

ständen. Neben zwei Arten von Triiodid-Ionen mit gleichgroßen Iod-Iod-Abständen von 293.0(2) oder 292.3(1) pm treten auch Anionen mit unterschiedlich großen Iod-Iod-Abständen (294.8(2) und 290.8(2) pm) auf. Zwischen den I_3 -Anionen bestehen Kontakte mit Iod-Iod-Abständen zwischen 392 pm und 405 pm.

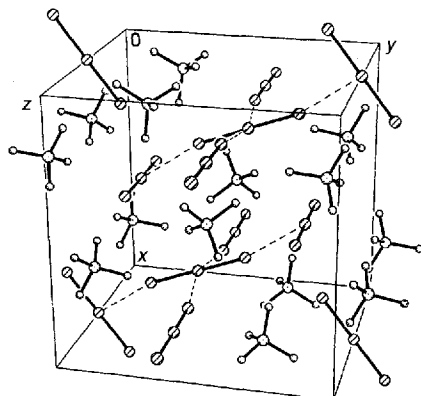


Abb. 3. Elementarzelle der Kristallstruktur von **2**. As: gepunktete Kugeln, I: schraffierte Kugeln, C: offene Kugeln.

Lösungen von **1** und **2** in Ethanol sind UV/VIS-spektroskopisch nicht zu unterscheiden; bei beiden Verbindungen findet man die typischen Absorptionen von Triiodiden (290, 357 nm). Dies zeigt, daß die Iodkette in **1** nur im Kristall stabil ist, und sie beim Lösen unter Bildung von Triiodid- und Iodid-Ionen zerbricht. Beim Vergleich der diffusen Reflektionsspektren zeigen sich deutlich die auch visuell auffälligen Farbunterschiede von **1** und **2**. Im Fall von **1** deckt ein wenig strukturiertes Plateau den gesamten Meßbereich bis über 800 nm ab. Dagegen endet die Absorption von **2** im langwelligen Bereich mit einem Maximum bei 570 nm und einer abfallenden Kante, die bis ca. 750 nm reicht. Diese Befunde bestätigen den visuellen Eindruck und stimmen qualitativ mit der Vorstellung überein, daß die Elektronendelokalisierung in **1** viel weiter ausgedehnt ist als die in **2**. Auch die Raman-Spektren bestätigen die Strukturunterschiede im Festkörper. Das Spektrum von **1** zeigt im Erwartungsbereich der Signale von Iod oder von Polyiodiden keine Banden. Bei **2** erscheint hingegen ein intensives Signal bei 108 cm^{-1} für die symmetrische Valenzschwingung der Triiodid-Ionen mit gleich großen I-I-Abständen. Ein separates Signal für die asymmetrische Valenzschwingung der I_3 -Ionen mit verschiedenen großen Abständen wurde nicht beobachtet. Leitfähigkeitsuntersuchungen^[16] an Kristallen von **1** zeigen zwischen -50 und 130°C einen deutlichen Anstieg der Leitfähigkeit. Die Verbindung ist ein Halbleiter mit einer Bandlücke von 0.2 eV . Bei Raumtemperatur beträgt die Leitfähigkeit ca. $3 \times 10^{-6}\text{ Scm}^{-1}$ ^[17].

Experimentelles

1: Zu 0.25 g (0.81 mmol) Me_4SbI werden 0.2 g (0.79 mmol) I_2 gegeben. Die Mischung wird gut verrührt und in der Wärme in 5 mL EtOH gelöst. Nach dem langsamen Abkühlen auf -25°C entstehen im Verlauf von 5 d goldglänzende kompakte Kristalle von **1**. Ausbeute 0.32 g (67%). Schmp. (Zers.) 136°C ; korrekte vollständige Elementaranalyse.

2: Wie bei der Synthese von **1** werden 0.46 g (1.76 mmol) Me_4AsI und 0.45 g (1.77 mmol) I_2 vermischt, in 25 mL EtOH gelöst und auf -25°C gekühlt. Nach 2 d werden rotviolette nadelförmige Kristalle von **2** erhalten. Ausbeute 0.84 g (90%). Schmp. 134°C (Lit. [14] 133°C).

