

Experimentelles

1: Eine Lösung von MeLi in Et₂O (20 mL, 0.7 M) wurde zu einer auf 0 °C gekühlten Lösung von NaORuBu (13.8 mmol) in Et₂O gegeben. Die Mischung wurde auf 5 °C erwärmt und bei dieser Temperatur 10 min gerührt. Der dabei entstandene weiße Niederschlag (MeNa) wurde abfiltriert, mit eiskaltem Et₂O gewaschen (3 × 20 mL) und bei 0 °C mit Et₂O (30 mL), tmen (10.0 mmol) und (Me₃Si)₃CH (11.0 mmol) gerührt. Die Mischung wurde auf 20 °C erwärmt und 12 h gerührt. Die schwach trübe Lösung wurde filtriert, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der farblose Rückstand mit Petrolether 40/60 (25 mL) gewaschen und aus kaltem Ether umkristallisiert. Schmp. 128–130 °C. ¹H-NMR (C₆D₆, SiMe₄, 25 °C): δ = 0.43 (s, 18 H, Me₃Si), 1.54 (s, 4 H), 1.69 (s, 12 H, tmen); ¹³C-NMR: δ = 3.9 (CSi₃), 8.3 (Me₃Si), 45.4, 56.6 (tmen); ²⁹Si-NMR: δ = –11.1.

2: Eine auf –10 °C gekühlte Lösung von (Me₃PhSi)₃CH (5.6 g, 13 mmol), in Et₂O (40 mL) wurde zu festem Methylnatrium (0.49 g, 13 mmol) gegeben, die Mischung langsam auf 20 °C erwärmt und 12 h gerührt. Die schwach trübe Lösung wurde filtriert, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der blaßgelbe Rückstand mit Petrolether 40/60 gewaschen (4 × 40 mL) und aus heißem Toluol umkristallisiert. Man erhielt **2** in Form gelber, hexagonaler Plättchen. Schmp. = 195 °C (Zers.). ¹H-NMR (D₂O, THF, 25 °C): δ = 0.00 (s, 18 H, SiMe₃), 6.93 (m, 3 H, *p*-C-Ph); 7.03 (m, 6 H, *m*-C, Ph), 7.79 (m, 6 H, *o*-C-Ph). ¹³C-NMR: δ = 6.4 (CSi₃), 6.93 (SiMe₃), 125.4, 126.3, 135.3, 155.1 (Ph). ²⁹Si-NMR: δ = –13.9.

Eingegangen am 6. Dezember 1993 [Z 6541]

