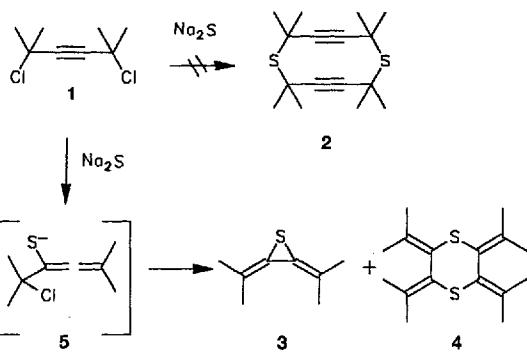


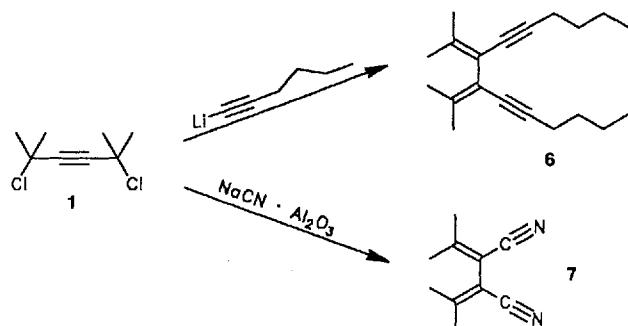
($-21/21$), 8625 unabhängige Reflexe, davon 6156 mit $I > 3.0 \sigma(I)$ zur Verfeinerung verwendet, Intensitätskorrektur (30% Zersetzung), keine Absorptionskorrektur ($\mu = 9.9 \text{ cm}^{-1}$), $R = \sum |F_0| - |F_c|) / \sum |F_0| = 0.079$: $R_w = [\sum w(|F_0| - |F_c|)^2 / \sum w(|F_0|^2)]^{1/2} = 0.085$, Restelektronendichte +0.80/-0.98 $e_\text{Å}^{-3}$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58155 angefordert werden.

- [7] a) P. S. Gradeff, 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. McGahey, 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. Verdijin, *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.



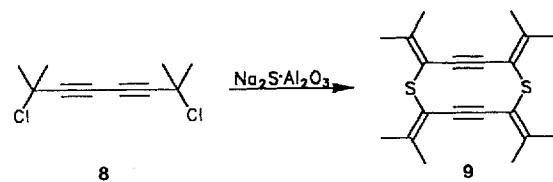
Schema 1.

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-dialkinylsubstituierten 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-octadiin **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-cyclodecadiin **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 transanulare Abstand zwischen den Dreifachbindungen beträgt $3.085(2) \text{ Å}$, im strukturell verwandten 1,6-Dithia-3,8-cyclodecadiin^[9] $3.102(2) \text{ Å}$; 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 $\text{C}=\text{C}\equiv\text{C}$ -Einheiten sind um $6.4(2)^\circ$ bzw. $6.1(2)^\circ$ aus der linearen Anordnung deformiert.



Schema 3.

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^[11]. 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^[12]. Aus diesem Grund sollten sie sich als Elektronendonatoren in Donor-Acceptor-Komplexen eignen. Diese Komplexe sind als elektrische Leiter oder als organische Ferromagnete von großem Interesse^[13]. Heteroradialene wurden bisher vor allem von Maercker et al.^[4] und Ando et al.^[15] 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-cyclodecadiin **2**, sondern zu den Methyllderivaten 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.

