

Verfeinerung:  $C_{109}H_{82}Cl_2N_6PU$ , Raumgruppe  $P2_1/c$ , monoklin,  $a = 13.74580(10)$ ,  $b = 27.7384(4)$ ,  $c = 26.1124(4)$  Å,  $\beta = 101.5730(10)^\circ$ ,  $V = 9753.9$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.236$  g cm<sup>-3</sup>,  $F(000) = 3676$ ,  $R(F) = 0.0946$ ,  $wR(F^2) = 0.1540$ .<sup>[18]</sup>

- [10] Kristallographische Daten für **2**: Blauviolette, prismenförmige Kristalle wurden aus einer konzentrierten Lösung in Toluol bei  $-40^\circ\text{C}$  erhalten und mit Paratone-N-Öl (Exxon) auf einem Objektträger überschichtet. Ein geeigneter Kristall (Abmessungen  $0.60 \times 0.35 \times 0.33$  mm) wurde mit Wachs auf einer Glasfaser befestigt. Es wurden 18355 Reflexe ( $-30 \leq h \leq 30$ ,  $-22 \leq k \leq 18$ ,  $-18 \leq l \leq 17$ ) bei  $T = 183(2)$  K im Bereich  $1.27 < \theta < 23.26^\circ$  aufgenommen, von denen 6586 unabhängig waren ( $R_{\text{int}} = 0.0443$ );  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073$  Å). Die Struktur wurde mit Patterson-Methoden (SHELXTL V5.0, G. M. Sheldrick and Siemens Industrial Automation, Inc., 1985) und Differenz-Fourier-Techniken gelöst. Folgende Symmetrioperationen wurden durchgeführt: 1)  $-x, -y + 1, -z + 1$ ; 2)  $-x, -y, -z$ ; 3)  $-x, y, -z + 1$ ; 4)  $x, -y + 1, z$ ; 5)  $-x, y, -z$ ; 6)  $x, -y, z$ . Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert und die Wasserstoffatome wurden in berechnete Positionen ( $d_{\text{C-H}} = 0.96$  Å) platziert. Die Überschusselektronendichte, die beobachtet, jedoch abgesehen von kokristallisierten Lösungsmittelmolekülen chemisch nicht zugeordnet werden konnte, wurde mit dem SQUEEZE-Algorithmus entfernt.<sup>[17]</sup> Die Reste elektronendichte betrug danach  $0.938$  und  $-0.620$  e Å<sup>-3</sup>. Der Absorptionskoeffizient betrug  $1.860$  mm<sup>-1</sup>. Die Kleinste-Fehlerquadrat-Verfeinerung konvergierte mit  $R_1 = 0.0637$  (alle Daten),  $wR_2 = 0.0805$  und  $\text{GOF} = 1.086$  ( $I > 2\sigma(I)$ ). Der Extinktionskoeffizient war vernachlässigbar ( $0.00000(2)$ ). Kristalldaten und Verfeinerung:  $C_{84}H_{60}N_6U$ , Raumgruppe  $C2/m$ , monoklin  $a = 27.7468(3)$ ,  $b = 20.0934(2)$ ,  $c = 16.8916(2)$  Å,  $\beta = 108.9560(10)^\circ$ ,  $V = 8906.8(2)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.038$  g cm<sup>-3</sup>,  $F(000) = 2792$ ,  $R(F) = 0.0321$ ,  $wR(F^2) = 0.716$ .<sup>[18]</sup>
- [11] Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **2** in [ $D_6$ ]Benzol zeigt bei  $\delta = 5.72$  das sehr charakteristische Signal des Brückenkopfprotons des koordinierten dbabh-Liganden. Die acht aromatischen Protonen jeder dbabh-Einheit geben zwei gut aufgelöste Quartetts bei  $\delta = 6.99$  und  $7.14$ . Dem 2D-<sup>13</sup>C[<sup>1</sup>H]-NMR-Spektrum zufolge liegt das Signal des Brückenkopfkohlenstoffatoms bei  $\delta = 71.5$ . Weitere Kreuzpeaks treten zwischen den <sup>1</sup>H-NMR-Signalen bei  $\delta = 6.99$  und  $7.14$  und den <sup>13</sup>C-NMR-Signalen bei  $\delta = 126.6$  bzw.  $122.3$  auf. Das Signal bei  $\delta = 159.9$  wird den dem Brückenatom benachbarten C-Atomen zugeordnet.
- [12] Weitere charakteristische Merkmale im Absorptionsspektrum von **2** sind eine Schulter auf der bathochromen Seite der 501-nm-Bande sowie das Tailing im nahen Infrarot-Bereich, die mit zwei schwachen Gauß-Banden bei  $660$  ( $\epsilon = 400$  M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>) und  $900$  nm ( $\epsilon = 70$  M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>) simuliert wurden.
- [13] Die Geometrie des gerechneten Modells [ $\text{U}(\text{NH}_2)_6$ ] wurde mit Hilfe der Vosko-Wilk-Nusair (VWN)-Lokale-Dichte-Näherung optimiert. Des Weiteren wurden Beckes Austausch-Korrektur (1988) und Perdews Korrelation zur Gradientenkorrektur (1986) angewendet. Skalar-relativistische Effekte wurden berücksichtigt (Pauli-Formalismus). Da mit dem Amsterdam-Dichtefunktional (ADF)-Paket eine Rechnung in  $T_h$ -Symmetrie nicht möglich ist, wurden die Rechnungen in  $D_{2h}$ -Symmetrie durchgeführt. Der H-N-H-Winkel wurde bei einem Wert von  $95^\circ$  festgehalten, der für die C-N-C-Einheit des anionischen Azanorbornadienliganden [dbabh]<sup>-</sup> berechnet worden war. Basissätze: U: Triple- $\zeta$ -Basissatz mit Frozen-core-Polarisationsfunktionen (5d); N: Triple- $\zeta$ -Basissatz mit Frozen-core-Polarisationsfunktionen (1s); H: Double- $\zeta$ -Basissatz mit Polarisationsfunktionen (einschließlich H-Polarisation).
- [14] J. C. Berthet, M. Ephritikhine, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 178–180, 83.
- [15] D. C. Bradley, M. H. Chisholm, C. E. Heath, M. B. Hursthouse, *Chem. Commun.* **1969**, 1261.
- [16] M. H. Chisholm, C. E. Hammond, J. C. Huffman, *Chem. Commun.* **1987**, 1423.
- [17] P. van der Sluis, A. L. Speck, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, 46, 194.
- [18] Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-142254 ([PPH<sub>4</sub>] **1**) und CCDC-142255 (**2**) beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

