

sens der erste isolierbare Cobaltacyclopentadien-Komplex mit einem  $\pi$ -gebundenen Liganden (Alken oder Alkin)<sup>[11]</sup>.

Die cobaltzentrierte [2 + 2 + 2]-Cycloaddition mit **B** beobachtet man schließlich mit aktivierten Alkinen wie Acetylendicarbonsäuredimethylester (DMAD) oder Tolan. So führt die Reaktion von **1** mit DMAD quantitativ zum braunen, kristallinen  $\eta^4$ -Cyclohexadien-Komplex **4a** mit einem verbrückten Ligandensystem. Spektroskopische Daten zeigen eindeutig, daß die Cyclisierung unter Einbeziehung der C-C-Doppelbindung der 3-Butenyl-Kette erfolgt<sup>[17]</sup>. Strukturbeweisend sind die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale der ursprünglich olefinischen Kohlenstoffatome der 3-Butenyl-Kette, die in **4a** bei  $\delta = 35.32$  und 42.55 als Dublett bzw. Triplet mit jeweils  $^1J_{\text{CH}} = 126$  Hz erscheinen. Eine Röntgenstrukturanalyse des analog mit Tolan gebildeten Komplexes **4b** bestätigt das Vorliegen eines infolge „Verhenkelung“ verzerrten Cyclohexadien-Rings<sup>[6b]</sup>.

Die Fixierung der C-C-Doppelbindung am Komplexfragment **B** hat offensichtlich zur Folge, daß einzelne Schritte der Cycloadditionsreaktion in Abhängigkeit von der Natur der Alkin-Substituenten mit erheblichen Aktivierungsbarrieren verbunden sind. So beobachtet man am Komplexfragment **B** keine katalytische Alkin-Trimerisierung, sondern die chemo-selektive Bildung von **2**, **3** oder **4**. Die Isolierbarkeit und vor allem die unerwartete Inertheit<sup>[12]</sup> von **3** kann darüber hinaus als ein weiterer Hinweis darauf gewertet werden, daß die Cobalt-vermittelte Cyclohexadien-Bildung über einen ( $\eta^2$ -



Alkin)cobaltacyclopenten-Komplex **C**<sup>[13]</sup> als reaktive Zwischenstufe abläuft.

Eingegangen am 21. Dezember 1990 [Z 4282]

CAS-Registry-Nummern:

**1**, 132157-56-3; **2**, 132157-57-4; **3**, 132157-58-5; **4a**, 132157-59-6; **4b**, 132157-60-9;  $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3$ , 14630-40-1;  $(\text{CH}_2)_4(\text{C}\equiv\text{CH})_2$ , 871-84-1;  $\text{H}_3\text{CO}_2\text{C}\equiv\text{CCO}_2\text{CH}_3$ , 762-42-5;  $\text{H}_5\text{C}_6\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$ , 501-65-5.

- [1] C.-A. Chang, C. G. Francisco, T. R. Gadek, J. A. King, Jr., E. D. Sternberg, K. P. C. Vollhardt in B. M. Trost, C. R. Hutchinson (Hrsg.): *Organic Synthesis Today and Tomorrow*, Pergamon, Oxford 1981, S. 81; K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem.* 96 (1984) 525; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 539.
- [2] E. D. Sternberg, K. P. C. Vollhardt, *J. Org. Chem.* 49 (1984) 1574.
- [3] D. W. Macomber, A. G. Verma, *Organometallics* 7 (1988) 1241.
- [4] Y. Wakatsuki, H. Yamazaki, *J. Organomet. Chem.* 139 (1977) 169; U. Kölle, B. Fuss, *Chem. Ber.* 119 (1986) 116; Rhodium: P. Caddy, M. Green, E. O'Brien, L. E. Smart, P. Woodward, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1980, 962.
- [5] Bei der Konzipierung des Liganden wurde neben präparativen Gesichtspunkten (Peralkylierung des Cyclopentadienylrings) berücksichtigt, daß sich nur bei geeigneter Kettenlänge ein Cobaltkomplexfragment mit möglichst starrem Chelatgerüst bildet. Die mit einer EHMO-Rechnung ermittelte Gesamtenergie des Modellkomplexfragments  $[\text{CpCo}(\eta^2-\text{C}_2\text{H}_4)]$  hängt nur unwesentlich vom  $\text{Cp-Co-C}_2\text{H}_4$ -Winkel ab: P. Hofmann, Technische Universität München, unveröffentlicht. Details zur Elektronenstruktur des Fragments  $\text{CpCoL}$ : P. Hofmann, M. Padmanabhan, *Organometallics* 2 (1983) 1273.
- [6] a) J. Okuda, K. H. Zimmermann, *Chem. Ber.* 122 (1989) 1645; *ibid.* 123 (1990) 1641. b) K. H. Zimmermann, *Dissertation*, Technische Universität München 1990; J. Okuda, E. Herdtweck, K. H. Zimmermann in K. H. Dötz, R. W. Hoffmann (Hrsg.): *Organic Synthesis via Organometallics*, Vieweg, Braunschweig 1991, S. 207.
- [7] Konsistente spektroskopische Daten und korrekte Elementaranalysen liegen für **2**, **3**, **4a** und **4b** vor: **2**:  $^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta = 2.07$ , 2.37 (q,  $^1J_{\text{CH}} = 119$  Hz,  $\text{SiCH}_3$ ), 8.80, 10.42, 12.48 (q,  $^1J_{\text{CH}} = 126$  Hz,  $\text{CCH}_3$ ), 19.63 (t,  $^1J_{\text{CH}} = 125$  Hz, C-1), 38.84 (t,  $^1J_{\text{CH}} = 126$  Hz, C-2), 44.40 (t,  $^1J_{\text{CH}} = 153$  Hz, C-4), 62.13 (d,  $^1J_{\text{CH}} = 153$  Hz, C-3), 93.21, 94.01, 94.07, 95.17, 98.26 (s, Fünfring-C), 109.80, 111.58 (s, C≡C). Keine Koaleszenz der Resonanzsignale diastereotoper Kohlenstoffatome bis +80 °C. **3**:  $^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta = 9.38$ , 9.58, 10.31, 11.62 (q,  $^1J_{\text{CH}} = 126$  Hz,  $\text{CCH}_3$ ), 19.58 (t,

