

80.16(5),  $\gamma = 65.16(4)^\circ$ ,  $V = 1139.6 \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 1$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.62 \text{ g cm}^{-3}$ , Mo $K_\alpha$ -Strahlung;  $R = 0.052$ ;  $R_w = 0.044$  für 2730 unabhängige Reflexe mit  $I > 2.5\sigma(I)$  und 286 Parameter. Die H-Atome der Cr-OH(H)-HO-Cr-Gruppe wurden in der Differenzfouriersynthese lokalisiert und mit isotropem, fixiertem  $U = 0.08 \text{ \AA}^2$  verfeinert; alle übrigen H-Atome in berechneten Positionen. 5: orthorhombisch, Raumgruppe  $Pnn2$ ,  $a = 13.748(2)$ ,  $b = 15.357(3)$ ,  $c = 10.184(2) \text{ \AA}$ ,  $V = 2150.1 \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ . Die Struktur ließ sich wegen schlechter Kristallqualität und starker Fehlordnung der  $\text{PF}_6^-$ -Anionen nur schlecht verfeinern. Die Atomkoordinaten werden daher nicht hinterlegt. Wir danken Herrn Dr. U. Flörke und Prof. H.-J. Haupt (Paderborn) für diese Angaben. – Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen von 1 und 2 können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54661, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [6] M. Ardon, A. Bino, *Struct. Bonding (Berlin)* 65 (1987) 1, zit. Lit.
- [7] Zur Modellierung der magnetischen Eigenschaften zweikerniger Cr<sup>III</sup>-Komplexe wird häufig der Hamilton-Operator  $H = -2JS_1S_2 - J(S_1 \times S_2)^2$  verwendet. Versuche,  $\chi_M$ -Kurven von 2 und 5 mit diesem Operator anzupassen, führten zu keiner signifikanten Verbesserung der Anpassung und nahezu gleichgroßen numerischen Werten für  $J$ .
- [8] M. Ardon, A. Bino, K. Michelsen, E. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 5855.
- [9] Ein ähnlich gebauter Co<sup>III</sup>-Komplex wurde kürzlich beschrieben: A. A. Belal, L. J. Farrugia, R. D. Peacock, J. Robb, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1989, 931.
- [10] a) J. W. Culvahouse, C. L. Francis, *J. Chem. Phys.* 66 (1977) 1079; b) J. A. Bertrand, F. T. Helm, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 8184; c) J. A. Bertrand, T. D. Black, P. G. Eller, F. T. Helm, R. Mahmood, *Inorg. Chem.* 15 (1976) 2965; d) W. Estes, W. E. Hatfield, *ibid.* 17 (1978) 3226; e) H. Muñoz, *ibid.* 25 (1986) 4692.
- [11] P. Chaudhuri, K. Oder, K. Wieghardt, S. Gehring, W. Haase, B. Nuber, J. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 3657.
- [12] B. A. Sayer, J. P. Michael, R. D. Hancock, *Inorg. Chim. Acta* 77 (1983) L63.
- [13] Kürzlich wurde in einer theoretischen Analyse eine lineare Abhängigkeit von  $-2J$  vom  $O \cdots O$ -Abstand in dimeren, H-verbrückten Cu<sup>II</sup>-Komplexen postuliert: F. Nepveu, S. Gehring, L. Walz, *Chem. Phys. Lett.* 128 (1986) 300. Experimentell ist dies aber nicht verifiziert worden.
- [14] Die Abhängigkeit  $J$  von  $r$  kann auch durch die Exponentialfunktion  $J = J_0 e^{-\alpha r}$  beschrieben werden [2d]; die Auftragung  $\ln | -2J |$  gegen  $r$  ist linear. Für  $\alpha$  wurde ein Wert von 2.6(1) ermittelt.