## Baseninduzierte Disproportionierung von elementarem Gold\*\*

Anja-Verena Mudring und Martin Jansen\*

Elementares Gold ist der Inbegriff des Edlen, nicht nur im chemischen Sinne. Die dieser Einschätzung zugrunde liegende Reaktionsträgheit des Elements erscheint allerdings gegenüber extrem elektronenreichen Reaktionspartnern eigentümlich aufgeweicht. So reagiert Gold trotz seines hohen Schmelzpunktes bereits unter sehr milden Bedingungen mit geschmolzenen Alkalimetallen. Besonders die Bildung von  $\text{Cs}_3\text{AuO}$  aus  $\text{CsAu}$  und  $\text{Cs}_2\text{O}$  durch Interdiffusion im festen Aggregatzustand belegt, dass in solchen Verbindungen Gold als Anion mit einem lokalisierten überzähligen Elektron vorliegen kann.<sup>[1]</sup> Eine maßgebliche Rolle spielt hierbei die hohe Elektronenaffinität von Gold, die derjenigen von Iod nahe kommt. Eine sich hier andeutende Beziehung zur Chemie der Halogene ist durch kristallchemische Argumente gut untermauert. So gibt es eine Reihe isotyper Alkalimetallauridoxide und Alkalimetallhalogenidoxide, in denen  $\text{Au}^-$  die gleiche kristallchemische Funktion übernimmt wie ein Halogenid.<sup>[2]</sup>