$^1J_{\text{CH}} = 127$  Hz, C-1), 28.08 (t,  $^1J_{\text{CH}} = 127$  Hz, C-2), 30.08, 32.15, 39.42, 40.37 (t,  $^1J_{\text{CH}} = 126$  Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 48.56 (t,  $^1J_{\text{CH}} = 153$  Hz, C-4), 68.49 (d,  $^1J_{\text{CH}} = 151$  Hz, C-3), 76.42 (d,  $^1J_{\text{CH}} = 153$  Hz, CoCH), 81.10 (s, CoCH = C), 92.31, 93.51, 93.69, 96.57, 102.71 (s, Fünfring-C), 126.03 (d,  $^1J_{\text{CH}} = 153$  Hz, CoCH), 151.44 (s, CoCH = C). **4a**:  $^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta = 8.36$ , 8.73, 8.82, 9.30 (q,  $^1J_{\text{CH}} = 128$  Hz,  $\text{CCH}_3$ ), 18.97 (t,  $^1J_{\text{CH}} = 128$  Hz, C-1), 27.27 (t,  $^1J_{\text{CH}} = 133$  Hz, C-2), 35.32 (d,  $^1J_{\text{CH}} = 126$  Hz, C-3), 42.55 (t,  $^1J_{\text{CH}} = 126$  Hz, C-4), 50.90, 51.02, 52.09, 52.17 (q,  $^1J_{\text{CH}} = 146$  Hz, OCH<sub>3</sub>), 53.94, 59.88, 93.34, 98.44 (s, Sechsring-C), 85.36, 90.89, 91.65, 97.30, 99.84 (s, Fünfring-C), 168.88, 168.90, 173.37, 173.60 (s, CO).

[8] Röntgenstrukturanalyse von **2**: Rot Quadrat,  $0.75 \times 0.5 \times 0.5$  mm; Raumgruppe  $Pbca$  (Nr. 61);  $a = 14.251(1)$ ,  $b = 17.414$  (1),  $c = 18.234$  (2) Å;  $V = 4525$  Å<sup>3</sup>;  $\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{CoSi}_2$ ;  $M_r = 404.6$ ;  $Z = 8$ ;  $F(000) = 1740$ ;  $\rho_{\text{eff}} = 1.188$  g cm<sup>-3</sup>. Enraf-Nonius CAD-4, Mo<sub>Kα</sub>-Strahlung ( $\lambda = 0.70930$  Å), Graphit-Monochromator;  $T = -100 \pm 5$  °C;  $1.0 < \theta < 25.0$  °;  $\omega$ -Scan; Scan-Breite:  $1.50 + 0.30tg\theta$  ± 25% vor und nach jedem Reflex zur Untergrundbestimmung;  $t(\text{max}) = 90$  s; 4462 gemessene Reflexe, 3187 unabhängige Reflexe mit  $I > 1.0$  o ( $I$ ); 217 Parameter, Full-Matrix-Least-Squares-Verfeinerung; Direkt-Methoden, Differenz-Fourier-Technik; LP-Korrektur; numerische Absorptionskorrektur; Korrektur auf Zersetzung; Extinktion korrigiert; H-Atomlagen teilweise gefunden und mit isotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Anomale Dispersion berücksichtigt. Shift/Err: < 0.001 im letzten Verfeinerungscyclus; Restelektronendichte: +0.49/-0.46 e/Å<sup>3</sup>,  $R = 0.054$ ,  $R_w = 0.040$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55144, der Autoren und des Zeitschriftenzitals angefordert werden.

[9] M. E. Howden, R. D. W. Kemmitt, M. D. Schilling, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1980, 1716; M. Green, K. R. Nagle, C. M. Woolhouse, D. J. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 1793.

[10] Y. Wakatsuki, O. Nomura, K. Kitaura, K. Morokuma, H. Yamazaki, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 1907.

[11] K. Pörschke, *Angew. Chem.* 99 (1987) 1321; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 1288.

