

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

Das Mößbauer-Spektrum von **1**<sup>[11]</sup> zeigt bei 78 K in Abwesenheit eines äußeren Magnetfeldes ein symmetrisches Dublett mit einer Isomerieverschiebung von  $\delta = 0.42(3) \text{ mm s}^{-1}$  und einer Quadrupolaufspaltung von  $\Delta E_Q = 1.58(5) \text{ mm s}^{-1}$ . Diese Werte sind typisch für ein oktaedrisch koordiniertes high-spin- $Fe^{III}$ -Ion; sie entsprechen denen des homodinuclearen Komplexes  $[L_2Fe_2(\mu-O)(\mu-CH_3CO_2)_2](PF_6)_2$ <sup>[6]</sup>. **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

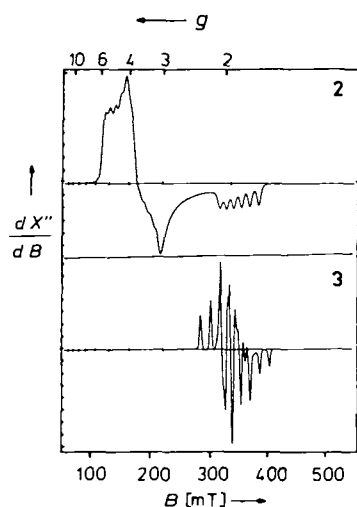


Abb. 5. ESR-Spektren (X-Band) fester Proben von **2** und **3** als  $BPh_4^-$  statt  $PF_6^-$ -Salzen bei 10 K. (Meßbedingungen: 9.436 GHz; 20.0  $\mu W$ /40dB; Modulationsamplitude: 10.0 G).

die Zuordnung der Oxidationsstufen<sup>[13]</sup>. 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<sup>[14]</sup>. **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: „ $d_{xz}$ “ – „ $d_{yz}$ “) erzeugt werden (Spinaustauschkopplungskonstante:  $-J > 300 \text{ cm}^{-1}$ ;  $H = -2JS_1 \cdot S_2$ ); **3** dagegen ist als  $Ru^{IV}V^{IV}$ -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  $L_2RuCl_3$ <sup>[7]</sup> und eine jeweils äquimolare Menge  $LMCl_3$  ( $M = Fe^{III}$ <sup>[15]</sup>,  $Mn^{III}$ <sup>[5]</sup>,  $V^{III}$ <sup>[4]</sup>) 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 eingengt. 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. Drücke, 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. Vitols, J. J. Gierd, *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. Gierd, *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*,  $a = 14.765(3)$ ,  $b = 9.917(2)$ ,  $c = 23.251(6) \text{ Å}$ ,  $V = 3404(3) \text{ Å}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.542 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $R = 0.120$ ,  $R_w = 0.119$  für 4144 beobachtete Reflexe ( $F \geq 4\sigma(F)$ ) und 132 Parameter,  $MoK_\alpha$ -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 Atomkonnektivitäten. – Kristallstrukturanalyse von **3**: monoklin, Raumgruppe *C2/c*,  $a = 23.912(4)$ ,  $b = 19.611(4)$ ,  $c = 17.108(3) \text{ Å}$ ,  $\beta = 119.35(1)^\circ$ ,  $V = 6992.8 \text{ Å}^3$ ,  $Z = 8$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.665 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $R = 0.095$  für 4370 beobachtete Reflexe ( $F > 5\sigma(F)$ ) und 287 Parameter,  $MoK_\alpha$ -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. Gülich (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  $[(NH_3)_5Ru^{II}-O=V^{IV}(Hedta)]^+$  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 Cyclosilanylethinen

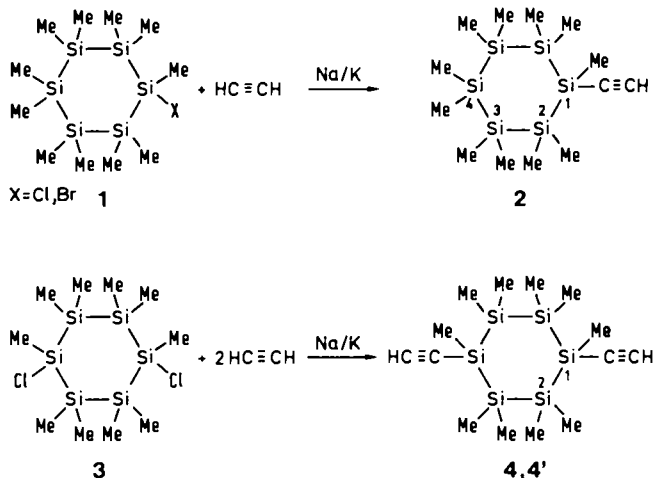
Von Edwin Hengge\*, Alfred Baumegger, Markus Eibl, Erhard Hohenester und Christoph Kratky\*