Wir haben jetzt eine weitere, verblüffende Parallele zur Chemie der Halogene entdeckt. Wie diese disproportioniert offenbar auch Gold baseninduziert. Bei der Reaktion von Gold mit den elementaren Alkalimetallen Cäsium, Rubidium oder Kalium und ihren jeweiligen Oxiden im Verhältnis von Alkalimetall zu Gold von drei oder größer entstehen Anti-Perowskite des Formeltyps  $\text{M}_3\text{AuO}$ .<sup>[3]</sup> Setzt man weniger Alkalimetall ein, so beobachtet man eine Disproportionierung in  $\text{Au}^+$  und  $\text{Au}^-$ , und es entstehen die neuen Alkalimetallauridaurate(i)  $\text{Rb}_7\text{Au}_5\text{O}_2$  ( $[\text{RbAu}]_4[\text{Rb}_3\text{AuO}_2]$ ) und  $\text{Cs}_7\text{Au}_5\text{O}_2$  ( $[\text{CsAu}]_4[\text{Cs}_3\text{AuO}_2]$ ). Nach den Strukturmerkmalen liegt eindeutig einwertiges Gold in Form charakteristischer  $\text{AuO}_2^{3-}$ -Hanteln neben  $\text{Au}^-$  mit den dafür typischen Alkalimetall-Au<sup>-</sup>-Abständen vor. Unabhängig davon wurde die Anwesenheit von Gold in den zwei genannten Valenzzuständen mittels Mößbauerspektroskopie nachgewiesen; sowohl die Isomerieverschiebung als auch Quadrupolaufspaltung belegen die Anwesenheit von  $\text{Au}^+$  und  $\text{Au}^-$  nebeneinander.<sup>[4]</sup>

Auf den ersten Blick erscheint es paradox, dass aus elementarem Gold einwertig positives Gold unter dem stark reduzierenden Einfluss der Alkalimetalle entsteht. Die Einwirkung von Oxidationsmitteln kann mit Sicherheit ausgeschlossen werden, da selbst bei einer der Oxidationsempfindlichkeit der Reaktanten nicht angemessenen Arbeitsweise eingeschleppte Spuren von Sauerstoff sofort durch die

[\*] Prof. Dr. M. Jansen, Dipl.-Chem. A.-V. Mudring  
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung  
Heisenbergstraße 1, 70569 Stuttgart (Deutschland)  
Fax: (+49) 711-689-1502  
E-mail: martin@jansen.mpi-stuttgart.mpg.de

[\*\*] Die Autoren danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. A.-V.M. dankt der Studienstiftung der Hoechst AG und dem Ev. Studienwerk Villigst für die Gewährung von Promotionsstipendien.

Alkalimetalle gebunden würden. Das einwertig positive Gold muss also durch Disproportionierung entstanden sein, wobei in enger Analogie zu den Vorgängen bei der Einwirkung von Laugen auf Halogene die Stabilisierung der positiven Oxidationsstufe durch Komplexbildung den wichtigsten Beitrag zur Triebkraft für diesen Vorgang liefert. Aber auch die hohe Elektronenaffinität von Gold und die Coulomb-Wechselwirkungen von  $\text{Au}^-$  mit den Alkalimetallionen sind bedeutende Komponenten der Stabilisierung.

Nach den Ergebnissen von Einkristallstrukturanalysen,<sup>[5, 6]</sup> die durch Röntgenbeugungsanalyse an Pulvern abgesichert sind, kristallisieren  $\text{Rb}_7\text{Au}_5\text{O}_2$  und  $\text{Cs}_7\text{Au}_5\text{O}_2$  als Vertreter eines neuen Strukturtyps (Pearson-Code oI28), der zugleich die charakteristischen strukturellen Merkmale von Oxoauraten(I) und von ionischen Auriden vereint. Bemerkenswerterweise sind die entsprechenden Strukturteile räumlich separiert, sodass man die Struktur als Verwachsungsstruktur aus Schichten der Zusammensetzung  $\text{Cs}_3\text{AuO}_2$  und  $(\text{CsAu})_4$ -Schichtpaketen auffassen kann (Abbildung 1). Die im Ein-