## Tetraphenylallylnatrium-Diethylether: Ein Kontaktionenpaar mit intramolekularem Dibenzolnatrium-Sandwich \*\*

Von Hans Bock \*, Klaus Ruppert, Zdenek Havlas  
und Dieter Fenske \*

Professor Paul von Ragué Schleyer  
zum 60. Geburtstag gewidmet

Seit der Einkristall-Züchtung des paramagnetischen Kontaktionenpaares  $[(\text{Fluoren}^{\oplus})_2(\text{Na}^{\oplus}(\text{dme})_2)]_2$  (dme = Dimethoxyethan)<sup>[2]</sup> haben wir mit MNDO-Energiehyperflächen-Berechnungen weitere organische Salze ausfindig gemacht, in denen positive oder negative Ladungen ähnlich amüsante Störungen der Molekülgeometrie bewirken wie die Verdrillung der Molekülhälften gegeneinander im Ethen-Dikation  $((\text{H}_2\text{C})_2\text{N})_2^{\oplus}\text{C}=\text{C}^{\oplus}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2$ <sup>[3]</sup> und -Di-

\* Prof. Dr. H. Bock, Dipl.-Chem. K. Ruppert, Dr. Z. Havlas  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50

Prof. Dr. D. Fenske  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Engesserstraße, D-7500 Karlsruhe

\*\* Strukturen gestörter  $\pi$ -Systeme, 4. Mitteilung, sowie Elektronentransfer und Ionenpaar-Bildung, 19. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, der Alexander-von-Humboldt-Stiftung (Z.H.) und dem Land Hessen gefördert. – 3. und 18. Mitteilung: [1a] bzw. [1b].

anion  $(\text{H}_5\text{C}_6)_2\text{C}^{\oplus}-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ <sup>[1a]</sup>. Bei Molekül-Anionen wurde zusätzlich beobachtet, daß sich um die Gegenkationen mit ihren meist hohen Koordinationszahlen Dimere<sup>[2]</sup>, Raumnetzstrukturen<sup>[4]</sup> oder unendliche Kontaktionenpaar-Bänder<sup>[1a]</sup> bilden und dabei ungewöhnliche Verknüpfungselemente wie intermolekulare „Dibenzolnatrium-Sandwich“-Doppelkegel<sup>[1a]</sup> auftreten können.

Unser Vorgehen beim semiempirischen „Molekül-Screening“ sei hier am  $\pi$ -Kohlenwasserstoff Allen erläutert, für welchen MNDO-Rechnungen<sup>[5]</sup> die in Abbildung 1 gezeigte Sequenz von Elektronentransfer und Protonierung als spekulativen Redox-Pfad einer Kontaktionenpaar-Bildung stützen.

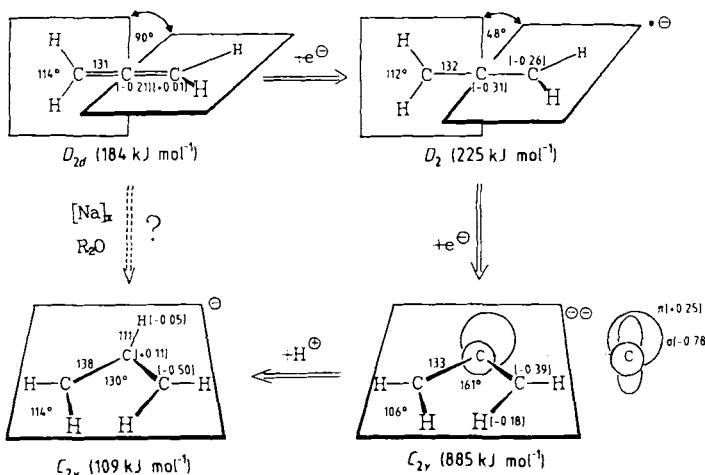


Abb. 1. MNDO-optimierte Strukturen (Bindungslängen in pm) von Allen, seinem Radikal anion und Dianion sowie von dessen Protonierungsprodukt Allyl-Anion mit MNDO-Bildungsenthalpien  $\Delta H_f^0$  [kJ mol<sup>-1</sup>] in runden und MNDO-Ladungsordnungen  $q_v$  in eckigen Klammern.