Eingegangen am 25. Juni,
ergänzte Fassung am 23. Dezember 1993 [Z 6169]

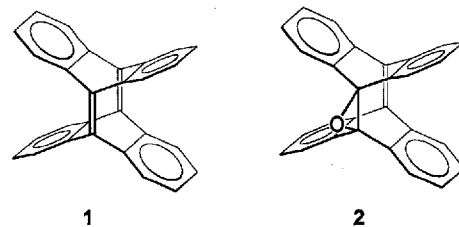
[1] K.-F. Tebbe in *Homoatomic Rings, Chains and Macromolecules of Main-Group Elements* (Hrsg.: A. L. Rheingold), Elsevier, Amsterdam, 1977, S. 551.

- [2] D. Davis, H. Gutfreund, W. A. Little, *Phys. Rev. B* **1976**, *13*, 4766.
[3] F. Cramer, U. Bergmann, P. C. Manor, M. Noltemeyer, W. Saenger, *Liebigs Ann. Chem.* **1976**, 1169.
[4] P. Dupuis, S. Flandrois, P. Delhaes, C. Coulon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1978**, 337.
[5] a) H. Endres, H. J. Keller, W. Moroni, J. Weiss, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1975**, *31*, 2357; b) H. Endres, H. J. Keller, M. Megnamisi-Belombe, W. Moroni, J. Weiss, R. Comes, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1976**, *32*, 954.
[6] F. H. Herbst, M. Kaftory, M. Kapon, W. Saenger, *Z. Kristallogr.* **1981**, *154*, 11.
[7] P. Coppens in *Extended Linear Chain Compounds* (Hrsg.: J. S. Miller), Plenum, New York, **1982**, S. 333.
[8] G. Wittig, K. Torsell, *Acta Chem. Scand.* **1953**, *7*, 1293.
[9] G. Burbach, S. Q. Don, A. Weiss, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 1302.
[10] H. J. Breunig, K. H. Ebert, S. Gülec, M. Dräger, D. B. Sowerby, M. J. Bcgle, U. Behrens, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *427*, 39.
[11] Bei Betrachtung der Koordination zwischen Me_4Sb -Einheiten und Iodatomen mit den Kontaktabständen von $412.9(2)\text{ pm}$ ergibt sich die Koordinationszahl 4 für Me_4Sb und 3 für I und ein $\text{Me}_4\text{Sb}/\text{I}$ -Verhältnis von $3/4$. Da in der Iodkette zu jedem am Antimonatom koordinierten Iodatom noch ein weiteres Iodatom hinzutritt, resultiert die beobachtete Stöchiometrie $(\text{Me}_4\text{Sb})_3\text{I}_8$.
[12] H. Müller, *Theor. Chim. Acta* **1971**, *21*, 110.
[13] H. Müller, *Z. Chem.* **1967**, *7*, 81.
[14] W. R. Cullen, G. B. Deacon, J. H. S. Green, *Can. J. Chem.* **1965**, *43*, 3193.
[15] Kristalldaten für **1** und **2** bei 153 K ; $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung **1**: $a = 15.199(2)\text{ Å}$, Raumgruppe $\bar{A}3d$, 525 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 0.0140$), 447 Reflexe ($F > 6.0\sigma(F)$), $R = 0.0373$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.953\text{ Mg m}^{-3}$, $V = 3511.2(3)\text{ Å}^3$, $Z = 4$. **2**: $a = 14.908(5)$, $c = 13.743(5)\text{ Å}$, Raumgruppe $P4_2/m$, 3675 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 0.0141$) 1626 Reflexe ($F > 6.0\sigma(F)$), $R = 0.0394$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.804\text{ Mg m}^{-3}$, $V = 3054(2)\text{ Å}^3$, $Z = 12$. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58 088 angefordert werden.
[16] Zweikontakt-Methode.
[17] Zum Vergleich: Im zweidimensionalen Halbleiter Iod beträgt die Leitfähigkeit bei Raumtemperatur maximal $1.7 \times 10^{-8}\text{ Scm}^{-1}$ [18].
[18] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemie der Elemente*, VCH, Weinheim, **1988**.