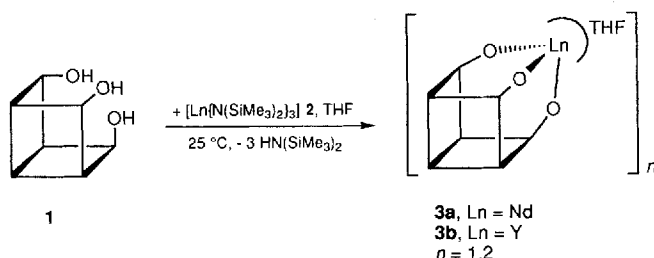
- [1] C. Eaborn, P. B. Hitchcock, J. D. Smith, A. C. Sullivan, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 827.
- [2] C. Eaborn, P. B. Hitchcock, J. D. Smith, A. C. Sullivan, *J. Organomet. Chem.* **1984**, 263, C23.
- [3] N. H. Buttrus, C. Eaborn, P. B. Hitchcock, J. D. Smith, J. G. Stamper, A. C. Sullivan, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 969.
- [4] E. Krause, A. von Grosse, *Die Chemie der Metallorganischen Verbindungen*, Bontraeger, Berlin, **1937**, S. 76.
- [5] E. Weiss, S. Corbelin, J. K. Cockcroft, A. N. Fitch, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 1629; E. Weiss, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1565; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1501.
- [6] **1:** Kristalldaten: ρ C₃₆H₉₆ON₄Na₂Si₆, $M = 815.7$, monoklin, Raumgruppe C2/c, $a = 13.986(4)$, $b = 18.767(7)$, $c = 20.895(4)$ Å, $\beta = 93.15(2)^\circ$, $U = 5476.1$ Å³, ρ_{calc} = 1.19 g cm^{–3}, $F(000) = 1888$, $\mu = 0.71069$ Å^{–1}, $Z = 4$, ρ_{meas} = 0.99 g cm^{–3}, $F(000) = 1816$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 1.90$ cm^{–1}, $T = 173$ K. Von 4966 unabhängigen Reflexen wurden 2403 mit $|F^2| > 2\sigma(F^2)$ zur Verfeinerung benutzt. Keine Korrektur bezüglich Absorption oder Kristallszerstörung. Strukturlösung mit Direkten Methoden unter Verwendung des Programms SHELXS-86. Verfeinerung nach dem Vollmatrix-Kleinste-Fehlerquadrate-Verfahren unter Verwendung des Programms Enraf-Nonius-MOLEN; Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, Wasserstoffatome mit $U_{\text{iso}} = 1.3 U_{\text{eq}}$ des jeweils dazugehörigen Atoms in berechneten Positionen berücksichtigt. $R = 0.095$, $R' = 0.070$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [7] C. Schade, P. von R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* **1987**, 27, 169.
- [8] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, W.-P. Leung, L. Diansheng, T. Shun, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1396.
- [9] S. S. Al-Juaid, C. Eaborn, P. B. Hitchcock, C. A. McGeary, J. D. Smith, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 273.
- [10] F. Glockling, N. S. Hosmane, V. B. Mahale, J. J. Swindall, L. Magos, T. J. King, *J. Chem. Res.* **1977**, (S) 116, (M) 1201.
- [11] M. Westerhausen, B. Rademacher, W. Poll, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 421, 175.
- [12] N. H. Buttrus, C. Eaborn, P. B. Hitchcock, J. D. Smith, A. C. Sullivan, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1380.
- [13] **2:** Kristalldaten C₂₅H₃₃NaSi₃, $M = 440.8$, monoklin, Raumgruppe Cc, $a = 9.413(5)$, $b = 15.749(9)$, $c = 33.211(18)$ Å, $\beta = 91.46(5)^\circ$, $U = 4921.8$ Å³, $Z = 8$, ρ_{calc} = 1.19 g cm^{–3}, $F(000) = 1888$, $\mu = 0.71069$ Å^{–1}, $\mu = 2.1$ cm^{–1}, $T = 173$ K. Von 4707 unabhängigen Reflexen wurden 2742 mit $|F^2| > 2\sigma(F^2)$ zur Verfeinerung benutzt. Absorptionskorrektur (DIFABS) 1.36 max, 0.65 min. Strukturlösung und Verfeinerung wie für **1**. $R = 0.082$, $R' = 0.075$ [6].
- [14] H. Köster, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **1979**, 168, 273.
- [15] C. Eaborn, P. B. Hitchcock, J. D. Smith, A. C. Sullivan, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 1390.
- [16] C. Eaborn, P. B. Hitchcock, K. Izod, A. J. Jaggar, J. D. Smith, *Organometallics* **1994**, 13, 753.
- [17] H. Bock, K. Ruppert, Z. Havlas, D. Fenske, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1095; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 1042.
- [18] H. Bock, K. Ruppert, D. Fenske, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1717; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1685.
- [19] H. Schmidbaur, U. Deschler, B. Milewski-Mahrla, B. Zimmer-Gasser, *Chem. Ber.* **1981**, 114, 608.
- [20] S. Corbelin, J. Kopf, N. P. Lorenzen, E. Weiss, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 875; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 825.

Molekulare Siloxankomplexe der Seltenerdmetalle – Modellsysteme für silicatgeträgerte Katalysatoren?*

Wolfgang A. Herrmann*, Reiner Anwander, Veronique Dufaud und Wolfgang Scherer

Die Herstellung realistischer molekularer Modelle für heterogene, SiO₂-geträgerte Übergangsmetallkatalysatoren ist bis vor kurzem gescheitert^[1]. Als vorteilhafte Modellsysteme haben sich neuerdings partiell kondensierte Oligosilosiloxane bewährt^[2]. Da Lanthanoid-dotierte Zeolithkatalysatoren technisch von erheblicher Bedeutung sind^[3], haben wir Oligosilosiloxane [(*c*-C₅H₉)Si]₇O₉(OH)₃ **1** als molekulare Modelle in die Seltenerdchemie eingeführt^[4].

