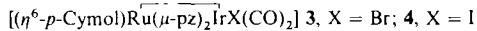


dem starken *trans*-Einfluß der Metall-Metall-Bindung erklärt werden<sup>[8]</sup>. Aus struktureller Sicht verläuft die Isomerisierung **1a** → **1b** formal über die Wanderung des Chloro-Liganden vom Ruthenium- zum Iridium-Atom, wobei es zu einer starken Stauchung des Ru-Ir-Vektors um ca. 1 Å kommt.

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<sup>[10]</sup> nehmen wir an, daß **3** und **4** eine ähnliche Struktur wie **1b** mit einer Ru-Ir-Bindung aufweisen.



Die v(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 erstgenannten Komplexen andeutet und eine kovalente M-M'-Bindung zwischen d<sup>7</sup>-Ru<sup>I</sup>- und d<sup>7</sup>-Ir<sup>II</sup>-Zentren nicht ausgeschlossen werden kann, so ist die Beschreibung dieser Komplexe mit Metall-Metall-Bindung als d<sup>6</sup>-Ru<sup>II</sup>- und d<sup>8</sup>-Ir<sup>I</sup>-Zentren mit einer polaren Donor-Acceptor-Bindung von Iridium nach Ruthenium am plausibelsten.

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

### Experimentelles

**1** und **2**: Durch Lösungen von  $[(\eta^6-p\text{-Cymol})\text{RuCl}(\mu\text{-pz})_2\text{M}(\text{cod})]$  ( $\text{M} = \text{Ir, Rh}$ ; 2.5 mmol) in 25 mL THF oder  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wird 3 h Kohlenmonoxid (1 atm) geleitet. Die Lösung wird im Vakuum auf ca. 3 mL eingeeignet 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  $[(\eta^6-p\text{-Cymol})\text{RuCl}(\mu\text{-pz})_2\text{M}(\text{cod})]$  wurden dargestellt wie die verwandte Verbindung  $[(\eta^6-\text{C}_5\text{Me}_5)\text{RhCl}(\mu\text{-pz})_2\text{Rh}(\text{cod})]$ : 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**: <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C, TMS):  $\delta = 7.72$  (dd,  $^3J(\text{H,H}) = 2.2$  Hz, 2H;  $^4J(\text{H,H}) = 0.7$  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); <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H}-NMR (50.3 MHz):  $\delta = 174.5$  (CO). IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2066, 1994 (C≡O). – **1b**: <sup>1</sup>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); <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H}-NMR:  $\delta = 169.6$  (CO). IR:  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2076, 2021 (C≡O). – **2**: <sup>1</sup>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<sup>-1</sup>] = 2080, 2010 (C≡O). Korrekte C,H,N-Analyse.
- [7] Röntgenstrukturanalysen: Orange (**1a**) und rote (**1b**) Einkristalle wurden aus THF/Hexan- bzw. MeOH/ $\text{Et}_2\text{O}$ -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,  $\beta = 101.39(1)$ °,  $V = 2115.0(3)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ; Kristallgröße 0.217 × 0.340 × 0.667 mm, orange, transparente Prismen:  $\mu(\text{Mo}_K) = 71.10$  cm<sup>-1</sup>. Numerische Absorptionskorrektur (minimale und maximale Transmissionsfaktoren 0.102 bzw. 0.453, Siemens-Stoe-Vierkreisdiffraktometer,  $\text{Mo}_K$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71069$  Å), Graphit-Monochromator; Meßbereich  $3 \leq 2\theta \leq 50^\circ$ ,  $\omega/2\theta$ -Scan; 9210 gemessene Reflexe, 3679 unabhängige, 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,  $\beta = 109.07(1)$ °,  $V = 2055.3(6)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ; Kristallgröße 0.418 × 0.313 × 0.373 mm, rote, transparente unregelmäßige Blöcke  $\mu(\text{Mo}_K) = 73.17$  cm<sup>-1</sup>. 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, 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  $P2_1/c$ ;  $a = 12.024(1)$ ,  $b = 13.983(1)$ ,  $c = 12.471(1)$  Å,  $\beta = 99.74(1)$ °,  $V = 2066.5(3)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ; Kristallgröße 0.625 × 0.521 × 0.612 mm, orange, transparente Kuben;  $\mu(\text{Mo}_K) = 16.54$  cm<sup>-1</sup>. 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  $g = 0.000001$ . Weitere Einzelheiten siehe [7].