Transanulare Additionen von Methyllithium an 5,12:6,11-Di[1,2]benzenodibenzo[a,e]cycloocten und dessen 5,6-Epoxy-Derivat

Rainer Herges*, Helfried Neumann und Frank Hampel

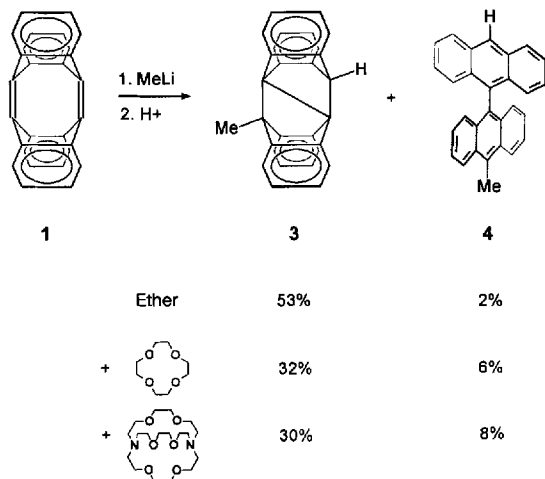
Alkylolithiumverbindungen addieren an aktivierte Doppelbindungen stereoselektiv *syn*^[1-3], die entsprechende Ringöffnung von Epoxiden verläuft unter Inversion am angegriffenen Kohlenstoff, vermutlich assistiert durch Koordination von Li^+ am Epoxysauerstoffatom^[4, 5]. In 5,12:6,11-Di[1,2]benzenodibenzo[a,e]cycloocten (Tetradehydrodianthracen) **1**^[6] und dem Epoxid **2** ist ein direkter Angriff nur von der dem Molekülgerüst abgewandten Seite her möglich. Die Rückseite ist durch eine bezüglich der Ebene der π -Orbitale bzw. der Walsh-Orbitale



[*] Priv.-Doz. Dr. R. Herges, Dipl.-Chem. H. Neumann, Dipl.-Chem. F. Hampel Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg Henkestraße 42, D-91054 Erlangen
Telefax: Int. + 9131/85-9132

exakt coplanar liegende Doppelbindung abgeschirmt. Die Additionen von Methylolithium an **1** und **2** führen daher zu Produkten, die nicht dem üblichen Reaktionsverlauf entstammen^[7, 8] und Hinweise über den Mechanismus dieser Reaktionen liefern.

Methylolithium reagiert mit **1** bei Raumtemperatur in THF und anschließender wäßriger Aufarbeitung zu den zwei Produkten **3** und **4**. Die primär durch *syn*-Addition an eine der Doppelbindungen entstandene Lithiumverbindung ist offensichtlich in der Lage, entweder unter Bildung einer transanularen Bindung zu **3**^[9] oder unter electrocyclischer Ringöffnung^[10] zu **4** zu reagieren (Schema 1). Zugabe der Lithium-komplexierenden Liganden [12]Krone-4 oder [2.2.2]Cryptand begünstigt die Bildung des Ringöffnungsprodukts **4**.



Schema 1. Addition von Methylolithium an **1**.

Das durch Oxidation von **1** mit *meta*-Chlorperbenzoesäure (*m*-CPBA) erhaltene Epoxid **2** liefert bei -5°C mit Methylolithium die Verbindung **5**, ein ebenfalls durch transanulare Addition entstandenes Produkt. Die Struktur von **5** wurde durch Röntgenstrukturanalyse bestätigt (Abb. 1)^[11]. Daneben wird

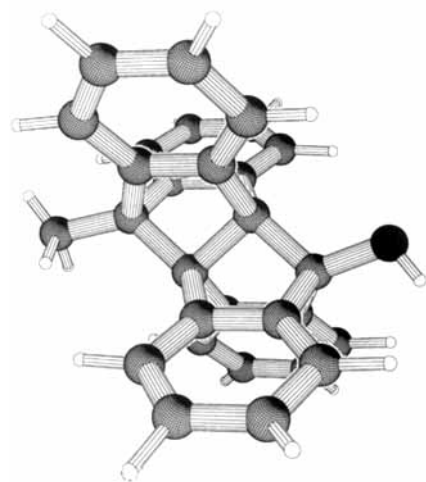
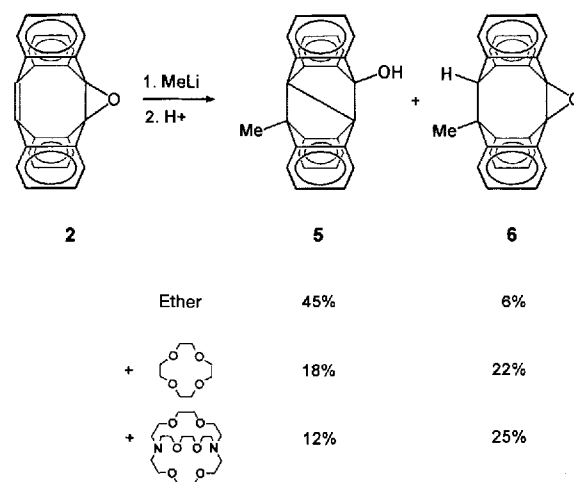


Abb. 1. Struktur von **5** im Kristall.

