

jeweils mindestens eine intensive $O_{\mu} \rightarrow$ Metall(III)-Charge-Transfer (CT)-Bande zeigen. Derartige intensive CT-Banden wurden auch für die homonuclearen Analoga mit Fe^{III}_2 , Mn^{III}_2 , Ru^{III}_2 und V^{IV}_2 beobachtet^[2-7, 12]. Im Spektrum von **3**, das dem eines oktaedrischen VO^{2+} -Komplexes ähnelt, fehlen diese Absorptionsmaxima. Daher sollte **3** als $Ru^{II}V^{IV}$ -Komplex formuliert werden, was auch durch die Röntgenstrukturanalyse belegt wird.

Das Mößbauer-Spektrum von **1**^[11] zeigt bei 78 K in Abwesenheit eines äußeren Magnetfeldes ein symmetrisches Dublett mit einer Isomerieverziehung von $\delta = 0.42(3)$ mm s⁻¹ und einer Quadrupolaufspaltung von $\Delta E_Q = 1.58(5)$ mm s⁻¹. Diese Werte sind typisch für ein oktaedrisch koordiniertes high-spin- Fe^{III} -Ion; sie entsprechen denen des homodinuclearen Komplexes $[L'_2Fe_2(\mu-O)(\mu-CH_3CO_2)_2](PF_6)_2$ ^[6]. **1** ist daher ein $Ru^{III}Fe^{III}$ -Komplex.

Auch die X-Band-ESR-Spektren fester Proben der Tetraphenylborat-Salze von **1**, **2** und **3** bei 10 K (Abb. 5) stützen

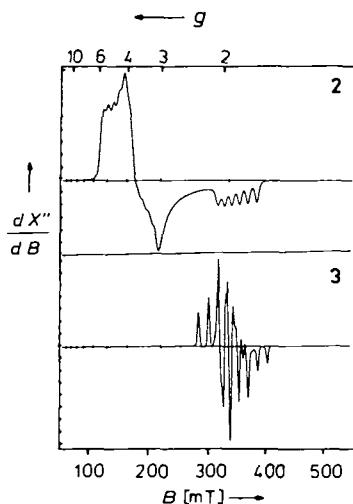


Abb. 5. ESR-Spektren (X-Band) fester Proben von **2** und **3** als BPh_4^- statt PF_6^- -Salzen bei 10 K. (Meßbedingungen: 9.436 GHz; 20.0 μ W/40dB; Modulationsamplitude: 10.0 G).

die Zuordnung der Oxidationsstufen^[13]. Das Spektrum von **2** zeigt ^{99}Ru - und ^{101}Ru -Hyperfeinaufspaltung und zusätzlich ein Sechsliniensignal bei $g \approx 2.0$, das der ^{55}Mn -Hyperfeinwechselwirkung zugeschrieben wird. Im Spektrum von **3** wird dagegen nur ein gut aufgelöstes Achtliniensignal bei $g \approx 2.0$ beobachtet. Dieses Signal ist typisch für oktaedrische V^{IV} -Komplexe^[14]. **1** zeigt dagegen wegen seines $S = 2$ -Grundzustandes kein ESR-Signal.

Es ergibt sich also folgendes Bild: Bei **1** und **2** handelt es sich um $Ru^{III}Fe^{III}$ - bzw. $Ru^{III}Mn^{III}$ -Komplexe mit $S = 2$ -bzw. $S = 3/2$ -Spinzuständen, die durch starke antiferromagnetische Kopplung der Metallzentren über magnetischen Superaustausch (magnetisches Orbital: „ d_{xz} “ – „ d_{xy} “) erzeugt werden (Spinaustauschkopplungskonstante: $-J > 300$ cm⁻¹; $H = -2 JS_1 \cdot S_2$); **3** dagegen ist als $Ru^{II}V^{IV}$ -Komplex ($S = 1/2$) mit einem diamagnetischen Ru^{II} -Ion (d^6) und einem V^{IV} -Ion (d^1) aufzufassen.

