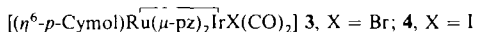


dem starken *trans*-Einfluß der Metall-Metall-Bindung erklärt werden^[8]. Aus struktureller Sicht verläuft die Isomerisierung **1a** → **1b** formal über die Wanderung des Chloro-Liganden vom Ruthenium- zum Iridium-Atom, wobei es zu einer starken Stauchung des Ru-Ir-Vektors um ca. 1 Å kommt.

Mischungen der Isomere von **1** reagieren mit NaBr und NaI in Methanol unter Bildung der entsprechenden Bromo-(**3**) bzw. Iodo-Komplexe (**4**). Aufgrund der spektroskopischen Eigenschaften^[10] nehmen wir an, daß **3** und **4** eine ähnliche Struktur wie **1b** mit einer Ru-Ir-Bindung aufweisen.



Die $\nu(\text{CO})$ -Schwingungsfrequenzen von **1b**, **3** und **4** sind geringfügig zu höheren Wellenzahlen verschoben als die der entsprechenden Schwingungen in der verwandten Verbindung **1a**. Obwohl dieser Befund eine partielle Oxidation von Ir in den ersten genannten Komplexen andeutet und eine kovalente M-M'-Bindung zwischen $d^7\text{-Ru}^{\text{I}}$ - und $d^7\text{-Ir}^{\text{II}}$ -Zentren nicht ausgeschlossen werden kann, so ist die Beschreibung dieser Komplexe mit Metall-Metall-Bindung als $d^6\text{-Ru}^{\text{II}}$ - und $d^8\text{-Ir}^{\text{II}}$ -Zentren mit einer polaren Donor-Acceptor-Bindung von Iridium nach Ruthenium am plausibelsten.

Es ist bemerkenswert, daß sich das Isomerisierungs-gleichgewicht **1a** ⇌ **1b** nur beim Ru-Ir-System einstellt. Weder die homologen Bromo- oder Iodo-Komplexe noch das Ru-Rh-Cl-Analogon zeigen eine derartige Reaktivität, selbst unter drastischeren Bedingungen wie in siedendem Toluol.

Experimentelles

1 und **2**: Durch Lösungen von $[(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})\text{RuCl}(\mu\text{-pz})_2\text{M}(\text{cod})]$ ($\text{M} = \text{Ir}, \text{Rh}$) (2.5 mmol) in 25 mL THF oder CH_2Cl_2 wird 3 h Kohlenmonoxid (1 atm) geleitet. Die Lösung wird im Vakuum auf ca. 3 mL eingengt und der Komplex durch Zugabe von Hexan gefällt. Ausbeute: **1**: 75%, **2**: 90%.

3: Zu einer Lösung von **1** (278.0 mg, 0.462 mmol) in 25 mL Methanol werden 131.4 mg (1.277 mmol) NaBr gegeben. Nach 10 min Rühren fällt langsam ein oranger Feststoff aus. Die Suspension wird 1 d gerührt. Der Feststoff wird filtriert, mit Methanol und Diethylether gewaschen und an der Luft getrocknet. Ausbeute 225.0 mg (76%). **4** wird analog dargestellt, Ausbeute 73%.

Eingegangen am 7. März 1991 [Z 4476]

- [1] S. Trofimenko, *Prog. Inorg. Chem.* **34** (1986) 115.
 [2] G. W. Bushnell, D. O. Kimberley Fjeldsted, S. R. Stobart, M. J. Zaworotko, S. A. R. Knox, K. A. Macpherson, *Organometallics* **4** (1985) 1107, zit. Lit.
 [3] Siehe z. B.: a) W. C. Mercer, R. R. Whittle, E. W. Burkhardt, G. L. Geoffroy, *Organometallics* **4** (1985) 68; b) M. J. Breen, P. H. Shulman, G. L. Geoffroy, A. L. Rheingold, W. C. Fultz, *ibid.* **3** (1984) 782; c) R. Poilblanc, *Inorg. Chim. Acta* **62** (1982) 75.
 [4] R. A. Jones, T. C. Wright, J. L. Atwood, W. E. Hunter, *Organometallics* **2** (1983) 470.
 [5] Die Komplexe $[(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})\text{RuCl}(\mu\text{-pz})_2\text{M}(\text{cod})]$ wurden dargestellt wie die verwandte Verbindung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{RhCl}(\mu\text{-pz})_2\text{Rh}(\text{cod})]$: L. A. Oro, D. Carmona, J. Reyes, C. Foces-Foces, F. H. Cano, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 31.
 [6] Wichtige spektroskopische Daten: **1a**: $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): $\delta = 7.72$ (dd, $^3J(\text{H,H}) = 2.2$ Hz, $^4J(\text{H,H}) = 0.7$ Hz, 2H; H3/5, pz), 7.62 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 2.2$ Hz, 2H; H5/3, pz), 6.25 (t, 2H; H4, pz); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (50.3 MHz): $\delta = 174.5$ (CO). IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2066, 1994 (C=O). – **1b**: $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 7.57$ (d, $^3J(\text{H,H}) = 2.1$ Hz, 2H; H3/5, pz), 7.42 (d, $^3J(\text{H,H}) = 2.1$ Hz, 2H; H5/3, pz), 5.97 (t, 2H; H4, pz); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$: $\delta = 169.6$ (CO). IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2076, 2021 (C=O). – **2**: $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 7.70$ (d, $^3J(\text{H,H}) = 2.0$ Hz, 2H; H3/5, pz), 7.50 (d, $^3J(\text{H,H}) = 2.0$ Hz, 2H; H5/3, pz), 6.21 (t, 2H; H4, pz). IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2080, 2010 (C=O). Korrekte C,H,N-Analyse.
 [7] Röntgenstrukturanalysen: Orange (**1a**) und rote (**1b**) Einkristalle wurden aus THF/Hexan- bzw. MeOH/ Et_2O -Lösungen von Gemischen aus **1a** und **1b** erhalten. Kristalldaten von **1a**: $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{ClIrN}_4\text{O}_2\text{Ru}$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 11.861(1)$, $b = 13.759(1)$, $c = 13.220(1)$ Å, $\beta = 101.39(1)^\circ$, $V = 2115.0(3)$ Å³, $Z = 4$; Kristallgröße $0.217 \times 0.340 \times 0.667$ mm, orange, transparente Prismen: $\mu(\text{MoK}\alpha) = 71.10$ cm⁻¹. Numerische Absorptionskorrektur (minimale und maximale Transmissionsfak-

