

protonierung von **7** direkt zu **9** kann nicht ausgeschlossen werden (siehe unten), nach K. Issleib et al.<sup>[2]</sup> machen die relativen  $pK_s$ -Werte von **7** und protoniertem **3** aber die primäre Bildung der Ylide **8** wahrscheinlich.

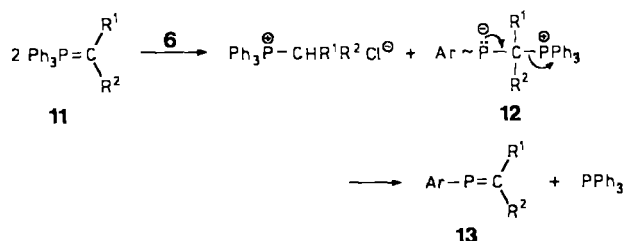
Die Umsetzung des Monochlorphosphans **6** mit disubstituierten Methylentriphenylphosphoranen **11** liefert direkt die disubstituierten Phosphaalkene **13** (Tabelle 2). Dies be-

Tabelle 2. Physikalische Daten der 1-(2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl)-2- $R^1$ -2- $R^2$ -1-phosphaalkene **13**.

**13a**,  $R^1 = R^2 = \text{Me}$ : Ausbeute 35%; Fp = 85–86 °C (aus  $\text{CH}_3\text{CN}$ );  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 1.22$  (dd,  $^3J(\text{P,H}) = 13.6$ ,  $^4J(\text{H,H}) = 0.87$  Hz, 3 H;  $\text{Z-CH}_3$ ), 2.11 (dd,  $^3J(\text{P,H}) = 24.4$  Hz, 3 H;  $\text{E-CH}_3$ ), 1.33 (s, 9 H; *p*-*t*Bu), 1.47 (s, 18 H; *o*-*t*Bu), 7.39 (d,  $^4J(\text{P,H}) = 1.14$  Hz, 2 H; Aryl-H);  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR:  $\delta = +223.0$ ; MS:  $m/z$  318 ( $M^\oplus$ , 42%), 308 ( $M^\oplus - \text{CH}_3$ , 48), 276 ( $M^\oplus - \text{C}_6\text{H}_5$ , 63), 275 ( $M^\oplus - \text{C}_3\text{H}_7$ , 100) [6]

**13b**,  $R^1 = R^2 = \text{Et}$ : Ausbeute 42%, Kp = 150 °C/0.05 Torr (Kugelrohr), farbloses Öl;  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 0.57$  (t,  $^3J(\text{H,H}) = 7.23$  Hz, 3 H;  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 0.98 (t,  $^3J(\text{H,H}) = 7.29$  Hz, 3 H;  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 2.32 (dq,  $^3J(\text{P,H}) = 21$  Hz, 1 H;  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.25–1.75 (m, 1 H;  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.47 (s, 18 H; *o*-*t*Bu), 1.33 (s, 9 H; *p*-*t*Bu), 7.38 (d,  $^4J(\text{P,H}) = 1.11$  Hz, 2 H; Aryl-H);  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR:  $\delta = +225.7$ ; MS:  $m/z$  346 ( $M^\oplus$ , 6%), 331 ( $M^\oplus - \text{CH}_3$ , 7), 317 ( $M^\oplus - \text{C}_2\text{H}_5$ , 95), 289 ( $M^\oplus - \text{C}_4\text{H}_9$ , 13), 276 ( $M^\oplus - \text{C}_5\text{H}_{10}$ , 26), 275 ( $M^\oplus - \text{C}_5\text{H}_{11}$ , 70) [6]

deutet, daß die **7** entsprechenden intermediär gebildeten Phosphoniumsalze, die keine Ylide bilden können, direkt zu **12** deprotoniert werden müssen, um dann zu den Phosphaalkenen **13** und Triphenylphosphan zu fragmentieren.



Ar = 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl; a:  $R^1 = R^2 = \text{Me}$ . b:  $R^1 = R^2 = \text{Et}$ . c:  $R^1, R^2 = (\text{CH}_2)_2$ . d:  $R^1 = \text{Me}$ ,  $R^2 = \text{Ph}$ .