Silanylethine erregten in jüngster Zeit großes Interesse aufgrund der Möglichkeit von  $\sigma$ - $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen dem Siliciumgerüst und der CC-Dreifachbindung. Derartige Elektronendelokalisierungen konnten schon in einfachen Silanylethinen sowie cyclischen (Poly)silanylethinen nachgewiesen werden<sup>[1]</sup>. 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)

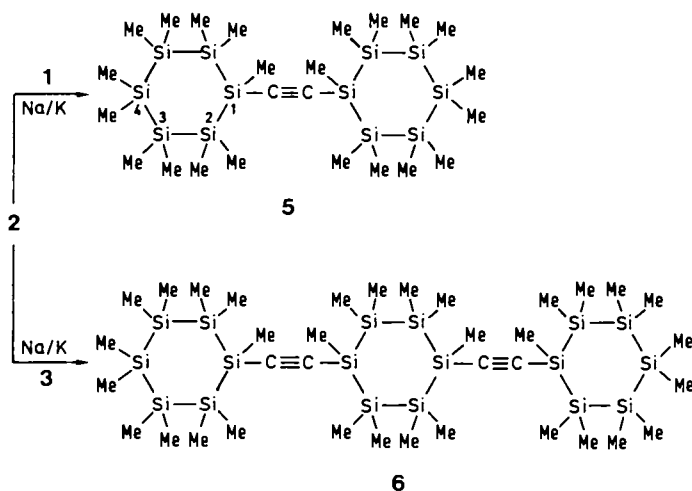
Ethin aus Acetylen mit Halogensilanen und Alkalimetall<sup>[2]</sup>. Auf diesem Reaktionsweg gelang es uns nun, Cyclosilanylethine herzustellen. Als Ausgangsmaterial dienten mono- und difunktionelle Cyclosilane<sup>[3]</sup>.

