{Me}_2\text{SbCu}(\text{PMe}_3)_2$]₂ triklin, Raumgruppe $P1$ (Nr. 2), $Z = 2$; $a = 12.466(7)$, $b = 12.496(6)$, $c = 20.026(15)$ Å, $\alpha = 75.22(5)$, $\beta = 80.07(5)$, $\gamma = 78.57(4)$, $V = 2932(1)$ Å³; $\rho = 1.305$ g cm⁻³, (M_{OKs} , $\lambda = 0.71069$ Å, $\mu = 17.8$ cm⁻¹), 8121 unabhängige Reflexe (ω -2 θ -Scans, $3.0 \leq 2\theta \leq 46.0^\circ$), mit $5228 I > 3.0 \sigma(I)$, die zur Lösung und Verfeinerung der Struktur herangezogen wurden. – Enraf-Nonius-CAD 4-Diffraktometer, 293 K Lorentz-, Polarisations-, „crystal decay“- und Absorptions-Korrektur (empirische ψ -Scan-Methode). Lösung mit Patterson-Methode, Verfeinerung (volle Matrix, kleinste Quadrate) bis $R = 0.027$ und $R_w = 0.035$ für Me_2SbH sowie $R = 0.060$ und $R_w = 0.084$ für $[\text{Me}_2\text{SbCu}(\text{PMe}_3)_2]_2$; die Atome C(33), C(34) und C(341) der zweiten Molekülsorte wurden isotrop, die anderen Nicht-Wasserstoffatome anisotrop verfeinert. – Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53858, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [6] L. Pauling: *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaca, NY, USA 1960, S. 246.
- [7] A. L. Rheingold, M. E. Fountain, *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.* 14 (1984) 549.
- [8] M. Ates, H. J. Breunig, A. Soltani-Neshan, M. Tegeler, *Z. Naturforsch. B41* (1986) 321.
- [9] K. Issleib, H. O. Fröhlich, *Chem. Ber.* 95 (1962) 375; K. Issleib, E. Wenschuh, *Z. Naturforsch. B19* (1964) 199.

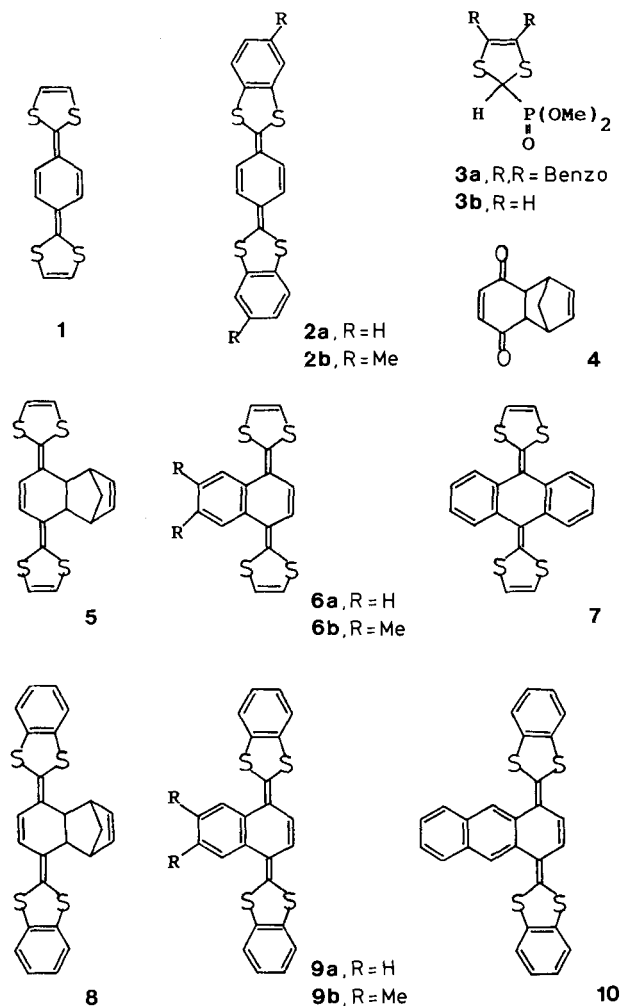
p-Chinodimethan-Analoga von Tetrathiafulvalen