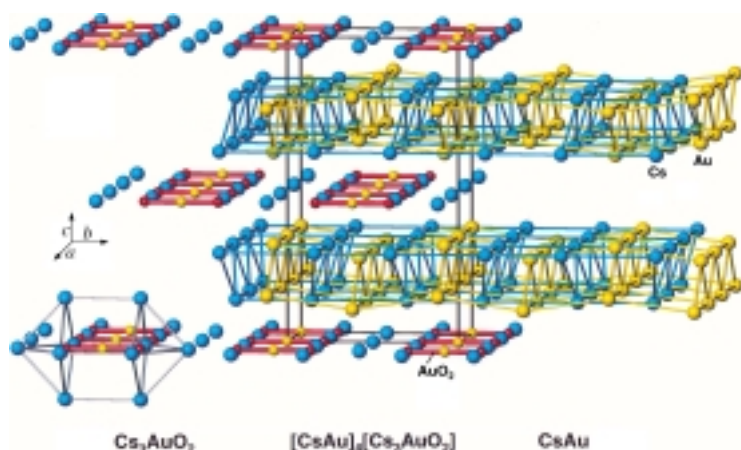


Abbildung 1. Perspektivische Darstellung der Kristallstruktur von  $\text{Cs}_7\text{Au}_5\text{O}_2$  (links:  $\text{Cs}_3\text{AuO}_2$ -Teilstruktur, rechts:  $\text{CsAu}$ -Teilstruktur, Mitte:  $[\text{CsAu}]_4[\text{Cs}_3\text{AuO}_2]$  mit Elementarzelle). Die Verbindungslinien zwischen Cs (blau) und Au (gelb) verdeutlichen den schichtweisen Aufbau und betonen den Zusammenhang mit dem Wolframcarbidge-Typ. Mittlere Abstände in  $\text{Cs}_7\text{Au}_5\text{O}_2$ :  $d(\text{Au}^+-\text{O})$  200,  $d(\text{Au}^--\text{Cs})$  375 pm. Für die isotype Verbindung  $\text{Rb}_7\text{Au}_5\text{O}_2$ :  $d(\text{Au}^+-\text{O})$  200,  $d(\text{Au}^--\text{Rb})$  372 pm.

klang mit der Lagesymmetrie (*mmm*) exakt linearen  $\text{AuO}_2^{3-}$ -Ionen weisen die erwarteten Abmessungen<sup>[7]</sup> ( $d(\text{Au}-\text{O}) = 200$  pm) auf und sind in Form eines nur geringfügig von der Idealgeometrie abweichenden, zweifach überkappten Würfels von zehn Alkalimetallionen umgeben. Eine analoge Baueinheit liegt auch im reinen  $\text{Cs}_3\text{AuO}_2$ <sup>[8]</sup> vor. In der Auridteilstruktur bilden Alkalimetall und Gold gleichartige, einander durchdringende Netze aus trigonalen Prismen; sie entspricht also einem deformierten Ausschnitt aus dem Wolframcarbidge-Typ. In einer alternativen Betrachtungsweise lässt sich dieser Strukturteil von der binären Komponente  $\text{CsAu}$ <sup>[9]</sup> ( $\text{CsCl}$ -Typ) ableiten, indem man parallel zu (101) eine Scheibe von der Dicke einer halben Flächendiagonale der Elementarzelle von  $\text{CsAu}$  ausschneidet. Diese Beschreibung erscheint insofern als die angemessenere, als Gold eher auf den Flächen der trigonal-prismatischen Caesium-Polyeder liegt als in deren Zentren. Weiterhin werden die Prismen

durch Caesiumatome aus der  $\text{Cs}_3\text{AuO}_2$ -Schicht zu Würfeln ergänzt.

Die beiden hier vorgestellten Auridaurate ergänzen die bisher nur wenige Vertreter umfassende Gruppe der Verbindungen mit demselben Element in einer positiven und negativen Oxidationsstufe nebeneinander um bemerkenswert stabile Beispiele. Trotz der räumlichen Nähe von  $\text{Au}^-$  und  $\text{Au}^+$  (kürzester Abstand 428 pm) wird keine Redoxlabilität beobachtet.