[9] E. Rotondo, S. Lo Schiavo, G. Bruno, C. G. Arena, R. Gobetto, F. Faraoone, *Inorg. Chem.* 28 (1989) 2944, zit. Lit.

[10] Wichtige spektroskopische Daten: **3**: <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 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); <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H}-NMR (50.3 MHz):  $\delta = 169.9$  (CO). IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2077, 2020 (C≡O). ~ **4**: <sup>1</sup>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); <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H}-NMR:  $\delta = 170.7$  (CO). IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 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

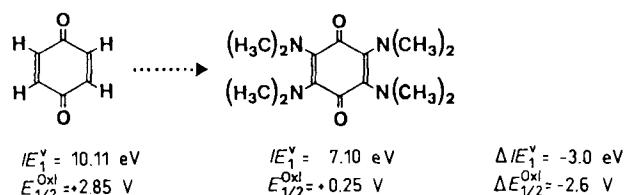
p-Benzochinon, das Lehrbuch-Beispiel<sup>[1a]</sup> für organische  $\pi$ -Elektronensysteme, bei denen eine reversible Einelektronen-Reduktion<sup>[1b]</sup> möglich ist, läßt sich durch vier Dimethylamino-Substituenten „umpolen“<sup>[1c]</sup> (Schema 1). Tetrakis(dimethylamino)-p-benzochinon kann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

[\*] 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

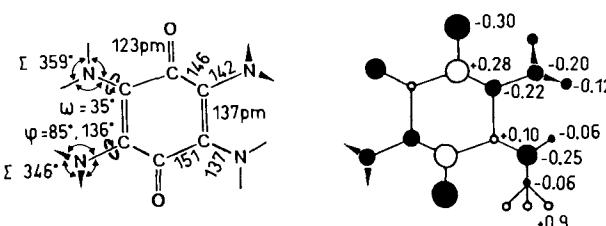
[\*\*] Strukturen sterisch überfüllter und ladungsgestörter Moleküle, 8. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Land Hessen, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Alexander-von-Humboldt-Stiftung (Z. H.) gefördert. – 7. Mitteilung: [11a].



Scheme 1.

zen Neutralverbindung<sup>[2, 3]</sup> als auch ihres durch  $\text{SbCl}_5$ /CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Oxidation darstellbaren schwarzen Dikationsalzes<sup>[4, 5]</sup> zu bestimmen (Abb. 1).

Die sterische Überfüllung in Molekülen mit benachbarten (H<sub>3</sub>C)<sub>2</sub>N-Substituenten an einer C=C-Bindung<sup>[6]</sup>, welche sich auf den etwa 200 pm betragenden Wirkungsradius von Methylgruppen zurückführen lässt, ist auch in der Titelverbindung ausgeprägt (Abb. 1 links): Die raumfüllenden (H<sub>3</sub>C)<sub>2</sub>N-Molekülteile pressen die zwischen ihnen liegenden C=O-Gruppen um Interplanarwinkel OC(C)<sub>2</sub>-(CC)<sub>2</sub> von



Scheme 2.

stuitierte Chinone bekannt<sup>[8]</sup> und mit MO-Störungsargumenten abschätzbar<sup>[8a]</sup>. Das Besondere an der hier vorgestellten Struktur (siehe Schema 2), die sich durch AM1-Energiehyperflächen-Berechnungen quantenchemisch zufriedenstellend reproduzieren lässt<sup>[9]</sup>, und deren berechnete Ladungsverteilung  $q_{\mu}^{\text{AM1}}$  sich in Schema 2 findet, ist somit die im Einkristall eingefrorene<sup>[1c]</sup> Gerüstverzerrung des Tetrakis(dimethylamino)-p-benzochinons infolge sterischer Überfüllung durch konformativ verschiedenenartige (H<sub>3</sub>C)<sub>2</sub>N-Substituenten.