toren 0.102 bzw. 0.453. Siemens-Stoe-Vierkreisdiffraktometer, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71069$ Å), Graphit-Monochromator; Meßbereich $3 \leq 2\theta \leq 50^\circ$, $\omega/2\theta$ -Scan; 9210 gemessene Reflexe, 3679 unabhängig, 3287 beobachtet ($F \geq 5.0\sigma(F)$). Strukturlösung mit Patterson- und Differenzfourier-Methoden. Anisotrope thermische Parameter für alle Nicht-H-Atome. H-Atome gefunden und isotrop verfeinert; 247 Parameter, Vollmatrix, kleinste Fehlerquadrate, SHELX 76 [11]. $R = 0.0286$ und $R_w = 0.0326$. Wichtungsschema $w = k/[\sigma^2(F) + g F^2]$, mit $k = 3.2061$ und $g = 0.000183$. Kristalldaten von **1b**: monoklin, Raumgruppe Cc , $a = 15.084(2)$, $b = 10.414(2)$, $c = 13.844(2)$ Å, $\beta = 109.07(1)^\circ$, $V = 2055.3(6)$ Å³, $Z = 4$; Kristallgröße $0.418 \times 0.313 \times 0.373$ mm, rote, transparente unregelmäßige Blöcke $\mu(\text{MoK}\alpha) = 73.17$ cm⁻¹. Empirische Absorptionskorrektur (minimaler und maximaler Korrekturfaktor 0.781 bzw. 1.192). Messung, Lösung und Verfeinerung wie für **1a**; 3837 gemessene, 3607 unabhängige und 3492 beobachtete Reflexe, 243 Parameter. $R = 0.0192$ und $R_w = 0.0208$. Wichtungsschema $k = 0.5160$ und $g = 0.000931$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

- [8] Kristalldaten für **2**: $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{ClN}_4\text{O}_2\text{RhRu}$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$; $a = 12.024(1)$, $b = 13.983(1)$, $c = 12.471(1)$ Å, $\beta = 99.74(1)^\circ$, $V = 2066.5(3)$ Å³, $Z = 4$; Kristallgröße $0.625 \times 0.521 \times 0.612$ mm, orange, transparente Kuben; $\mu(\text{MoK}\alpha) = 16.54$ cm⁻¹. Empirische Absorptionskorrektur (minimaler und maximaler Korrekturfaktor 0.917 bzw. 1.112). Messung, Lösung und Verfeinerung wie in [7] beschrieben; 7390 gemessene, 3629 unabhängige, 3536 beobachtete Reflexe ($F \geq 4.0\sigma(F)$); 245 Parameter. $R = 0.0313$, $R_w = 0.0348$. Wichtungsschema $k = 1.0000$ und $g = 0.00001$. Weitere Einzelheiten siehe [7].
 [9] E. Rotondo, S. Lo Schiavo, G. Bruno, C. G. Arena, R. Gobetto, F. Faraoane, *Inorg. Chem.* **28** (1989) 2944, zit. Lit.
 [10] Wichtige spektroskopische Daten: **3**: $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): $\delta = 7.58$ (d, $^3J(\text{H,H}) = 2.1$ Hz, 2H; H3/5, pz), 7.44 (d, $^3J(\text{H,H}) = 2.1$ Hz, 2H; H5/3, pz), 5.95 (t, 2H; H4, pz); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (50.3 MHz): $\delta = 169.9$ (CO). IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2077, 2020 (C=O). – **4**: $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 7.58$ (d, $^3J(\text{H,H}) = 2.1$ Hz, 2H; H3/5, pz), 7.45 (d, $^3J(\text{H,H}) = 2.1$ Hz, 2H; H5/3, pz), 5.93 (t, 2H; H4, pz); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$: $\delta = 170.7$ (CO). IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2076, 2022 (C=O). Korrekte C,H,N-Analyse.
 [11] G. M. Sheldrick, *SHELX 76, Program for Crystal Structure Determination*, University of Cambridge 1976.