Als repräsentative Lanthanoide wählten wir Yttrium und Neodym. Die Metallkomplexe **3a**, **b** können in quantitativen Ausbeuten nach der Silylamidroute gemäß Schema 1 erhalten werden. Der Reaktionsverlauf kann anhand der Freisetzung des Silylamins verfolgt werden (GC/MS-Analyse). **3a**, **b** sind in allen organischen Solventien, auch in *n*-Pentan, vorzüglich löslich. Charakterisiert wurden **3a**, **b** elementaranalytisch und IR-spek-



Schema 1. Jede Ecke der Formelabbildung entspricht einer Cyclopentylsilicium-Gruppierung, jede Verbindungslinie zwischen den Ecken wird von einem Sauerstoffatom halbiert.

roskopisch (keine Edukt-typischen ν(SiO-H)-Banden bei ca. 3230 cm^{–1}). Massenspektrometrische Untersuchungen (keine Signale < 300 °C) legten dimere Strukturen im Festkörper ($n = 2$) wie bei den Al^{III}- und Ti^{III}-Komplexen^[2a, b] nahe. Während die ¹H-, ¹³C- und ²⁹Si-NMR-Spektren nicht schlüssig interpretierbar waren, enthielt das ⁸⁹Y-NMR-Spektrum ein einzelnes Signal, gleichbedeutend mit dem Vorliegen einer einheitlichen Verbindung und nur einer chemischen Umgebung für das Y-Atom. Die Verschiebung von δ = 196.9 ist typisch für Lanthanoid-Siloxide (vgl. [Y(OSiMe₂/Bu)₃(THF)₃], δ = 266.6^[5]). Kristallisationsversuche mit gängigen Lösungsmitteln wie THF, Hexan und Benzol ergaben röntgenamorphe Kristalle. Mit Triphenylphosphanoxid als Hilfsligand konnten jedoch für **3b** Einkristalle des Addukts **4** erhalten werden^[6]. Abbildung 1 zeigt den Auf-

* Prof. Dr. W. A. Herrmann, Dr. R. Anwander, Dr. V. Dufaud, W. Scherer
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-85747 Garching
Telefax: Int. + 89/3209-3473

** Lanthanoid-Komplexe, 7. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Firma Osram GmbH und der Alexander-von-Humboldt-Stiftung (Postdoktoranden-Stipendium für V. D.) gefördert. Herrn Dipl.-Chem. F.-R. Klingan danken wir für die Aufnahme der NMR-Spektren. – 6. Mitteilung: W. A. Herrmann, R. Anwander, W. Scherer, F. C. Munck, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 462, 163.

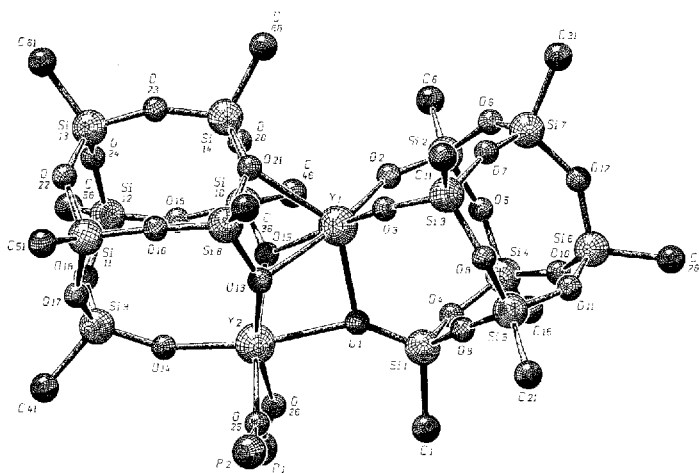


Abb. 1. Molekülstrukturmodell von **4** im Festkörper (SCHAKAL-Darstellung). Die Cyclopentylgruppen und die vier Lösungsmittelmoleküle sind der Übersichtlichkeit halber nicht vollständig abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Y1-O1 2.239(9), Y1-O2 2.119(7), Y1-O3 2.123(9), Y1-O13 2.422(7), Y1-O15 2.391(8), Y1-O21 2.509(9), Y2-O1 2.384(7), Y2-O13 2.25(1), Y2-O14 2.117(8), Y2-O15 2.255(8), Y2-O25 2.296(8), Y2-O26 2.26(1); Y1-O1-Y2 91.3(3); Y1-O13-Y2 90.0(4), Y1-O15-Y2 90.7(3), Y1-O21-Si8 92.9(4), Y1-O21-Si14 115.4(4), Si14-O21-Si8 141.1(5), Y2-O26-P1 157.0(6), Y2-O25-P2 153.3(6).