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

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

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

<b>2</b> : $^1\text{H}$ -NMR: $\delta$ = 2.424 (s, 1H), 0.560, 0.527, 0.476, 0.411, 0.367 (je m, 33H); $^{13}\text{C}$ -NMR: $\delta$ = 98.03, 87.36, 6.85, 5.63, 5.50, 5.32; $^{29}\text{Si}$ -NMR: $\delta$ = -58.39 (Si1), -40.96 (Si2), -41.30 (Si3), -41.71 (Si4), $^1J(\text{Si1}, \text{Si2})$ = 63.8, $^2J(\text{Si1}, \text{Si3})$ = 11.0, $^2J(\text{Si2}, \text{Si4})$ = 9.5, $^1J(\text{Si1}, \text{C}\equiv)$ = 60.9, $^1J(\text{Si}, \text{CH}_3)$ = 32.6 Hz; - IR (Nujol): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}]$ = 3280 ( $\equiv\text{C-H}$ ), 2010 ( $\text{-C}\equiv\text{C-}$ ), 1240, 830, 800, 780, 725, 685, 645, 585, 400, 340, 300; - MS (70 eV): $m/z$ 358 ( $M^+$ ); - Fp = 207–210 °C; korrekte Elementaranalyse
<b>4</b> , <b>4'</b> : $^1\text{H}$ -NMR: $\delta$ = 2.249, 2.225, 0.449, 0.358, 0.328, 0.207; $^{13}\text{C}$ -NMR: $\delta$ = 98.16, 87.36, 86.95, -5.07, -5.27, -5.37, -5.62, -5.63, -6.83; $^{29}\text{Si}$ -NMR: $\delta$ = -58.83 (Si1), -58.31 (Si1'), -40.64 (Si2), -40.52 (Si2'), $^1J(\text{Si1}, \text{Si2})$ = 64.3 bzw. 64.5 Hz, $^2J(\text{Si1}, \text{Si3})$ = 11.2 bzw. 10.8 Hz; - IR (Nujol): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}]$ = 3280 ( $\equiv\text{C-H}$ ), 2010 ( $\text{-C}\equiv\text{C-}$ ), 840, 805, 780, 735, 690, 660, 650, 590, 410, 330; - MS (70 eV): $m/z$ 368 ( $M^+$ ); - Fp = 190 °C (Zers.); korrekte Elementaranalyse
<b>5</b> : $^1\text{H}$ -NMR: $\delta$ = 0.28, 0.29, 0.33, 0.34, 0.43, 0.47, 0.53 (je m); $^{13}\text{C}$ -NMR: $\delta$ = 116.09, -6.34 bis -4.61 (m); $^{29}\text{Si}$ -NMR: $\delta$ = -60.29 (Si1), -41.05 (Si2), -41.26 (Si3), -41.75 (Si4), $^1J(\text{Si1}, \text{Si2})$ = 64.3, $^2J(\text{Si1}, \text{Si3})$ = 10.8, $^2J(\text{Si2}, \text{Si4})$ = 9.5 Hz; - IR (Nujol): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}]$ = 840, 830, 805, 785, 780, 760, 730, 685, 680, 650, 630, 480, 390; - Raman: $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}]$ = 2100; - MS (70 eV): $m/z$ 690 ( $M^+$ ); - Fp = 154–156 °C; korrekte Elementaranalyse
<b>6</b> : $^1\text{H}$ -NMR: $\delta$ = 0.27, 0.28, 0.32, 0.34, 0.37, 0.43, 0.46, 0.54, 0.64 (je m); $^{13}\text{C}$ -NMR: $\delta$ = 116.05, 115.48, -4.64 bis -6.42 (m); $^{29}\text{Si}$ -NMR: $\delta$ = -60.13, -59.59, -41.78, -41.28, -41.06, -40.15; - IR (Nujol): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}]$ = 1246, 840, 803, 783, 763, 734, 688, 675, 653, 395; - Raman: $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}]$ = 2100; - MS (70 eV): $m/z$ 1032 ( $M^+$ ); - Fp = 210 °C (Zers.)

[a]  $^1\text{H}$ -NMR (300.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ),  $^{13}\text{C}$ -NMR (75.460 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ),  $^{29}\text{Si}$ -NMR (59.627 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ), 20 °C, gesättigte Lösungen, alle Werte bezogen auf TMS.

gestellt werden, die Werte für  $^1J_{\text{Si}, \text{Si}}$  und  $^2J_{\text{Si}, \text{Si}}$  weichen nicht signifikant von den Kopplungskonstanten in anderen  $\text{Si}_6\text{Me}_{11}\text{X}$ -Derivaten<sup>[5]</sup> ab. Auch  $^1J_{\text{Si}, \text{C}\equiv}$  von **2** liegt im erwarteten Bereich<sup>[6]</sup>. Tabelle 1 enthält alle wichtigen physikalischen Daten der Verbindungen **2**, **4**, **5** und **6**<sup>[7]</sup>.

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

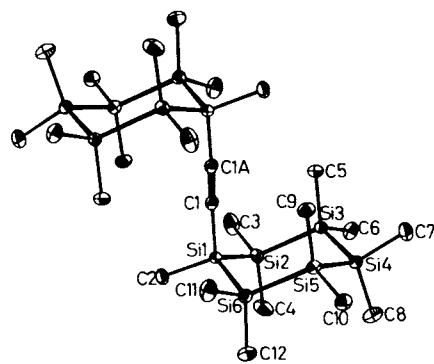


Abb. 1. Struktur von **5** im Kristall (ORTEP, Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit, Wasserstoffatome nicht gezeichnet). Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: C1-Si1 183.3(4), C1A-C1 121.2(5); C1A-C1-Si1 177.0(3).