Arbeitsvorschrift

Zu einer Lösung von 0.5 g Natriumacetat in 40 mL Methanol unter Argon werden 0.15 g $L' RuCl_3$ ^[7] und eine jeweils äquimolare Menge $LMCl_3$ ($M = Fe^{III}$ ^[15], Mn^{III} ^[5], V^{IV} ^[4]) gegeben; anschließend wird 1 h unter Rückfluß erhitzt. Die Lösungen werden mit je 0.8 g $NaPF_6$ versetzt und durch Einleiten eines Ar-Stroms auf die Hälfte eingegengt. Bei 0 °C fallen Kristalle von **1**, **2** bzw. **3** aus, die abfiltriert, mit Ethanol und Ether gewaschen und an der Luft

getrocknet werden (50–60% Ausbeute). Alle Komplexe ergaben korrekte Elementaranalysen (C, H, N, Fe, Mn, V).

Eingegangen am 11. Januar,
ergänzte Fassung am 7. März 1990 [Z 3732]

- [1] S. J. Lippard, *Angew. Chem. 100* (1988) 353; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 344.
- [2] K. Wieghardt, *Angew. Chem. 101* (1989) 1179; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 1153.
- [3] A. Bodner, S. Drüeke, K. Wieghardt, B. Nuber, J. Weiss, *Angew. Chem. 102* (1990) 60; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) 68.
- [4] M. Köppen, G. Fresen, K. Wieghardt, R. M. Llusar, B. Nuber, J. Weiss, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 721.
- [5] K. Wieghardt, U. Bossek, B. Nuber, J. Weiss, J. Bonvoisin, M. Corbella, S. E. Vitos, J. J. Girerd, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 7398.
- [6] J. R. Hartmann, R. L. Rardin, P. Chaudhuri, K. Pohl, K. Wieghardt, B. Nuber, J. Weiss, G. C. Papaefthymiou, R. B. Frankel, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 7387.
- [7] P. Neubold, K. Wieghardt, B. Nuber, J. Weiss, *Inorg. Chem.* 28 (1989) 459.
- [8] U. Bossek, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, J. Bonvoisin, J. J. Girerd, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1989, 633.
- [9] a) J. Glerup, *Acta Chem. Scand.* 26 (1972) 3775; b) E. Pedersen, *ibid* 26 (1972) 333.
- [10] Kristallstrukturanalyse von **1**: orthorhombisch, Raumgruppe $Pnma$, $a = 14.765(3)$, $b = 9.917(2)$, $c = 23.251(6)$ Å, $V = 3404(3)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{br} = 1.542$ g cm⁻³, $R = 0.120$, $R_w = 0.119$ für 4144 beobachtete Reflexe ($F \geq 4\sigma(F)$) und 132 Parameter, Mo_K -Strahlung. Die ClO_4^- -Ionen sind stark fehlgeordnet; die Lagesymmetrie m für das Dikation ist nicht kompatibel mit der $(\lambda\lambda\lambda)$ - bzw. $(\delta\delta\delta)$ -Konformation der M-N-C-C-N-Chelatringe. Der hohe Fehlordnungsgrad führt zu den relativ schlechten R -Werten und großen Standardabweichungen. Die Strukturanalyse belegt aber zweifelsfrei die Asymmetrie des Komplexes und die Atommkonnektivitäten. – Kristallstrukturanalyse von **3**: monoklin, Raumgruppe $C2/c$, $a = 23.912(4)$, $b = 19.611(4)$, $c = 17.108(3)$ Å, $\beta = 119.35(1)$ °, $V = 6992.8$ Å³, $Z = 8$, $\rho_{br} = 1.665$ g cm⁻³, $R = 0.095$ für 4370 beobachtete Reflexe ($F > 5\sigma(F)$) und 287 Parameter, Mo_K -Strahlung. Die PF_6^- -Ionen sind leicht fehlgeordnet – 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 - 54378, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [11] Wir danken Herrn Dipl.-Chem. H. Romstedt, Herrn Dr. J. Ensling und Herrn Prof. Dr. P. Gütlich (Universität Mainz) für die Suszeptibilitätsmessungen und die Aufnahme des Mößbauer-Spektrums von **1**.
- [12] J. Sanders-Loehr, W. D. Wheeler, A. K. Shiemke, B. A. Averill, T. M. Loehr, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 8084.
- [13] Wir danken Herrn Dr. E. Bill und Herrn Prof. Dr. A. X. Trautwein (Medizinische Universität Lübeck) für die Aufnahme der ESR-Spektren.
- [14] Für $[(NH_3)_6Ru^{II}-O=V^{IV}(\text{Hedta})]^{\oplus}$ wurde in Lösung ein ähnliches ESR-Spektrum beobachtet: F. J. Kristine, R. E. Shepherd, *Inorg. Chem.* 17 (1978) 3145.
- [15] K. Wieghardt, K. Pohl, W. Gebert, *Angew. Chem.* 95 (1983) 739; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 727.