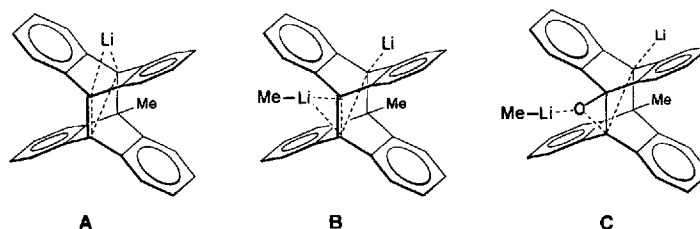
das Produkt **6** gebildet, welches sich formal von einer *syn*-Addition an die Doppelbindung herleitet. Auch hier wird durch Zusatz von Komplexbildnern das Produktverhältnis zu Gunsten

der durch transanulare Addition entstandenen Verbindung verschoben (Schema 2).



Schema 2. Addition von Methylolithium an **2**.

Die außergewöhnlichen transanularen Additionen lithiumorganischer Reagentien^[7, 8, 12] an **1** und **2** werden durch die exakt coplanare Anordnung und den geringen Abstand der π -Orbitale der Doppelbindungen bzw. des π -Orbitals der Doppelbindung und der Walsh-Orbitale im Epoxid begünstigt. Als Erklärung für die Änderung der Produktausbeuten in Gegenwart von Komplexbildnern gibt es grundsätzlich zwei Möglichkeiten, die in Schema 3 vereinfacht als **A** und **B** dargestellt sind.



Schema 3. Vereinfachte Mechanismen der transanularen Additionen an **1** und **2**.

Im Fall der Addition an **1** könnten im Übergangszustand beide anionischen Zentren in Benzylposition (das gerade entstehende im Produkt und das verschwindende im Edukt) durch Lithium überbrückt sein (Übergangszustand **A**). Diese koordinative Stabilisierung des Übergangszustandes geht durch zunehmende Komplexierung des Lithiums verloren. Die Ausbeute an **3** sinkt zugunsten der Ringöffnung zu **4**. Eine alternative Erklärung bietet die Komplexierung der Doppelbindung durch ein zweites Äquivalent Lithium, welche den transanularen Angriff erleichtert (Übergangszustand **B**). Da die Reaktion in Ether durchgeführt wurde, ist die Alternative **A** wahrscheinlicher^[13].

Im Fall der transanularen Ringöffnung des Epoxids ist ein Mechanismus mit Übergangszustand **C** unter Beteiligung eines zweiten Äquivalents Lithium wahrscheinlich. Die durch Koordination von Lithium an das Epoxidsauerstoffatom assistierte „normale“ Ringöffnung von Epoxiden ist von Schleyer et al. durch Rechnung^[4], von Harder et al. durch Isolierung der entsprechenden Zwischenstufe^[5] und von Chang et al. durch Mes-

sung der Kinetik in mehreren Lösungsmitteln und unter Zusatz von Komplexliganden nahegelegt worden^[14].