[12] Versuche zur intermolekularen [2 + 2 + 2]-Cycloaddition von DMAD an **3** führen zwar zur Bildung von **4a** in geringen Mengen, jedoch nicht von nachweisbaren Mengen an 5,6,7,8-Tetrahydronaphthalin-2,3-dicarbonsäure-dimethylester. Die große Differenz der  $^{13}\text{C}$ -chemischen Verschiebungen für die Kohlenstoffatome des Metallacyclus von **3**[7] deutet auf besondere Bindungsverhältnisse hin.

[13] Y. Wakatsuki, K. Aoki, H. Yamazaki, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 1123; M. Scozzaflava, A. M. Stolzenberg, *Organometallics* 7 (1988) 1073; M. E. Howden, R. D. W. Kemmitt, M. D. Schilling, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1983, 2459.

## $\{\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{dppm})_2\}_2(\mu\text{-TCNQ})$ , ein neuartiger Charge-Transfer-Komplex mit einem Donor mit Metall-Metall-Mehrfachbindung \*\*

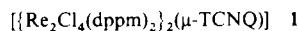
Von Stuart L. Bartley und Kim R. Dunbar \*

Synthetische Metalle sind ein fruchtbare Forschungsbereich; zahlreiche niedrigdimensionale Verbindungen sind nicht nur elektrisch leitfähig, sondern haben auch interessante optische und magnetische Eigenschaften<sup>[1]</sup>. Die Entdeckung hochleitfähiger Salze von Tetrathiafulvalen (TTF) und Tetramethyltetraselenafulvalen (TMTSF) mit TCNQ hat zu intensiver Suche nach neuen organischen Charge-Transfer(CT)-Komplexen geführt<sup>[2]</sup>. Unser Ziel ist die Synthese neuer anorganisch/organischer CT-Komplexe aus zweierartigen Übergangsmetallkomplexen mit M-M-Mehrfachbindungen und organischen Donoren oder Aczeptoren. Die

\* Prof. K. R. Dunbar, S. L. Bartley  
Center for Fundamental Materials Research und  
Department of Chemistry, Michigan State University  
East Lansing, MI 48824 (USA)

\*\* Diese Arbeit wurde vom Center for Fundamental Materials Research der Michigan State University und der National Science Foundation (Mittel für Röntgendiffraktometer, Projekt CHE-8403823) gefördert. Wir danken Dr. L. R. Falvello für die Hilfe bei der kristallographischen Verfeinerung. dppm = Bis(diphenylphosphino)methan; TCNQ = 7,7,8,8-Tetracyan-p-chinodimethan.

Eigenschaften redoxaktiver Zweikernkomplexe mit Metall-Metall-Bindungen lassen sich leicht durch Änderungen im Ligandenfeld maßschneidern<sup>[3]</sup>. Nach unserer Kenntnis ist jedoch die Reaktion von  $[\text{Mo}_2(\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{N}_4)_2](\text{Mo} \equiv \text{Mo})$  mit TCNE (Tetracyanethylen) das einzige Beispiel in der CT-Chemie, bei dem ein M-M-Mehrachbungssystem eingesetzt wurde<sup>[4]</sup>. Wir berichten hier über Darstellung, Struktur und Eigenschaften des neuen, paramagnetischen CT-Komplexes **1**.



Die Darstellung von **1** gelingt durch Reaktion von zwei Äquivalenten  $[\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{dppm})_2](E_{1/2(\text{ox})} = + 0.35 \text{ V vs Ag/AgCl})$  mit einem Äquivalent TCNQ ( $E_{1/2(\text{red})} = + 0.24 \text{ V}$ ) in THF oder  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  unter Stickstoff. Durch langsame Diffusion von THF-Lösungen der Ausgangsverbindungen bei  $0^\circ\text{C}$  wurden schwarze Kristalle von **1** erhalten. Wird die Reaktion bei Raumtemperatur unter normaler Durchmischung durchgeführt, verläuft sie über eine Zwischenstufe, bevor das stabile Produkt **1** entsteht. Sofort nach dem Zusammenmischen der Komponenten wird die Reaktionslösung intensiv blau und innerhalb von 24 h olivgrün<sup>[5]</sup>. Nach 48 h hat sich eine trübe, grünbraune Lösung gebildet. Abbildung 1 zeigt das Elektronenspektrum der Reaktionslösung

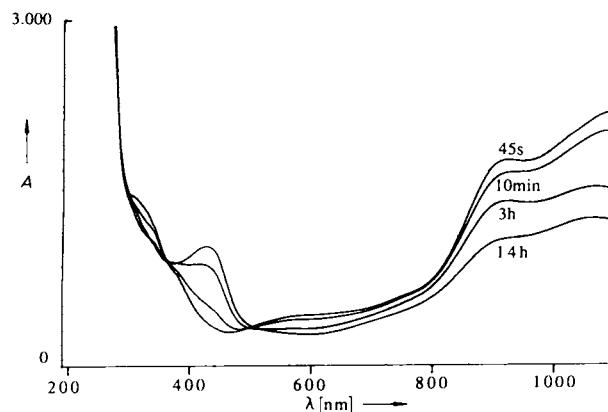


Abb. 1. Elektronenspektrum einer 2:1-Mischung von  $[\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{dppm})]$  und TCNQ in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .  $A$  = Absorption.

nach verschiedenen Zeiten. Die intensiven Absorptionen im nahen IR lassen sich durch eine Metall → TCNQ-CT-Bande und den Übergang in einen gemischtvalenten Zustand deuten. Die Absorption im energetisch höher liegenden sichtbaren Bereich ( $\lambda_{\text{max}} = 420 \text{ nm}$ ) steht in Einklang mit einem  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang des reduzierten TCNQs<sup>[6]</sup>.