Synthese von Cyclosilanylenen

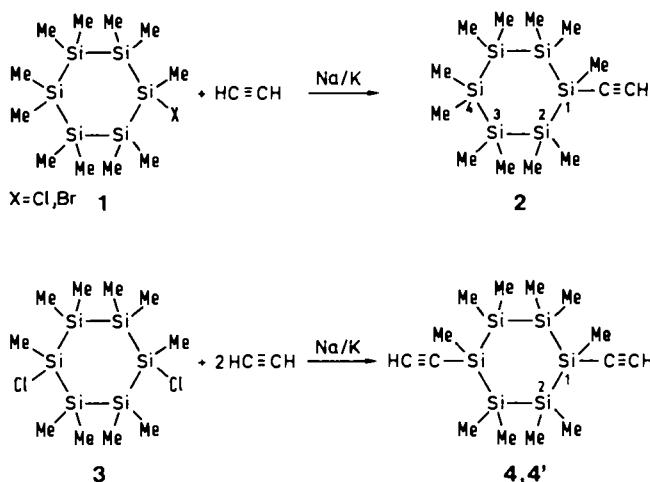
Von *Edwin Hengge**, *Alfred Baumegger*, *Markus Eibl*, *Erhard Hohenester* und *Christoph Kratky**

Silanylen erregten in jüngster Zeit großes Interesse aufgrund der Möglichkeit von σ - π -Wechselwirkungen zwischen dem Siliciumgerüst und der CC-Dreifachbindung. Derartige Elektronenendelokalisierungen konnten schon in einfachen Silanylenen sowie cyclischen (Poly)silanylenen nachgewiesen werden^[1]. Kürzlich berichteten wir über eine Methode zur Synthese von Bis(silanyl)-substituierten

[*] Prof. Dr. E. Hengge, A. Baumegger, M. Eibl
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität
Stremayrgasse 16, A-8010 Graz (Österreich)
Doz. Dr. C. Kratky, E. Hohenester
Institut für Physikalische Chemie der Universität
Heinrichstrasse 28, A-8010 Graz (Österreich)

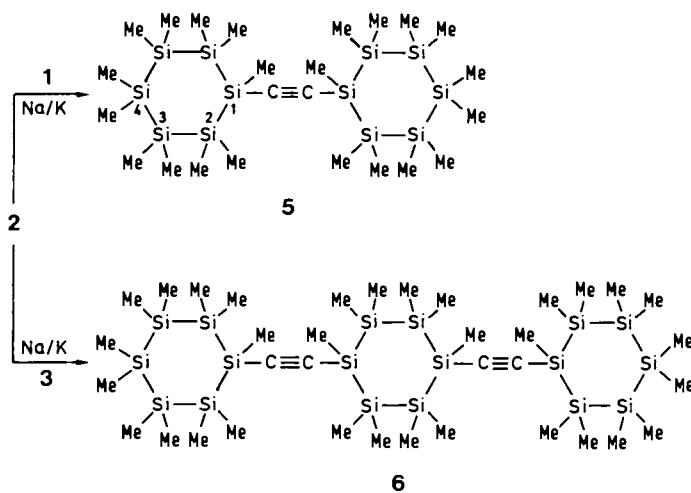
Ethinen aus Acetylen mit Halogensilanen und Alkalimetall^[2]. Auf diesem Reaktionsweg gelang es uns nun, Cyclosilanylethine herzustellen. Als Ausgangsmaterial dienten mono- und difunktionelle Cyclosilane^[3].

Durch Reaktion des Chlorcyclohexasilans **1** ($X = Cl$) mit Acetylen und Na/K-Legierung entsteht das bisher unbekannte Cyclohexasilanylethin **2**; analog bildet sich aus dem 1,4-Dichlorcyclohexasilan **3** das 1,4-Diethinylcyclohexasilan **4** (**4'** = Isomer; wird im folgenden nicht getrennt behandelt) (Schema 1).



Schema 1. Synthese von **2** und **4** (**4'**).