Experimentelles

2: 1 g (2.84 mmol) **1** werden in 1.2 L Dichlormethan gelöst. Nach Abkühlen auf 0 °C tropft man langsam eine Lösung von 581 mg (3.37 mmol) *m*-CBPA in 70 mL Dichlormethan zu. Die gelbliche Lösung wird über eine mit Kieselgel gefüllte Chromatographiesäule filtriert und das Eluat abdestilliert. Der gelbe Rückstand wird in Dichlormethan/Hexan (1:2) suspendiert, filtriert und gewaschen. Man erhält einen weißen oder leicht gelblichen kristallinen Feststoff. Ausbeute 900 mg (86%); Zers.: 276 °C, R_f -Wert: (0.28 Dichlormethan/Hexan, 1:2), Reinheit: 80% Produkt, 10% Diepoxid, 10% Edukt. Das Produkt enthält laut GC und ¹³C-NMR etwa 10% Diepoxid und 10% Edukt **1**, die sich nur sehr schwer durch Kristallisation oder Chromatographie abtrennen lassen. Bei den weiteren Umsetzungen stören die Verunreinigungen nicht, da sie unreaktiv sind oder zu bekannten Produkten abreagieren. – IR (KBr): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 3060$ (w, C–H, arom.), 1450 (m, C=C, arom.), 910, (s, C–O). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.1$ (m, 8H), 6.9 (m, 8H); ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): $\delta = 151.3$ (C=C), 146.7 (C, arom.), 139.3 (C, arom.), 126.3 (CH, arom.), 126.0 (CH, arom.), 124.1 (CH, arom.), 122.7 (CH, arom.), 72.1 (CO). MS (70 eV): m/z (%): 368 (100, M^+), 339 (35), 337 (27).

3 und 4: 200 mg (0.57 mmol) **1** löst man unter Stickstoff in 220 mL wasserfreiem THF. Unter Rühren tropft man bei Raumtemperatur über eine Spritze langsam 1.3 mL (0.75 mmol) Methylolithium (0.58 M) zu. Nach 15 min Rühren wird die braun gewordene Lösung mit einer gesättigten NaHCO₃-Lösung (ca. 3 mL) versetzt, worauf sie sich fast vollständig entfärbt. Man entfernt das THF im Ölpumpenvakuum und erhält einen gelben Feststoff, der mit Wasser und Dichlormethan geschüttelt wird. Nach Einengen der organischen Lösung wird der Rückstand mit Dichlormethan/Hexan (1:2) chromatographiert. Es konnten zwei Produkte isoliert werden.

3: Ausbeute: 111 mg (53%), weißer kristalliner Feststoff, Zers.: 232–236 °C, R_f -Wert: 0.3 (Dichlormethan/Hexan, 1:2). – IR (KBr): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 3080$ (m, C–H, arom.), 2990 (m, C–H, aliph.), 1430, 1460 (m, C=C, arom.). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.21$ (d, ³ $J = 6.71$ Hz, 2H; *o*-H, arom.), 7.08 (d, ³ $J = 7.3$ Hz, 2H; *o*-H, arom.), 7.02 (d, ³ $J = 7.02$ Hz, 2H, 2H; *o*-H, arom.), 6.92 (d, ³ $J = 7.07$, 2H; *o*-H, arom.), 6.82 (t, $J = 7.32$ Hz, 4H; *m*-H, arom.), 6.75 (m, $J = 6.10$ Hz, 4.58 Hz, 4H; *m*-H, arom.), 4.95 (s, 1H; CH), 2.36 (s, 3H; CH₃); ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, DEPT): $\delta = 155.6$ (C, arom.), 153.5 (C, arom.), 147.2 (C, arom.), 147.2 (C, arom.), 125.4 (CH, arom.), 125.2 (CH, arom.), 127.7 (CH, arom.), 124.7 (CH, arom.), 122.6 (CH, arom.), 122.3 (CH, arom.), 122.1 (CH, arom.), 119.7 (CH, arom.), 97.7 (C, aliph.), 95.0 (C, aliph.), 55.4 (CCH₃), 50.2 (CH, aliph.), 12.0 (CH₃). MS (70 eV): m/z (%): 368 (100, M^+), 354 (11), 353 (41), 352 (26), 351 (21), 350 (20).

4: Ausbeute: 4.6 mg (2%), Schmp. 238 °C, R_f -Wert: 0.5 (Dichlormethan/Hexan, 1:2). – ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 8.67$ (s, 1H; *9'*-H), 8.45 (d, ³ $J = 9.16$ Hz, 2H; 1'-*8'*-H), 8.14 (d, ³ $J = 8.85$ Hz, 2H; 1,8-H), 7.47 (m, 4H; 2,2',7,7'-H), 7.10 (m, 4H; 4,4',6,6'-H), 3.30 (s, 1H; CH₃); ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): $\delta = 133.7$ (C), 131.8 (C), 131.3 (C), 130.9 (C), 131.5 (10-C), 130.0 (10'-C), 128.5 (9'-CH), 127.6 (9-C), 128.4 (CH), 127.0 (CH), 125.8 (CH), 125.7 (CH), 125.3 (CH), 125.2 (CH), 124.9 (CH), 14.3 (CH₃).