Strukturänderungen bei Zweifach-Oxidation von Tetrakis(dimethylamino)-*p*-benzochinon: Aus einer sterisch überfüllten, elektronenreichen Sessel-Verbindung wird ein twist-Dicyanin-Salz **

Von Hans Bock*, Klaus Ruppert, Christian Näther und Zdenek Havlas

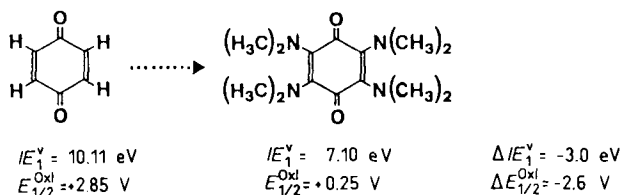
Kurt Dehnicke zum 60. Geburtstag gewidmet

p-Benzochinon, das Lehrbuch-Beispiel^[1a] für organische π -Elektronensysteme, bei denen eine reversible Einelektronen-Reduktion^[1b] möglich ist, läßt sich durch vier Dimethylamino-Substituenten „umpolen“^[1c] (Schema 1). Tetrakis(dimethylamino)-*p*-benzochinon kann daher sowohl zum Semichinon-Radikalanion reduziert^[1c] als auch zum Semichinon-Radikalkation^[1c,d] oxidiert werden. Dieses ungewöhnliche Redoxverhalten der sterisch überfüllten und elektronenreichen Verbindung, die positive Ladungen durch Delokalisation in die Dimethylamino-Substituenten stabilisieren kann, war Anlaß, die Strukturen sowohl der schwar-

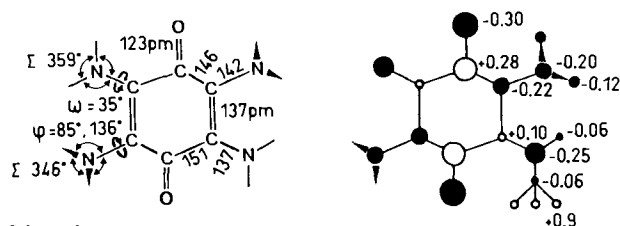
[*] Prof. Dr. H. Bock, Dipl.-Chem. K. Ruppert, Dipl.-Chem. C. Näther, Dr. Z. Havlas [*]
 Institut für Anorganische Chemie der Universität
 Niederurseler Hang, W-6000 Frankfurt am Main 50

[*] Ständige Adresse:
 Institut für Organische Chemie und Biochemie
 der Tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften

[**] Strukturen sterisch überfüllt und ladungsgestörter Moleküle, 8. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Land Hessen, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Alexander-von-Humboldt-Stiftung (Z. H.) gefördert. – 7. Mitteilung: [11 a].



Schema 1.



Schema 2.

zen Neutralverbindung^[2, 3] als auch ihres durch $\text{SbCl}_5/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Oxidation darstellbaren schwarzen Dikation-Salzes^[4, 5] zu bestimmen (Abb. 1).

Die sterische Überfüllung in Molekülen mit benachbarten $(\text{H}_3\text{C})_2\text{N}$ -Substituenten an einer $\text{C}=\text{C}$ -Bindung^[6], welche sich auf den etwa 200 pm betragenden Wirkungsradius von Methylgruppen zurückführen läßt, ist auch in der Titelverbindung ausgeprägt (Abb. 1 links): Die raumfüllenden $(\text{H}_3\text{C})_2\text{N}$ -Molekülteile pressen die zwischen ihnen liegenden $\text{C}=\text{O}$ -Gruppen um Interplanarwinkel $\text{OC}(\text{C})_2\text{-(CC)}_2$ von

stituierter Chinone bekannt^[8] und mit MO-Störungsargumenten abschätzbar^[8a]. Das Besondere an der hier vorgestellten Struktur (siehe Schema 2), die sich durch AM1-Energiehyperflächen-Berechnungen quantenchemisch zufriedenstellend reproduzieren läßt^[9], und deren berechnete Ladungsverteilung q_{μ}^{AM1} sich in Schema 2 findet, ist somit die im Einkristall eingefrorene^[1c] Gerüstverzerrung des Tetrakis(dimethylamino)-*p*-benzoquinons infolge sterischer Überfüllung durch konformativ verschiedenartige $(\text{H}_3\text{C})_2\text{N}$ -Substituenten.