Die Umsetzungen von **6** mit **11c** und **11d** verlaufen – wahrscheinlich aus sterischen Gründen – weniger glatt; neben den nicht rein erhältlichen Phosphaalkenen **13c,d** entsteht als Ergebnis einer Dehydrochlorierung von **6** durch die Ylide das Diphosphen  $\text{Ar-P=P-Ar}$  in Ausbeuten bis zu 31% (orangerote Kristalle, Fp = 170–180 °C).

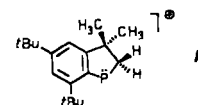
Eingegangen am 5. Juni 1989 [Z 3377]

CAS-Registry-Nummern:

**3a**, 3487-44-3; **3b**, 1754-88-7; **3c**, 16666-78-7; **3d**, 3728-50-5; **3e**, 16721-45-2; **6**, 86120-24-3; **10a**, 84114-18-1; (*E*)-**10b**, 123542-40-5; (*Z*)-**10b**, 123542-41-6; (*E*)-**10c**, 123542-42-7; (*Z*)-**10c**, 123542-43-8; (*E*)-**10d**, 123542-44-9; (*Z*)-**10d**, 123542-81-1; (*E*)-**10e**, 99364-92-8; (*Z*)-**10e**, 99364-93-9; **11a**, 16666-80-1; **11b**, 21481-99-2; **13a**, 123542-45-0; **13b**, 123542-46-1.

- [1] A. Marinetti, F. Mathey, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1435; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1382.  
[2] K. Issleib, R. Lindner, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 699 (1966) 40; *ibid.* 707 (1967) 112, 120; K. Issleib, M. Lischewski, *J. Prakt. Chem.* 311 (1969) 857.  
[3] H. J. Bestmann, *Chem. Ber.* 95 (1962) 58; siehe auch H. J. Bestmann, R. Zimmermann: *The Chemistry of Organophosphorus Compounds II*, Fortschr. Chem. Forsch. 20 (1971) 6.

- [4] Herstellung aus 2,4,6-Tri-*tert*-butylphosphan durch Chlorierung mit  $\text{CCl}_4$  in Gegenwart von Azobisisobutyronitril nach J. Escudie (persönliche Mitteilung); siehe auch G. Märkl, S. Reithinger, *Tetrahedron Lett.* 29 (1988) 463.  
[5] a) K. Issleib, H. Schmidt, C. Wirkner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 488 (1982) 75 (Nachweis nur durch das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum,  $\delta = +289.9$ ); b) R. Appel, C. Casser, M. Immenkeppel, *Angew. Chem.* 96 (1984) 905; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 895; c) R. Appel, C. Casser, F. Knoch, *J. Organomet. Chem.* 293 (1985) 213; d) G. Etamad-Moghadam, J. Bellan, C. Téchon, M. Koenig, *Tetrahedron* 43 (1987) 1793.  
[6] Das in allen Phosphaalkenen **10**, **13** auftretende Signal bei  $m/z$  275 entspricht dem Phosphaindanfragment A.



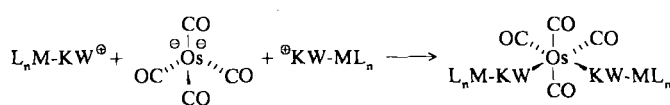
- [7] Die Daten für **10e** stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein: K. Issleib, H. Schmidt, E. Leibring, *Z. Chem.* 26 (1986) 407; Trennung der *E/Z*-Isomere und röntgenkristallographische Strukturbestimmung: R. Appel, J. Menzel, F. Knoch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 534 (1986) 100.

## Gezielter Aufbau dreikerniger, kohlenwasserstoffverbrückter Komplexe, z. B. $[(\text{OC})_5\text{ReCH}_2\text{CH}_2\text{Os}(\text{CO})_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Re}(\text{CO})_5]^{2+}$ \*\*

Von Wolfgang Beck\*, Burkhard Niemer und Barbara Wagner

Professor Alfred Schmidpeter zum 60. Geburtstag gewidmet

Die nucleophile Addition von Carbonylmatalaten an koordinierte, ungesättigte Kohlenwasserstoffe in kationischen Komplexen läßt sich für die gezielte Synthese verschiedenartiger kohlenwasserstoffverbrückter Komplexe nutzen<sup>[1]</sup>. Bisher haben wir ausschließlich Monoanionen, z. B.  $[\text{Re}(\text{CO})_5]^\ominus$  eingesetzt, wobei Heterobimetallkomplexe entstehen. Wir fanden nun, daß sich mit dem Dianion  $[\text{Os}(\text{CO})_4]^{2\ominus}$ <sup>[2,3]</sup> rationell dreikernige, kohlenwasserstoffverbrückte Komplexe aufbauen lassen (Schema 1).