bau des zweikernigen Komplexes **4**. Beide Yttriumatome sind sechsfach koordiniert. Im Gegensatz dazu bewirkt die Anlage desselben Phosphanoxid-Hilfsliganden im entsprechenden Aluminium-Komplex eine *Spaltung* des anfangs vorliegenden Dimers^[2a]. Weiterhin bewirken die enorme Vergrößerung des Radius der Metall-Ionen sowie die erhöhte Oxophilie des Metalls im Vergleich zu allen anderen Metallkomplexen mit diesem Ligandentyp eine dreifache SiO-Verbrückung (unsymmetrisch) der beiden Metallzentren sowie eine koordinative Absättigung einer Yttrium-Ligandensphäre durch ein Gerüstsaurestoffatom (Abb. 2). Eine derartige Gerüstkoordination kennt man bei kei-

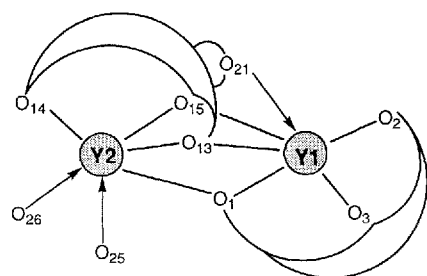


Abb. 2. Vereinfachte Darstellung der Koordinationssphäre der Yttriumatome zur Hervorhebung der strukturellen Besonderheiten von **4**. Das Gerüstsaurestoffatom O21 fungiert als Donoratom und sättigt die Y1-Koordinationsphäre ab.

nem der bisher bekannten Metallkomplexe von Sesquisiloxanen, auch nicht bei anderen Lanthanoid-Siloxan-Komplexen^[7]. Die Abstände des Yttriumzentrums zu den terminalen [2.117(8)–2.123(9) Å] sowie verbrückenden Sauerstoffatomen [2.239(9)–2.422(7) Å] liegen im Erwartungsbereich^[7c]. Der Y-(O21)-Abstand von 2.509(9) Å entspricht einer typischen Donorbindung (vgl. 2.374(20)–2.462(21) Å in $[Y(OSiR_3)_3(THF)_3] \cdot THF$, $R = C_6H_5$ ^[7c]).

Auch in zeolithischen Systemen können die Si-O-Si-Brücken-sauerstoffatome als Lewis-Basen fungieren^[8]. Die zweikernigen Komplexeinheiten **4** bilden im Festkörper eine lockere Packung. In den resultierenden Kanälen konnten jeweils vier kristallogra-

phisch unabhängige Lösungsmittelmoleküle (Toluol) lokalisiert werden. Die Größe dieser Lösungsmittelkanäle führt zu beträchtlicher Fehlordnung der Toluolmoleküle und erklärt das leichte Herausdiffundieren des Lösungsmittels aus den Kristallen selbst bei tiefen Temperaturen.

Organometallverbindungen reagieren bevorzugt mit partiell dehydroxylierten Silicaoberflächen, also $[Si(OH)_n]$ -Stellen, gegenüber $[SiOSi]$ -Plätzen verhalten sie sich in der Regel neutral^[4d]. Am Beispiel des Yttriumkomplexes **4** ist erstmals die Koordination von $[SiOSi]$ -Plätzen an ein extrem oxophiles, elektrophobes Metallzentrum gezeigt. Daraus ergeben sich möglicherweise interessante Bezüge zu unverständlichen Phänomenen in der Strukturchemie metalldotierter Zeolithe. So zeigen beispielsweise IR-spektroskopische Untersuchungen an Ga-ausgetauschten Zeolithen veränderte Gerüstschwingungen^[3c,9], was zu Veränderungen der Katalysatewirkung führen sollte. Ferner eröffnet die Fixierung von niedermolekularen neutralen Siliconen wie $(RSiO_{1.5})_4$ ($R = iPr, tBu$)^[10] an koordinativ ungesättigte Organolanthanoidverbindungen eine Möglichkeit zur Katalysatorträgerung nach dem Vorbild von Schema 1.