Die Gasphasen-Struktur von Allen<sup>[6]</sup> wird von der Allen-Struktur im Minimum der MNDO-Gesamtenergie zufriedenstellend wiedergegeben, und die Einelektronenaufnahme zum Radikal anion müßte den Diederwinkel auf etwa die Hälfte verringern. Die weitere Reduktion zum Dianion sollte sehr energieaufwendig sein (Abb. 1,  $\Delta\Delta H_f^{\text{MNDO}} (D_2 \rightarrow C_{2v}) \approx 660 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) und drastische Strukturänderungen bewirken: so sollte das Molekülgerüst eingebnet und geknickt werden (Abb. 1:  $\text{CCC} = 161^\circ$ ) und dabei ein nicht-stabilisiertes und daher extrem basisches Kohlenstoff- $\sigma$ -Elektronenpaar entstehen (Abb. 1:  $q_{C,\sigma}^{\text{MNDO}} = -0.78$ ). Die Protonierung dieses Kohlenstoffzentrums z. B. durch das verwendete Lösungsmittel könnte zu einem Allyl-Anion führen, bei dem die negative Ladung auf die beiden äußeren Kohlenstoffzentren verteilt ist (Abb. 1:  $q_C^{\text{MNDO}} = -0.50$ ).

Gut erfunden? Umsetzung von Tetraphenylallen in über Na/K entwässertem Diethylether ( $c_{\text{H}_2\text{O}} < 1 \text{ ppm}$ ) unter Argon mit einem durch Vakuumdestillation erzeugten Natrium-Spiegel bei Raumtemperatur<sup>[7]</sup> (vgl. [1a]) liefert eine dunkelrote Lösung<sup>[8]</sup>, aus der sich schwarze, metallisch glänzende Kristalle von Tetraphenylallylnatrium-Diethylether 1 abscheiden<sup>[9]</sup>. Die Struktur der Verbindung (Abb. 2) entspricht weitgehend der vorausberechneten (Abb. 1): es wird ein Allyl-Anion mit C-C-Abständen von ca. 139 pm und einem C-C-C-Knickwinkel von etwa 130° gefunden.

Beim Betrachten der Struktur von 1 (Abb. 2) fällt insbesondere der intramolekulare Käfig aus einander gegenüberliegenden Phenylringen ins Auge, in welchen das  $\text{Na}^{\oplus}$ -Gegenion eingefangen ist und der durch das zusätzlich koordinierte Diethylether-Molekül in W-Konformation als „Sol-

vat-Pfropfen“ verschlossen wird. Eine Literatursuche nach weiteren Verbindungen mit ähnlichem „intramolekularem Alkalimetall-Kation-Sandwich“ blieb erfolglos<sup>[10]</sup>.