Von Yoshiro Yamashita*, Yasuo Kobayashi und Tsutomu Miyashi

2,2'-Bis(1,3-dithiol)-Derivate mit Chinodimethan-Strukturen sind vielversprechende Elektronendonoren für „organische Metalle“, da die ausgedehnte Konjugation die Coulomb-Abstoßung herabsetzt^[1]. Die Stammverbindung 2,2'-*p*-Chinobis(1,3-dithiol) **1** war bisher unbekannt; als neutrale Donoren waren lediglich die Dibenzo-Derivate **2a, b** beschrieben^[2], und daneben sind einige Dikationensalze bekannt^[3]. Wir berichten hier über eine einfache Darstellung von **1** und einiger Derivate sowie über ihre Eigenschaften.

Kürzlich beschrieben wir die Wittig-Horner-Reaktion von 2-Dimethylphosphono-1,3-benzodithiol **3a** mit konjugierten 1,4-Diketonen zur Darstellung von 2,2'-Bis(1,3-dithiol)-Donoren^[4]. Für die Synthese von **1** übertrugen wir nun diese Reaktion auf **3b**, welches analog zu **3a** hergestellt wurde^[5]. Da die direkte Umsetzung von *p*-Benzoquinon mit **3b** ein komplexes Produktgemisch, aber kein **1** ergab, wurde als Diketon das Cyclopentadien-Addukt von *p*-Benzoquinon **4** verwendet. Nach Einführung der 1,3-Dithiolringe wurde Cyclopentadien durch eine Retro-Diels-Alder-Reaktion abgespalten.

Eine Lösung von **3b** in wasserfreiem THF wurde bei -78°C unter N_2 mit 1.1 Äquivalenten *n*-Butyllithium versetzt, und nach 5 min Rühren wurden 0.43 Äquivalente **4** hinzugegeben. Nach 10 min Rühren bei -78°C und Aufwärmen auf Raumtemperatur wurde das Bis(1,3-dithiol)-



Derivat **5** in 27% Ausbeute erhalten. Thermolyse von **5** bei 200°C unter vermindertem Druck ergab durch Retro-Diels-Alder-Reaktion **1** als dunkelrote Kristalle in 54% Ausbeute^[6]. Die Benzo-Derivate **6a, b** wurden analog durch Reaktion der Diels-Alder-Addukte von 1,4-Naphthochinon bzw. der entsprechenden Methylverbindung mit Cyclopentadien hergestellt. Das Dibenzo-Derivat **7** konnte in 74% Ausbeute direkt durch Wittig-Horner-Reaktion von **3b** mit 9,10-Anthrachinon erhalten werden. Die Dibenzo-tetrathiafulvalen(TTF)-analoge Verbindung **2a** konnte durch Retro-Diels-Alder-Reaktion von **8** dargestellt werden, das durch Umsetzung von **3a** mit **4** in 73% Ausbeute gewonnen wurde. **9a, b** und **10** wurden auf ähnliche Weise hergestellt. Die Zersetzungstemperaturen der neuen Donoren sind in Tabelle 1

Tabelle 1. Zersetzungstemperaturen und Oxidationspotentiale [a] der Donoren.

Donator	$T_{\text{Zers.}} [^\circ\text{C}]$	$E_{1/2} [\text{V}]$
1	230–245	– 0.11, – 0.04
6a	160–170	0.00
6b	190–194	– 0.04
7	320–325	+ 0.25 [b]
9a	260–270	+ 0.18
9b	243–248	+ 0.15
10	314–317	+ 0.24
5	168–170	+ 0.17
8	260–265	+ 0.37

[a] 0.1 M Et_4NClO_4 in MeCN, Pt-Elektrode, Scan-Geschwindigkeit 100 mV s^{-1} ; E vs. gesättigte Kalomelektrode (SCE). [b] Irreversibel. Berechnet als E_{pu} (anodisches Peakpotential): – 0.03 V.

zusammengefaßt. Die TTF-Analoga **1** und **6a,b** sind luftempfindlich, die Dibenzo-Derivate **2a, 7, 9a,b** und **10** nicht.