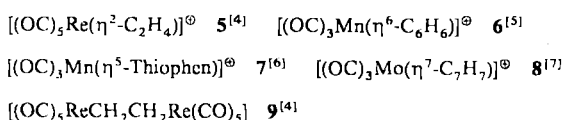
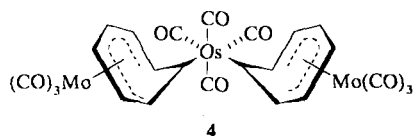
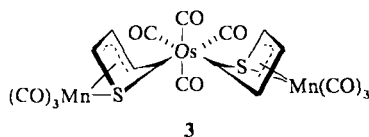
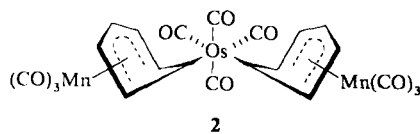
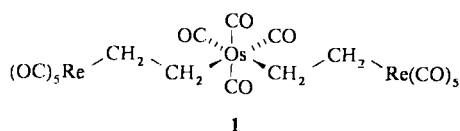
Schema 1. KW = ungesättigter Kohlenwasserstoff.

Die Komplexe **1–4** wurden durch Umsetzung von  $[\text{Os}(\text{CO})_4]^{2\ominus}$  mit den Kationen **5–8** (in THF) in guten Ausbeuten erhalten. Als Nebenprodukt von **1** wurde die  $\text{Re}_2$ -Verbindung **9** nachgewiesen. Wie bei den Dialkyl(tetracarbonyl)osmium-Verbindungen *cis*- $[\text{R}_2\text{Os}(\text{CO})_4]^{13}$  stehen in **1–4** die Kohlenwasserstoffbrücken jeweils in *cis*-Stellung zueinander.

[\*] Prof. Dr. W. Beck, Dipl.-Chem. B. Niemer, Dipl.-Chem. B. Wagner [\*] Institut für Anorganische Chemie der Universität Meiserstraße 1, D-8000 München 2

[+] Röntgenstrukturanalyse

[\*\*] Kohlenwasserstoff-verbrückte Komplexe, 14. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Professor Dr. F. R. Kreißl, Technische Universität München, danken wir für Massenspektren, Professor Dr. G. Huttner, Universität Heidelberg, und Dr. K. Karaghiosoff, Universität München, für Diskussionen. – 13. Mitteilung: J. Breimair, M. Steimann, B. Wagner, W. Beck, *Chem. Ber.*, im Druck.



Die Verbindungen **1–4** wurden durch ihre spektroskopischen Daten (Tabelle 1), **2–4** auch durch Röntgenstrukturanalysen<sup>[9]</sup> charakterisiert. Im Massenspektrum von **1** er-

Tabelle 1. IR- [a] sowie <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopische Daten von **1–4**.