Arbeitsvorschrift

In einer Glovebox (M. B. Braun) werden die Amide **2** und die äquimolare Menge an **1** zusammen in einen 100-mL-Rundkolben abgewogen. Im Hochvakuum werden ca. 40 mL THF aufkondensiert. Es wird 1 h bei 0 °C gerührt, dann läßt man auf 25 °C erwärmen. Im Falle des Yttriumamids erhält man sofort, im Falle des Neodymids nach 30 h eine klare Lösung. Nach ca. 40 h wird das Lösungsmittel zusammen mit dem freigesetzten Amin im Vakuum (1 mbar) entfernt. Der farblose bzw. hellblaue Rückstand wird 3 h im Hochvakuum (10^{-3} mbar) getrocknet. Die Rückstände lösen sich sehr gut in *n*-Pentan. Ausbeuten quantitativ. **3a**: Ansatz: 0.58 g (0.92 mmol) **2a**, 0.81 g (0.93 mmol) **1**; hellblaue Kristalle; korrekte C,H,N,Si-Analyse (für zwei THF/Nd; kein N); IR: $\tilde{\nu} [cm^{-1}] = 1246$ m, 1109 vs, 1088 (sh) vs, 1049 (sh) s, 998 s, 929 m, 875 w, 846 w, 525 m, 514 m. – **3b**: Ansatz: 0.59 g (1.04 mmol) **2b**, 0.90 g (1.03 mmol) **1**; farblose Kristalle; Schmp. 235 °C; korrekte C,H,N,Si-Analyse (für zwei THF/Y; kein N); IR: $\tilde{\nu} [cm^{-1}] = 1244$ m, 1111 vs, 1087 vs, 1051 (sh) s, 1009 m, 954 m, 926 m, 914 m, 886 m, 841 (sh) w, 773 w, 519 m, 506 m, 483 m, 466 w. $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (400 MHz, C_6D_6 , 25 °C): $\delta = 22.2$ –30.2 (komplexes Muster); ^{29}Si -NMR (400 MHz, C_6D_6 , 25 °C): $\delta = -65.64$, -64.61 , -62.74 ; ^{89}Y -NMR (400 MHz, C_6D_6 , 25 °C): $\delta = 196.9$.

Eingegangen am 25. November 1993,
veränderte Fassung am 5. Februar 1994 [Z 6512]

- [1] F. T. Edelmann, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 600; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *32*, 586.
- [2] a) F. J. Feher, T. A. Budzichowski, K. J. Weller, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7288; b) F. J. Feher, S. L. Gonzales, J. M. Ziller, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 3440; c) F. J. Feher, J. F. Walzer, *ibid.* **1990**, *29*, 1604; d) T. A. Budzichowski, J. T. Chacon, M. H. Chisholm, F. J. Feher, W. Streib, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 689; e) F. J. Feher, T. A. Budzichowski, J. W. Ziller, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 5100; f) G. Calzaferri, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1992**, *40*, 1106.
- [3] a) M. Bruzzone in *Fundamental and Technological Aspects of Organo-f-Element Chemistry* (Hrsg.: T. J. Marks, I. L. Fragalà), Reidel, Dordrecht, **1985**; b) W. Hölderich, M. Hesse, F. Nümann, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 232; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 226; c) S. L. Suib, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 803; d) T. Baba, R. Koide, Y. Ono, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 691.
- [4] Synthesen von Oligosessquisiloxanen: a) J. F. Brown, Jr., L. H. Vogt, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 4313; b) F. J. Feher, T. A. Budzichowski, R. L. Blanski, K. J. Weller, J. W. Ziller, *Organometallics* **1991**, *10*, 2526; c) F. J. Feher, D. A. Newman, J. F. Walzer, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 1741; d) T. W. Hambley, T. Maschmeyer, A. F. Masters, *Appl. Organomet. Chem.* **1992**, *6*, 253; e) G. K. I. Magomedov, E. A. Chernyshev, L. V. Morozova, A. S. Frenkel, B. V. Molchanov, S. Y. Kochev, S. A. Sigachev, A. I. Sbrodov, E. V. Bulycheva, *Metalloorg. Khim.* **1992**, *5* (1), 151; *Organomet. Chem. USSR (Engl. Transl.)* **1992**, *5*, 81.
- [5] P. S. Coan, L. G. Hubert-Pfalzgraf, K. G. Caulton, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1262.
- [6] Kristallzüchtung, -auswahl und -montage erfolgten in einer Glovebox mit eingebautem Polarisationsmikroskop und Kapillar-Abschmelzeinrichtung. **4** kristallisiert aus Toluol bei –35 °C in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $a = 1647.4(9)$, $b = 2064.2(9)$, $c = 2300.4(18)$ pm, $\alpha = 83.35(4)$, $\beta = 71.83(4)$, $\gamma = 89.50(3)^\circ$, $T = -80^\circ C \pm 3$, $Z = 2$, $V = 7379 \times 10^6$ pm³, $\rho = 1.289$ g cm⁻³, $F(000) = 3008$, $Mo_{K\alpha}$ -Strahlung, CAD4-Enraf-Nonius-Diffraktometer, ω -Scan, max. 50 s, 10634 gemessene Reflexe ($2^\circ < \theta < 20^\circ$), $h(-15/15)$, $k(0/20)$,