Die Oxidationspotentiale der Donoren (Tabelle 1) wurden durch Cyclovoltammetrie ermittelt. Die Werte für die Donoren mit chinoiden Strukturen sind niedriger als die bei gleichen Bedingungen gemessenen Werte von TTF (0,28, 0,64 V vs. SCE), insbesondere die Stammverbindung **1** ist ein extrem guter Elektronendonator. Ursache dürfte sein, daß die chinoiden Strukturen bei einer Oxidation ein neues aromatisches Sextett bilden. Charakteristisch ist ferner die sehr kleine Differenz zwischen dem ersten und zweiten Oxidationspotential von **1** sowie, daß in den neuen Donoren Zwei-Elektronen-Oxidationswellen beobachtet werden. Demnach

Tabelle 2. Eigenschaften von Charge-Transfer-Komplexen mit TCNQ.

Donator	$T_{\text{Zers.}}$ [°C]	molares Verhältnis [a] D:A	σ [S cm ⁻¹] [b]
1	> 400	3:4	5.3×10^{-4}
6a	> 360	2:3	2.9×10^{-2}
6b	> 400	2:3	1.9×10^{-2}
2a	250–253	1:1	4.1×10^{-3}
9a	245–249	3:5:3 H ₂ O	1.9×10^{-2}
9b	220–225	1:1.8: H ₂ O	2.2×10^{-2}

[a] Nach Elementaranalysen. [b] Elektrische Leitfähigkeit bei Raumtemperatur, gemessen an einer gepreßten Tablette durch Zweipunkt-Technik.

bilden Donoren mit chinoiden Strukturen bei Oxidationen aufgrund der reduzierten Coulomb-Abstoßung leichter Dikationen. Die Donoren **1, 6a,b, 2a** und **9a,b** geben Charge-Transfer-Komplexe mit Tetracyanodimethan (TCNQ), deren Leitfähigkeiten (Tabelle 2) beachtlich sind.

Eingegangen am 4. April 1989 [Z 3274]

- [1] P. J. L. Galigné, B. Liautard, S. Peytavin, G. Brun, M. Maurin, J.-M. Fabre, E. Torreilles, L. Giral, *Acta Crystallogr. B* 36 (1980) 1109; M. R. Bryce, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, 1985, 1675.
 [2] Y. Ueno, A. Nakayama, M. Okawara, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1978, 74; M. Sato, M. V. Lakshmikantham, M. P. Cava, A. F. Garito, *J. Org. Chem.* 43 (1978) 2084.
 [3] Y. Ueno, M. Bahry, M. Okawara, *Tetrahedron Lett.* 1977, 4607; J.-M. Fabre, E. Torreilles, L. Giral, *ibid.* 1978, 3703; M. R. Bryce, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 120 (1985) 305; M. R. Bryce, A. J. Moore, *Tetrahedron Lett.* 29 (1988) 1075.
 [4] Y. Yamashita, T. Miyashi, *Chem. Lett.* 1988, 661.
 [5] K. Akiba, K. Ishikawa, N. Inamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 51 (1978) 2674.
 [6] **1** absorbiert bei längeren Wellenlängen als **5**. UV (CH₂Cl₂): **1**: λ (lg ϵ) = 495(4.78), 469(sh, 4.50), 257 nm (4.07); **5**: λ (lg ϵ) = 440(4.65), 416(4.58), 395 nm (sh, 4.31).

Nickel(o)-katalysierte Herstellung isomerer Carbonsäureamide – ligandgesteuerte β -H- oder β' -H-Eliminierung

Von Heinz Hoberg* und Dieter Guhl

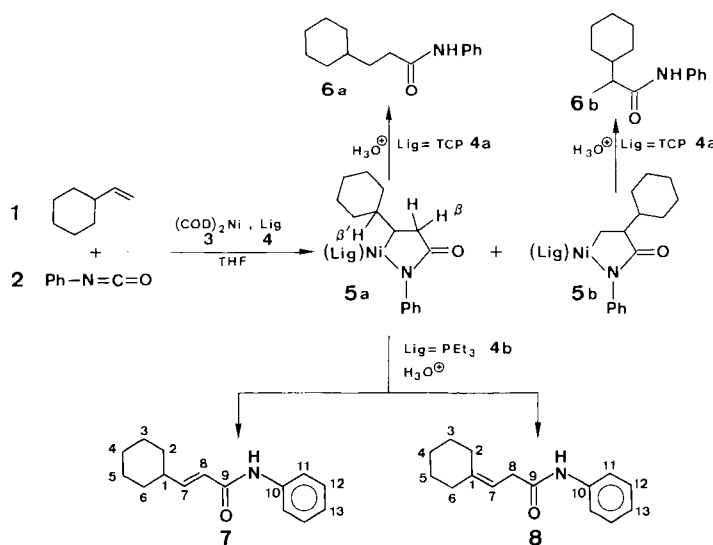
Schon mehrfach haben wir belegt, in wie vielfältiger Weise Isocyanate mit C-C-Mehrfachbindungssystemen an Ni⁰-Komplexen unter C-C-Verknüpfung umgesetzt werden können, wobei neben stöchiometrischen in zunehmendem Maße auch katalytische Reaktionen an Bedeutung gewinnen^[1].