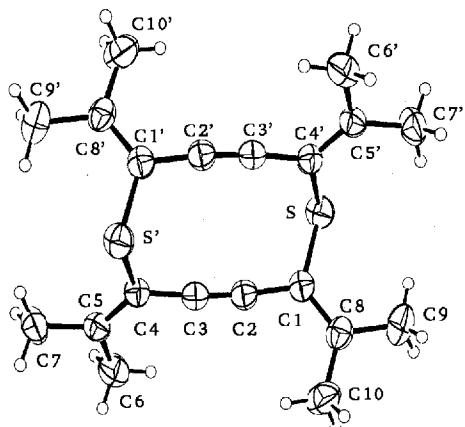


Abb. 1. Struktur von **9** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: C1-C2 1.430(3), C2-C3 1.201(3), C3-C4 1.426(3), C4-C5 1.346(3), C1-C8 1.346(2), S-C1 1.792(2), S-C4' 1.798(2); C1-S-C4' 102.6(1), S-C4'-C5' 121.4(1), S-C1-C8 121.9(1), S-C1-C2 115.0(1), S-C4'-C3' 115.1(1), C1-C2-C3 173.9(2), C2-C3-C4 173.6(2), C2-C1-C8 123.0(2), C3-C4-C5 123.3(2), C6-C5-C7 115.6(2), C9-C8-C10 115.2(2).

Ähnlich große Deformationen wurden bisher an allen zehngliedrigen Diinen beobachtet^[10]. Die beiden Isopropylidengruppen sind entlang der Dreifachbindung um $66.9(3)^\circ$ (C5-C4 \cdots C1-C8) tordiert.

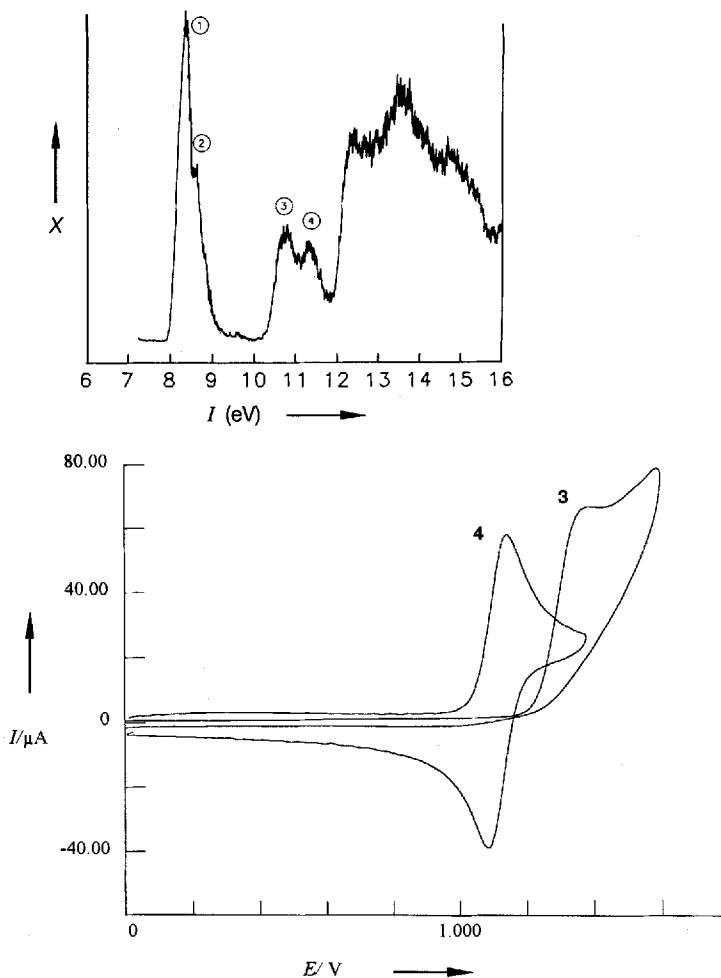


Abb. 2. Oben: PE-Spektrum von **3**. x = Zählrate. Unten: Cyclovoltammogramme von **3** und **4** in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/(n\text{Bu})_4\text{NPF}_6$; Spannungsvorschub: 100 mV s^{-1} , Referenzelektrode: gesättigte Kalomelelektrode.

