

Abb. 1. Die Strukturen von 3 (oben) und 4 (unten) im Kristall (die Kohlenstoffatome sind nicht bezeichnet) [8]. Einige wichtige Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: 3: Ge–O 1.809(4), Ge–O' 1.825(4), Ge–N1 2.370(5), Ge–N2 1.880(5), Ge–N3 1.887(5), Si–N 1.744(9) (Mittel); N1–Ge–O 90.5(2), N1–Ge–O' 175.3(2), N2–Ge–O' 108.1(2), N3–Ge–O' 109.9(2), N2–Ge–O 119.9(2), N3–Ge–O 119.3(2), N2–Ge–N3 110.7(2), O–Ge–O' 84.8(2), Ge–O–Ge' 95.1(2). – 4: Ge–S 2.063(3), Ge–N3 2.050(6), Ge–N2 1.882(6), Ge–N4 1.886(6), Si–N(1,2,4) 1.721(8) (Mittel), Si(1,2)–N3 1.831(5) (Mittel); N2–Ge–S 121.4(2), N4–Ge–S 123.0(2), N2–Ge–N4 110.6(3), S–Ge–N3 128.9(2), N2–Ge–N3 79.8(2), N4–Ge–N3 79.5(2).

men annähernd trigonal-bipyramidal koordiniert, wobei die längeren Bindungen erwartungsgemäß jeweils die axialen sind (zu N1 und O' bzw. N1' und O). Der Polycyclus der kristallographischen Punktsymmetrie $\bar{1}(C_i)$ enthält zwei Seconorocuban-Einheiten (N_4Si_2Ge), die über einen Ge_2O_2 -Vierring aneinander geknüpft sind.

In 4 ist das Germaniumatom nur vierfach koordiniert. Die Koordination kann als verzerrt tetraedrisch, besser jedoch als trigonal-planar (N2, S, N4) mit einer zusätzlichen Bindung (Ge–N3) beschrieben werden, da die Winkelsumme um das Germaniumatom für die Bindungen zu N2, S und N4 nur um 5° von 360° abweicht. Besonders auffallend ist der Unterschied zwischen der Ge–N3-Bindung und den anderen kürzeren Ge–N-Bindungen: Er beträgt 0.17 Å. Der Ge–S-Abstand von 2.063(3) Å ist der bislang kürzeste Germanium-Schwefel-Abstand und etwa 0.2 Å kleiner als der Wert für eine Ge–S-Einfachbindung^[9]. Im Thiogermanat-Ion $Ge_4S_4^{4-}$, das adamantanartig aufgebaut ist, betragen die terminalen Ge–S-Abstände 2.12(1) Å^[10] und sind damit 0.06 Å größer als in 4. Nach Berechnungen an $H_2Ge=S$ sollte die $p_\pi-p_\pi$ -Ge–S-Doppelbindung 2.02 Å lang sein^[11].

Alle strukturellen Daten sprechen demnach dafür, daß das Bindungsmodell II auch auf 4 angewendet werden kann. 4 ist damit die erste isolierbare Verbindung überhaupt mit einer basenstabilisierten Doppelbindung zwischen Schwefel und einem vierwertigen Element einer höheren Periode. Über auf gänzlich anderem Weg erhaltene Moleküle mit intramolekular basenstabiler Si–S- bzw. Ge–S-Doppelbindung ist vor kurzem berichtet worden^[12]. Interessant ist in Zusam-

menhang mit der Frage nach der Bedeutung der mesomeren Grenzstrukturen IIa und IIb für die Beschreibung von 4, daß ein zu 4 isoelektronisches Molekül mit Ga und Cl statt Ge und S existiert^[13] (siehe auch das entsprechende Methylgalliumderivat^[14]).