### Experimentelles

$\text{Rb}_7\text{Au}_5\text{O}_2$  und  $\text{Cs}_7\text{Au}_5\text{O}_2$  werden durch Reaktion der Alkalimetallauride  $\text{MAu}$  ( $\text{M} = \text{Rb}, \text{Cs}$ ) mit Gold und den jeweiligen Alkalimetalloxiden in den entsprechenden Verhältnissen unter Schutzgas bei 425 °C im Laufe eines Tages als phasenreine Festkörper erhalten. Sie lassen sich auch aus Alkalimetall, Gold und Alkalimetalloxid herstellen. Hierbei begünstigt ein zu Beginn eingesetzter Überschuss an Alkalimetall, der nach der Reaktion im Vakuum abdestilliert wird, das Kristallwachstum. Die Alkalimetalle wurden nach dem Hackspill-Verfahren aus ihren Halogeniden durch Reduktion mit Ca gewonnen und vor ihrer Verwendung destilliert.<sup>[10]</sup> Die Alkalimetallmonoxide wurden durch Umsetzung des Metalls mit Sauerstoff im erforderlichen Verhältnis hergestellt.<sup>[11]</sup> Feinverteiltes Gold wurde nach Reduktion von Tetrachlorogoldsäure mit Natriumoxalat erhalten.<sup>[12]</sup>

Eingegangen am 3. Mai 2000 [Z15071]

- [1] C. Feldmann, M. Jansen, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1107–1108; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1049–1050; C. Feldmann, M. Jansen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1045–1046; A. Pantelouris, G. Küper, J. Hormes, C. Feldmann, M. Jansen, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11749–11753.
- [2] C. Feldmann, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 1907–1912.
- [3] C. Feldmann, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 201–206.
- [4] A. Kyeck, F. E. Wagner, A.-V. Mudring, M. Jansen, unveröffentlichte Ergebnisse. Für  $\text{Cs}_7\text{Au}_5\text{O}_2$ :  $\text{Au}(+1)$ : IS 3.21(1)  $\text{mm s}^{-1}$ , QS 7.07(1)  $\text{mm s}^{-1}$ ,  $\text{Au}(-1)$ : IS 5.76(1)  $\text{mm s}^{-1}$ , QS 3.48(1)  $\text{mm s}^{-1}$ . Zum Vergleich  $\text{CsAuO}$ : IS 2.54(1), QS 6.39(1)  $\text{mm s}^{-1}$ ;  $\text{CsAu}$ : IS 7.00(1)  $\text{mm s}^{-1}$ .
- [5] Kristallstrukturdaten von  $\text{Rb}_7\text{Au}_5\text{O}_2$ : orthorhombisch, Raumgruppe *Immm* (Nr. 71),  $a = 567.1(1)$ ,  $b = 930.1(2)$ ,  $c = 1659.3(3)$  pm,  $V = 875.3(3) \times 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber.}} = 6.128$  g cm<sup>-3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\mu_{\text{MoK}\alpha} = 61.071$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 1340$ ,  $\lambda = 71.073$  pm, Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, Graphitmonochromator,  $T = 293$  K,  $\omega/2\theta$ -Scan, 1014 gemessene Reflexe, 265 symmetrieunabhängige Reflexe, 30 verfeinerte Parameter. Empirische Absorptionskorrektur (Psi-Scans). Strukturlösung (Schweratomlagen) mit Direkten Methoden.<sup>[13]</sup> Durch nachfolgende Differenz-Fourier-Synthesen ließen sich die Lagen der Sauerstoffatome bestimmen. Alle Positionen wurden frei anisotrop zu  $R_1 = 0.043$  und  $wR_2 = 0.1110$  verfeinert.<sup>[14]</sup>
- [6] Kristallstrukturdaten von  $\text{Cs}_7\text{Au}_5\text{O}_2$ : orthorhombisch, Raumgruppe *Immm* (Nr. 71),  $a = 599.4(1)$ ,  $b = 960.6(3)$ ,  $c = 1721(1)$  pm,  $V = 990.8(8) \times 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber.}} = 6.572$  g cm<sup>-3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\mu_{\text{MoK}\alpha} = 49.54$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 1592$ ,  $\lambda = 71.073$  pm, Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, Graphitmonochromator,  $T = 293$  K,  $\omega/2\theta$ -Scan, 3395 gemessene Reflexe, 476 symmetrieunabhängige Reflexe, 30 verfeinerte Parameter. Empirische Absorptionskorrektur (Psi-Scans). Strukturlösung (Schweratomlagen) mit Direkten Methoden.<sup>[13]</sup> Durch nachfolgende Differenz-Fourier-Synthesen ließen sich die Lagen der Sauerstoffatome bestimmen. Alle Positionen wurden frei anisotrop zu  $R_1 = 0.0431$  und  $wR_2 = 0.0756$  verfeinert. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter den Hinterle-