Behandlung von **2** mit Na/K-Legierung im Ultraschallbad ergibt das entsprechende Alkalimetall-acetylid, welches nicht isoliert, sondern direkt mit **1** und **3** zum Bis(cyclohexasilanyl)ethin **5** bzw. 1,4-Bis[(cyclohexasilanyl)ethinyl]cyclohexasilan **6** umgesetzt wurde (Schema 2). Alle Verbindungen wurden eingehend charakterisiert; es sind luftstabile, thermisch beständige, farblose, kristalline Substanzen.



Schema 2. Synthese von **5** und **6**.

Aus den Frequenzen der $C \equiv C$ -Schwingung in den Raman- und IR-Spektren wird ersichtlich, daß keine Beeinflussung des CC-Dreifachbindungssystems durch die Siliciumringe auftritt.

Die Zuordnung der ^{29}Si -NMR-Signale basiert auf den ^{29}Si - ^{29}Si -Kopplungen, die mit modifizierten INEPT-INADEQUATE-Experimenten^[4] bestimmt wurden. Eine Änderung der Bindungsverhältnisse konnte auch hier nicht fest-

Tabelle 1. Physikalische Daten der Verbindungen **2**, **4**–**6**[a].

2: 1H -NMR: $\delta = 2.42$ (s, 1 H), 0.560, 0.527, 0.476, 0.411, 0.367 (je m, 33 H); ^{13}C -NMR: $\delta = 98.03, 87.36, 6.85, 5.63, 5.50, 5.32$; ^{29}Si -NMR: $\delta = -58.39$ (Si1), -40.96 (Si2), -41.30 (Si3), -41.71 (Si4), 1J (Si1, Si2) = 63.8, 2J (Si1, Si3) = 11.0, 2J (Si2, Si4) = 9.5, 1J (Si1, C \equiv) = 60.9, 1J (Si, CH ₃) = 32.6 Hz; – IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹] = 3280 ($\equiv C-H$), 2010 ($-C \equiv C-$), 1240, 830, 800, 780, 725, 685, 645, 585, 400, 340, 300; – MS (70 eV): <i>m/z</i> 358 (M^+); – Fp = 207–210 °C; korrekte Elementaranalyse
4, 4': 1H -NMR: $\delta = 2.249, 2.225, 0.449, 0.358, 0.328, 0.207$; – ^{13}C -NMR: $\delta = 98.16, 87.36, 86.95, -5.07, -5.27, -5.37, -5.62, -5.63, -6.83$; – ^{29}Si -NMR: $\delta = -58.83$ (Si1), -58.31 (Si1'), -40.64 (Si2), -40.52 (Si2'); 1J (Si1, Si2) = 64.3 bzw. 64.5 Hz, 2J (Si1, Si3) = 11.2 bzw. 10.8 Hz; – IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹] = 3280 ($\equiv C-H$), 2010 ($-C \equiv C-$), 840, 805, 780, 735, 690, 660, 650, 590, 410, 330; – MS (70 eV): <i>m/z</i> 368 (M^+); – Fp = 190 °C (Zers.); korrekte Elementaranalyse
5: 1H -NMR: $\delta = 0.28, 0.29, 0.33, 0.34, 0.43, 0.47, 0.53$ (je m); – ^{13}C -NMR: $\delta = 116.09, -6.34$ bis -4.61 (m), ^{29}Si -NMR: $\delta = -60.29$ (Si1), -41.05 (Si2), -41.26 (Si3), -41.75 (Si4), 1J (Si1, Si2) = 64.3, 2J (Si1, Si3) = 10.8, 2J (Si2, Si4) = 9.5 Hz; – IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹] = 840, 830, 805, 785, 780, 760, 730, 685, 680, 650, 630, 480, 390; – Raman: $\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹] = 2100; – MS (70 eV): <i>m/z</i> 690 (M^+); – Fp = 154–156 °C; korrekte Elementaranalyse
6: 1H -NMR: $\delta = 0.27, 0.28, 0.32, 0.34, 0.37, 0.43, 0.46, 0.54, 0.64$ (je m); – ^{13}C -NMR: $\delta = 116.05, 115.48, -4.64$ bis -6.42 (m); – ^{29}Si -NMR: $\delta = -60.13, -59.59, -41.78, -41.28, -41.06, -40.15$; – IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹] = 1246, 840, 803, 783, 763, 734, 688, 675, 653, 395; – Raman: $\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹] = 2100; – MS (70 eV): <i>m/z</i> 1032 (M^+); – Fp = 210 °C (Zers.)