<b>1</b> (in Pentan): $\tilde{\nu}$ = 2119w, 2110w, 2033s, 2009vs, 1983m
<b>2</b> (in C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ): $\tilde{\nu}$ = 2113w, 2067vw, 2040s,sh, 2030s, 2013vs, 2006vs, 1930vs,br
<b>3</b> (in Pentan): $\tilde{\nu}$ = 2138w, 2070m, 2053vs, 2044m, 2022m,sh, 2015vs, 2005vw, 1940s, 1926s
<b>4</b> (in CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ): $\tilde{\nu}$ = 2121w, 2040s, 2015m, 1978vs,br, 1907s,br, 1872s,br
<b>1</b> (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , 270 MHz): AA'BB'-Spektrum, $\delta$ = 2.08 – 1.91, 14 Linien
<b>2</b> ([D] <sub>8</sub> Toluol, 90 MHz, –72 °C): $\delta$ = 5.20 (t, 4-H), 3.76 (dd, 3,5-H), 2.95 (t,1-H), 2.47 (dd,2,6-H); (+26 °C): $\delta$ = 3.73 (br); (+52 °C): $\delta$ = 3.80(s)
<b>3</b> (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> ): $\delta$ = 5.08 (br,1 H), 5.05 (br, 1 H), 4.71 (br, 2 H), 3.86 (br, 1 H), 3.79 (br, 1 H), 2.92 (br, 1 H), 2.86 (br,1 H)
<b>4</b> (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ): $\delta$ = 6.23 (dd,4,5-H), 4.50 (m, 3,6-H), 4.26 (t, 2,7-H), 3.68 (t,1-H)
<b>1</b> (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , 270 MHz): $\delta$ = 187.26 (ReCO <sub>5</sub> ), 181.90 (ReCO <sub>4</sub> ), 172.44 (OsCO), 12.04, 4.45
<b>3</b> (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ): $\delta$ = 174.65 (OsCO <sub>4</sub> ), 168.54 (OsCO <sub>3</sub> ), 88.93, 88.75, 69.27, 69.19, 68.95, 68.75, 49.07, 48.63, MnCO-Signal nicht beobachtbar
<b>4</b> (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> ): $\delta$ = 176.71 (OsCO <sub>4</sub> ), 169.57 (OsCO <sub>3</sub> ), 100.87 (C-4,5), 97.94 (C-3,6), 82.77 (C-2,7), 18.09 (C-1), MoCO-Signal nicht beobachtbar

[a]  $\tilde{\nu}$ (CO)-Banden in cm<sup>–1</sup>.

scheinen neben dem Signal des Moleküls Signale der Spaltprodukte  $[(OC)_4OsC_2H_4Re(CO)_5]^\oplus$  und  $[(OC)_5Re(C_2H_4)]^\oplus$  sowie der daraus durch sukzessiven CO-Verlust entstehenden Fragmente. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **1** wird bei  $\delta$  = 2.00 das für AA'BB'-Systeme charakteristische Signalmuster beobachtet. **1** ist isolobal<sup>[8]</sup> mit *n*-Heptan und kann als 1,7-Dirhena-4-osma-*n*-heptan-Derivat bezeichnet werden.

Der OsMn<sub>2</sub>-Komplex **2** zeigt wie der Bimetallkomplex  $[(OC)_3Mn(\mu-\eta^5:\eta^1-C_6H_6)Re(CO)_5]^{[10]}$  dynamisches Verhalten in Lösung: Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **2** bei 25 °C in [D<sub>8</sub>]Toluol wird nur ein breites Signal bei  $\delta$  = 3.73 beobachtet; ab –45 °C wird die Fluktuation eingefroren, und die Signale der starren Cyclohexadienyl-Brücken treten auf. Als

Übergangszustand der Fluktuation erscheint eine benzol-verbrückte Struktur  $\{[(OC)_3Mn(\mu-\eta^4:\eta^2-C_6H_6)]_2Os^{2\oplus}(CO)_4\}$  mit je 18 Valenzelektronen an den Metallatomen plausibel. Das <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von **3** enthält jeweils einen doppelten Satz von Signalen, was auf die Bildung von Isomeren hinweist. Die Molekülstruktur von **3** im Kristall (Abb. 1) zeigt die *exo*-Stellung der Os(CO)<sub>4</sub>-Gruppe