[*] Prof. Dr. H. Hoberg, Dipl.-Chem. D. Guhl
 Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
 Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a.d. Ruhr

Als Zwischenstufen gelten hierbei die durch oxidative Kupplung entstehenden Azanickelacyclen. Ein für Katalysen wesentlicher Teilschritt ist häufig die β -H-Eliminierung. Sie führt zur instabilen H-Ni-Amid-Spezies, aus der im Zuge einer reduktiven Eliminierung die ungesättigte Verbindung freigesetzt und der (Lig)Ni⁰-Startkomplex regeneriert wird. Zur β -H-Eliminierung wurden bisher immer nur CH-Gruppen ausgenutzt, deren C-Atome am Azanickel-Heterocyclen beteiligt sind. Prinzipiell sollte es aber auch möglich sein, β -H-Atome in die Eliminierung einzubeziehen, die an ein C-Atom außerhalb des Ringgerüsts gebunden sind. Entstehen im ersten Fall die bekannten α,β -ungesättigten Carbonsäureamide, sollten dann die β,γ -Isomere gebildet werden.

Zur Überprüfung, ob die hier angestrebten alternativen β -H-Abstraktionen an diesen Azanickelacyclen grundsätzlich möglich sind, wurde Vinylcyclohexan **1** ausgewählt. Dieses Alken verfügt über eine tertiäre CH-Bindung, deren H-Atom partiell „hydridischen“ Charakter aufweist; es sollte daher besonders als Testreagens geeignet sein. Wir fanden, daß es durch Variation der die Reaktion steuernden Liganden **4** sowie unter Ausnutzung sterischer und/oder elektronischer Effekte^[2] möglich ist, wahlweise die unterschiedlichen β -H-Positionen so zu aktivieren, daß die Produkte mit hoher Selektivität und sogar katalytisch gebildet werden.

Erwärmt man eine Suspension von **1**, Phenylisocyanat **2**, Bis(1,5-cyclooctadien)nickel ((cod)₂Ni) **3**^[3] und Tricyclohexylphosphan (TCP) **4a** im Molverhältnis 2:1:1:1 in THF von –78 °C auf Raumtemperatur (stöchiometrische Reaktion^[1]) und hydrolysiert (2 N H₂SO₄) dann, so erhält man die gesättigten Carbonsäureamide **6a,b** im Molverhältnis ca. 95:5, die sich von den Nickelacyclen **5a** und **5b** ableiten (Schema 1). Die hohe Regioselektivität der Reaktion entspricht der bei anderen monosubstituierten Alkenen^[1]. Da das in geringen Anteilen anfallende Isomere **5b** nur eine β -H-Position aufweist, wurden die daraus resultierenden Folgeprodukte für die weiteren Untersuchungen vernachlässigt. Wird bei Umsetzung von **1** mit **2** und **3** anstelle von **4a** das sterisch weniger anspruchsvolle Triethylphosphan **4b** eingesetzt und das Reaktionsgemisch auf 50 °C erwärmt, liefert die Protonolyse neben geringen Anteilen an **6a** die β -H-Eliminierungsprodukte **7** und **8** im Molverhältnis ca. 1:1 (Ausbeute 19%), die sich beide vom Kupplungsprodukt **5a** ableiten (Schema 1).



Schema 1. Einfluß der Liganden bei Umsetzung von **1** mit **2** an Nickel(o)-Komplexen. **6a,b** sind Produkte der stöchiometrischen, **7** und **8** der katalytischen Reaktion. Numerierung in **7** und **8** willkürlich.