Mit der Photoelektronen(PE)-Spektroskopie und der Cyclovoltammetrie läßt sich nachweisen, daß die erhaltenen Radialene, speziell **3** und **4**, tatsächlich elektronenreiche π -Elektronensysteme sind. Abbildung 2 zeigt oben als Beispiel das He(I)-PE-Spektrum von **3** und unten die Cyclovoltammogramme von **3** und **4**. In Tabelle 1 sind die ersten vertikalen Ionisierungsenergien und die Oxidationspotentiale von **3** und **4** aufgelistet.

Tabelle 1. Vertikale Ionisierungsenergien und Oxidationspotentiale der Radialene **3** und **4**.

Thia[3]radialen 3	Dithia[6]radialen 4
Ionisierungsenergien	
8.0 eV	7.1 eV
8.3 eV	7.5 eV
10.5 eV	8.3 eV
11.1 eV	9.1 eV
Oxidationspotentiale [a]	
1600 mV	1115 mV

[a] Die Oxidationspotentiale wurden mit einem HEKA-Potentiostaten (PG 28) in CH_2Cl_2 , an einer Metrohm-Scheibenelektrode aus Glaskohlenstoff gemessen. Als Leitsalz wurde $(n\text{Bu})_4\text{NPF}_6$ verwendet. Als Referenzelektrode diente eine gesättigte Kalomelelektrode, die durch eine Fritte und eine Luggin-Kapillare von der Meßzelle getrennt wurde. Das Oxidationspotential von Ferrocen (480 mV) diente als Standard.

Das PE-Spektrum von **3** enthält eine scharfe Bande bei 8.0 eV, die dem 3p-Elektronenpaar des Schwefels zuzuordnen ist. Bei 8.3 eV folgt das HOMO der Tetramethylbutadieneinheit. Die beiden folgenden Banden bei 10.5 und 11.1 eV stammen von den beiden Walsh-artigen Orbitalen, welche aus den 3p-Orbitalen des Schwefels und den beiden Ringkohlenstoffatomen gebildet werden. Liegt die Ionisierung des 3p-Elektronenpaares des Schwefelatoms von **3** noch bei ähnlichen Energien wie bei anderen Sulfiten^[11], so beobachteten wir bei **4** eine signifikante Senkung der ersten Ionisierungsenergie auf 7.1 eV, welche man durch Wechselwirkung der beiden 3p-Elektronenpaare mit den Butadien- π -Systemen erklären kann.

Das hochliegende HOMO läßt sich auch cyclovoltammetrisch nachweisen. Das Thia[3]radialen **3** wird – wie auch alicyclische Radialene^[11] – bei 1600 mV irreversibel oxidiert. Bei **4** beobachtet man jedoch eine reversible Ein-Elektronen-Oxidation schon bei 1115 mV (gegen die gesättigten Kalomelelektrode).

Die hier beschriebenen SN'-Reaktionen ermöglichen es, die Chemie einer ganzen Reihe neuer Heteroradialene zu studieren. Ferner eröffnen sie einen einfachen Zugang zu 2,3-Dialkiny-1,3-butadienen, einer bisher noch wenig erforschten Substanzklasse.

Experimentelles

3 und **4**: Zu einer Suspension von 19.2 g $\text{Na}_2\text{S} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ [6] in 80 mL THF/*N,N'*-Dimethyl-2,6-diazacyclohexan (DMMPU) (10:1) werden unter Rückfluß 1.78 g (10 mmol) **1**, gelöst in 30 mL des Lösungsmittelgemisches, zugetropft. Nach 12 h Erhitzen unter Rückfluß wird abfiltriert und im Wasserstrahlvakuum destilliert. Dabei kann 50% des Edukts zurückgewonnen werden. Nach Säulenchromatographie des Rückstandes an Kieselgel/Cyclohexan isoliert man 420 mg (3 mmol) **3** und 300 mg (1.07 mmol) **4** – **3**: $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.98$ (s, 6H), 2.07 (s, 6H); $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 22.64, 23.00, 111.37, 115.00$; EI-MS: m/z : 140 (M^+); **4**: $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.84$ (s, 6H), 1.67 (s, 6H); $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 21.06, 21.90, 125.55, 130.43$; EI-MS: m/z : 280 (M^+).