Arbeitsvorschriften

2: Zu einer Aufschlammung von 232 mg (1 mmol) des Dioxan-Addukts von Germanium(II)-chlorid in 5 mL Benzol tropft man bei Raumtemperatur innerhalb 30 min eine Lösung von 385 mg (1 mmol) der Dilithiumverbindung 1 [6]. Nach 12 h wird vom Niederschlag abfiltriert, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand bei 80 °C/10^{–3} Torr sublimiert, was zu 363.3 mg (82%) farblosem, kristallinem 2 führt.

3, 4: In eine Lösung von 181.2 mg (0.41 mmol) 2 in 2 mL Toluol leitet man mit Stickstoff verdünnten Sauerstoff oder gibt 13.1 mg (0.41 mmol) Schwefel. 3 fällt als farblores Pulver an, das aus Benzol umkristallisiert wird; 4 kann erst beim Einengen der Lösung erhalten werden. Ausbeuten: 112.9 mg (60%) 3; 190.6 mg (98%) 4.

Eingegangen am 14. April 1989 [Z 3295]

- [1] M. W. Schmidt, M. S. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 1922.
- [2] N. Wiberg, G. Preiner, K. Schurz, *Chem. Ber.* 121 (1988) 1407.
- [3] L. Lange, B. Meyer, W. W. du Mont, *J. Organomet. Chem.* 329 (1987) C17–C20.
- [4] J. Barreau, G. Rima, M. El-Amine, J. Satgé, *J. Organomet. Chem.* 345 (1988) 39.
- [5] M. Andrianarison, C. Couret, J.-P. Declercq, A. Dubourg, J. Escudé, H. Ranaivonjatovo, J. Satgé, *Organometallics* 7 (1988) 1545.
- [6] M. Veith, F. Goffing, *Chem. Ber.* 121 (1988) 943.
- [7] ¹H-NMR (Toluol): 2 (290 K): δ = 0.55 (s, 6H, SiCH₃), 1.26 (s, 18H, NC(CH₃)₃), 1.41 (s, 18H, NC(CH₃)₃); 3 (290 K): δ = 0.71 (s, 6H, SiCH₃), 1.28 (s, 9H, NC(CH₃)₃), 1.57 (s, 9H, NC(CH₃)₃), 1.73 (s, 18H, NC(CH₃)₃); 4 (370 K): δ = 0.65 (s, 6H, SiCH₃), 1.34 (s, 18H, NC(CH₃)₃), 1.51 (s, 18H, NC(CH₃)₃); Koaleszenztemperatur: 307 K; 4 (290 K): δ = 0.58 (s, 6H, SiCH₃), 1.28 (s, 9H, NC(CH₃)₃), 1.39 (s, 9H, NC(CH₃)₃), 1.52 (s, 18H, NC(CH₃)₃).
- [8] Kristallographische Daten: 3: triklin, $P\bar{1}$, a = 10.794(8), b = 10.816(8), c = 11.121(8) Å, α = 97.5(1), β = 102.9(1), γ = 97.8(1)°, V = 1236 Å³; Z = 1; 2064 „beobachtete“ Reflexe (2 σ_f), 278 Parameter, R = 0.049. – 4: $\frac{1}{2}$ C₆H₆: orthorhombisch, $Pbca$, a = 10.619(6), b = 15.834(9), c = 33.84(2) Å, V = 5687 Å³; Z = 8; 2128 „beobachtete“ Reflexe (3 σ_f), 305 Parameter, R = 0.051. – Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53903, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [9] P. Jutzi, W. Steiner, E. König, *Chem. Ber.* 111 (1978) 606; R. J. Chadha, J. E. Drake, A. B. Sarkar, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 2885.
- [10] B. Krebs, S. Pohl, *Z. Naturforsch. B* 26 (1971) 853.
- [11] G. Trinquier, M. Pelissier, B. Saint-Roch, H. Lavayssié, *J. Organomet. Chem.* 214 (1981) 169.
- [12] $(Me_2N-C_1H_8)(Ph)SiS$ und die analoge Germaniumverbindung: P. Arya, J. Boyer, R. Corriu, G. Lanneau, M. Perrot, C. Priou, *Euchem Conf. PSIBLOCS* (Paris/Palaisau 1988).
- [13] F. Goffing, *Dissertation*, Universität Saarbrücken 1988; M. Veith, F. Goffing, unveröffentlicht.
- [14] M. Veith, F. Goffing, V. Huch, *Z. Naturforsch. B* 43 (1988) 846.