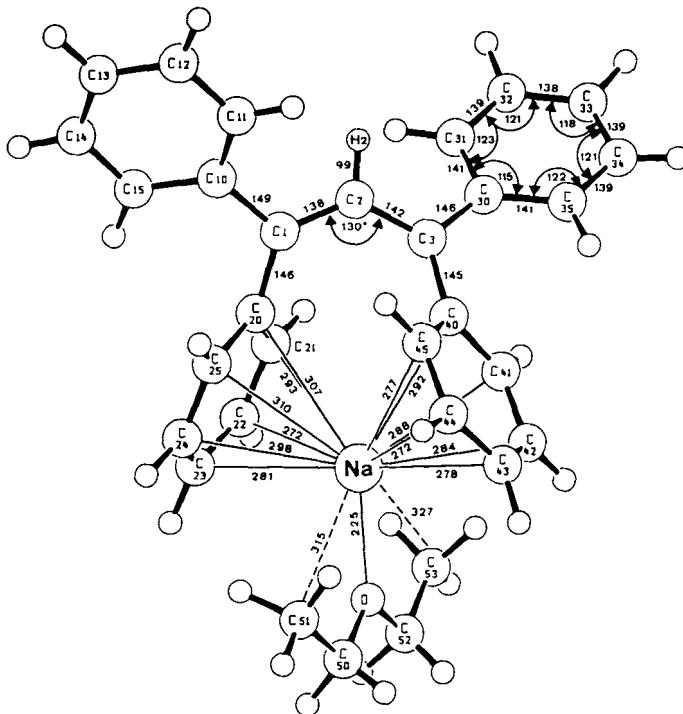


Abb. 2. Struktur von 1 [9]. Wichtige Abstände [pm,  $\pm 0.8$ ] und Winkel [ $^\circ$ ,  $\pm 0.3$ ]: C1-C2 138, C2-C3 142, C2-H2 99, C1-C(Ring) 145, C3-C(Ring) 149, C-C(Ring) 139, Na-C(Ring) 272–310, Na-O 225, O-C50 144; C1-C2-C3 130, C10-C1-C20 117, C30-C3-C40 120, C50-O-C52 113, (C10-C1-C20)/(C30-C3-C40) 46, (C11-C10-C15)/(C1-C2-C3) 40, (C31-C30-C35)/(C1-C2-C3) 49, (C21-C20-C25)/(C1-C2-C3) 58, (C41-C40-C45)/(C1-C2-C3) 55.

Umfangreiche MNDO-Energiehyperflächen-Berechnungen an der Modell-Verbindung Diphenylallylnatrium-Diethylether<sup>[5, 11]</sup>, deren Struktur im Minimum der Gesamtenergie die experimentelle Struktur zufriedenstellend wiedergibt (Abb. 1 und 3a), liefern für das Entstehen des intramolekularen Dibenzolnatrium-Sandwiches folgende plausible Erklärung: Das Diphenylallyl-Anion weist in seiner energiebegünstigten  $C_2$ -Struktur, in der die einander gegenüberliegenden Phenylringe jeweils um  $41^\circ$  um die  $C_{\text{Allyl}}-C_{\text{phenyl}}$ -Bindung gedreht sind, an den fünf äußeren Ringkohlenstoffzentren eine negative Gesamtladung von  $q_C = -0.47$  auf, welche die der terminalen Allylkohlenstoffzentren von  $-0.36$  übertrifft (Abb. 3b). Wird daher in der vorgegebenen Ausgangsstruktur das  $\text{Na}^{+@}$ -Gegenkation an einem der Allyl-Zentren angebracht, so „läuft“ es auf einem „Barriere-losen“ Pfad der MNDO-Hyperfläche zwischen die beiden spitzwinklig übereinanderliegenden Phenylringe in das Zentrum größtmöglicher Kontaktionenpaar-Wechselwirkung (Abb. 3b). Die Gesamtladung am Na-Zentrum wird zu  $+0.34$  berechnet; im vorgestellten  $\text{Na}^{+}$ -Allyl anion-Salz sollten somit überwiegend kovalente Komplexierungsanteile vorliegen. Der den Kohlenwasserstoff-Käfig verschließende Solvatether-Pfropfen addiert in W-Konformation den größten Betrag zur MNDO-Bindungsenthalpie<sup>[11]</sup>.

Insgesamt liefern Strukturbestimmungen an gezielt gezüchteten Einkristallen zweierlei Informationen von aktuellem Interesse<sup>[1]</sup>: Neuartige Bindungsmöglichkeiten<sup>[1a]</sup> wie hier der intramolekulare  $\text{Na}^{+}$ -Sandwich werden entdeckt und Hinweise auf mikroskopische Reaktionspfade<sup>[12]</sup> kom-