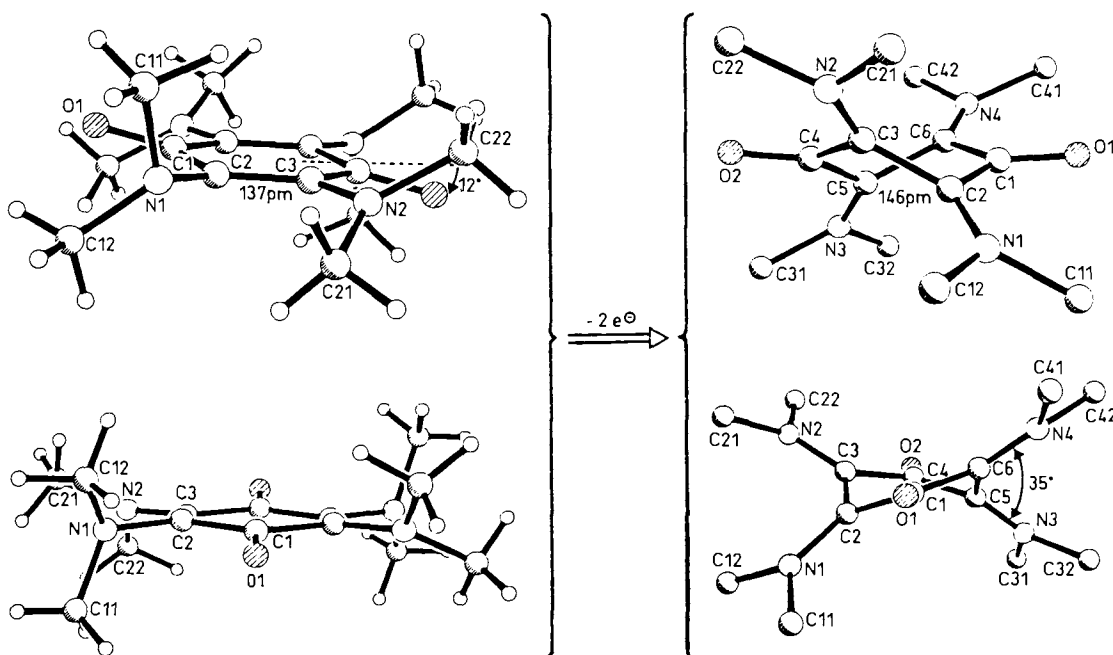


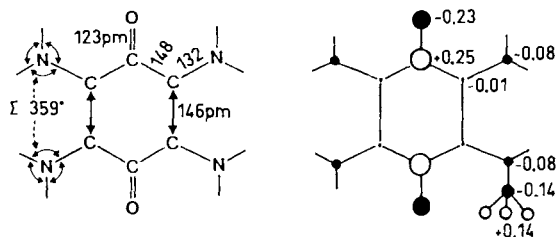
Abb. 1. Links: Struktur von Tetrakis(dimethylamino)-*p*-benzoquinon im Kristall [3]. Wichtige Abstände [pm] (± 0.5) und Winkel [$^\circ$] (± 0.5); jeweils Mittelwerte: C1-O 123, C1-C2 146, C1'-C3 151, C2-C3 137, C2-N1 142, C3-N2 137, N1-C12 146, O1-C1-C2 120, C1-C2-C3 119, C1C2-N1C11 84, C1'C3-N2C22 45, OC1(C2C3')-C2C3/C2'C3' 12. Rechts: Struktur von Tetrakis(dimethylamino)-*p*-benzoquinon-bis-(hexachloroantimonat) im Kristall [5]. Wichtige Abstände [pm] (± 1) und Winkel [$^\circ$] (± 1); jeweils Mittelwerte: C1-O 123, C1-C2 148, C1-C6 148, C2-C3 146, C2-N1 132, C3-N2 132, O1-C1-C2 123, C2-C1-C6 114, C1C2-N1C11 10, C4C3-N2C22 8, O1C1(C2C6)-O2C4(C3C5) 35.

12° nach oben und unten aus der zentralen Chinongerüsterbene und sind teils oder sogar vollständig (Winkelsummen um N1 und N1' 346° und um N2 und N2' 359°) eingeebnet. Die energetisch bevorzugte Winkeldeformation wird unterstrichen durch die noch im Bereich üblicher $\text{C}=\text{C}$ - und $\text{C}=\text{O}$ -Bindungslängen^[7] verbleibenden Abstände $d_{\text{C}=\text{O}} = 123 \text{ pm}$ und $d_{\text{C}=\text{C}} = 137 \text{ pm}$. Aufregend sind auch die durch verschiedene starke n/π - und σ_{CN} -Wechselwirkungen der unterschiedlich verdrillten (Diederwinkel $\omega(\text{CC}-\text{NC}) = 35^\circ$, Torsionswinkel $\varphi(\text{CC}-\text{NC}) = 85^\circ, 136^\circ$), verschieden stark eingeebneten (Winkelsummen = 346 und 359°) und durch ungleich lange CN-Bindungen verknüpften Dimethylamino-Substituenten bewirkten Deformationen des Chinongerüsts (Schema 2).

Die Längen der die $\text{O}=\text{C}$ -Gruppen beidseits flankierenden CC-Bindungen differieren um 5 pm. Derartige „merocyanin-artige“^[8a] Verzerrungen sind für 2,5-dialkylamino-sub-

Die Oxidation von Tetrakis(dimethylamino)-*p*-benzoquinon mit SbCl_5 in CH_2Cl_2 ^[4] unter aprotischen Bedingungen liefert schwarze Kristalle des Bis(hexachloroantimonat)-Salzes. Seine Strukturbestimmung (Abb. 1 rechts) belegt, daß das Molekülgerüst im Dikation erhalten bleibt, und daß die Zweielektronen-Entnahme zur erhofften und die sterische Überfüllung im Neutalmolekül elegant herabsetzenden Ausbildung zweier, gegeneinander um 35° verdrillter 6-Elektronen/5-Zentren-Cyaninketten führt (Schema 3).

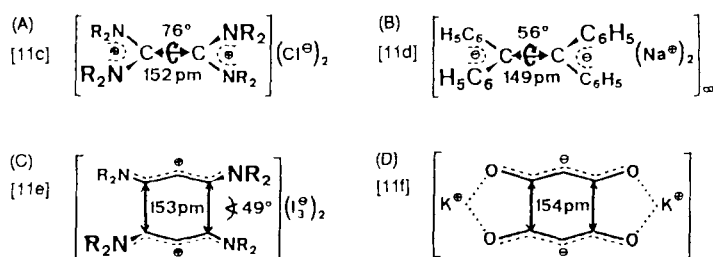
Die im Tetrakis(dimethylamino)-*p*-benzoquinon 137 pm langen $\text{C}=\text{C}$ -Bindungen strecken sich somit im Dikation um 9 pm (!); die CC-Bindungslängen beidseits der $\text{O}=\text{C}$ -Gruppen gleichen sich aus, die CN-Bindungen verkürzen sich von 142 und 137 pm auf 132 pm, und es finden sich nunmehr alle Dimethylamino-Gruppen eingeebnet (CNC-Winkelsummen 359 bis 360°). Die Ringzentren bleiben planar und die $(\text{H}_3\text{C})_2\text{N}$ -Substituenten sind mit Diederwinkeln $\omega(\text{CC}-\text{NC})$