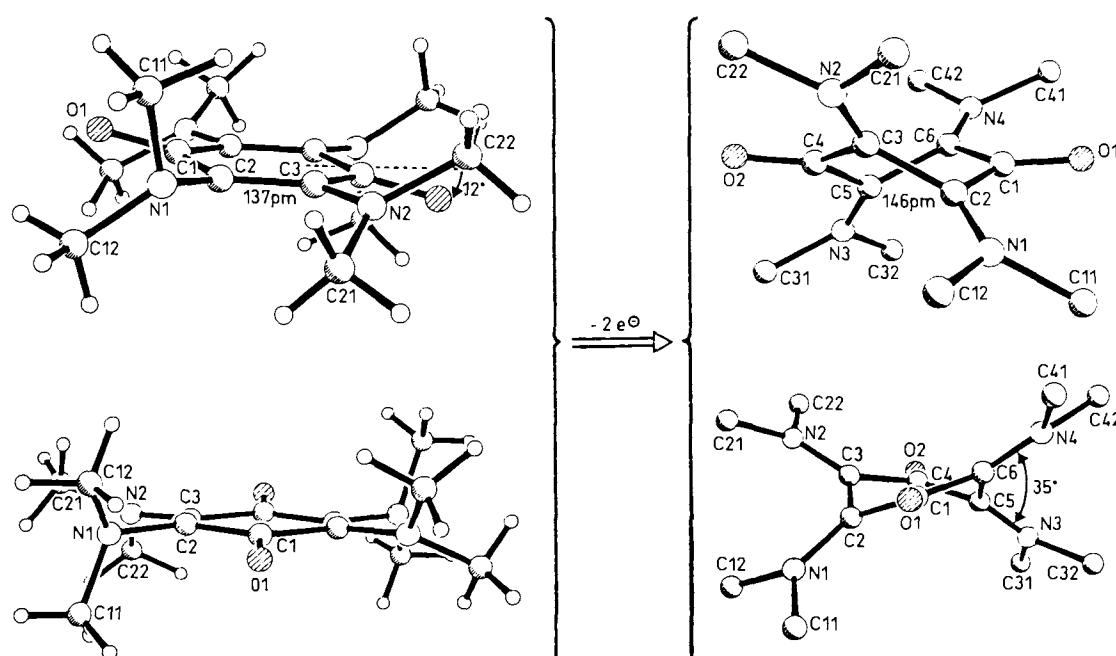


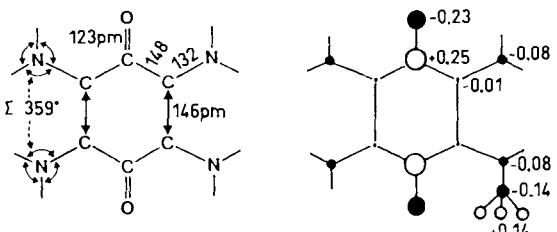
Abb. 1. Links: Struktur von Tetrakis(dimethylamino)-p-benzochinon im Kristall [3]. Wichtige Abstände [pm] ( $\pm 0.5$ ) und Winkel [ $^\circ$ ] ( $\pm 0.5$ ); jeweils Mittelwerte: C1-O 123, C1-C2 146, C1'-C3 151, C2-C3 137, C2-N1 142, C3-N2 137, N1-C12 146, O1-C1-C2 120, C1-C2-C3 119, C1C2-N1C11 84, C1'C3-N2C22 45, OC1(C2C3')-C2C3/C2'C3' 12. Rechts: Struktur von Tetrakis(dimethylamino)-p-benzochinon-bis(hexachloroantimonat) im Kristall [5]. Wichtige Abstände [pm] ( $\pm 1$ ) und Winkel [ $^\circ$ ] ( $\pm 1$ ); 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 Chinongerüstebene 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 C=C- und C=O-Bindungslängen<sup>[7]</sup> 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<sub>CN</sub>-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 Chinongerüstes (Schema 2).