Isolierung eines Zwitterions bei einer Diels-Alder-Reaktion mit inversem Elektronenbedarf**

Von Klaus-Peter Hartmann und Manfred Heuschmann*

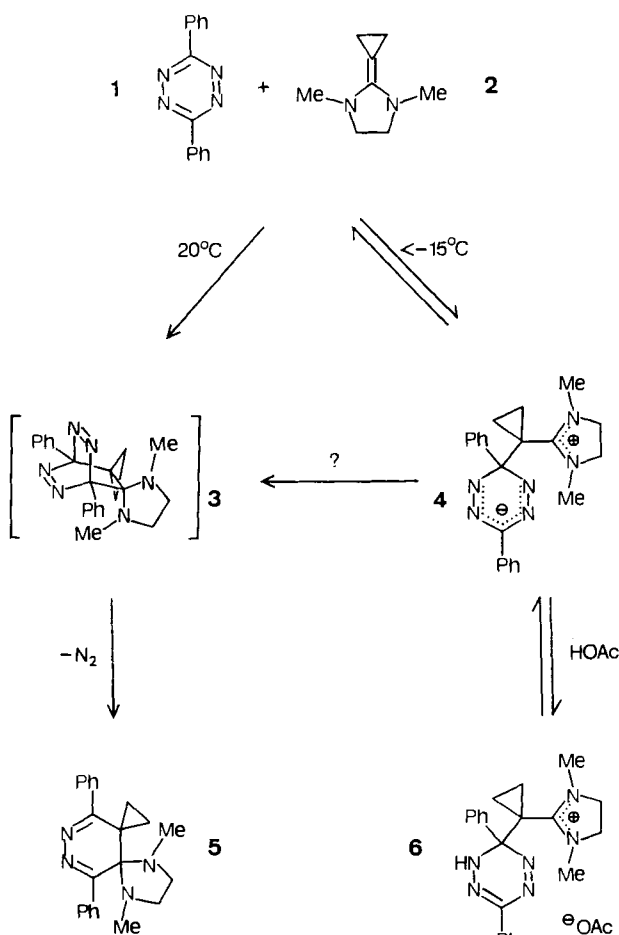
Cycloadditionen elektronenarmer Tetrazine mit elektronenreichen Ketenacetalen^[1] prägten als Modellreaktionen das Verständnis des Chemikers für Diels-Alder-Reaktionen mit inversem Elektronenbedarf^[2]. Man nimmt

[*] Priv.-Doz. Dr. M. Heuschmann, Dipl.-Chem. K.-P. Hartmann
Institut für Organische Chemie der Universität
Karlstraße 23, D-8000 München 2.

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

allgemein an, daß die Reaktionsprodukte, funktionalisierte Pyridazine, in einer Reaktionskaskade aus Cycloaddition, Stickstoffabspaltung und Elimination von Alkohol, Thiol oder Amin entstehen. Trotz umfangreicher und sorgfältiger Untersuchungen sind die Kenntnisse über die Einzelschritte der Reaktion sehr begrenzt. Wir berichten hier über die erste nachweislich zweistufige Diels-Alder-Reaktion eines Tetrazins mit einem Keten-*N,N*-acetal.