[a] 1H -NMR (300.13 MHz, C_6D_6), ^{13}C -NMR (75.460 MHz, C_6D_6), ^{29}Si -NMR (59.627 MHz, C_6D_6); 20 °C, gesättigte Lösungen, alle Werte bezogen auf TMS.

gestellt werden, die Werte für $^1J_{Si, Si}$ und $^2J_{Si, Si}$ weichen nicht signifikant von den Kopplungskonstanten in anderen $Si_6Me_{11}X$ -Derivaten^[5] ab. Auch $^1J_{Si, C \equiv}$ von **2** liegt im erwarteten Bereich^[6]. Tabelle 1 enthält alle wichtigen physikalischen Daten der Verbindungen **2**, **4**, **5** und **6**^[7].

Die Struktur von **5** konnte röntgenstrukturanalytisch^[8] sehr genau bestimmt werden (Abb. 1). Die beiden symmetriäquivalenten Cyclohexasilanringe sind diaxial verknüpft. Der ermittelte C-C-Abstand entspricht mit 121 pm einer

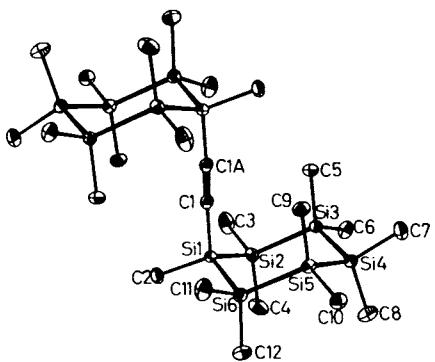


Abb. 1. Struktur von **5** im Kristall (ORTEP, Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit, Wasserstoffatome nicht gezeichnet). Ausgewählte Bindungsängste [pm] und -winkel [°]: C1-Si1 183.3(4), C1A-C1 121.2(5); C1A-C1-Si1 177.0(3).

normalen Dreifachbindung, der Winkel C1A-C1-Si1 weicht mit 177.0° kaum von dem für ein sp-hybridisiertes C-Atom erwarteten ab. Von **6** konnten keine brauchbaren Kristalle erhalten werden; der Grund könnte das Auftreten von zwei isomeren 1,4-disubstituierten Cyclohexasilanen sein^[2], das auch in den NMR-Spektren deutlich wird.

Arbeitsvorschriften

2: 1.32 g Na/K-Legierung werden in 500 mL Toluol suspendiert, Acetylen wird eingeleitet, und gleichzeitig werden 9.40 g (25.5 mmol) **1** ($X = Cl$), gelöst in 50 mL Toluol, langsam zugetropft. Nach wäßriger Aufarbeitung wird das Produkt durch Sublimation bei 60 °C/0.01 mbar gereinigt. Ausbeute 6.7 g (73%).

4: 0.85 g Na/K-Legierung werden in 100 mL Toluol suspendiert, und unter kräftigem Rühren wird Acetylen eingeleitet. Gleichzeitig wird eine Lösung von

1.16 g (2.98 mmol) 3 ($X = Cl$) in 20 mL Toluol zugetropft. Das Lösungsmittel wird abkondensiert, und 0.5 g 4 (Ausbeute 45%) werden bei $80^\circ C/0.01$ mbar aus dem Rückstand sublimiert.

5: 0.96 g (2.7 mmol) 2 werden zusammen mit 0.24 g Na/K-Legierung in Toluol beschaltet. Zu der braunen Suspension werden 0.9 g (2.2 mmol) 1 ($X = Br$), gelöst in 20 mL Toluol, getropft. Nach Filtration und Entfernung des Lösungsmittels wird der weiße Rückstand aus Benzol umkristallisiert. Ausbeute 0.6 g (39%). 5 ist bei $135^\circ C/0.01$ mbar sublimierbar.

6: 2.3 g (6.4 mmol) 2 werden in 80 mL Toluol zusammen mit 0.36 g Na/K-Legierung beschaltet. In die Suspension werden 1.22 g (3.1 mmol) 3 ($X = Cl$), gelöst in 20 mL Toluol, getropft, anschließend wird ca. 12 h gerührt. Aufarbeitung analog zu 5; die farblosen Kristalle werden aus Benzol umkristallisiert. Ausbeute 0.3 g (9%).