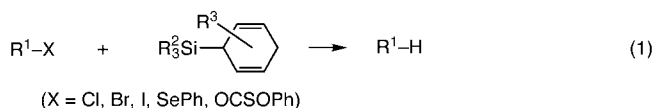
- gungsnummern CSD-411333 ( $\text{Rb}_7\text{Au}_5\text{O}_2$ ) und CSD-411334 ( $\text{Cs}_7\text{Au}_5\text{O}_2$ ) angefordert werden.
- [7] M. Jansen, A.-V. Mudring in *Gold – Progress in Chemistry, Biochemistry and Technology* (Hrsg.: H. Schmidbaur), Wiley, Chichester, **1999**, S. 745–793.
- [8] A.-V. Mudring, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* eingereicht.
- [9] A. Sommer, *Nature* **1943**, 215, 3841; W. E. Spicer, A. H. Sommer, J. G. White, *Phys. Rev.* **1959**, 115, 57–62; U. Zachwieja, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, 619, 1095–1097.
- [10] G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Bd. 2, Enke, Stuttgart, **1975**, S. 938–939.
- [11] G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Bd. 2, Enke, Stuttgart, **1975**, S. 953–954.
- [12] L. Vanino, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Bd. 1, Enke, Stuttgart **1921**, S. 520.
- [13] G. M. Sheldrick, SHELXS 86, Programm zur Röntgenstrukturanalyse, Göttingen, **1986**.
- [14] G. M. Sheldrick, SHELXL 97-2, Programs for Refinement of Crystal Structures, Göttingen, **1997**.

## Silylierte Cyclohexadiene: eine neue Alternative zu Tributylzinnhydrid in der Radikalchemie\*\*

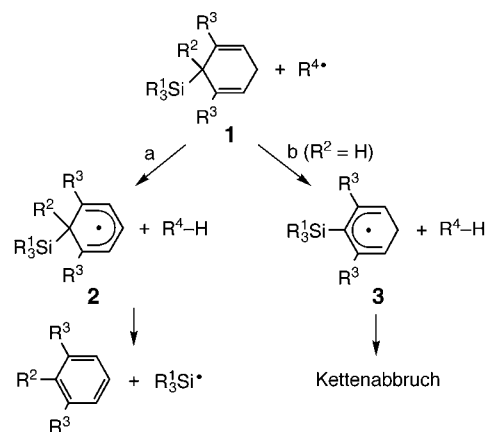
Armido Studer\* und Stephan Amrein

Obwohl Zinnhydride ( $\text{Bu}_3\text{SnH}$ ,  $\text{Ph}_3\text{SnH}$ ,  $\text{Me}_3\text{SnH}$ ) seit 40 Jahren erfolgreich in der Radikalchemie eingesetzt werden,<sup>[1]</sup> ist die Anwendung dieser zinnhaltigen radikalischen Reduktionsmittel stets mit Nachteilen verbunden. Die hohe Toxizität von Organozinnverbindungen verlangt nach einer speziellen Handhabung bei der Entsorgung. Zudem ist die Produktisolierung oft erschwert. Daher wurden schon einige Ansätze vorgestellt, um diese Schwierigkeiten zu umgehen.<sup>[2]</sup> Zahlreiche Verfahren sind bekannt, bei denen Zinnhydride in katalytischen Mengen eingesetzt werden.<sup>[3]</sup> Des Weiteren wurden polymergebundene,<sup>[4]</sup> perfluorierte,<sup>[5]</sup> wasser-<sup>[6]</sup> und säurelösliche<sup>[7]</sup> Zinnhydride hergestellt, deren Folgeprodukte relativ einfach abgetrennt werden können. Spezielle Aufarbeitungsverfahren für zinnhydridvermittelte Reaktionen wurden ebenfalls entwickelt.<sup>[8]</sup> Dennoch bleiben bei der An-