5 und 6: 200 mg (0.54 mmol) **2** werden unter Stickstoff in 60 mL THF gelöst. Nach Abkühlen auf –5 °C mit Eis/Kochsalz werden 1.24 mL (0.72 mmol) Methylolithium (0.58 M) zugegeben. Die Lösung wird dabei langsam dunkler. Zur Vervollständigung der Reaktion wird 15 min weitergerührt und mit einer gesättigten NaHCO₃ gequenchet, bis die braune Lösung fast farblos geworden ist. Die Lösungsmittel werden im Ölpumpenvakuum entfernt und der Rückstand mit Dichlormethan und Wasser geschüttelt. Das Dichlormethan wird im Ölpumpenvakuum entfernt und der Rückstand mit Dichlormethan/Hexan (5:1) über Kieselgel chromatographiert. Zwei Produkte konnten dabei isoliert und charakterisiert werden.

5: Ausbeute: 90 mg (43%), Zers. 280 °C, weißer kristalliner Feststoff, R_f -Wert: 0.17, (Dichlormethan/Hexan, 5:1). – IR (KBr): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 3450$ (b, O–H), 3080 (m, C–H, arom.), 2990 (m, C–H, aliph.), 1430, 1460 (m, C=C, arom.). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.26$ (d, ³ $J = 7.3$ Hz, 2H; *o*-CH), 7.10 (d, ³ $J = 6.4$ Hz, 2H; *o*-CH), 7.09 (d, ³ $J = 4.5$ Hz, 2H; *o*-CH), 6.98 (d, ³ $J = 7.3$ Hz, 2H; *o*-CH), 6.78 (m, 8H; *m*-CH), 3.17 (s, 1H; OH), 2.35 (s, 3H; CH₃); ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, DEPT): $\delta = 155.5$ (C, arom.), 153.0 (C, arom.), 146.5 (C, arom.), 145.4 (C, arom.), 125.8 (CH, arom.), 125.4 (CH, arom.), 125.0 (CH, arom.), 124.9 (CH, arom.), 122.7 (CH, arom.), 122.4 (CH, arom.), 119.8 (CH, arom.), 119.0 (CH, arom.), 96.5 (C, aliph.), 93.1 (C, aliph.), 88.4 (COH), 55.4 (CCH₃), 12.1 (CH₃). MS (70 eV): m/z (%): 384 (100, M^+).

6: Die schnell laufenden Fraktionen mit $R_f > 0.2$ werden gesammelt und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Der Rückstand wird nochmals mit 1:2 (Dichlormethan/Hexan) chromatographiert. Der so isolierte weiße Feststoff enthält noch geringe Mengen an Diepoxid und **3**. Ausbeute: 12 mg (6%), weißer kristalliner Feststoff, R_f -Wert: 0.27 (Dichlormethan/Hexan, 1:2). – IR (KBr): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 3060$ (m, C–H, arom.), 2990, 2940 (m, C–H, aliph.), 1430, 1460 (m, C=C, arom.). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.11$ (m, 8H; CH, arom.), 6.91 (m, 8H; CH, arom.), 4.04 (s, 1H; CH, aliph.), 2.15 (s, 3H; CH₃); ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, DEPT): $\delta = 146.3$ (C, arom.), 144.0 (C, arom.), 140.0 (C, arom.), 139.4 (C, arom.), 126.7 (CH, arom.), 126.3 (CH, arom.), 126.0 (CH, arom.), 126.0 (CH, arom.), 125.7 (CH, arom.), 123.6 (CH, arom.), 122.2 (CH, arom.), 121.9 (CH), 72.5 (CO), 71.7 (CO), 63.0 (CH

aliph.), 52.1 (CCH₃), 25.0 (CH₃). MS (70 eV): m/z (%): 384 (100, M^+), 368 (64), 353 (18), 352 (12), 351 (8), 350 (8), 176 (42).

Die Reaktionen mit den Komplexbildungsreagentien wurden analog ausgeführt; vor der Zugabe von Methylolithium wurden jedoch zwei Äquivalente Kronenether oder Cryptand (bezogen auf **1** und **2**) zur Reaktionslösung gegeben.