Eingegangen am 14. Februar 1990 [Z 3796]

CAS-Registry-Nummern:

1 (Cl), 23118-87-8; 1 (Br), 110624-83-4; 2, 127208-72-4; 3, 99128-54-8; 4, 127208-73-5; 4', 127208-77-9; 5, 127208-74-6; 6, 127208-75-7; 6', 127208-76-8; $HC \equiv CH$, 74-86-2.

- [1] H. Sakurai, *Pure Appl. Chem.* 59 (1987) 1637–1646; T. Iwahara, R. West, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988, 954–955; R. Gleiter, W. Schäfer, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 3046–3050; H. Bock, *Angew. Chem. 101* (1989) 1659–1682; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 1627.
 [2] E. Hengge, A. Baumgärtner, *J. Organomet. Chem.* 369 (1989) C39–C42.
 [3] F. K. Mitter, E. Hengge, *J. Organomet. Chem.* 332 (1987) 47–52.
 [4] O. W. Sorensen, R. Freeman, T. Frenkel, T. H. Mareci, R. Schuck, *J. Magn. Reson.* 46 (1982) 180.
 [5] E. Hengge, M. Eibl, F. Schrank, *J. Organomet. Chem.* 369 (1989) C23–C26; unveröffentlicht.
 [6] K. Kamienska-Trela, *J. Organomet. Chem.* 159 (1978) 15–21.
 [7] Bruker-MSL-300-Spektrometer; *Beträge der Kopplungskonstanten J in Hz, Genauigkeit besser als ± 0.3 Hz. Die J(Si, Si)-Werte über eine und zwei Bindungen wurden mit einer modifizierten INEPT-INADEQUATE-Pulsfolge bestimmt, wobei das Entwicklungs-Delay für die Doppelquantenkoärenz auf eine Kopplungskonstante von 60 Hz (1J) bzw. 10 Hz (2J) optimiert wurde. $^1J(Si_2, Si_3)$ und $^1J(Si_3, Si_4)$ konnten wegen der geringen Intensität, resultierend aus dem kleinen Quotienten $\Delta\sigma/J$ nicht erhalten werden (vgl. A. Bax, R. Freeman, *J. Magn. Reson.* 41 (1980) 507–511). Aus den Satelliten im breitbandentkoppelten ^{13}C -NMR-Spektrum und im ^{29}Si -INEPT-Spektrum von 2 wurden $^1J(Si, C \equiv)$ und $^1J(Si, CH_3)$ ermittelt.*
- [8] Kristallstrukturanalyse von 5, $Si_{12}C_{24}H_{64}$, $M = 691.82$. Monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 10.061(6)$, $b = 12.272(9)$, $c = 17.867(13)$ Å, $\beta = 89.96(5)^\circ$, $V = 2206.0(2.6)$ Å 3 , $Z = 2$, $\delta_{\text{ber.}} = 1.042$ g cm $^{-3}$, $\mu(Mo_K) = 3.6$ cm $^{-1}$, $T = 93(2)$ K, 10604 unabhängige Reflexe, 3622 mit $I > 4\sigma(I)$, modifiziertes STOE-Diffraktometer, Graphitmonochromator, $(\sin \theta \lambda^{-1})_{\text{max}} = 0.81$ Å $^{-1}$, Mo_K -Strahlung, $\lambda = 0.71069$ Å. Strukturlösung mit direkten Methoden (SHELX-86), $R = 0.0285$ (295 Parameter, 3622 Reflexe, Einheitsgewichte, Si und C anisotrop, H isotrop, $d(CH) = 1.07$ Å, SHELX-76). $|\Delta\sigma_{\text{fit}}| = 0.33$ Å $^{-3}$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB3 1EW (UK), unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

Zwitterionen als Zwischenstufen der 1,3-Dipolaren Cycloaddition elektrophiler Azide an 5-Alkylidendihydrotetrazole – der andere nicht-konzertierte Grenzfall **

Von Helmut Quast*, Dieter Regnat, Eva-Maria Peters, Karl Peters und Hans Georg von Schnering

Professor Rolf Huisgen zum 70. Geburtstag gewidmet

Aus der störungstheoretischen Behandlung 1,3-Dipolarer Cycloadditionen^[1] lassen sich für extreme HOMO-LUMO-