$l(-21/21)$, 8625 unabhängige Reflexe, davon 6156 mit $I > 3.0 \sigma(I)$ zur Verfeinerung verwendet, Intensitätskorrektur (30% Zersetzung), keine Absorptionskorrektur ($\mu = 9.9 \text{ cm}^{-1}$), $R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o| = 0.079$; $R_w = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w|F_o|^2]^{1/2} = 0.085$, Restelektronendichte $+0.80/-0.98 \text{ e}_v \text{ \AA}^{-3}$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58155 angefordert werden.

- [7] a) P. S. Gradoff, K. Yunlu, A. Gleizes, J. Galy, *Polyhedron* **1989**, *8*, 1001; b) W. J. Evans, T. A. Ulibarri, J. W. Ziller, *Organometallics* **1991**, *10*, 134; c) M. J. McGeary, P. S. Coan, K. Folting, W. E. Streib, K. G. Caulton, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1723.
 [8] F. Liebau, *Structural Chemistry of Silicates*, Springer, Berlin, **1985**.
 [9] D. H. Dompas, W. J. Mortier, O. C. H. Kenter, M. J. G. Janssen, J. P. Verduijn, *J. Catal.* **1991**, *129*, 19.
 [10] a) E. Wiberg, W. Simmler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1955**, *282*, 330; b) R. Gewald, U. Scheim, K. Rühlmann, H. Goesman, D. Fenske, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *450*, 73.

Effiziente Synthese von Heteroradialenen durch SN'-Reaktion**

Rolf Gleiter*, Harald Röckel, Hermann Irngartinger und Thomas Oeser

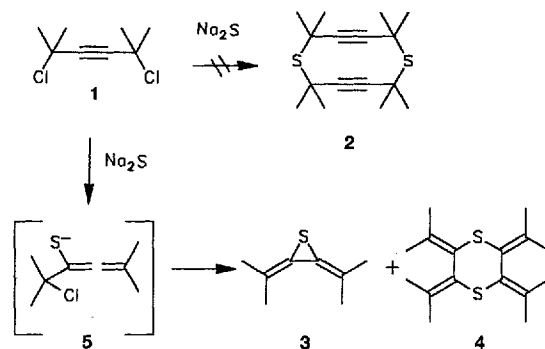
Frau Professor Margot Becke-Goehring
zum 80. Geburtstag gewidmet

Radialene, eine relativ junge Substanzklasse, die erst seit den sechziger Jahren bekannt ist, sind nicht nur ästhetisch reizvoll, sondern wegen ihrer elektronischen Eigenschaften auch für Theoretiker und Materialwissenschaftler interessant^[1]. Durch zahlreiche neue und einfache Synthesen sind die alicyclischen Radialene in letzter Zeit gut zugänglich geworden. Photoelektronenspektroskopische Untersuchungen ergaben, daß die permethylierten alicyclischen Radialene elektronenreiche Verbindungen mit energetisch hochliegenden besetzten Molekülorbitalen sind^[2]. Aus diesem Grund sollten sie sich als Elektronendonoren in Donor-Acceptor-Komplexen eignen. Diese Komplexe sind als elektrische Leiter oder als organische Ferromagneten von großem Interesse^[3]. Heteroradialene wurden bisher vor allem von Maercker et al.^[4] und Ando et al.^[5] untersucht. Thiaradialene konnten nur vielstufig synthetisiert werden^[5], sicherlich ein Grund dafür, daß über ihre physikalisch-chemischen Eigenschaften nur wenig bekannt ist. Wir berichten hier über eine Reaktion, die aus einfachen und leicht zugänglichen Vorstufen zu Thiaradialenen führt.