Nach dem Zusammenmischen der Reaktanten in Dichlormethan wurden IR-Spektren aufgenommen. Die anfänglich blaue Lösung zeigt eine scharfe Bande der  $\nu(\text{C} \equiv \text{N})$ -Streckschwingung bei  $2195 \text{ cm}^{-1}$  und eine intensive, breite Absorption bei  $2118 \text{ cm}^{-1}$ . Lage und Zahl der  $\nu(\text{C} \equiv \text{N})$ -Banden deuten darauf hin, daß die blaue Phase sowohl teilreduziertes TCNQ als auch nicht reduziertes TCNQ enthält, das über mindestens eine CN-Gruppe koordiniert ist. Die Bande bei höherer Energie wird einer freien CN-Gruppe zugeordnet, während die breite Absorption bei  $2118 \text{ cm}^{-1}$  auf eine koordinierte CN-Gruppe hindeutet. Neutrales TCNQ zeigt eine einzige Nitril-Absorption bei  $2221 \text{ cm}^{-1}$ , die  $\text{C} \equiv \text{N}$ -Streckschwingung für  $\text{TCNQ}^\ominus$  absorbiert bei  $2183 \text{ cm}^{-1}$ <sup>[7]</sup>. Innerhalb mehrerer Stunden verschwinden die Absorptionsbänder der blauen Spezies, und zwei neue Absorptionsbänder

des Endprodukts werden sichtbar. Kristallines **1** in Nujol zeigt eine mittelstarke Bande bei  $2190 \text{ cm}^{-1}$  und eine intensive bei  $2109 \text{ cm}^{-1}$ . Da die  $\nu(\text{C} \equiv \text{N})$ -Streckschwingung der freien CN-Gruppe von **1** bei der gleichen Wellenzahl absorbiert wie die von vollständig reduziertem TCNQ (siehe oben), gehen wir von dieser Oxidationsstufe der stickstoffgebundenen TCNQ-Einheit aus. Die Verschiebungen der Streckschwingungen der metallgebundenen CN-Gruppe zu niedrigeren Frequenzen im Vergleich zu der von freiem TCNQ stehen in Einklang mit einer Rückbindung der  $\text{Re}_2$ -Einheit zum *N*-gebundenen TCNQ. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, daß zunächst ein teilweiser Charge-Transfer erfolgt, höchstwahrscheinlich zu einem 1:1-Produkt, das dann nach einem weiteren Charge-Transfer und einer Strukturänderung die 2:1-Verbindung **1** bildet. Die olivgrüne Phase ist ein Gemisch aus dem blauen Primärprodukt und dem grünbraunen Endprodukt.

Der CT-Komplex **1** zeigt einen starken Elektronenübergang bei ca.  $3000 \text{ cm}^{-1}$ , der bis in den mittleren IR-Bereich reicht. Diese Eigenschaft ist charakteristisch für CT-Phänomene und wurde bereits bei zahlreichen ähnlichen Komplexen beobachtet<sup>[8]</sup>. ESR-Spektren von **1** bei  $-160^\circ\text{C}$  (Abb. 2) deuten auf lokalisierte, nicht miteinander in Wechselwirkung stehende Spins der  $\text{Re}_2$ - und TCNQ-Einheiten hin. Der Feststoff zeigt ein breites isotropes Signal bei  $g_1 = 1.990$  und ein scharfes Signal bei  $g_2 = 2.002$ , während eine Lösung von **1** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  Signale der gleichen Erscheinungsformen bei  $g_1 = 1.987$  und  $g_2 = 1.984$  aufweist.

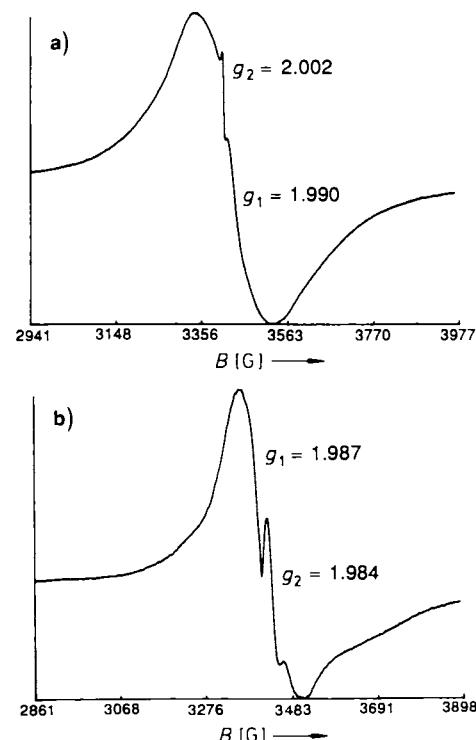


Abb. 2. ESR-Spektren von **1** bei  $-160^\circ\text{C}$  im Festkörper (a) und in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung (b).

selwirkung stehende Spins der  $\text{Re}_2$ - und TCNQ-Einheiten hin. Der Feststoff zeigt ein breites isotropes Signal bei  $g_1 = 1.990$  und ein scharfes Signal bei  $g_2 = 2.002$ , während eine Lösung von **1** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  Signale der gleichen Erscheinungsformen bei  $g_1 = 1.987$  und  $g_2 = 1.984$  aufweist.