Schema 3.

zwischen 1 und 10° nur geringfügig verdreht. Die berechnete Ladungsverteilung q_{μ}^{AM1} (Schema 3) der durch Geometrieoptimierung quantenchemisch reproduzierbaren Struktur^[10] ist mit der Delokalisation der positiven Teilladungen entlang zweier N-C-C(O)-C-N⁺-Cyaninketten in Einklang, bei der diese überwiegend in die peripheren Methylgruppen transferiert werden.

Bei der Strukturdiskussion des 2,3,6,7-Tetramethoxythianthren-Dikations, welches trotz der mit Anthracen übereinstimmenden Zahl von 14 π -Elektronen statt einer verstärkten Ladungsdelokalisation innerhalb der drei anellierten Sechsringe eine Querstreckung unter Ausbildung von Doppelketten $\text{H}_3\text{CO}-\text{CCC}-\text{S}^{\oplus}-\text{CCC}-\text{OCH}_3$ bevorzugt^[11a], ist bereits auf das allgemeine und breit anwendbare „Cyanin-Strukturstörungsprinzip“^[11b] hingewiesen worden. Von den zahlreichen Beispielen, in denen sich eine gerade Anzahl von π -Elektronen unter spektakulären Strukturänderungen über eine ungerade Anzahl von π -Zentren verteilt, seien einige in Schema 4 erneut vor Augen geführt^[11a-f].



Schema 4.

Die Bindungsgerüste der Ausgangsmoleküle werden stets erheblich deformiert – unabhängig von der formalen Anzahl der π -Zentren (Schema 4: A,B jeweils drei und C,D jeweils fünf), den resultierenden Ketten und den in ihnen delokalisierten π -Elektronen (Schema 4: A,B jeweils vier und C,D jeweils sechs), unabhängig vom jeweiligen Verbindungstyp (Schema 4: A,B offenkettige Ethen-Derivate oder solche, die Sechsringe enthalten wie das Dikation von Tetrakis(dimethylamino)benzol (C) oder das Dianion von 2,5-Dihydroxy-*p*-benzochinon (D)) und unabhängig vom Darstellungsweg (Schema 4: A,C Oxidation, C Reduktion oder D Salzbildung). Diese Deformationen ermöglichen dann eine energetisch günstige „Cyanin-Ladungsdelokalisation“^[112]. In diese Betrachtungsweise fügen sich die hier vorgestellten Strukturen sowohl des sesselförmigen Tetrakis(dimethylamino)-*p*-benzochinons mit den unterschiedlich verdrehten $(\text{H}_3\text{C})_2\text{N}$ -Gruppen (Schema 2) als auch insbesondere seines Dikations mit twist-Konformation und den gestreckten C=C-Bindungen (Schema 3) lückenlos ein.

Allgemein muß eine Änderung der Elektronenverteilung und damit der Energie einer Verbindung stets zu Strukturänderungen führen – wie dies bereits von einer vereinfachten, jedoch vielen gängigen und oft irreführenden sogenannten „Bindungsmodellen“ stets überlegenen Zustandsbetrachtung des Gesamtmoleküls^[113a] gefordert wird. Diese Struk-

turverzerrungen können vor allem bei Zweielektronen-Redoxreaktionen (vgl. Abb. 1 sowie Schema 4, A–D) überraschend drastisch ausfallen und lassen daher die Suche nach weiteren markanten Beispielen lohnend erscheinen^[113b].

Eingegangen am 25. März 1991 [Z 4531]