Eingegangen am 30. November,
ergänzte Fassung am 21. Dezember 1993 [Z 6526]

- [1] K. N. Houk, N. G. Rondan, P. von R. Schleyer, E. Kaufmann, T. Clark, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 2821.
- [2] R. D. Bach, K. W. Bair, C. L. Willis, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *77*, 31.
- [3] J. G. Welch, R. M. Magid, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 5300.
- [4] S. Harder, J. H. van Lenthe, N. J. R. van E. Hommes, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.
- [5] S. Harder, J. Boersma, L. Brandsma, J. A. Kanters, J. M. Duisenberg, J. H. van Lenthe, *Organometallics* **1990**, *9*, 511.
- [6] R. L. Viavattene, F. D. Greene, L. D. Cheung, R. Majeste, L. M. Trefonas, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 4342.
- [7] Weitere anionisch induzierte transannuläre Reaktionen von Systemen mit parallel angeordneten Doppelbindungen: a) D. Hellwinkel, H.-J. Hasselbach, F. Lämmerzahl, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 713; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 705; b) G. Wittig, E. Hahn, *Angew. Chem.* **1960**, *72*, 781; c) G. Wittig, J. Otten, *Tetrahedron Lett.* **1963**, 600.
- [8] Weitere anionisch induzierte transannuläre Ringöffnungsreaktionen von Epoxiden: a) A. P. Davis, G. J. Hughes, P. R. Lowndes, C. M. Robbins, E. J. Thomas, G. H. Witham, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1981**, 1934; b) V. Cere, C. Paolucci, S. Pollicino, E. Sandri, A. Fava, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 4513.
- [9] Die Stammverbindung von **3** ist bekannt: D. E. Applegate, R. L. Little, E. C. Friedrich, R. E. Wall, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 452.
- [10] N. M. Weinshenker, F. D. Greene, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 506.
- [11] Kristallstrukturanalyse von **5**: C₂₀H₂₄O, $M = 388.48$, monoklin, Raumgruppe P2(1)/c, $a = 9.150(4)$, $b = 14.483(9)$, $c = 8.030(4)$ Å, $V = 979.6(9)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ver.}} = 1.317$ Mg m⁻³, $F(000) = 412$, λ (MoK α) = 0.71073, $T = 200(2)$ K. Datensammlung auf einem Nicolet-R3-Vierkreisdiffraktometer mit graphitmonochromatisierter MoK α -Strahlung im Bereich $4^\circ \leq 2\theta \leq 54^\circ$ (4553 Reflexe gemessen, davon 2175 unabhängig). Strukturlösung mit Direkten Methoden (G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 467). Verfeinerung mit voller Matrix nach F^2 nach dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate (SHELXL 93, G. M. Sheldrick, Göttingen, 1993). Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert; die Wasserstoffatome wurden durch Differenz-Fourier-Synthese lokalisiert und als Reitermodell isotrop verfeinert; 139 Parameter; R -Werte für $[I > 2\sigma(I)]$: $R1 = 0.0622$; $wR2 = 0.1693$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB21EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [12] Mit Butyllithium wurden die entsprechenden Produkte in etwas geringerer Ausbeute erhalten.
- [13] Auch eine so elektronenreiche Doppelbindung wie in Didehydrodianthracen sollte kaum in der Lage sein, gegen den Donorliganden Ether zu konkurrieren.
- [14] C. J. Chang, R. F. Kiesel, T. E. Hogen-Esch, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 8446.

Vom Tripeldecker zum Metallabenzol: eine neue Generation von Sandwichkomplexen

Ulrike Bertling, Ulli Englert und Albrecht Salzer*

Herrn Professor Helmut Werner zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Chemie der Metallocene, die zur Zeit wieder eine wahre Renaissance erlebt^[1], kennt neben Komplexen mit carbocyclischen Liganden C_nH_n auch solche, in denen CH durch isovalenz-elektronische Bausteine ersetzt ist, also C₆H₆ → [C₅H₅BR]^{–[2]} oder C₆H₆ → C₅H₅P^[3]. Austausch aller CH-Einheiten führt zu reinen Heteroatomliganden wie P₆^[4]. Solche Liganden treten häufig auch als Brückenliganden in Tripel- und Mehrfachdek-

* Prof. Dr. A. Salzer, Dipl.-Chem. U. Bertling, Dr. U. Englert
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule
D-52056 Aachen
Telefax: Int. + 241/804646