Eine Kristallstrukturanalyse von **1**<sup>[9]</sup> bestätigt die 2:1-Zusammensetzung. In **1** liegt TCNQ erstmals als verbrückender zweizähniger Ligand vor. In der Struktur von **1** (Abb. 3) sind zwei  $\text{Re}_2$ -Einheiten über die *trans*-ständigen CN-Gruppen des verbrückenden TCNQ-Moleküls verbunden. Das Molekül ist zentrosymmetrisch mit dem Mittelpunkt der TCNQ-Einheit als Inversionszentrum. Die Umgebung beider Rhodiumatome in jeder  $\text{Re}_2$ -Einheit ist unterschiedlich. Das

CN-gebundene Metallzentrum Re1 ist oktaedrisch koordiniert (ein terminaler und ein äquatorialer Chloro-Ligand, N, P und Re2 bilden die Koordinationssphäre); Re2 ist trigonal-bipyramidal koordiniert, ähnlich wie die Ausgangsverbindung  $[Re_2Cl_4(dppm)_2]$ . Der gleiche Strukturtyp  $M_2L_9$  wurde schon früher von Walton et al. für den kationischen Komplex  $[Re_2Cl_3(dppm)_2(NCC_2H_5)_2](PF_6)$  beschrieben, in dem ein Chloro-Ligand eine axiale Position einnimmt<sup>[10]</sup>.

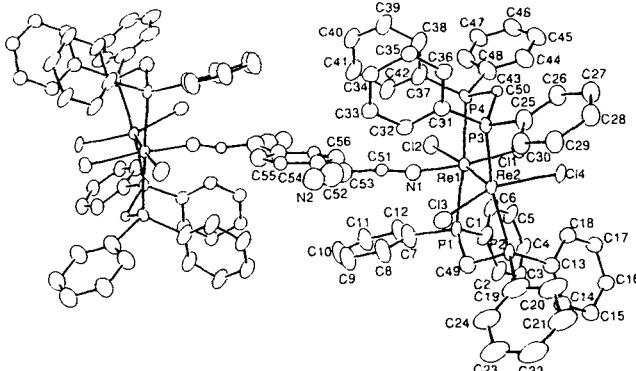


Abb. 3. Struktur von I im Kristall (ORTEP-Zeichnung, Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [ $^\circ$ ]: Re1-Re2 2.271(4), Re1-Cl1 2.40(1), Re1-Cl2 2.64(2), Re1-P1 2.51(1), Re1-N1 1.96(4), Re2-Cl3 2.33(1), Re2-Cl4 2.36(1), N1-C51 1.11(6), N2-C52 1.16(1); Re2-Re1-Cl1 98.1(4), Re2-Re1-Cl2 176.0(4), Re2-Re1-N1 91(1), Cl1-Re1-N1 169(1).

Bindungslängen und -winkel in der Dirhenium-Einheit von I (wichtige Werte siehe Legende von Abb. 3) liegen im für  $[Re_2Cl_4(dppm)_2]$ -Derivate üblichen Bereich<sup>[11]</sup>. Die Re-Re-Bindung von I (2.271(4) Å) ist länger als die des Ausgangskomplexes (2.234(3) Å), in dem eine Metall-Metall-Dreifachbindung vorliegt. Aufgrund der Depopulation eines antibindenden Orbitals durch Oxidation ( $\sigma^2\pi^4\delta^2\delta^{*2} \rightarrow \sigma^2\pi^4\delta^2\delta^{*1}$ ) würde man eine kürzere Metall-Metall-Bindung erwarten; aber die Anwendung eines  $M_2L_8$ -Bindungsschemas bedeutet eine zu starke Vereinfachung. Die kombinierten Auswirkungen der Strukturänderungen und  $\pi$ -Delokalisierung auf die Länge der Re-Re-Bindung müssen in die Überlegungen miteinbezogen werden. Es ist jedoch anzunehmen, daß der starke Einfluß eines axialen Chloro-Liganden zu einer Abschwächung des  $\sigma$ -Anteils der Metall-Metall-Bindung führt und eine Verlängerung des Re-Re-Abstandes bewirkt.

