

80.16(5), $\gamma = 65.16(4)^\circ$, $V = 1139.6 \text{ \AA}^3$, $Z = 1$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.62 \text{ g cm}^{-3}$, $M_{\text{ox.}}$ -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 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^{III} -Komplexe wird häufig der Hamilton-Operator $H = -2JS_1S_2 - J(S_1 \times S_2)^2$ verwendet. Versuche, χ_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^{III} -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. Muhonen, *ibid.* 25 (1986) 4692.
 [11] P. Chaudhuri, K. Oder, K. Wiegardt, 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...O-Abstand in dimeren, H-verbrückten Cu^{II} -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 $J = J_0 e^{-ar}$ beschrieben werden [2d]; die Auftragung $\ln | -2J |$ gegen r ist linear. Für a 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 [(Fluorenon $^{\ominus}$){Na $^{\oplus}$ (dme) $_2$ }] $_2$ (dme = Dimethoxyethan) $^{[2]}$ 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 ((H $_3$ C) $_2$ N) $^{\oplus}$ C=C $^{\oplus}$ (N(CH $_3$) $_2$) $_2$ $^{[3]}$ und -Di-

anion (H $_3$ C) $_2$ C $^{\ominus}$ - $^{\ominus}$ C(C $_6$ H $_5$) $_2$ $^{[1a]}$. Bei Molekül-Anionen wurde zusätzlich beobachtet, daß sich um die Gegenkationen mit ihren meist hohen Koordinationszahlen Dimere $^{[2]}$, Raumnetzstrukturen $^{[4]}$ oder unendliche Kontaktionenpaar-Bänder $^{[1a]}$ bilden und dabei ungewöhnliche Verknüpfungselemente wie intermolekulare „Dibenzolnatrium-Sandwich“-Doppelkegel $^{[1a]}$ auftreten können.

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

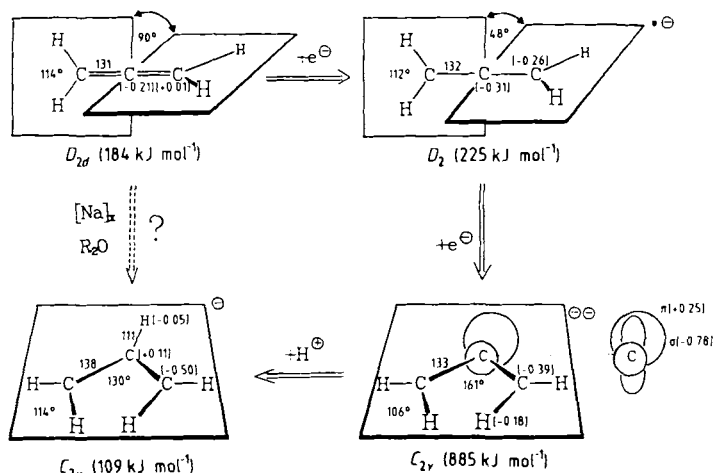


Abb. 1. MNDO-optimierte Strukturen (Bindungslängen in pm) von Allen, seinem Radikalanion und Dianion sowie von dessen Protonierungsprodukt Allyl-Anion mit MNDO-Bildungsenthalpien ΔH_f^{MNDO} [kJ mol $^{-1}$] in runden und MNDO-Ladungsordnungen q_e in eckigen Klammern.

Die Gasphasen-Struktur von Allen $^{[6]}$ wird von der Allen-Struktur im Minimum der MNDO-Gesamtenergie zufriedenstellend wiedergegeben, und die Einelektronenaufnahme zum Radikalanion müßte den Diederwinkel auf etwa die Hälfte verringern. Die weitere Reduktion zum Dianion sollte sehr energieaufwendig sein (Abb. 1, ΔH_f^{MNDO} ($D_2 \rightarrow C_{2v}$) $\approx 660 \text{ kJ mol}^{-1}$) und drastische Strukturänderungen bewirken: so sollte das Molekülgerüst eingeebnet und geknickt werden (Abb. 1: $\angle \text{CCC} = 161^\circ$) und dabei ein nicht-stabilisiertes und daher extrem basisches Kohlenstoff- σ -Elektronenpaar entstehen (Abb. 1: $q_{\text{C},\sigma}^{\text{MNDO}} = -0.78$). 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: $q_{\text{C}}^{\text{MNDO}} = -0.50$).

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 $^{[7]}$ (vgl. $^{[1a]}$) liefert eine dunkelrote Lösung $^{[8]}$, aus der sich schwarze, metallisch glänzende Kristalle von Tetraphenylallylnatrium-Diethylether 1 abscheiden $^{[9]}$. Die Struktur der Verbindung (Abb. 2) entspricht weitgehend der vorausgerechneten (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 Na $^{\oplus}$ -Gegenion eingefangen ist und der durch das zusätzlich koordinierte Diethylether-Molekül in W-Konformation als „Sol-

[*] 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 π -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].