Die hohe Reaktivität^[3] von 2-Cyclopropyliden-imidazolidin **2** in inversen Diels-Alder-Reaktionen ließ erwarten, daß es bereits bei sehr tiefen Temperaturen mit Tetrazinen reagieren und die Isolierung thermisch labiler Zwischenstufen ermöglichen würde. Tatsächlich entfärbte sich die tiefrote Lösung des Diphenyltetrazins **1** in [D₂]Dichlormethan nach Zugabe von **2** bereits bei -60°C . Aus der viskosen Lösung kristallisierte ein gelber Feststoff, der sich bei Temperaturen oberhalb 10°C wieder löste, dabei jedoch rasch Stickstoff abspaltete und das Dihydropyridazin **5** bildete. Daneben waren geringe Anteile an Tetrazin **1** nachweisbar (Schema 1).



Schema 1.

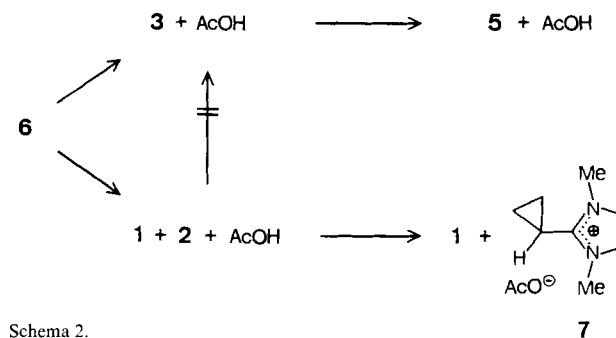
Das ^1H -NMR-Spektrum des labilen Zwischenprodukts läßt sich gut mit der Struktur des Zwitterions **4** vereinbaren. Die Signale für die *N*-Methyl- und *N*-Methylengruppen^[4] ähneln denen des Dihydroimidazolium-iodids **8**^[5] (vgl. **7** in Schema 2, I^{\oplus} statt OAc^{\ominus}) und liegen bei deutlich tieferem Feld als beim Endprodukt **5**^[6]. Umgekehrt absorbieren die Phenylgruppen von **4**, wie für ein Dihydrotetrazin-Anion zu erwarten^[7], bei höherem Feld als die von **5**. In Toluol kristallisierten bei -15°C 88% **4**, nach Erwärmen auf Raumtemperatur isolierten wir 78% **5**. Die Schwerlöslichkeit von **4** in unpolaren, polar-aprotischen und protischen Lösungsmit-

teln und seine Temperaturempfindlichkeit verhinderten eine genauere spektroskopische Charakterisierung des Zwitterions.

Wie die pK_A -Werte von Dihydrotetrazinen erwarten ließen^[7], protonierte Essigsäure ($[\text{D}_4]$ Essigsäure) das Zwitterion **4** und führte zu einem in $[\text{D}]$ Chloroform und $[\text{D}_2]$ Dichlormethan gut löslichen Salz, dessen ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren^[8] die Struktur **6** bestätigen. Die Signale korrelieren gut mit den chemischen Verschiebungen von 4,5-Dihydroimidazolium-Ionen^[5] und 1,6-Dihydrotetrazinen^[7]. Die Änderung des ^{13}C -NMR-Spektrums in Abhängigkeit von der Säurekonzentration spricht für ein Gleichgewicht zwischen **4** und **6**. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur spaltete auch **6** Stickstoff ab, allerdings langsamer als **4**. Das ^1H -NMR-Spektrum des dabei entstandenen Produkts war identisch mit dem von isoliertem Dihydropyridazin **5** in $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{CO}_2\text{D}$. Zusätzlich identifizierten wir ca. 5–10% des Tetrazins **1**.

Zwei prinzipiell unterschiedliche Mechanismen können diese Beobachtungen erklären. Entweder ist das Zwitterion **4** Zwischenstufe der Diels-Alder-Reaktion und schließt in einer intramolekularen Reaktion den Ring zum bicyclischen Addukt **3**, oder **4** entsteht in einer reversiblen Nebenreaktion und spaltet wieder in die Edukte **1** und **2**, die dann in einer konzertierten Cycloaddition das gleiche Addukt **3** bilden. In beiden Fällen verliert **3** dann in einer rasch folgenden $[4 + 2]$ -Cycloreversion Stickstoff. Zwitterionen treten oft in Nebenreaktionen bei Umsetzungen von Tetrazinen und Triazinen mit Ketenacetalen auf^[9a, 10], der Nachweis ihrer Beteiligung an zweistufigen Cycloadditionen gelang jedoch bisher nicht.