Die strukturanalytische Charakterisierung einer verbrückenden TCNQ-Einheit ist unseres Wissens präzedenzlos. Lediglich zwei kristallographisch belegte Beispiele von einzähnig  $\sigma$ -gebundenem TCNQ oder TCNE sind beschrieben<sup>[6]</sup>. Das Vorliegen eines  $\eta^4$ -TCNQ-Bindungstyps konnte zwar spektroskopisch an TCNQ-Komplexen mit dem instabilen  $[CpMn(CO)_2]$ -Fragment nachgewiesen werden, jedoch wird über eine Festkörperstruktur nichts berichtet<sup>[12]</sup>. Hünig et al. konnten in den letzten Jahren zeigen, daß  $N,N'$ -Dicyanochinondiimine (DCNQIs) über das Stickstoffatom der CN-Gruppen mit Metall-Ionen und organischen Donormolekülen wechselwirken<sup>[13]</sup>. Ihre Ergebnisse sind im Hinblick auf die Synthese leitfähiger Radikal-anion-Salze vielversprechend. Wie bei ausschließlich organischen Systemen, erfolgt die Leitung entlang der Stapel von  $\pi$ -Systemen. Eine Untersuchung der Kristallpackung von I ergab, daß keine TCNQ-TCNQ-Wechselwirkungen vorliegen, da der Abstand von ca. 10 Å zwischen den planaren TCNQ-Einheiten benachbarter Moleküle hierfür viel zu groß ist (Abb. 4).

Nach vorläufigen magnetischen Messungen an einer mikrokristallinen Probe von I zwischen 2 und 300 K zeigt die

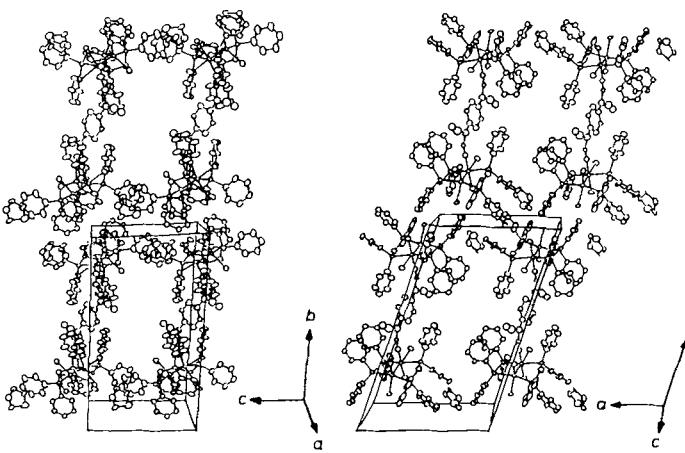


Abb. 4. Packung der Elementarzellen von I; Blick in Richtung der a- und c-Achse (links bzw. rechts).

Verbindung Nicht-Curie-Weiss-Verhalten mit einer konstanten Zunahme von  $\mu_{eff}$  bis zu ca. 5.0 B.M. bei 300 K. Das ist angesichts der ESR-Spektren überraschend; nach denen hätte man zwei ungepaarte Spins erwartet. Vier-Punkt-Leitfähigkeitsmessungen an gepreßten Tablettchen des zunächst gebildeten blauen Produkts und der Titelverbindung I ergeben Bandlücken von 0.43 und 0.50 eV sowie Leitfähigkeiten bei Raumtemperatur von  $3 \times 10^{-7}$  bzw.  $1 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ .

Ein letztes interessantes Ergebnis zeigten unsere Untersuchungen der Reaktion von  $[Re_2Cl_4(dppm)_2]$  mit TCNQ im Molverhältnis 1:1. Dieses Donor-Acceptor-Verhältnis kann zu einer polymeren Phase mit höherer Leitfähigkeit führen. Lösungen der Reaktionsmischung von Re<sub>2</sub>-Komplex und TCNQ im Verhältnis 1:1 in Dichlormethan bilden primär eine blaue Phase, die dann schwarz wird, und beim Entfernen des Lösungsmittels scheidet sich ein stark glänzender Film ab. Die physikalischen Eigenschaften des Films lassen vermuten, daß ein amorphes Polymer entstanden ist. Sowohl die elektrischen und magnetischen Eigenschaften dieses Films als auch weitere Experimente zur Aufklärung chemischer Reaktionen von  $[Re_2Cl_4(dppm)_2]$  mit TCNQ mit unterschiedlicher Stöchiometrie sind Gegenstand weiterer Untersuchungen.

#### Experimentelles

- 1: In einer typischen Reaktion werden 0.100 g (0.078 mmol)  $[Re_2Cl_4(dppm)_2]$  und 0.0103 g (0.039 mmol) TCNQ in 15 mL THF bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird sofort blau und innerhalb von 4 h dunkel. Die Lösung wird insgesamt 2 d gerührt. Anschließend isoliert man einen grünbraunen Feststoff, der mit THF gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute: 0.085 g (77%). Kristalle von I wurden durch langsame Diffusion von Lösungen von  $[Re_2Cl_4(dppm)_2]$  und TCNQ in THF erhalten. Korrekte C,H,Cl-Analyse. Die stabförmigen Kristalle enthalten zwei eingelagerte Moleküle THF pro Molekül I, die sich jedoch unter verminderter Druck leicht entfernen lassen.