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

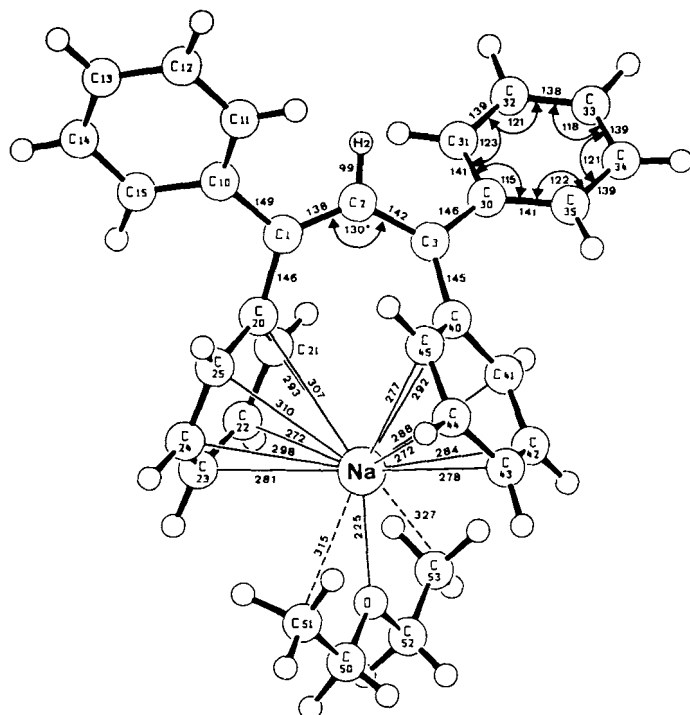
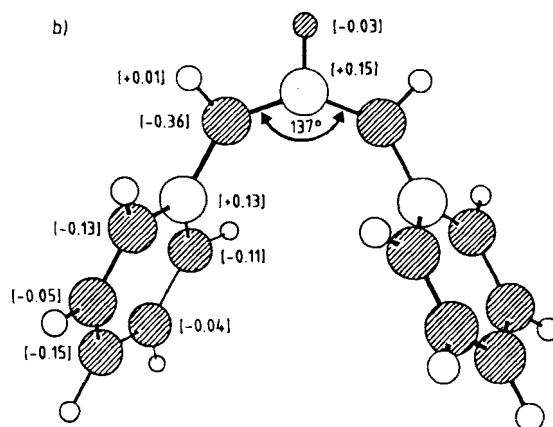
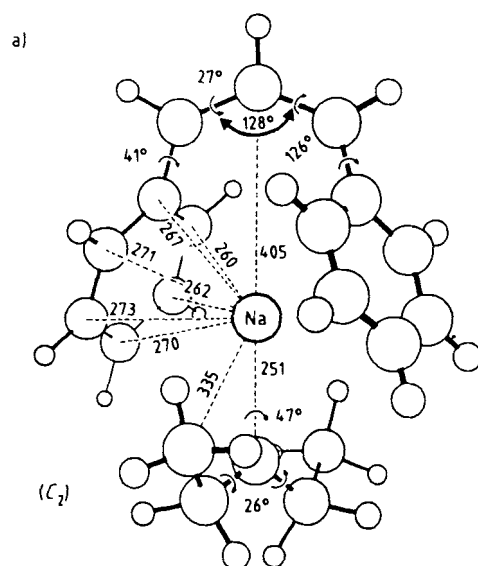


Abb. 2. Struktur von 1 [9]. Wichtige Abstände [pm, ± 0.8] und Winkel [$^{\circ}$, ± 0.3]: C1-C2 138, C2-C3 142, C2-H2 99, C1-C(Ring) 145, C3-C(Ring) 149, C-C(Ring) 139, Na...C(Ring) 272–310, Na-O 225, O-C50 144; C1-C2-C3 130, C10-C1-C20 117, C30-C3-C40 120, C50-O-C52 113, (C10-C1-C20)/(C30-C3-C40) 46, (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^[5,11], 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° um die C_{Allyl} - C_{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 $Na^{\delta+}$ -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 $Na^{\delta+}$ -Allylanion-Salz sollten somit überwiegend kovalente Komplexierungs-Anteile vorliegen. Der den Kohlenwasserstoff-Käfig verschließende Solvather-Pfropfen addiert in W-Konformation den größten Betrag zur MNDO-Bindungs-enthalpie^[11].