Die Längen der die O=C-Gruppen beidseits flankierenden CC-Bindungen differieren um 5 pm. Derartige „merocyanin-artige“<sup>[8a]</sup> Verzerrungen sind für 2,5-dialkylamino-sub-

Die Oxidation von Tetrakis(dimethylamino)-p-benzochinon mit  $\text{SbCl}_5$  in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub><sup>[4]</sup> 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 Neutralmolekül elegant herabsetzenden Ausbildung zweier, gegeneinander um 35° verdrillter 6-Elektronen/5-Zentren-Cyaninketten führt (Schema 3).

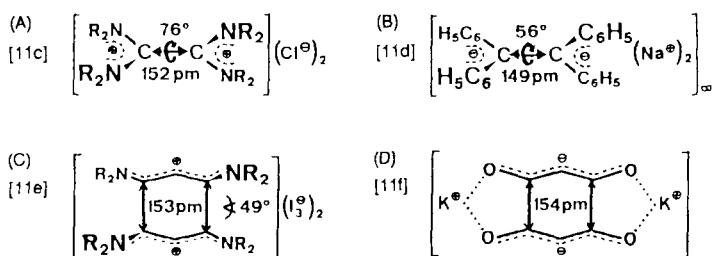
Die im Tetrakis(dimethylamino)-p-benzochinon 137 pm langen C=C-Bindungen strecken sich somit im Dikation um 9 pm (!); die CC-Bindungslängen beidseits der O=C-Gruppen gleichen sich aus, die CN-Bindungen verkürzen sich von 142 und 137 pm auf 132 pm, und es finden sich nunmehr alle Dimethylamino-Gruppen eingeebnet (CNC-Winkelsummen 359 bis 360°). Die Ringzentren bleiben planar und die (H<sub>3</sub>C)<sub>2</sub>N-Substituenten sind mit Diederwinkeln  $\omega(\text{CC}-\text{NC})$



Schema 3.

zwischen 1 und  $10^\circ$  nur geringfügig verdrillt. Die berechnete Ladungsverteilung  $q_{\mu}^{\text{AM1}}$  (Schema 3) der durch Geometrieeoptimierung quantenchemisch reproduzierbaren Struktur<sup>[11]</sup> ist mit der Delokalisation der positiven Teilladungen entlang zweier N-C-C(O)-C-N<sup>+</sup>-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  $\pi$ -Elektronen statt einer verstärkten Ladungsdelokalisation innerhalb der drei anellierten Sechsringe eine Querstreckung unter Ausbildung von Doppelketten H<sub>3</sub>CO-CCC-S<sup>+</sup>-CCC-OCH<sub>3</sub> bevorzugt<sup>[11a]</sup>, ist bereits auf das allgemeine und breit anwendbare „Cyanin-Strukturstörungsprinzip“<sup>[11b]</sup> hingewiesen worden. Von den zahlreichen Beispielen, in denen sich eine gerade Anzahl von  $\pi$ -Elektronen unter spektakulären Strukturänderungen über eine ungerade Anzahl von  $\pi$ -Zentren verteilt, seien einige in Schema 4 erneut vor Augen geführt<sup>[11a-f]</sup>.



Schema 4.