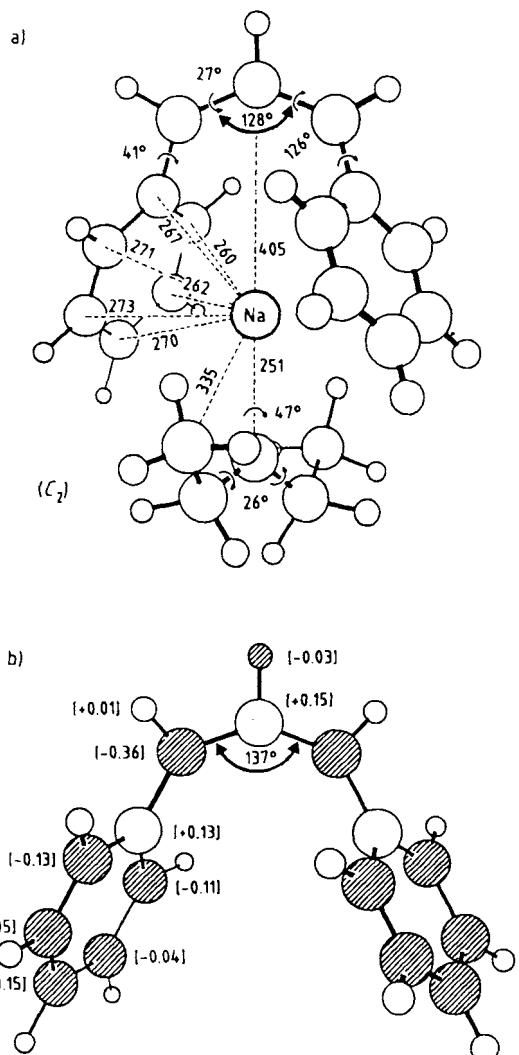


Abb. 3. MNDO-Energiehyperflächen-Berechnungen an Diphenylallylnatrium-Diethylether [5, 11]. a) Struktur, Bindungslängen in pm, b) Struktur und Ladungsverteilung des Diphenylallyl-Anions.

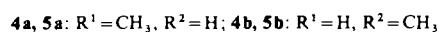
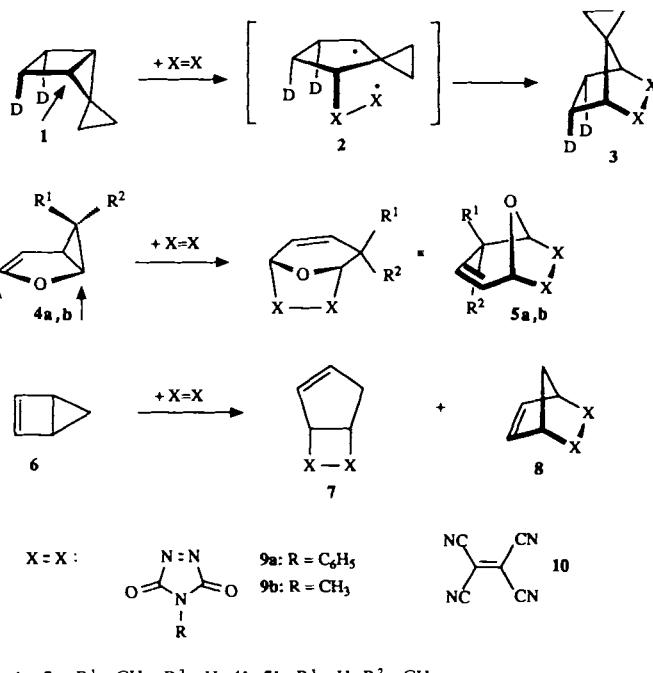
plizierter Redox-Prozesse über oder zu Kontaktionenpaaren<sup>[1b]</sup> erhalten.

Eingegangen am 27. April 1990 [Z 3936]