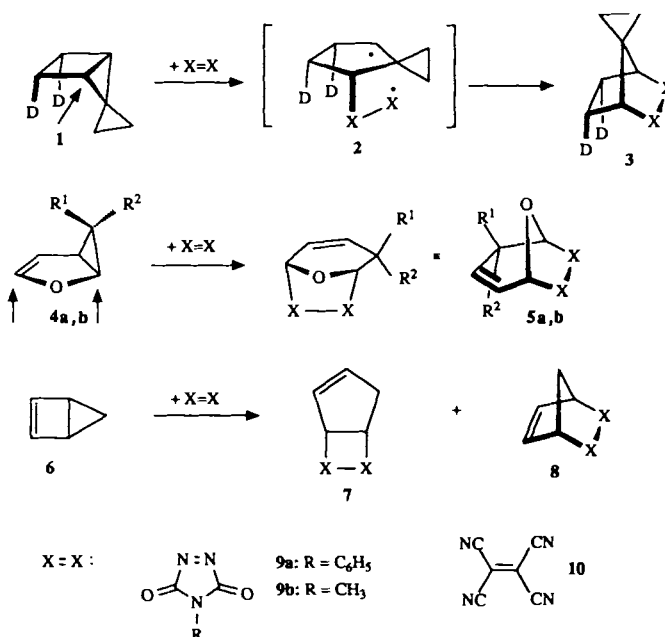
Insgesamt liefern Strukturbestimmungen an gezielt gezüchteten Einkristallen zweierlei Informationen von aktuellem Interesse^[1]: Neuartige Bindungsmöglichkeiten^[1a] wie hier der intramolekulare $Na^{\delta+}$ -Sandwich werden entdeckt und Hinweise auf mikroskopische Reaktionspfade^[12] kom-



gelöst in 25 mL von Na/K-Legierung abdestilliertem Diethylether, unter Ar bei Raumtemperatur in 0,5 h zu einer dunkelroten Lösung reagiert. Nach mehrtägigem Stehen haben sich schwarze, extrem luft- und feuchtigkeitsempfindliche Kristalle abgeschieden, die in einem Strom aus nachgereinigtem N₂ 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: C₂H₂Na · O(C₂H₅)₂, *a* = 898.1(6), *b* = 1666.8(10), *c* = 1660.6(9), β = 92.41(3)°, *V* = 2483.7 × 10⁶ pm³ (200 K), Raumgruppe *P*2₁/*n*, *Z* = 4, μ (MoK α) = 0.7 cm⁻¹, STOE-STADI-IV-Vierkreisdiffraktometer, 2 θ -Bereich: 3–56°, ω -Scan, 5955 gemessene Reflexe, davon 3364 unabhängige mit *I* > 2 σ (*I*), Strukturaufklärung durch Patterson-Methoden, SHELXS-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(C₆H₅)₂-Komplex“ zwischen jeweils zwei Tetraphenylethen-Dianion-Na⁺-Kontaktpaaren [1a]. Intramolekulare Bis(μ^3 -benzyliden)-phosphonium-Komplexe von Na⁺ und K⁺ beschreiben H. Schmidbaur, U. Deschler, B. Milewski-Mahrla, B. Zimmer-Gasser, *Chem. Ber.* 114 (1981) 608. Hingewiesen sei in diesem Zusammenhang auch auf die Strukturbestimmungen von C₃H₅Li · pmdta durch E. Weiss, U. Schürmann, H. Dietrich, W. Mahdi, *J. Organomet. Chem.* 332 (1987) 299, C₃H₅Li · tmeda durch H. Köster, E. Weiss, *Chem. Ber.* 115 (1982) 3422, sowie 1,3-Diphenylallyllithium-Diethylether durch G. Boche, H. Eitzrodt, 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 Programmpaket 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 ΔH_f° [kJ mol⁻¹] 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_{phenyl}-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^[3], von 9a an Tricyclo[3.2.0.0^{2,4}]heptan^[4] und von 9b an Bicyclo[1.1.0]butan^[5] 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^[6], bei der es sich aufgrund der stereospezifischen *cis*-Addition der Dienophile (Fumaro- und Maleonitril) um eine konzertierte [($\sigma_2 + \pi_2$) + π_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^[7] und mit 9a, b im Sinne einer [2 + 2]-Cycloaddition zu Addukten vom Typ 8^[8]. 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.



4a, 5a: R¹ = CH₃, R² = H; 4b, 5b: R¹ = H, R² = CH₃

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^[1] haben den *endo*-stereospezifischen Verlauf der [($\sigma_2 + \pi_2$)-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^[2] elektronisch begünstigten Rückseitenangriff von 9a auf die gespannte, zentrale Cyclopropanbindung von 1 unter Bildung der reaktiven Diradikal-

Die Frage, von welcher Seite das Dienophil das Bicyclo[2.1.0]pentensystem angreift, haben wir mit den bekannten Bicyclopentenestern 6a, b^[9] 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 ¹H-NMR-spektroskopisch ermittelt werden. Bei der angegebenen Zuordnung^[10] absorbiert das zur Methylgruppe an C-4 *cis*-ständige Wasserstoffatom 5-H von 7b (δ = 3.81) bei höherem Feld als das entsprechende *trans*-ständige Wasserstoffatom 5-H von 7a (δ = 4.30) in Übereinstimmung mit den zur Methylgruppe an C-5 *cis*- und *trans*-ständigen Wasserstoffatomen 1,4-H₂ von 6b (δ = 2.03) und 6a (δ = 2.38)^[9]. Unabhängig davon läßt sich diese Zuordnung durch NOE-¹H-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 räum-

[*] 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.