Eingegangen am 11. Juli 1990,  
veränderte Fassung am 14. Januar 1991 [Z 4062]

- [1] Siehe beispielweise: a) J. S. Miller: *Extended Linear Chain Compounds, Vol. 1 - 3*, Plenum, New York 1982, 1983; b) J. R. Ferraro, J. M. Williams: *Introduction to Synthetic Electrical Conductors*, Academic, San Diego 1987; c) T. J. Marks, *Science* 227 (1984) 881; d) J. S. Miller, A. J. Epstein, W. M. Reiff, *Chem. Rev.* 88 (1988) 201.  
[2] a) Proceedings of the International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals (ICSM88) Santa Fe, NM, USA (*Synth. Met.* 27 (1988) B1-B656); b) J. Ferraris, D. O. Cowan, V. Walatka, J. H. Perlstein, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 948; c) M. D. Ward, *Electroanal. Chem.* 16 (1988) 181.  
[3] F. A. Cotton, R. A. Walton: *Multiple Bonds Between Metal Atoms*, Wiley, New York 1982, zit. Lit.  
[4] J.-M. Giraudon, J.-E. Guechais, J. Sala-Pala, L. Toupet, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988, 921.

- [5] Die blaue Farbe der Lösung bleibt bestehen, wenn die Reaktionstemperatur bei  $-78^{\circ}\text{C}$  gehalten wird.
- [6] B. Olbrich-Deussner, W. Kaim, G. Gross-Lannert, *Inorg. Chem.* 28 (1989) 3113, zit. Lit.
- [7] J. S. Chappel, A. N. Bloch, W. A. Bryden, M. Maxfield, T. O. Peolhler, D. O. Cowan, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 2442.
- [8] J. B. Torrance, B. A. Scott, F. B. Kaufman, *Solid State Commun.* 17 (1975) 1369.
- [9] Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **1** · 2THF bei  $-100^{\circ}\text{C}$ :  $\text{Re}_2\text{Cl}_6\text{P}_2\text{O}_4\text{N}_4\text{C}_{120}\text{H}_{108}$ ,  $M_r = 2914.44$ , triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a = 14.311(4)$ ,  $b = 23.25(7)$ ,  $c = 12.205(3)$  Å,  $\alpha = 97.35(2)$ ,  $\beta = 103.75(2)$ ,  $\gamma = 72.73(2)^{\circ}$ ,  $V = 3761(2)$  Å $^3$ ,  $Z = 1$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 2.573 \text{ g cm}^{-3}$ . Kristallgröße  $0.30 \times 0.10 \times 0.05$  mm $^3$ . Die Metallatome wurden mit der Patterson-Fourier-Methode lokalisiert. Sämtliche Nichtwasserstoffatome wurden abwechselnd durch Anwendung der Methode der kleinsten Quadrate und Differenz-Fourier-Synthese erhalten. Da die Kristalle nur schwache Beugung zeigten, wurden die Daten zwischen 4 und  $35^{\circ}$  in  $2\theta$  gesammelt. Mit den zur Verfügung stehenden Daten wurden mit Hilfe des SHELEX-Programms die Phenylgruppen als starre Körper unter Verwendung von anisotropen Temperaturfaktoren für die sechs Kohlenstoffatome und einem Parameter für die Wasserstoffatome verfeinert. Die P-C-Abstände wurden wie auch die Abstände im TCNQ-Ring festgesetzt. Die TCNQ-Atome wurden isotrop verfeinert. Danach ergab sich für das Daten/Parameterverhältnis ein Wert von 0.076. Die Struktur konvergierte mit  $R$ - und  $R_w$ -Werten von 0.0715 und 0.0749 für 2073 beobachtete Reflexe mit  $I > 3\sigma(I)$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Crystallographic Data Centre, Cambridge University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB21EW, unter Angabe des vollständigen Literaturzitas angefordert werden.
- [10] T. J. Bader, F. A. Cotton, L. R. Falvello, R. A. Walton, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 1258.
- [11] a) P. E. Fanwick, A. C. Price, R. A. Walton, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 2601; b) A. C. Price, R. A. Walton, *Polyhedron* 6 (1987) 729, zit. Lit.
- [12] R. Gross, W. Kaim, *Angew. Chem.* 99 (1987) 257; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 251.
- [13] a) A. Aumüller, S. Hünig, *Angew. Chem.* 96 (1984) 437; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 447; b) *Liebigs Ann. Chem.* 1986, 142, 165; c) A. Aumüller, E. Hädicke, S. Hünig, A. Schätzle, J.-U. von Schütz, *Angew. Chem.* 96 (1984) 439; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 449; d) A. Aumüller, P. Erk, G. Klebe, S. Hünig, J.-U. von Schütz, H.-P. Werner, *ibid.* 98 (1986) 759 bzw. 25 (1986) 740; e) A. Aumüller, P. Erk, S. Hünig, H. Meixner, J.-U. von Schütz, *Liebigs Ann. Chem.* 1987, 997; f) P. Erk, H.-J. Gross, S. Hünig, U. Langohr, H. Meixner, H.-P. Werner, J.-U. von Schütz, H. C. Wolf, *Angew. Chem.* 101 (1989) 1297; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 1245.