Die Bindungsgerüste der Ausgangsmoleküle werden stets erheblich deformiert – unabhängig von der formalen Anzahl der  $\pi$ -Zentren (Schema 4: A,B jeweils drei und C,D jeweils fünf), den resultierenden Ketten und den in ihnen delokalisierten  $\pi$ -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“<sup>[12]</sup>. In diese Betrachtungsweise fügen sich die hier vorgestellten Strukturen sowohl des sesselförmigen Tetrakis(dimethylamino)-p-benzochinons mit den unterschiedlich verdrillten (H<sub>3</sub>C)<sub>2</sub>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 Gesamt moleküls<sup>[13a]</sup> 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<sup>[13b]</sup>.

Eingegangen am 25. März 1991 [Z 4531]

- [1] a) Vgl. beispielsweise H. Beyer, W. Walter: *Lehrbuch der Organischen Chemie*, 21. Aufl., Hirzel, Stuttgart 1988, S. 519f.; 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-Knoblauch, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 42: Die reversiblen Halbstufen-Reduktionspotentiale von p-Benzochinonen O=C(RC=CR)<sub>2</sub>C=O betragen ~ 0.40 V (R = H) und ~ 1.07 V (R = NMe<sub>2</sub>); das mit einem Natrium-Spiegel erzeugte, Me<sub>2</sub>N-substituierte Radikal anion ist nach dem ENDOR-Spektrum der THF-Lösung als Na<sup>+</sup>-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.
- [2] Tetrakis(dimethylamino)-p-benzochinon wird nach K. Wallenfels und W. Dräber (*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) Fluorani (Aldrich) in 40 mL Diethylether werden bei 300 K 7 mL 30proz. wäßrige Dimethylamin-Lösung eingetropft. Nach 1 h Röhren 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 abgenutzt. Sublimation bei  $10^{-2}$  mbar liefert 0.45 g (92%) schwarze Kristalle mit Fp = 378–379 K; <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS): δ = 2.85(s, CH<sub>3</sub>).
- [3] a) Kristallstrukturanalyse: C<sub>14</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>, schwarze Kristalle durch Sublimation bei 368 K und  $10^{-2}$  mbar. a = 1760.65(9), b = 1075.32(5), c = 832.09(4) pm, α = β = γ = 90°, V = 1575.36 × 10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup> (200 K), orthorhomatisch, Raumgruppe P<sub>2</sub><sub>1</sub>a (Nr. 61), Z = 4, Siemens-AED-II-Vierkreisdiffraktometer, Mo<sub>Kα</sub>, Graphit-Monochromator, 3038 gemessene Reflexe im Bereich von  $3 < 2\theta < 50^\circ$ , davon 952 unabhängige mit I > 1.5σ(I), μ(Mo<sub>Kα</sub>) = 0.8 cm<sup>-1</sup>; Strukturaufklärung mit direkten Methoden (SHELXTL-Plus), N = 952, NP = 140, R = 0.039, R<sub>w</sub> = 0.035, w = 1/σ<sup>2</sup>(F) + 0.000106 F<sup>2</sup>. 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.
- [4] Oxidationsmittel ist vermutlich das nach SbCl<sub>5</sub> + CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> → SbCl<sub>6</sub><sup>⊖</sup> + CH<sub>2</sub>Cl<sup>⊕</sup> gebildete Chlormethyl-Carbokation; Oxidationspotential E<sub>1/2</sub><sup>0</sup> ≈ +1.6 V (H. Bock, U. Lechner-Knoblauch, *J. Organomet. Chem.* 294 (1985) 295). *Arbeitsvorschrift*: 160 mg Tetrakis(dimethylamino)-p-benzochinon werden in 20 mL wasserfreiem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst, und unter Ar wird 1 g SbCl<sub>5</sub> zugetropft. Nach 2 d bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel von der entstandenen Suspension im Vakuum entfernt. Der violette Rückstand wird in 5 mL wasserfreiem CH<sub>3</sub>CN aufgenommen; nach Zugabe von 10 mL wasserfreiem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wachsen innerhalb eines halben Tages schwarze, metallisch glänzende Nadeln.
- [5] Kristallstrukturanalyse: [C<sub>14</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>]<sup>100</sup>[SbCl<sub>6</sub>]<sub>2</sub> · CH<sub>3</sub>CN · (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)<sub>x</sub>, schwarze metallisch glänzende Nadeln aus CH<sub>3</sub>CN/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, a = 1248.4(10), b = 1977.3(5), c = 1566.6(3) pm, β = 97.71(4)<sup>o</sup>, V = 3832.29 × 10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup> (Raumtemperatur), monoklin, Raumgruppe P<sub>2</sub><sub>1</sub>/c (Nr. 14), Z = 4, Siemens-AED-II-Vierkreisdiffraktometer, Mo<sub>Kα</sub>, Graphit-Monochromator, 8816 gemessene Reflexe im Bereich von  $3 < 2\theta < 50^\circ$ , davon 4135 unabhängige mit I > 2σ(I), μ(Mo<sub>Kα</sub>) = 22.9 cm<sup>-1</sup>. Strukturaufklärung mit Patterson-Methode (SHELXTL-Plus), N = 4135, NP = 352, R = 0.059, R<sub>w</sub> = 0.06, w = 1/(F) + 0.001999 F<sup>2</sup>; empirische Absorptionskorrektur; C-, N-, O-, Cl- und Sb-Atome anisotrop, Wasserstoffatome auf berechneten Lagen (d<sub>OH</sub> = 96 pm) mit gemeinsamem Temperaturfaktor isotrop verfeinert. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Molekül statistisch fehlgeordnet [3b].
- [6] Vgl. z. B. den Extremfall Tetrakis(dimethylamino)ethen, das nach seiner bei ~ 30°C durchgeföhrten Einkristallstrukturanalyse eine stark verdrillte C=C-Bindung sowie weitgehend eingegebnete (H<sub>3</sub>C)<sub>2</sub>N-Gruppen aufweist (H. Bock, H. Borrmann, Z. Havlas, K. Ruppert, A. Simon, unveröffentlicht).
- [7] 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<sub>c=0</sub> = 122.5 pm, d<sub>c=c</sub> = 134.4 pm, d<sub>c-c</sub> = 148.1 pm, CCC = 118°. Eine Einkristallstrukturanalyse (I. Bolhuis, C. T. Kiers, *Acta Crystallogr. Sect. B* 34 (1978) 1015) ergibt d<sub>c=0</sub> = 133.4 pm, d<sub>c-c</sub> = 147.0 pm, CCC = 120.9°.