- a) Vgl. beispielsweise H. Beyer, W. Walter: *Lehrbuch der Organischen Chemie*, 21. Aufl., Hirzel, Stuttgart 1988, S. 519 f.; b) vgl. beispielsweise H. Bock, *Angew. Chem.* 101 (1989) 1679; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 1646, zit. Lit.; c) H. Bock, P. Hänel, W. Kaim, U. Lechner-Knoblach, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 42: Die reversiblen Halbstufen-Reduktionspotentiale von *p*-Benzochinonen $\text{O}=\text{C}(\text{RC}=\text{CR})_2\text{C}=\text{O}$ betragen ~ 0.40 V ($\text{R} = \text{H}$) und -1.07 V ($\text{R} = \text{NMe}_2$); das mit einem Natrium-Spiegel erzeugte, Me_2N -substituierte Radikalanion ist nach dem ENDOR-Spektrum der THF-Lösung als Na^{\oplus} -Kontaktionenpaar stabilisiert. d) Die ersten Dikationen von Tetraamino-*p*-benzochinon-Derivaten, von 1,4,5,8-Tetramethyl-bisethylen- und Tetrapiperidino-*p*-benzochinon, konnten von R. Gompper, R. Binder und H. U. Wagner (*Tetrahedron Lett.* 27 (1986) 691) hergestellt und isoliert werden.
- Tetrakis(dimethylamino)-*p*-benzochinon wird nach K. Wallenfels und W. Draber (*Justus Liebigs Ann. Chem.* 667 (1963) 55) aus Tetrafluor-*p*-benzochinon mit Dimethylamin dargestellt (P. Hänel, *Dissertation*, Universität Frankfurt am Main 1987). *Arbeitsvorschrift*: Zu 1 g (5.56 mmol) Fluoranil (Aldrich) in 40 mL Diethylether werden bei 300 K 7 mL 30proz. wäßrige Dimethylamin-Lösung eingetropft. Nach 1 h Rühren wird der ausgefallene Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Benzol/Petrolether umkristallisiert; Ausb. 0.8 g (63%) 2,5-Difluor-3,6-bis(dimethylamino)-*p*-benzochinon. Dieses (3.5 mmol) wird mit 10 mL 30proz. wäßriger Dimethylamin-Lösung, 4 mL Triethylamin und 16 mL Methanol 4 h auf dem Wasserbad erwärmt, das Reaktionsgemisch in 80 mL Wasser gegossen und das ausgefallene Produkt abgutscht. Sublimation bei 10^{-2} mbar liefert 0.45 g (92%) schwarze Kristalle mit $\text{Mp} = 378-379$ K; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS): $\delta = 2.85$ (s, CH_3).
- a) Kristallstrukturanalyse: $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_2$, schwarze Kristalle durch Sublimation bei 368 K und 10^{-2} mbar. $a = 1760.65(9)$, $b = 1075.32(5)$, $c = 832.09(4)$ pm, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, $V = 1575.36 \times 10^6$ pm³ (200 K), orthorhombisch, Raumgruppe P_{212121} (Nr. 61), $Z = 4$, Siemens-AED-II-Vierkreisdiffraktometer, $\text{MoK}\alpha$, Graphit-Monochromator, 3038 gemessene Reflexe im Bereich von $3 < 2\theta < 50^\circ$, davon 952 unabhängige mit $I > 1.5\sigma(I)$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.8$ cm⁻¹; Strukturaufklärung mit direkten Methoden (SHELXTL-Plus), $N = 952$, $NP = 140$, $R = 0.039$, $R_w = 0.035$, $w = 1/\sigma^2(F) + 0.000106 F^2$. Alle C-, N- und O-Atome anisotrop verfeinert, alle Wasserstoffatome gefunden und isotrop verfeinert. Das Molekül ist um ein kristallographisches Inversionszentrum angeordnet. b) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55 493, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- Oxidationsmittel ist vermutlich das nach $\text{SbCl}_5 + \text{CH}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{SbCl}_6^{\oplus} + \text{CH}_2\text{Cl}^{\oplus}$ gebildete Chlormethyl-Carbokation; Oxidationspotential $E_{1/2}^{\oplus} \approx +1.6$ V (H. Bock, U. Lechner-Knoblach, *J. Organomet. Chem.* 294 (1985) 295). *Arbeitsvorschrift*: 160 mg Tetrakis(dimethylamino)-*p*-benzochinon werden in 20 mL wasserfreiem CH_2Cl_2 gelöst, und unter Ar wird 1 g SbCl_5 zugegeben. Nach 2 d bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel von der entstandenen Suspension im Vakuum entfernt. Der violette Rückstand wird in 5 mL wasserfreiem CH_3CN aufgenommen; nach Zugabe von 10 mL wasserfreiem CH_2Cl_2 wachsen innerhalb eines halben Tages schwarze, metallisch glänzende Nadeln.
- Kristallstrukturanalyse: $[\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_2]^{\oplus}[\text{SbCl}_6^{\oplus}]_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN} \cdot (\text{CH}_2\text{Cl}_2)_x$, schwarze metallisch glänzende Nadeln aus $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$, $a = 1248.4(10)$, $b = 1977.3(5)$, $c = 1566.6(3)$ pm, $\beta = 97.71(4)^\circ$, $V = 3832.29 \times 10^6$ pm³ (Raumtemperatur), monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14), $Z = 4$, Siemens-AED-II-Vierkreisdiffraktometer, $\text{MoK}\alpha$, Graphit-Monochromator, 8816 gemessene Reflexe im Bereich von $3^\circ < 2\theta < 50^\circ$, davon 4135 unabhängige mit $I > 2\sigma(I)$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 22.9$ cm⁻¹. Strukturaufklärung mit Patterson-Methoden (SHELXTL-Plus), $N = 4135$, $NP = 352$, $R = 0.059$, $R_w = 0.06$, $w = 1/\sigma(F) + 0.001999 F^2$; empirische Absorptionskorrektur; C-, N-, O-, Cl- und Sb-Atome anisotrop, Wasserstoffatome auf berechneten Lagen ($d_{\text{CH}} = 96$ pm) mit gemeinsamem Temperaturfaktor isotrop verfeinert. CH_2Cl_2 -Molekül statistisch fehlgeordnet [3b].
- Vgl. z. B. den Extremfall Tetrakis(dimethylamino)ethen, das nach seiner bei -30°C durchgeführten Einkristallstrukturanalyse eine stark verdrehte C=C-Bindung sowie weitgehend eingebettete $(\text{H}_3\text{C})_2\text{N}$ -Gruppen aufweist (H. Bock, H. Borrmann, Z. Havlas, K. Ruppert, A. Simon, unveröffentlicht).
- Eine Elektronenbeugungsstrukturanalyse in der Gasphase (K. Hagen, K. Hedberg, *J. Chem. Phys.* 59 (1973) 158) liefert z. B. für die unsubstituierte Grundverbindung *p*-Benzochinon $d_{\text{C}=\text{O}} = 122.5$ pm, $d_{\text{C}=\text{C}} = 134.4$ pm, $d_{\text{C}-\text{C}} = 148.1$ pm, $\text{CCC} = 118^\circ$. Eine Einkristallstrukturanalyse (I. Bolhuis, C. T. Kiers, *Acta Crystallogr. Sect. B* 34 (1978) 1015) ergibt $d_{\text{C}=\text{O}} = 133.4$ pm, $d_{\text{C}-\text{C}} = 147.0$ pm, $\text{CCC} = 120.9^\circ$.