## Intramolekulare Diels-Alder-Reaktionen: Diastereofaciale Selektivität und Kopplung mit einer aliphatischen Claisen-Umlagerung \*\*

Von Johann Mulzer\*, Harald Bock, Wolfgang Eck,  
Jürgen Buschmann und Peter Luger

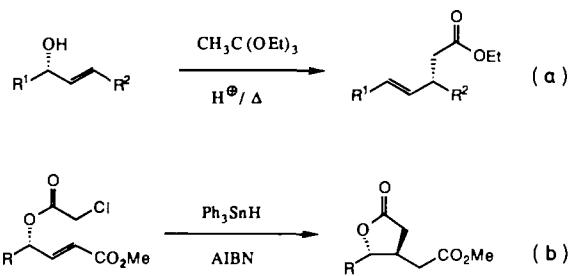
Intramolekulare Diels-Alder-Reaktionen (IMDA-Reaktionen) sind wegen ihrer hohen Regio- und Stereoselektivität häufig untersucht worden<sup>[1]</sup>. Uns interessierten zwei Aspekte dieser Reaktion: 1) Wie kann sie zum raschen Aufbau acyclischer chiraler Verbindungen benutzt werden? 2) Läßt sie sich wie andere pericyclische Sechs-Elektronen-Prozesse (Cope<sup>[2]</sup> oder En-Reaktion<sup>[3]</sup>) mit der aliphatischen Claisen-Umlagerung zu einer Tandem-Reaktion koppeln?

Allylische Hydroxygruppen kann man in unterschiedlicher Weise zur stereokontrollierten C-C-Verknüpfung an der nachbarständigen Doppelbindung (C-O → C-C-Induktion) benutzen, wie die Beispiele in Gleichung (a) (1,3-Chiralitätstransfer<sup>[4]</sup>) und (b) (1,2-Induktion durch radikalische Cyclisierung<sup>[5]</sup>) zeigen. Auf diese Weise können jedoch nur maximal zwei (a) oder drei (b) Stereozentren neu angelegt wer-

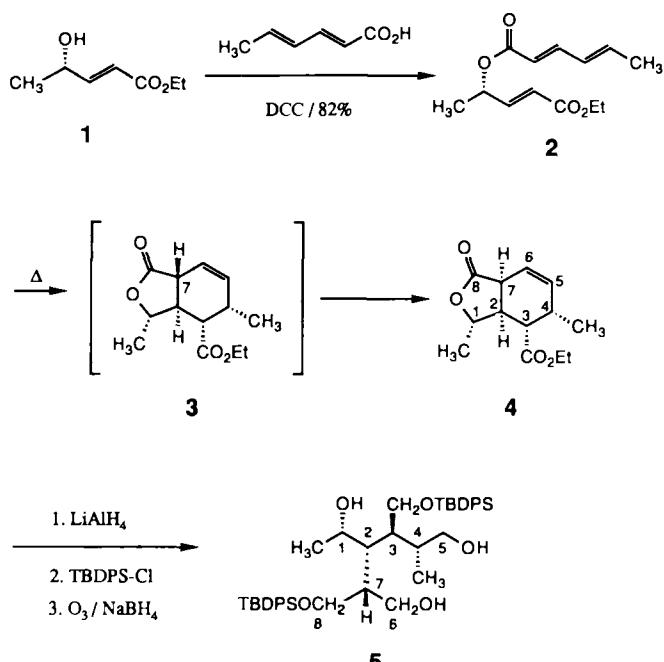
[\*] Prof. Dr. J. Mulzer, Dipl.-Chem. H. Bock, Dipl.-Chem. W. Eck  
Institut für Organische Chemie der Freien Universität  
Takustraße 3, W-1000 Berlin 33

Dr. J. Buschmann, Prof. Dr. P. Luger  
Institut für Kristallographie der Freien Universität Berlin

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Graduiertenkolleg „Strukturaufklärung und Synthese niedermolekularer Verbindungen“, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Schering AG, Berlin-Bergkamen, gefördert.



den; bei der Diels-Alder-Reaktion hingegen lassen sich bis zu vier Stereozentren in einem Schritt erzeugen. Deshalb veresterten wir den aus *O*-Tetrahydropyranyl(THP)-Lactaldehyd in zwei Stufen erhältlichen Hydroxyester **1** mit Sorbinsäure zum Trien **2**, das beim Erhitzen (Xylool,  $160^{\circ}\text{C}$ , 3 d) den Bicyclus **4** (81 %) neben zwei weiteren Diastereomeren (5 und 9 %, HPLC-Analyse) liefert (Schema 1). Nach einer Kri-



Schema 1. DCC = Dicyclohexylcarbodiimid; TBDPS = *tert*-Butyldiphenylsilyl.

stallstrukturanalyse<sup>[6]</sup> von **4** sind H-2 und H-7 *cis*-ständig, was im Widerspruch zur (*E,E*)-Konfiguration des Diensystems von **2** steht. Vermutlich ist das Primärprodukt **3** in situ an der C-H-aciden 7-Position epimerisiert.

Die relative Konfiguration an den vier neuen Chiralitätszentren von **3** könnte ihre Ursache darin haben, daß **2** aus der Konformation **6** heraus reagiert, in der die Methylgruppe vom Reaktionszentrum wegweist. Die zugehörige Newman-Projektion **7** zeigt, daß der Angriff auf das Dienophil Houks Modell<sup>[7]</sup> folgt.