wendung dieser Methoden nach der Reinigung stets Spuren von Zinnverbindungen im Produkt zurück. Kürzlich wurden relativ schwer zugängliche Disilaanthracene<sup>[9]</sup> und Tetraaryldisilane<sup>[10]</sup> als Zinnhydridersatz in Radikalreaktionen eingesetzt. Substituierte Germane<sup>[11]</sup> sind teuer und Derivate der Hypophosphorsäure als Reduktionsmittel<sup>[12]</sup> bedürfen noch weiterer Entwicklung. Das Konzept der „polarity reversal catalysis“, bei dem Silane zusammen mit Thiolen eingesetzt werden, hat nur sehr beschränkt Anwendung in der Radikalchemie gefunden.<sup>[13]</sup> Die bis jetzt unübertroffene Alternative zu Zinnhydriden ist Tris(trimethylsilyl)silan ( $(\text{TMS})_3\text{SiH}$ ),<sup>[14]</sup> das jedoch von Luftsauerstoff leicht oxidiert wird. Wir stellen nun silylierte Cyclohexadiene als neue, einfach zugängliche radikalische Reduktionsmittel vor. Wir zeigen, dass diese die toxischen Zinnhydride in verschiedenen Radikalreaktionen wie Dehalogenierungen, Deselenierungen, Deoxygenierungen, Cyclisierungen und intermolekularen radikalischen Additionen ersetzen können [Gl. (1)].



Cyclohexadiene können bekanntermaßen Alkylradikale reduzieren.<sup>[15, 16]</sup> 1,4-Cyclohexadien selber ist jedoch kein Ersatz für Zinnhydrid in Alkylhalogenid-Reduktionen, da das nach anfänglicher H-Übertragung gebildete Cyclohexadienylradikal die Radikalkette nicht weitertragen kann. Mit geeigneten Substituenten modifizierte 1,4-Cyclohexadienderivate **1** sollten aber als radikalische Reduktionsmittel eingesetzt werden können (Schema 1). Reduktion eines Radikals  $\text{R}^4\cdot$  durch **1** sollte ein Cyclohexadienylradikal **2** liefern



Schema 1. 1,4-Cyclohexadienderivate **1** als radikalische Reduktionsmittel.

(Weg a). Dessen Fragmentierung (Rearomatisierung) liefert das entsprechende Silylradikal, das die Radikalkette durch Halogenabstraktion weitertragen kann. Bei  $\text{R}^2 = \text{H}$  kann auch eine Fragmentierung eintreten (Reaktionsweg b), was zu einem Kettenabbruch führen würde. Um die Fragmentierung von **2** zum gewünschten Silylradikal zu begünstigen, sollte der Rest  $\text{R}^2$  demnach weder ein Wasserstoffatom<sup>[17]</sup> noch ein

[\*] Dr. A. Studer,<sup>[+]</sup> Dipl.-Chem. S. Amrein<sup>[+]</sup>  
Laboratorium für Organische Chemie  
Eidgenössische Technische Hochschule  
ETH-Zentrum  
Universitätsstraße 16, 8092 Zürich (Schweiz)  
Fax: (+41) 1-632-1144  
E-mail: studer@org.chem.ethz.ch

[+] Neue Adresse:  
Fachbereich Chemie der Universität  
Hans-Meerwein-Straße, 35032 Marburg (Deutschland)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds gefördert (2100-055280.98/1). Wir danken Prof. Dr. Dieter Seebach, ETH Zürich, für die großzügige finanzielle Unterstützung und Prof. Dr. Erick M. Carreira, ETH Zürich, für hilfreiche Diskussionen.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.wiley-vch.de/home/angewandte/> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.