- [1] a) H. Bock, K. Ruppert, D. Fenske, *Angew. Chem. 101* (1989) 1717; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 28* (1989) 1685; b) H. Bock, P. Hänel, H.-F. Herrmann, *Z. Naturforsch. B45* (1990), im Druck.
- [2] H. Bock, H.-F. Herrmann, D. Fenske, H. Goessmann, *Angew. Chem. 100* (1988) 1125; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 27* (1988) 1067, zit. Lit.
- [3] H. Bock, K. Ruppert, K. Merzweiler, D. Fenske, H. Goessmann, *Angew. Chem. 101* (1989) 1715; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 28* (1989) 1684, zit. Lit.
- [4] Vgl. z. B.  $[(\text{NC})_2\text{C} = \text{C}(\text{CN})_2]^{+}\text{Na}^{+}$  (H. Bock, K. Ruppert, D. Fenske, H. Goessmann, unveröffentlicht).
- [5] Zu den MNDO-Rechnungen vgl. [1]; verwendete Na-Parameter:  $U_{\text{ss}} = -4.611 \text{ eV}$ ;  $U_{\text{pp}} = -2.3643 \text{ eV}$ ;  $\xi_s = 0.73384 \text{ a.u.}$ ;  $\xi_p = 0.82957 \text{ a.u.}$ ;  $\beta_s = -1.14529 \text{ eV}$ ;  $\beta_p = -1.14101 \text{ eV}$ ;  $\alpha = 1.26193 \text{ \AA}^{-1}$ ;  $g_{\text{ss}} = 7.20 \text{ a.u.}$ ;  $g_{\text{sp}} = 5.18 \text{ a.u.}$ ;  $g_{\text{pp}} = 5.43 \text{ a.u.}$ ;  $h_{\text{sp}} = 4.233 \text{ a.u.}$ ;  $h_{\text{pp}} = 0.6428 \text{ a.u.}$  Diese Daten sind analog zu den im Programm bereits enthaltenen Parametern für Li und den zusätzlich für K abgeleiteten (Z. Havlas, unveröffentlicht) ermittelt worden.
- [6] Y. Ohshima, S. Yamamoto, N. Nakata, K. Kuchiku, *J. Phys. Chem. 91* (1987) 4696, zit. Lit. Für Tetraphenylallen haben wir unterdessen aus einer Einkristall-Bestimmung folgende Strukturparameter erhalten:  $\text{C} = \text{C} 132 \text{ pm}$ ,  $\text{C} = \text{C} = \text{C} 173.5^\circ$ ,  $\omega(\text{C}_2\text{C} \cdots \text{CC}_2) 87.1^\circ$  (H. Bock, K. Ruppert, unveröffentlicht).
- [7] Vakuumdestillation von 120 mg (5.2 mmol) Na in einer Schlenk-Falle liefert einen Natrium-Spiegel, der mit 900 mg (2.6 mmol) Tetraphenylallen,