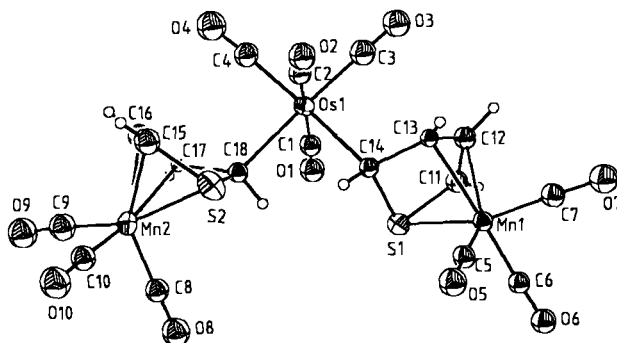


Abb. 1. Molekülstruktur von **3** bei 25 °C im Kristall; 20% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Raumgruppe *P* $\bar{1}$ , *a* = 789.2(4), *b* = 1158.1(7), *c* = 1461(1) pm;  $\alpha$  = 78.93(6),  $\beta$  = 75.82(5),  $\gamma$  = 87.81(4)°; *V* = 1.270(1) nm<sup>3</sup>; *Z* = 2.  $\lambda$ (MoK $\alpha$ ) = 71.069 pm; Kristallgröße = 0.2 × 0.2 × 0.4 mm<sup>3</sup>,  $\mu$ (MoK $\alpha$ ) = 6.14 mm<sup>–1</sup> (absorptionskorrigiert).  $\omega$ -Scan,  $\Delta\omega$  = 2.0°,  $8 \leq \omega \leq 30$  min<sup>–1</sup>,  $4 \leq 2\theta \leq 50$ °; 4123 gesammelte, 3928 unabhängige, 2450 beobachtete [*I* > 2 $\sigma$ (*I*)] Reflexe. Anzahl der verfeinerten Parameter 159; Schweratome Os, Mn und S anisotrop. *R* = 0.081, *R*<sub>w</sub> = 0.079, *w* = [ $\sigma^2(F_o) + gF_o^2$ ]<sup>–1</sup>, *g* = 0.0006. Maximale Restelektronendichte 2.66, minimale Restelektronendichte –1.55 10<sup>–6</sup> e pm<sup>–3</sup>. H-Atome in berechnete Positionen eingesetzt. – Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Os–C14 223(3), Os–C18 218(3), S1–C14 183(3), S1–C11 176(3), S2–C18 181(2), S2–C15 165(4), Mn1–S1 231(1), Mn2–S2 229(1); Os–C14–S1 119(1), Os–C14–C13 115(2), Os–C18–S2 120(1), Os–C18–C17 117(2), C18–Os–C14 87(1), C4–Os–C3 90(2). – Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54043, der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.

an den beiden Fünfringen; die Schwefelatome stehen „*trans*“ zueinander. Die beiden Os-gebundenen, stereogenen Kohlenstoffatome haben die gleiche Konfiguration. Bindungslängen und -winkel der [Mn(CO)<sub>3</sub>(Thiophen)]-Einheit sind vergleichbar mit denen des Addukts von Cyanid an  $[(CO)_3Mn(\eta^5-Thiophen)]^\oplus$  mit dem C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>S-Ring als Allylsulfid-Donor<sup>[6]</sup>. Die Os–C- $\sigma$ -Bindungen von **3** (223(3) und 218(3) pm) sind ähnlich lang wie zum Beispiel in  $[(OC)_4Os(CH_2C_6F_5)_2]$  (216(2) und 220(2) pm)<sup>[11]</sup>. Die Addition von organischen Nucleophilen an metallkoordiniertes Thiophen wurde als Modellreaktion für die katalytische Hydrodesulfurierung von Erdöl untersucht<sup>[12]</sup>.

Nach unseren Erfahrungen eignen sich zum rationellen Aufbau von kohlenwasserstoffverbrückten Verbindungen insbesondere  $[Re(CO)_5]^\oplus$ ,  $[Ru(CO)_2Cp]^\oplus$  und  $[Os(CO)_4]^{2\oplus}$ . Sie sind ausreichend nucleophil und bilden stabile Metall-Kohlenstoff- $\sigma$ -Bindungen. Es bietet sich an, durch Verwendung hochreduzierter Metallocarbonyl<sup>[13]</sup> (z. B.  $[Re(CO)_4]^{3\oplus}$ ) die Synthese höherkerniger Komplexe zu versuchen. Die mehrkernigen Heterometallkomplexe sind als Vorläufer für heterogene Katalysatoren von Interesse<sup>[14]</sup>.

#### Arbeitsvorschrift

Alle Umsetzungen werden unter Argon mit sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt.

**4:** Zu einer beigen Suspension von 90 mg (0.26 mmol) Na<sub>2</sub>Os(CO)<sub>4</sub> in 5 mL THF (–70 °C) gibt man 185 mg (0.52 mmol) [C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>Mo(CO)<sub>3</sub>][BF<sub>4</sub>]. Nach 1 h wird das Lösungsmittel bei –25 °C von der roten Suspension im Vakuum entfernt, der Rückstand einmal mit 10 mL Pentan gewaschen und **4** mit 10 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert. Abziehen des Lösungsmittels und Trocknung (4 h) im

Hochvakuum liefern **4** als rotes Pulver, das nach Umkristallisieren aus Toluol (0 °C) dunkelrote Nadeln gibt. Ausbeute 190 mg (87%), Zersetzung ab 110 °C.