normalen Dreifachbindung, der Winkel C1A-C1-Si1 weicht mit 177.0° kaum von dem für ein  $\text{sp}$ -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<sup>[2]</sup>, 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 zutropft. 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 °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 beschallt. 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 °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 beschallt. 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≡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. Baumegeier, *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. Frenkiel, 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  $\pm 0.3$  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 Doppelquantenkohärenz auf eine Kopplungskonstante von 60 Hz ( $^1J$ ) bzw. 10 Hz ( $^2J$ ) optimiert wurde.  $^1J$ (Si2, Si3) und  $^1J$ (Si3, Si4) 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 breitbandkoppelten  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum und im  $^{29}\text{Si}$ -INEPT-Spektrum von **2** wurden  $^1J$ (Si, C $\equiv$ ) und  $^1J$ (Si, CH $_3$ ) ermittelt.
- [8] Kristallstrukturanalyse von **5**,  $\text{Si}_{12}\text{C}_{24}\text{H}_{66}$ , *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)°, *V* = 2206.0(2.6) Å $^3$ , *Z* = 2,  $\rho_{\text{calc}}$  = 1.042 g cm $^{-3}$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha)$  = 3.6 cm $^{-1}$ , *T* = 93(2) K, 10604 unabhängige Reflexe, 3622 mit *I* > 4 $\sigma$ (*I*), modifiziertes STOE-Diffraktometer, Graphitmonochromator, ( $\sin \theta/\lambda$ ) $_{\text{max}}$  = 0.81 Å $^{-1}$ , MoK $\alpha$ -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).  $|\Delta\rho_{\text{min}}|$  = 0.33 Å $^{-3}$ . – Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 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

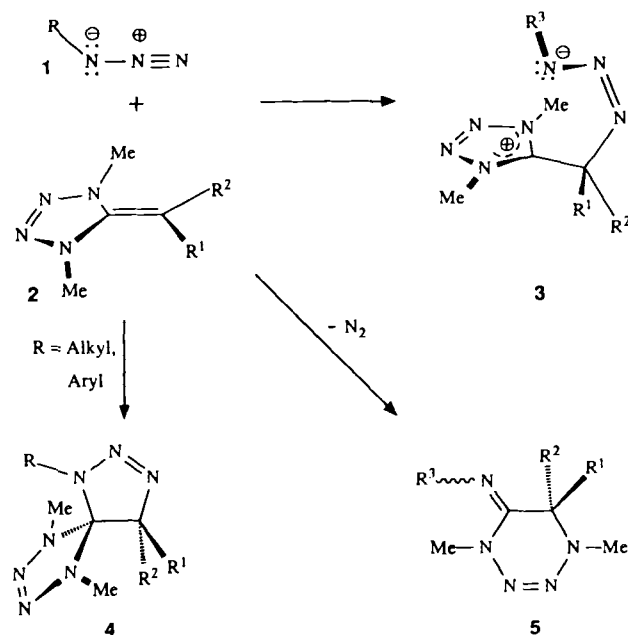
Aus der störungstheoretischen Behandlung 1,3-Dipolarer Cycloadditionen<sup>[1]</sup> lassen sich für extreme HOMO-LUMO-

[\*] 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 zwei 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<sup>[2]</sup>. 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<sup>[3]</sup>.

Durch 1,3-Dipolare Cycloaddition von Alkyl- und Arylaziden  $\text{RN}_3$  an 5-Alkylidendihydrotetrazole **2** entstehen Spirocyclen vom Typ **4**<sup>[4]</sup>. 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<sup>[5]</sup>.



**1a**: R = 2,4,6-(NO $_2$ ) $_3$ -C $_6$ H $_2$ ; **1b**: R = 4-Me-C $_6$ H $_4$ -SO $_2$ ; **1c**: R = Me-SO $_2$

**2a**: R $^1$  = R $^2$  = Me; **2b**: R $^1$  = H, R $^2$  = *t*Bu

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]
<b>3a</b>	Me	Me	2,4,6-(NO $_2$ ) $_3$ -C $_6$ H $_2$	90	125–126
<b>3b</b>	H	<i>t</i> Bu	2,4,6-(NO $_2$ ) $_3$ -C $_6$ H $_2$	37	115
<b>3c</b>	Me	Me	4-Me-C $_6$ H $_4$ -SO $_2$	quant.	
<b>5c</b>	Me	Me	4-Me-C $_6$ H $_4$ -SO $_2$	73	172–173
<b>3d</b>	H	<i>t</i> Bu	4-Me-C $_6$ H $_4$ -SO $_2$	quant.	139–140
<b>5d</b>	H	<i>t</i> Bu	4-Me-C $_6$ H $_4$ -SO $_2$	68	107–108
<b>3e</b>	H	<i>t</i> Bu	Me-SO $_2$	52	111–112
<b>5f</b>	Me	Me	Me-SO $_2$	86	106–107