Da das Dihydropyridazin **5** auch in Gegenwart von Essigsäure im Überschuß aus dem protonierten Zwitterion **6** entsteht, läßt sich eine konzertierte Cycloaddition, die eine Rückspaltung zu den Edukten **1** und **2** voraussetzt, ausschließen: Unabhängige Versuche zeigen, daß das Cyclopropyliden-imidazolidin **2** viel rascher mit Essigsäure reagiert als mit dem Tetrazin **1** (Schema 2). Sowohl bei -30°C als



Schema 2.

auch bei 20°C bildete sich nur das Dihydroimidazolium-acetat **7**, wenn man **2** zu einer Mischung von **1** und Essigsäure (1:2) in CDCl_3 tropfte. Auch nach mehrstündigem Erwärmen der Mischung auf 80°C konnten wir keine Stickstoffentwicklung und keine Spur des Dihydropyridazins **5** nachweisen. Folglich kann bei der Umwandlung von **6** nach **5**, die in ca. 90–95% Ausbeute abläuft, in Gegenwart von Essigsäure kein freies **2** auftreten, die Diels-Alder-Reaktion verläuft also zweistufig.

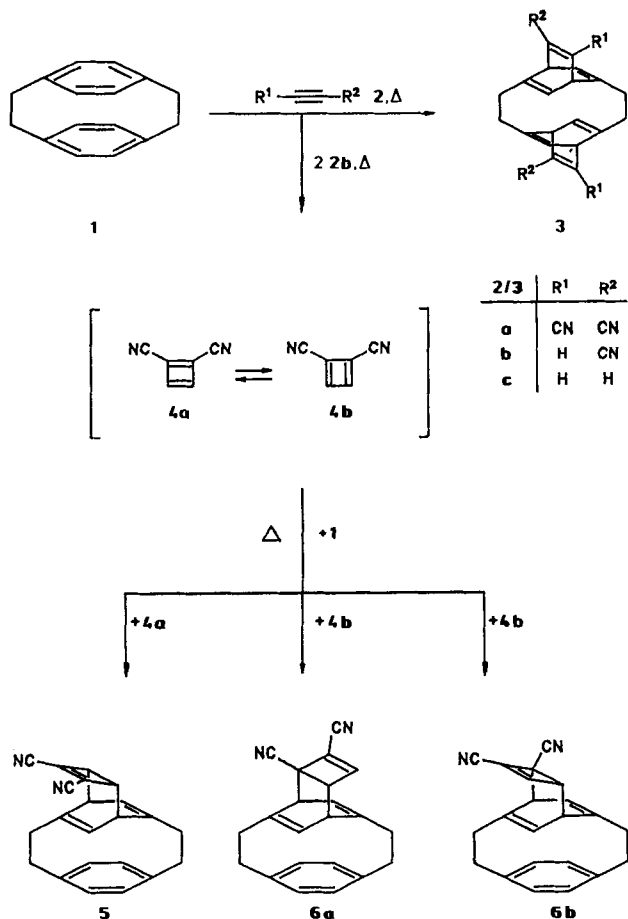
Bei Cycloadditionen anderer Ketenacetale verhindert eine zu rasche Rückspaltung der Zwitterionen zu den Edukten eine Entscheidung zwischen zweistufigem und konzertiertem Mechanismus^[10]. Die Rückspaltung des Zwitterions **4** in die Edukte beobachtet man nur als unbedeutende Nebenreaktion, die bei anderer Substitution jedoch leicht zur Hauptre-