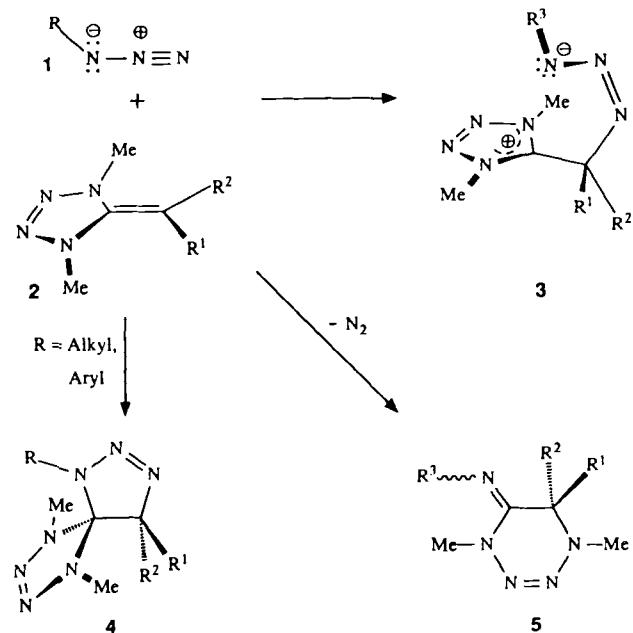
[*] Prof. Dr. H. Quast, Dipl.-Chem. D. Regnat
Institut für Organische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg

E.-M. Peters, Dr. K. Peters, Prof. Dr. H. G. von Schnering
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.
D. R. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Doktorandenstipendium.

Energiedifferenzen zweier Grenzfälle eines nicht-konzertierten, zweistufigen Verlaufs vorhersagen, in denen als Zwischenstufen Zwitterionen auftreten. Huisgen et al. realisierten den einen nicht-konzertierten Grenzfall durch Umsetzung stark nucleophiler Thiocarbonyl-Ylide mit besonders elektrophilen Alkenen^[2]. Wir berichten hier über erste Beispiele für den anderen nicht-konzertierten Grenzfall, der bei der Cycloaddition stark elektrophiler 1,3-Dipole an besonders nucleophile Alkene zu erwarten ist. Bei einer elektronisch ähnlichen Diels-Alder-Reaktion mit inversem Elektronenbedarf wurde kürzlich ein Zwitterion isoliert und als Zwischenstufe identifiziert^[3].

Durch 1,3-Dipolare Cycloaddition von Alkyl- und Arylaziden RN_3 an 5-Alkylidendihydrotetrazole 2 entstehen Spirocyclen vom Typ 4^[4]. Mit den stark elektrophilen Aziden 1a–c dagegen erhält man in Toluol die Zwitterionen 3 oder – neben molekularem Stickstoff – die 5-Iminotetrahydro-1,2,3,4-tetrazine 5. Diese entstehen aus den nicht direkt beobachtbaren Spirocyclen 4. Die Ringerweiterung des Tetrazol-Rings zum Tetrahydro-1,2,3,4-tetrazin-Ring ist ein Beispiel für die seltene 1,2-Verschiebung eines Stickstoffatoms^[5].



1a: $R = 2,4,6-(NO_2)_3C_6H_2$; 1b: $R = 4-Me-C_6H_4-SO_2$; 1c: $R = Me-SO_2$

2a: $R^1 = R^2 = Me$; 2b: $R^1 = H$, $R^2 = tBu$

Die Zwitterionen 3a, d, e (Tabelle 1) lassen sich aus siedendem 2-Propanol umkristallisieren. Die Struktur des Zwitterions 3e (Abb. 1) wurde durch Röntgenbeugungsanalyse be-

Tabelle 1. Substituentenschlüssel, Ausbeuten und Schmelzpunkte der Zwitterionen 3 und der 5-Iminotetrahydro-1,2,3,4-tetrazine 5.

Verb.	R ¹	R ²	R ³	Ausb. [%]	Fp [°C]
3a	Me	Me	$2,4,6-(NO_2)_3C_6H_2$	90	125–126
3b	H	tBu	$2,4,6-(NO_2)_3C_6H_2$	37	115
3c	Me	Me	$4-Me-C_6H_4-SO_2$	quant.	
5c	Me	Me	$4-Me-C_6H_4-SO_2$	73	172–173
3d	H	tBu	$4-Me-C_6H_4-SO_2$	quant.	139–140
5d	H	tBu	$4-Me-C_6H_4-SO_2$	68	107–108
3e	H	tBu	$Me-SO_2$	52	111–112
5f	Me	Me	$Me-SO_2$	86	106–107