Die Komplexe **1** (farblose Nadeln, Ausbeute 65%), **2** und **3** (orange-gelbe Kristalle, Ausbeute 40%) werden analog mit leicht modifizierter Aufarbeitung erhalten.

Eingegangen am 3. Juli,  
ergänzte Fassung am 29. August 1989 [Z 3420]

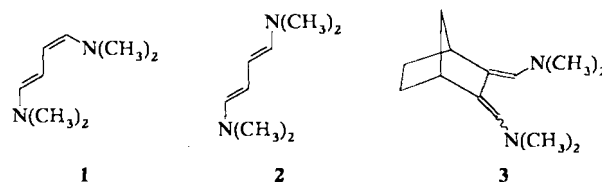
- [1] W. Beck, *Polyhedron* 7 (1988) 2255; W. Beck, B. Niemer, J. Breimair, J. Heidrich, *J. Organomet. Chem.* 372 (1989) 79.
- [2] R. D. George, S. A. R. Knox, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1973, 972; J. P. Collman, D. W. Murphy, E. B. Fleischer, D. Swift, *Inorg. Chem.* 13 (1974) 1.
- [3] F. L'Éplattenier, C. Pélichet, *Helv. Chim. Acta* 53 (1970) 1091; W. J. Carter, J. W. Kelland, S. J. Okrasinski, K. E. Warner, J. R. Norton, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 3955.
- [4] K. Raab, U. Nagel, W. Beck, *Z. Naturforsch. B* 38 (1983) 1466; W. Beck, K. Raab, *Inorg. Synth.*, im Druck.
- [5] G. Winkhaus, L. Pratt, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* 1961, 3807.
- [6] D. A. Lesch, J. W. Richardson, Jr., R. A. Jacobson, R. J. Angelici, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 2901.
- [7] J. D. Munro, P. L. Pauson, *J. Chem. Soc.* 1961, 3475; R. B. King, M. B. Bisnette, *Inorg. Chem.* 3 (1964) 785; A. Salzer, H. Werner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 418 (1975) 88.
- [8] R. Hoffmann, *Angew. Chem.* 94 (1982) 725; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 711.
- [9] Über die Strukturanalysen von **2** und **4** wird später berichtet; M. Steimann, B. Wagner, B. Niemer, W. Beck, unveröffentlicht.
- [10] B. Niemer, M. Steimann, W. Beck, *Chem. Ber.* 121 (1988) 1767.
- [11] G. G. Aleksandrov, G. P. Zol'nikova, I. I. Kritskaya, Yu. T. Struchkov, *Sov. J. Coord. Chem.* 6 (1980) 305.
- [12] R. J. Angelici, *Acc. Chem. Res.* 21 (1988) 387; G. N. Glavee, L. M. Daniels, R. J. Angelici, *Organometallics* 8 (1989) 1856.
- [13] G. F. P. Warnock, L. C. Moodie, J. E. Ellis, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 2131, zit. Lit.
- [14] J. H. Sinfelt: *Bimetallic Catalysts: Discoveries, Concepts and Applications*, Wiley, New York 1983; P. Braunstein, R. Devenish, P. Gallezot, B. T. Heaton, C. J. Humphreys, J. Kervennal, S. Mulley, M. Ries, *Angew. Chem.* 100 (1988) 972; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 927.

## [4+2]-Cycloadditionen mit 1,4-Bis(*N,N*-dimethyl-amino)-1,3-dienen: Stereochemische Studien und Beobachtung von Radikationen \*\*

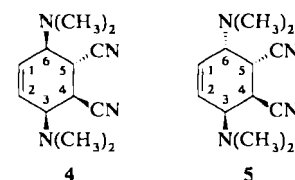
Von Reiner Sustmann\*, Karin Lücking, Gebhard Kopp und Michael Rese