- gelöst in 25 mL von Na/K-Legierung abdestilliertem Diethylether, unter Ar bei Raumtemperatur in 0.5 h zu einer dunkelroten Lösung reagiert. Nach mehrätigem Stehen haben sich schwarze, extrem luft- und feuchtigkeitsempfindliche Kristalle abgeschieden, die in einem Strom aus nachgereinigtem N<sub>2</sub> gehandhabt werden müssen.
- [8] Zu NMR-Untersuchungen der Reduktion von Tetraphenylallen mit Li, Na oder K in Ether vgl. A. Rajca, L. M. Tolbert, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 1783; *ibid.* **107** (1985) 2971, zit. Lit.; zugehörige Berechnungen: A. Rajca, A. Steitwieser, Jr., L. M. Tolbert, *ibid.* **109** (1987) 1790. Vgl. auch den Literaturüberblick von G. Fraenkel, A. Chow, W. R. Winchester, *ibid.* **112** (1990) 1382, 2582.
- [9] Kristallstrukturanalyse: C<sub>27</sub>H<sub>21</sub>Na·O(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>,  $a = 898.1(6)$ ,  $b = 1666.8(10)$ ,  $c = 1660.6(9)$ ,  $\beta = 92.41(3)$ ,  $V = 2483.7 \times 10^6 \text{ pm}^3$  (200 K), Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $Z = 4$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.7 \text{ cm}^{-1}$ , STOE-STADI-IV-Vierkreisdiffraktometer, 2θ-Bereich: 3–56°,  $\omega$ -Scan, 5955 gemessene Reflexe, davon 3364 unabhängige mit  $I > 2\sigma(I)$ , Strukturaufklärung durch Patterson-Methoden, SHELSX-86, SHELX-76, SCHAKAL,  $R = 0.066$ ,  $R_w = 0.042$ ; C-, O-, Na-Lagen anisotrop, alle H-Lagen gefunden und isotrop verfeinert. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54698, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [10] Bekannt sind zahlreiche „Alkalimetall-Kation-Halbsandwich“-Verbindungen (vgl. die Zusammenfassungen von W. N. Setzer, P. von R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* **24** (1985) 353, C. Schade, P. von Schleyer, *ibid.* **27** (1987) 169) sowie der von uns synthetisierte intermolekulare „Na(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>-Komplex“ zwischen jeweils zwei Tetraphenylethen-Dianion-Na<sup>+</sup>-Kontaktaaren [1a]. Intramolekulare Bis(μ<sup>3</sup>-benzyliden)-phosphonium-Komplexe von Na<sup>+</sup> und K<sup>+</sup> beschreiben H. Schmidbaur, U. Deschler, B. Milewski-Mahlra, B. Zimmer-Gasser, *Chem. Ber.* **114** (1981) 608. Hingewiesen sei in diesem Zusammenhang auch auf die Strukturbestimmungen von C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>Li<sup>-</sup>pmida durch E. Weiss, U. Schürmann, H. Dietrich, W. Mahdi, *J. Organomet. Chem.* **332** (1987) 299, C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>Li<sup>-</sup>tmida durch H. Köster, E. Weiss, *Chem. Ber.* **115** (1982) 3422, sowie 1,3-Diphenylallyllithium-Diethylether durch G. Boche, H. Etzrodt, M. Marsch, W. Massa, G. Baum, H. Dietrich, W. Mahdi, *Angew. Chem.* **98** (1986) 84; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 104.
- [11] Die MNDO-Rechnungen sind mit dem freundlicherweise von T. Clark (Universität Erlangen-Nürnberg) zur Verfügung gestellten Programm paket SCAMP IV/1 auf der VAX 11/750 unseres Arbeitskreises durchgeführt worden; die verwendeten Na-Parameter sind in [5] spezifiziert. Aus der Strukturbestimmung stammen lediglich die Daten der Phenylringe; alle anderen Bindungslängen und -winkel wurden optimiert. Die MNDO-Bildungsenthalpien  $\Delta H_f^0$  [kJ mol<sup>-1</sup>] betragen: Diphenylallyl-Anion +211, Diphenylallylnatrium -218, Diphenylallylnatrium-Diethylether -539. Experimentelle (Abb. 2) und berechnete Strukturdaten (Abb. 3a) stimmen zufriedenstellend überein. Ausnahmen sind die zu kurzen Na-C<sub>phenyl</sub>-Abstände und die infolge der hierdurch bedingten sterischen Überfüllung etwa 20 pm zu lang berechnete koordinative Na-O-Bindung.
- [12] Vgl. hierzu „Wie reagieren Moleküle mittlerer Größe?“ H. Bock, *Abh. Math.-Naturwiss. Kl. Akad. Wiss. Lit. Mainz* 1986, Nr. 2, S. 1–35; *Polyhedron* **7** (1988) 2429; *Österr. Chem. Z.* **90** (1989) 142.