- [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  $d_{C(N)-C(O)} = 150 \text{ pm}$  und  $d_{C(Cl)-C(O)} = 141 \text{ pm}$ ; b) 2,5-Diaziridin-*p*-benzochinon (T. Ito, T. Sakurai, *Acta Crystallogr. Sect. B* 29 (1973) 1594) mit  $d_{C(N)-C(O)} = 152 \text{ pm}$  und  $d_{C(H)-C(O)} = 146 \text{ pm}$ .
- [9] Geometrieeoptimierte AM1-Rechnungen liefern im Energieminimum  $\Delta H_f^{\circ}(AM1) = +13.5 \text{ kcal mol}^{-1}$  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),  $\omega_1(C1C2-N1C1)$  76 (84),  $\omega_2(C1'C3-N2C2)$  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  $6 \text{ kcal mol}^{-1}$  unter der für die Sessel-Konformation berechnet.
- [10] Für das Dikation wird bei vollständiger Geometrieeoptimierung ebenfalls eine twist-Konformation mit einer Bildungsenthalpie  $\Delta H_f^{\circ}(AM1) = +424 \text{ kcal mol}^{-1}$  berechnet; die resultierenden Strukturparameter für das eingebettete 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. 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 verschiedenenartigen 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 Höhne und  
Hans Georg von Schnerring\*