- [8] Als Beispiele seien angeführt: a) 2,5-Diamino-3,6-dichlor-*p*-benzochinon (S. Kulpe, D. Leupold, S. Dähne, *Angew. Chem.* 78 (1966) 639; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 5 (1966) 599) mit $d_{\text{C(N)}-\text{C(O)}} = 150$ pm und $d_{\text{C(C)}-\text{C(O)}} = 141$ pm; b) 2,5-Diaziridin-*p*-benzochinon (T. Ito, T. Sakurai, *Acta Crystallogr. Sect. B* 29 (1973) 1594) mit $d_{\text{C(N)}-\text{C(O)}} = 152$ pm und $d_{\text{C(H)}-\text{C(O)}} = 146$ pm.
- [9] Geometrieoptimierte AM1-Rechnungen liefern im Energieminimum $\Delta H_f^{\circ}(\text{AM1}) = +13.5$ kcal mol⁻¹ folgende ausgewählte Strukturparameter (Abstände in pm, Winkel in °; in Klammern exp. Daten, vgl. Abb. 1 links sowie Schema 2): C=O 124 (123), C=C 138 (137), C1-C2 148 (146), C1'-C3 152 (151), C2-N1 143 (142), C3-N2 138 (137), Winkelsumme CN1C 339 (346), Winkelsumme CN2C 359 (359), $\omega_1(\text{C1C2-N1C11})$ 76 (84), $\omega_2(\text{C1'C3-N2C22})$ 29 (45), Knickwinkel OC1(C2C3')-(C2-C3/C2'-C3') 32 (12). Wie ersichtlich resultiert zufriedenstellende Übereinstimmung, jedoch wird das Minimum der Gesamtenergie für die Boot-Konformation 6 kcal mol⁻¹ unter der für die Sessel-Konformation berechnet.
- [10] Für das Dikation wird bei vollständiger Geometrieoptimierung ebenfalls eine twist-Konformation mit einer Bildungsenthalpie $\Delta H_f^{\circ}(\text{AM1}) = +424$ kcal mol⁻¹ berechnet; die resultierenden Strukturparameter für das eingebene Dikation-Gerüst stimmen mit den experimentellen Daten (vgl. Abb. 1 rechts sowie Schema 3) weitgehend überein: C=O 123 (123), C=C 147 (146), C-C 149 (148), C-N 134 (132), Winkelsumme CNC 360 (359).
- [11] a) H. Bock, A. Rauschenbach, K. Ruppert, Z. Havlas, *Angew. Chem.* 103 (1991) 706; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 30 (1991) 714; b) S. Dähne, D. Leupold, *ibid.* 78 (1966) 1029 bzw. 5 (1966) 984; vgl. auch S. Dähne, F. Moldenhauer, *Prog. Phys. Org. Chem.* 15 (1985) 1–130, zit. Lit.; c) H. Bock, K. Ruppert, K. Merzweiler, D. Fenske, H. Goesmann, *Angew. Chem.* 101 (1989) 1715; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 1684; K. Elbl, C. Krieger, H. A. Staab, *ibid.* 102 (1990) 183 bzw. 29 (1990) 211; d) H. Bock, K. Ruppert, D. Fenske, *ibid.* 101 (1989) 1717 bzw. 28 (1989) 1685; e) K. Elbl, C. Krieger, H. A. Staab, *ibid.* 98 (1986) 1024 bzw. 25 (1986) 1023; *ibid.* 102 (1990) 183 bzw. 29 (1990) 211; f) S. Kulpe, *J. Prakt. Chem.* 316 (1974) 353.
- [12] S. Shaik, P. C. Hiberty, J.-M. Lefour, G. Ohanessian, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 363.
- [13] a) Vgl. beispielsweise H. Bock, *Angew. Chem.* 101 (1989) 1659; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 1627; *ibid.* 89 (1977) 631 bzw. 16 (1977) 613; *Pure Appl. Chem.* 62 (1990) 383; b) „Organiker werden noch manche Überraschung erleben, wenn die Entnahme nur weniger Elektronen aus ihren Verbindungen deren Strukturen so stark verändern kann.“ J. M. Lehn anlässlich eines Vortrages in Frankfurt am Main am 30. Mai 1990.