zwischenstufe **2**, die sich dann im zweiten Schritt zum stabilen Cycloaddukt **3** schließt. Eine analoge *endo*-Stereospezifität wird auch bei der Addition von Olefinen wie Maleinsäureanhydrid, Fumaro- und Maleonitril an Bicyclo[2.1.0]pentan<sup>[3]</sup>, von **9a** an Tricyclo[3.2.0.0<sup>2,4</sup>]heptan<sup>[4]</sup> und von **9b** an Bicyclo[1.1.0]butan<sup>[5]</sup> beobachtet. *exo*-Stereospezifität findet man dagegen bei der Homo-Diels-Alder-Reaktion von Tetracyanethylen **10**, *N*-Phenylmaleinimid oder Fumaronitril an die 6-Methylhomofurane **4a,b**<sup>[6]</sup>, bei der es sich aufgrund der stereospezifischen *cis*-Addition der Dienophile (Fumaro- und Maleonitril) um eine konzertierte [(<sub>o</sub>2, +<sub>o</sub>2) +<sub>o</sub>2]-Cycloaddition handeln dürfte. Bicyclo[2.1.0]pent-2-en **6** reagiert mit **10** vorwiegend im Sinne einer Homo-Diels-Alder-Reaktion zum Addukt vom Typ **7**<sup>[7]</sup> und mit **9a,b** im Sinne einer [<sub>o</sub>2 +<sub>o</sub>2]-Cycloaddition zu Addukten vom Typ **8**<sup>[8]</sup>. Hier berichten wir über den überraschenden stereochemischen Verlauf der Bicyclo[2.1.0]penten-Cycloaddition, der zeigt, daß in diesem Fall auch die Homo-Diels-Alder-Reaktion zweistufig abläuft.



Die Frage, von welcher Seite das Dienophil das Bicyclo[2.1.0]pentensystem angreift, haben wir mit den bekannten Bicyclopentenestern **6a, b**<sup>[9]</sup> als Modellverbindungen geklärt. Die getrennten Diastereomere **6a** und **6b** reagieren jeweils mit **10** bereits bei 3 °C über Nacht in Toluol quantitativ und stereospezifisch zu den formalen Homo-Diels-Alder-Addukten **7a** bzw. **7b**. Die Struktur sowie die stereochemische Anordnung der Substituenten an C-4 in den Diastereomeren **7a, b** konnte <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch ermittelt werden. Bei der angegebenen Zuordnung<sup>[10]</sup> absorbiert das zur Methylgruppe an C-4-*cis*-ständige Wasserstoffatom 5-H von **7b** ( $\delta = 3.81$ ) bei höherem Feld als das entsprechende *trans*-ständige Wasserstoffatom 5-H von **7a** ( $\delta = 4.30$ ) in Übereinstimmung mit den zur Methylgruppe an C-5 *cis*- und *trans*-ständigen Wasserstoffatomen 1,4-H<sub>2</sub> von **6b** ( $\delta = 2.03$ ) und **6a** ( $\delta = 2.38$ )<sup>[9]</sup>. Unabhängig davon läßt sich diese Zuordnung durch NOE-<sup>1</sup>H-NMR-Differenzspektren überprüfen. Bei Einstrahlung der Resonanzfrequenz des 4-Methylsignals ist im Spektrum von **7b** die durch den Kern-Overhauser-Effekt hervorgerufene Intensitätssteigerung des Signals von 5-H (relativ zu 3-H) infolge des geringeren räumlichen Abstands von 5-H zu 3-H zu beobachten.

## Mechanismus der Cycloaddition von Bicyclo[2.1.0]pent-2-en: Eine nichtkonzertierte Homo-Diels-Alder-Reaktion \*\*

Von Frank-Gerrit Klärner\* und Manfred Naumann

Professor Wolfgang R. Roth zum 60. Geburtstag gewidmet

Roth und Martin<sup>[1]</sup> haben den *endo*-stereospezifischen Verlauf der [<sub>o</sub>2 +<sub>o</sub>2]-Cycloaddition von 4-Phenyl-4H-1,2,4-triazol-3,5-dion **9a** an das Bicyclo[2.1.0]pentanderivat **1** als Ausdruck eines zweistufigen Prozesses interpretiert. Im ersten Schritt postulieren die Autoren einen auch nach MO-Betrachtungen<sup>[12]</sup> elektronisch begünstigten Rückseitenangriff von **9a** auf die gespannte, zentrale Cyclopropanbindung von **1** unter Bildung der reaktiven Diradikal-

[\*] Prof. Dr. F.-G. Klärner, Dipl.-Chem. M. Naumann

Fakultät für Chemie der Universität  
Postfach 10 21 48, D-4630 Bochum 1

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