aktion werden kann. Die im Vergleich zu der von Cyclopropan um ca. 14 kcal mol⁻¹ höhere Spannungsenergie von Methylencyclopropan^[11], die bei der Bildung des Cyclopropylen-imidazolidins **2** aus dem Zwitterion **4** aufgebracht werden muß, verzögert spezifisch diese Rückspaltung und ermöglicht so erst den Nachweis des Zweistufen-Mechanismus. Dagegen wirkt sich die Cyclopropylgruppe in erster Näherung nicht auf die Differenz der Aktivierungsenergien von konzertierter und zweistufiger Cycloaddition aus. Man darf deshalb wohl davon ausgehen, daß Diels-Alder-Reaktionen mit inversem Elektronenbedarf von Ketenacetalen, zumindest von Keten-*N,N*-acetalen, mit Tetrazinen in der Regel zweistufig verlaufen. Damit gibt es eine neue Grundlage für die Diskussion bisher nicht erklärbarer Phänomene, z. B. die Sonderstellung der Keten-*N,N*-acetale bezüglich der Regioelektivität und deren Lösungsmittelabhängigkeit^[9].

Eingegangen am 19. April 1989 [Z 3301]

- [1] D. L. Boger, *Chem. Rev.* 86 (1986) 781–793; *Tetrahedron* 39 (1983) 2869–2939.
 [2] J. Sauer, R. Sustmann, *Angew. Chem.* 92 (1980) 773–801; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 779–814; R. Sustmann, *Pure Appl. Chem.* 40 (1974) 569–593.
 [3] U. Gruseck, M. Heuschmann, *Tetrahedron Lett.* 28 (1987) 6027–6030.
 [4] **4**: ¹H-NMR (80 MHz, CD₂Cl₂, 10 °C): δ = 0.83, 1.47 (2 m, cPr); 3.09 (s, 2 N-Me); 3.56 (s, 2 N-CH₂); 6.8–7.7 (m, 2 Ph).
 [5] U. Gruseck, M. Heuschmann, *Chem. Ber.* 120 (1987) 2053–2064.
 [6] **5**: ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): δ = 1.08, 1.25 (2 m, cPr); 2.32 (s, 2 N-Me); 3.05 (s, 2 N-CH₂); 7.2–8.1 (m, 2 Ph). ¹³C-NMR (20 MHz, CDCl₃): δ = 11.2 (t, cPr); 36.5 (q, N-Me); 52.5 (t, N-CH₂); 21.9, 75.2, 160.8, 169.8 (4s, Dihydropyridazin); 127.7, 127.9, 128.9, 129.0, 129.1 (6d, *o*-, *m*-, *p*Ph); 135.3, 140.1 (2s, *i*Ph).
 [7] A. Counotte-Potman, H. C. van der Plas, B. van Heldhuizen, *J. Org. Chem.* 46 (1981) 3805–3810.
 [8] **6**: ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃, –16 °C): δ = 1.31, 1.52 (2 m, cPr); 3.08 (s, 2 N-Me); 3.78 (m, 2 N-CH₂); 7.1–7.7 (m, 2 Ph). ¹³C-NMR (**4** + 1.1 Äquiv. CD₃CO₂D, 20 MHz, CD₂Cl₂, –19 °C): δ = 11.4 (t, cPr); 22.7 (s, cPr); 35.3 (q, N-Me); 49.9 (t, N-CH₂); 80.8, 154.8 (2s, Dihydropyridazin); 123.4, 127.8, 128.1, 128.1, 128.5, 129.6 (6d, *o*-, *m*-, *p*Ph); 134.5, 136.9 (2s, *i*Ph); 167.4 (s, Imidazolium-C-2). ¹³C-NMR (**4** + 2.1 Äquiv. CD₃CO₂D, 20 MHz, CD₂Cl₂, –16 °C): δ = 11.4; 21.5; 35.0; 49.9; 77.0, 153.2; 124.5, 127.4, 128.3, 128.6, 129.0, 130.0; 132.0, 133.4; 165.4.
 [9] a) B. Burg, W. Dittmar, R. Reim, A. Steigel, J. Sauer, *Tetrahedron Lett.* 1975, 2897–2900; b) K. Müller, J. Sauer, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 2541–2544.
 [10] Persönliche Mitteilung von Prof. Dr. J. Sauer, Regensburg.
 [11] A. Greenberg, J. F. Liebman: *Strained Organic Molecules*, Academic Press, New York 1978, S. 66 und 94; N. C. Baird, M. J. S. Dewar, *J. Phys. Chem.* 50 (1969) 1262–1274.