Die Existenz eines universell gültigen Mechanismus für [4+2]-Cycloadditionen wurde vor allem durch die Woodward-Hoffmann-Regeln suggeriert. Untersuchungen neueren Datums legen allerdings nahe, daß der Mechanismus vom Substitutionsmuster des Diens und des Dienophils abhängig ist<sup>[1]</sup>. So verlaufen einige Cycloadditionen über Diradikale<sup>[1,2]</sup>, andere sollen über polare Zwischenstufen verlaufen<sup>[3]</sup>. Auch ein Elektronentransfer unter Bildung von Radikationen wurde als Primärschritt vorgeschlagen<sup>[4]</sup>. Die Beobachtung von Charge-Transfer (CT)-Komplexen und die Analyse ihrer Bedeutung bei Diels-Alder-Reaktionen hat die Diskussion über das Ausmaß der Ladungstrennung bei diesen Cycloadditionen zusätzlich angeregt<sup>[5-8]</sup>. Wir berichten hier über Cycloadditionen der stereoisomeren Diene **1** und **2** und des bicyclischen Diens **3** mit Dienophilen unterschiedlicher Acceptorstärke. Die Kombination stereochemischer Studien mit elektrochemischen Messungen und ESR-

Untersuchungen soll Auskunft über die Bedeutung des Elektronentransfers bei den Reaktionen geben.

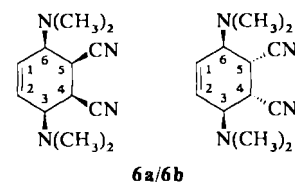


Die Lösung ( $c = 0.2$  M bezüglich der Einzelkomponenten) von **1** und Fumarsäuredinitril in  $[D_6]$ Benzol ist dunkelviolett ( $\lambda_{\max} = 470$  nm), was auf einen CT-Komplex zurückgeführt wird; die gleichartige Lösung von **2** mit Fumarsäuredinitril absorbiert bei  $\lambda_{\max} = 500$  nm. In beiden Fällen wurde nach zwei Wochen bei 35 °C <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch das gleiche Cycloaddukt **4** in Rohausbeuten von jeweils 96% ermittelt. **4** war früher schon<sup>[9]</sup> bei der Umsetzung von **2** mit Fumarsäuredinitril in 55% isoliert worden.



Die Bildung von **4** aus **1** läßt sich mit einer der Cycloaddition vorausgehenden thermischen Isomerisierung von **1** zu **2** und einer rascheren Reaktion von **2** deuten. Diese Erklärung paßt zu der Beobachtung, daß *Z*-1-substituierte Diene wesentlich langsamer als die *E*-Isomere reagieren<sup>[10]</sup>. Unabhängig wurde gezeigt, daß **1** innerhalb 5 d bei 35 °C vollständig zu **2** isomerisiert. Führt man die Cycloaddition von **1** und Fumarsäuredinitril bei 50 °C mit der in der Literatur<sup>[9]</sup> beschriebenen 16fach höheren Konzentration durch, wird die Isomerisierung unterdrückt und zu 96% **5** gebildet<sup>[11]</sup>. Es wurde durch Zumischen gezeigt, daß 1.5% des jeweils anderen Isomers durch <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie hätten nachgewiesen werden können. Die Stereoselektivität der Reaktionen ist demnach  $\geq 98.5\%$ .

Maleinsäuredinitril reagiert mit **2** in Benzol ( $c = 0.2$  M bezüglich der Einzelkomponenten,  $T = 35$  °C) innerhalb 23 d zu einer Mischung von **6a** und **6b** (96%, Verhältnis 86:14, bestimmt durch <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie). Ein zunächst auftretender CT-Komplex absorbiert bei  $\lambda_{\max} = 486$  nm. Die Produkte konnten nicht ohne Zersetzung getrennt werden und wurden spektroskopisch charakterisiert<sup>[12]</sup>. Bei der Umsetzung von Maleinsäuredinitril mit **1** entstand dasselbe Produkt wie mit **2**. Die Isomerisierung von **1** konnte bei dem weniger reaktiven Maleinsäuredinitril nicht unterdrückt werden.



Die Reaktionen der jeweils 1,2-Dicyan-substituierten Dimethylester von Fumarsäure und Maleinsäure mit **1** und **2** (0.2 M Lösung der Komponenten in Dichlormethan) wurden bei -50 °C durchgeführt, da eine höhere Temperatur zu nicht identifizierbaren Produkten führte. Innerhalb von

[\*] Prof. Dr. R. Sustmann, Dr. K. Lücking, Dr. G. Kopp,  
Dipl.-Chem. M. Rese  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Postfach 104 763, D-4300 Essen 1

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.