Die Zweielektronen-Reduktion von 1,1'-Diphenylethen mit Lithium oder Natrium unter CC-Verknüpfung zu verschiedenartigen 1,1,4,4-Tetraphenylbutan-1,4-diid-Salzen – einem monomeren Dilithium-Kontaktionentripel und einer Polymerkette aus „Kohlenwasserstoff-Austern mit solvatisierten Natrium-Perlen“**

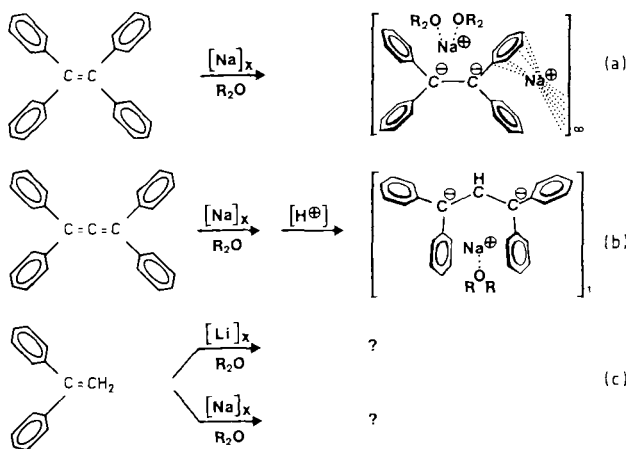
Von Hans Bock*, Klaus Ruppert, Zdenek Havlas, Wolfgang Bensch, Wolfgang Hönle und Hans Georg von Schnering*

Professor Hanskarl Müller-Buschbaum zum 60. Geburtstag gewidmet

Im Ozean bekannter alkalimetallorganischer Verbindungen mit oft überraschenden Strukturen^[1] liegen zahlrei-

che Details noch in dunkler Tiefe: So sind sowohl das über Solvensaddukt- und Kontaktionenpaar-Bildung verlaufende Redoxgeschehen^[2, 3] bei ihrer Darstellung, als auch der Einfluß des jeweiligen Gegenkations und seiner Solvation auf das auskristallisierende Reduktionsprodukt^[3, 4] noch weitgehend unbekannt. Bei den Umsetzungen ungesättigter Kohlenwasserstoffe mit zweifach phenylsubstituierten π -Zentren an Natrium-Spiegeln [Gl. (a) und (b)] haben wir gefunden, daß Na⁺-Ionen^[5] wiederholt inter- oder intramolekulare Sechsring-Sandwichkoordination bevorzugen^[3d-f].

Was wird bei den Reduktionen von 1,1-Diphenylethen [Gl. (c)], das nur auf einer Seite eine (H₅C₆)₂C-Gruppe auf-



weist, mit Lithium und Natrium unter vergleichbaren^[6, 7] aprotischen Bedingungen entstehen? Isoliert werden jeweils orangefarbene, luftempfindliche Kristalle der Titelsalze. Deren Strukturen (Abb. 1) legen nahe, daß es sich bei beiden Umsetzungen um Zweielektronen-Reduktionen unter CC-Verknüpfung^[10, 11] zum 1,1,4,4-Tetraphenylbutan-1,4-diid handelt, da dieses Dianion das hydrolyseempfindliche Zwischenprodukt einer 1,1,4,4-Tetraphenylbutan-Darstellung ist. Die unter vergleichbaren Reduktionsbedingungen^[6, 7] erzeugten Dilithium- und Dinatrium-Salze zeigen beträchtliche Strukturunterschiede: Das monomere Dilithium-Kontaktionentripel (Abb. 1 A) enthält zweifach ethersolvatisierte Li⁺-Gegenionen, welche π -allylartig an die nahezu trigonal planaren C1-Anionzentren sowie an benachbarte Zentren des mit $\omega = 8^\circ$ weniger stark verdrehten Phenylringes koordinieren. Seine Butan-1,4-diid-Kette hat eine antiperiplanare Konformation und eine 156 pm lange zentrale CC-Bindung. Im Gegensatz hierzu besteht das Dinatrium-Salz (Abb. 1 B) aus Kontaktionen-Aggregaten, in denen die einfach ethersolvatisierten Na⁺-Gegenionen (Na1 und Na3) – unter synclinaler Konformation ($\omega = 69^\circ$) der Butan-1,4-diid-Kette – zwischen zwei zangenartig einander zugeneigten Phenylringen sandwichartig gebunden sind. Zugleich ist die zentrale C2-C3-Bindung vermutlich infolge geringerer Delokalisation Na⁺ ← C⁻ der negativen Ladungen auf 158 pm gedehnt. Diese „Kohlenwasserstoff-Austern mit solvatisierten Na⁺-Perlen“ werden bei Kristallisation durch π -Allyl-Koordination mit weiteren (R₂O)Na⁺-Gegenionen (Na2 und Na4) zu einer unendlichen Kette aufgefädelt. Die Na⁺-Koordinationszahlen betragen bei Berücksichtigung von Kontaktabständen bis etwa 300 pm für die Sandwichzentren Na1 sowie Na3 11 bzw. 12 und für die Kettenverknüpfungszentren Na2 sowie Na4 jeweils 8^[9]. Die Kristallstrukturen beider Salze zeigen weitere Merkwürdigkeiten (Abb. 1): Die Winkel um die weitgehend planaren Anionzentren C1 und C4 liegen zwischen 116 und 125°, d. h. sie differieren um bis zu 9°. Die

[*] Prof. Dr. H. Bock, Dipl.-Chem. K. Ruppert, Dr. Z. Havlas [†], Dr. W. Bensch
 Institut für Anorganische Chemie der Universität
 Niederurseler Hang, W-6000 Frankfurt am Main

Dr. W. Hönle, Prof. Dr. H. G. von Schnering
 Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
 Heisenbergstraße 1, W-7000 Stuttgart 80

[†] Ständige Adresse:
 Institut für Organische Chemie und Biochemie
 der Tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften

[**] Strukturen sterisch überfüllter und ladungsgestörter Moleküle, 9. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Land Hessen gefördert. – 8. Mitteilung: H. Bock, K. Ruppert, D. Fenske, H. Goesmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 595 (1991) 275.