gehen unter viel milderen Reaktionsbedingungen [2 + 4]-Cycloadditionen ein als Benzol und dessen Methyllderivate^[11]. Bereits 1967 fand Ciganek^[12], daß **1** in Benzol bei 130 °C mit Dicyanacetylen **2a** zu einem 1:2-Cycloaddukt reagiert, dem er die Struktur **3a** zuordnete^[13]. Da **3a** ein Tetracarbonitril-Derivat eines bislang unbekannten C₂₀H₂₀-Kohlenwasserstoffs ist (**3c**, „Doppelbarrelen“), von dem möglicherweise interessante Umlagerungsreaktionen zu erwarten sind (Zugang zu anderen C₂₀H₂₀-Isomeren wie Dodecahedran^[4] oder Pagodan^[5]), haben wir uns erneut mit der Reaktion von **1** mit Cyanacetylen beschäftigt, dieses Mal jedoch – um die Zahl später erforderlicher Abbauschritte (**3b** → **3c**) möglichst klein zu halten – statt **2a** das Mononitril **2b** eingesetzt (Schema 1).



Schema 1.

Dimerisiert Cyanacetylen beim Erhitzen zu 1,3-Cyclobutadien-1,2-dicarbonitril??

Von Bernhard Witulski, Ludger Ernst, Peter G. Jones und Henning Hopf*

Professor Virgil Boekelheide zum 70. Geburtstag gewidmet

Gespannte aromatische Verbindungen wie [2.2]Paracyclophan **1** und seine mehrfach verklammerten Homologen

- [*] Prof. Dr. H. Hopf, B. Witulski
 Institut für Organische Chemie der Technischen Universität
 Hagenring 30, D-3300 Braunschweig
 Prof. Dr. L. Ernst
 NMR-Laboratorium der Chemischen Institute
 der Technischen Universität Braunschweig
 Prof. Dr. P. G. Jones
 Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Braunschweig

- [**] Cyclophane, 31. Mitteilung. – 30. Mitteilung: Z. Pechlivanidis, P. G. Jones, H. Hopf, *Z. Naturforsch. B*, im Druck.

Zu unserer Überraschung erhielten wir jedoch nicht die Ciganeks Addukt analogen Verbindungen **3b** (Isomerenmisch), sondern 2:1-Addukte völlig anderen Typs. [2.2]Paracyclophan **1** reagiert bei 160 °C in Benzol (zugeschmolzene Ampulle) mit **2b** im Überschuß innerhalb 22 h zu einem komplexen Produktgemisch, aus dem sich durch Säulenchromatographie (Kieselgel/Dichlormethan) und Umkristallisation (Chloroform/Pentan) neben 47% Edukt zwei Hauptfraktionen in 6% bzw. 21% Ausbeute isolieren lassen, wobei die zweite Fraktion laut ¹H-NMR-Spektrum aus zwei Isomeren im Verhältnis 2.5:1 besteht. Durch weiteres Umkristallisieren (Chloroform/Pentan) lassen sich zwei der drei Addukte analysenrein gewinnen. Laut Röntgenstrukturanalyse und spektroskopischen Daten handelt es sich dabei um die Verbindungen **5** (6%) und **6a** (15%), von denen aus Platzgründen nur eine Zusammenfassung der kristallographischen (Abb. 1) sowie ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopischen Daten (Tabelle 1) vorgestellt werden soll^[16].