2,5-Dimethyl-2,5-dichlor-3-hexin **1** reagiert mit $\text{Na}_2\text{S} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ^[6] nicht unter nucleophiler Substitution am Propargylkohlenstoffatom zum erwarteten Octamethyl-1,6-dithia-3,8-cyclodecadien **2**, sondern zu den Methylderivaten des Thia[3]radialens **3** und des Dithia[6]radialens **4**. Beide Verbindungen sind bereits von Ando et al. auf anderem Wege dargestellt worden^[5]. Den unerwarteten Reaktionsverlauf erklären wir durch einen SN'-Mechanismus (Schema 1). Wir nehmen an, daß die Substitution des Chlorids durch das Sulfid-Anion über einen SN'-Mechanismus zum Zwischenprodukt **5** führt, das entweder intramolekular zu **3** oder intermolekular zu **4** weiterreagiert.

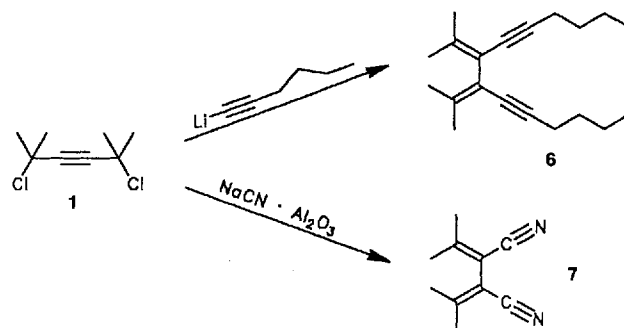
[*] Prof. Dr. R. Gleiter, Dipl.-Chem. H. Röckel, Prof. Dr. H. Irngartinger, Dr. T. Oeser
Organisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-69120 Heidelberg
Telefax: Int. + 6221/56-4205

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG, Ludwigshafen, gefördert.



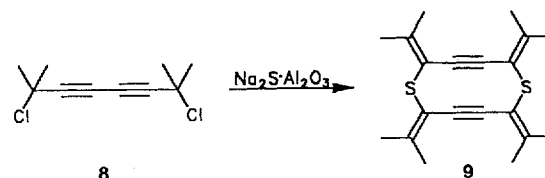
Schema 1.

Die Umsetzung von **1** mit Nucleophilen führt zu 2,3-disubstituierten 1,1,4,4-Tetramethyl-1,3-butadienen. Als Beispiel sind in Schema 2 die Umsetzungen mit 1-Lithio-1-hexin und $\text{NaCN} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ aufgeführt, die ausschließlich zu den SN'-Produkten **6** bzw. **7** führen (Schema 2). In Ergänzung zu Arbeiten von Hopf et al.^[7] sind nun auch die 2,3-dialkylsubstituierten 1,3-Butadiene über diese einfache Synthese zugänglich. **6** und **7** haben interessante kreuzkonjugierte Mehrfachbindungssysteme und sind vielversprechende Ausgangsverbindungen für Reaktionen an den konjugierten Dreifachbindungen und dem Diensystem.



Schema 2.

Besonders reizvoll erscheint uns die zu den bisher vorgestellten Synthesen analog verlaufende Reaktion von 2,7-Dimethyl-2,7-dichlor-3,5-octadien **8** mit $\text{Na}_2\text{S} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. Sie liefert 2,5,7,10-Tetraisopropyliden-1,6-dithia-3,8-cyclodecadien **9** (Schema 3). Dieses kann man auch als expandiertes Dithia[6]radialen betrachten. Wie aus Abbildung 1 ersichtlich, liegt der Zehnring in einer Sesselkonformation vor^[8]. Der transannuläre Abstand zwischen den Dreifachbindungen beträgt $3.085(2) \text{ \AA}$, im strukturell verwandten 1,6-Dithia-3,8-cyclodecadien^[9] $3.102(2) \text{ \AA}$; die geringe Änderung dieses Abstandes wird vermutlich durch Ersatz der vier sp^3 - durch sp^2 -Kohlenstoffatome in **9** verursacht. Die Bindungswinkel an den sp -Zentren in **9** belaufen sich auf $173.6(2)^\circ$ und $173.9(2)^\circ$, d.h. die $\text{C} \equiv \text{C}$ -Einheiten sind um $6.4(2)^\circ$ bzw. $6.1(2)^\circ$ aus der linearen Anordnung deformiert.



Schema 3.