Professor Hanskarl Müller-Buschbaum  
zum 60. Geburtstag gewidmet

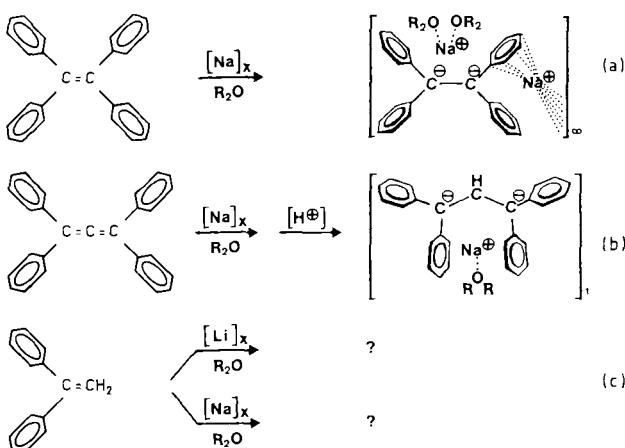
Im Ozean bekannter alkalimetallorganischer Verbindungen mit oft überraschenden Strukturen<sup>[1]</sup> liegen zahlrei-

[\*] 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. Höhne, Prof. Dr. H. G. von Schnerring  
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.

che Details noch in dunkler Tiefe: So sind sowohl das über Solvensaddukt- und Kontaktionenpaar-Bildung verlaufende Redoxgeschehen<sup>[2, 3]</sup> bei ihrer Darstellung, als auch der Einfluß des jeweiligen Gegenkations und seiner Solvatation auf das auskristallisierende Reduktionsprodukt<sup>[3, 4]</sup> 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<sup>+</sup>-Ionen<sup>[5]</sup> wiederholt inter- oder intramolekulare Sechsring-Sandwichkoordination bevorzugen<sup>[3d–f]</sup>.

Was wird bei den Reduktionen von 1,1-Diphenylethen [Gl. (c)], das nur auf einer Seite eine (H<sub>5</sub>C<sub>6</sub>)<sub>2</sub>C-Gruppe auf-



weist, mit Lithium und Natrium unter vergleichbaren<sup>[6, 7]</sup> 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<sup>[10, 11]</sup> 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<sup>[6, 7]</sup> erzeugten Dilithium- und Dinatrium-Salze zeigen beträchtliche Strukturunterschiede: Das monomere Dilithium-Kontaktionentripel (Abb. 1 A) enthält zweifach ethersolvatisierte  $\text{Li}^+$ -Gegenionen, welche  $\pi$ -allylartig an die nahezu trigonal planaren C1-Anionzentren sowie an benachbarte Zentren des mit  $\omega = 8^\circ$  weniger stark verdrillten 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  $\text{Na}^+$ -Gegenionen ( $\text{Na}1$  und  $\text{Na}3$ ) – 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 Delokalisierung  $\text{Na}^+ \leftarrow \text{C}^\ominus$  der negativen Ladungen auf 158 pm gedehnt. Diese „Kohlenwasserstoff-Austern mit solvatisierten  $\text{Na}^+$ -Perlen“ werden bei Kristallisation durch  $\pi$ -Allyl-Koordination mit weiteren  $(\text{R}_2\text{O})\text{Na}^+$ -Gegenionen ( $\text{Na}2$  und  $\text{Na}4$ ) zu einer unendlichen Kette aufgefädelt. Die  $\text{Na}^+$ -Koordinationszahlen betragen bei Berücksichtigung von Kontaktabständen bis etwa 300 pm für die Sandwichzentren  $\text{Na}1$  sowie  $\text{Na}3$  11 bzw. 12 und für die Kettenverknüpfungszentren  $\text{Na}2$  sowie  $\text{Na}4$  jeweils 8<sup>[9]</sup>. 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