6 (siehe auch Lit. [12]): 1.64 g (20 mmol) 1-hexin werden in 50 mL THF bei -78°C mit *n*-Butyllithium (1.6 M in *n*-Hexan) lithiiert und in eine siedende Lösung von 890 mg (5 mmol) **1** in 60 mL THF/DMMPU (5:2) getropft. Nach 12 h Erhitzen unter Rückfluß wird mit H_2O versetzt und dann dreimal mit 50 mL Ether extrahiert, mit Na_2SO_4 getrocknet und an Kieselgel/Cyclohexan chromatographiert. Es werden 150 mg (0.55 mmol, 11%) **6** isoliert. – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.89$ (t, 6H, $^3J = 7.1 \text{ Hz}$), 1.38–1.59 (m, 8H), 1.64 (s, 6H), 1.93 (s, 6H), 2.33 (t, 4H, $^3J = 6.9 \text{ Hz}$); $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 28.0$ (t, 4H, $^3J = 6.9 \text{ Hz}$), 32.0 (t, 4H, $^3J = 6.9 \text{ Hz}$), 40.0 (t, 4H, $^3J = 6.9 \text{ Hz}$), 69.0 (s, 6H), 71.0 (s, 6H), 72.0 (s, 6H), 73.0 (s, 6H), 74.0 (s, 6H), 75.0 (s, 6H), 76.0 (s, 6H), 77.0 (s, 6H), 78.0 (s, 6H), 79.0 (s, 6H), 80.0 (s, 6H), 81.0 (s, 6H), 82.0 (s, 6H), 83.0 (s, 6H), 84.0 (s, 6H), 85.0 (s, 6H), 86.0 (s, 6H), 87.0 (s, 6H), 88.0 (s, 6H), 89.0 (s, 6H), 90.0 (s, 6H), 91.0 (s, 6H), 92.0 (s, 6H), 93.0 (s, 6H), 94.0 (s, 6H), 95.0 (s, 6H), 96.0 (s, 6H), 97.0 (s, 6H), 98.0 (s, 6H), 99.0 (s, 6H), 100.0 (s, 6H), 101.0 (s, 6H), 102.0 (s, 6H), 103.0 (s, 6H), 104.0 (s, 6H), 105.0 (s, 6H), 106.0 (s, 6H), 107.0 (s, 6H), 108.0 (s, 6H), 109.0 (s, 6H), 110.0 (s, 6H), 111.0 (s, 6H), 112.0 (s, 6H), 113.0 (s, 6H), 114.0 (s, 6H), 115.0 (s, 6H), 116.0 (s, 6H), 117.0 (s, 6H), 118.0 (s, 6H), 119.0 (s, 6H), 120.0 (s, 6H), 121.0 (s, 6H), 122.0 (s, 6H), 123.0 (s, 6H), 124.0 (s, 6H), 125.0 (s, 6H), 126.0 (s, 6H), 127.0 (s, 6H), 128.0 (s, 6H), 129.0 (s, 6H), 130.0 (s, 6H), 131.0 (s, 6H), 132.0 (s, 6H), 133.0 (s, 6H), 134.0 (s, 6H), 135.0 (s, 6H), 136.0 (s, 6H), 137.0 (s, 6H), 138.0 (s, 6H), 139.0 (s, 6H), 140.0 (s, 6H), 141.0 (s, 6H), 142.0 (s, 6H), 143.0 (s, 6H), 144.0 (s, 6H), 145.0 (s, 6H), 146.0 (s, 6H), 147.0 (s, 6H), 148.0 (s, 6H), 149.0 (s, 6H), 150.0 (s, 6H), 151.0 (s, 6H), 152.0 (s, 6H), 153.0 (s, 6H), 154.0 (s, 6H), 155.0 (s, 6H), 156.0 (s, 6H), 157.0 (s, 6H), 158.0 (s, 6H), 159.0 (s, 6H), 160.0 (s, 6H), 161.0 (s, 6H), 162.0 (s, 6H), 163.0 (s, 6H), 164.0 (s, 6H), 165.0 (s, 6H), 166.0 (s, 6H), 167.0 (s, 6H), 168.0 (s, 6H), 169.0 (s, 6H), 170.0 (s, 6H), 171.0 (s, 6H), 172.0 (s, 6H), 173.0 (s, 6H), 174.0 (s, 6H), 175.0 (s, 6H), 176.0 (s, 6H), 177.0 (s, 6H), 178.0 (s, 6H), 179.0 (s, 6H), 180.0 (s, 6H), 181.0 (s, 6H), 182.0 (s, 6H), 183.0 (s, 6H), 184.0 (s, 6H), 185.0 (s, 6H), 186.0 (s, 6H), 187.0 (s, 6H), 188.0 (s, 6H), 189.0 (s, 6H), 190.0 (s, 6H), 191.0 (s, 6H), 192.0 (s, 6H), 193.0 (s, 6H), 194.0 (s, 6H), 195.0 (s, 6H), 196.0 (s, 6H), 197.0 (s, 6H), 198.0 (s, 6H), 199.0 (s, 6H), 200.0 (s, 6H), 201.0 (s, 6H), 202.0 (s, 6H), 203.0 (s, 6H), 204.0 (s, 6H), 205.0 (s, 6H), 206.0 (s, 6H), 207.0 (s, 6H), 208.0 (s, 6H), 209.0 (s, 6H), 210.0 (s, 6H), 211.0 (s, 6H), 212.0 (s, 6H), 213.0 (s, 6H), 214.0 (s, 6H), 215.0 (s, 6H), 216.0 (s, 6H), 217.0 (s, 6H), 218.0 (s, 6H), 219.0 (s, 6H), 220.0 (s, 6H), 221.0 (s, 6H), 222.0 (s, 6H), 223.0 (s, 6H), 224.0 (s, 6H), 225.0 (s, 6H), 226.0 (s, 6H), 227.0 (s, 6H), 228.0 (s, 6H), 229.0 (s, 6H), 230.0 (s, 6H), 231.0 (s, 6H), 232.0 (s, 6H), 233.0 (s, 6H), 234.0 (s, 6H), 235.0 (s, 6H), 236.0 (s, 6H), 237.0 (s, 6H), 238.0 (s, 6H), 239.0 (s, 6H), 240.0 (s, 6H), 241.0 (s, 6H), 242.0 (s, 6H), 243.0 (s, 6H), 244.0 (s, 6H), 245.0 (s, 6H), 246.0 (s, 6H), 247.0 (s, 6H), 248.0 (s, 6H), 249.0 (s, 6H), 250.0 (s, 6H), 251.0 (s, 6H), 252.0 (s, 6H), 253.0 (s, 6H), 254.0 (s, 6H), 255.0 (s, 6H), 256.0 (s, 6H), 257.0 (s, 6H), 258.0 (s, 6H), 259.0 (s, 6H), 260.0 (s, 6H), 261.0 (s, 6H), 262.0 (s, 6H), 263.0 (s, 6H), 264.0 (s, 6H), 265.0 (s, 6H), 266.0 (s, 6H), 267.0 (s, 6H), 268.0 (s, 6H), 269.0 (s, 6H), 270.0 (s, 6H), 271.0 (s, 6H), 272.0 (s, 6H), 273.0 (s, 6H), 274.0 (s, 6H), 275.0 (s, 6H), 276.0 (s, 6H), 277.0 (s, 6H), 278.0 (s, 6H), 279.0 (s, 6H), 280.0 (s, 6H), 281.0 (s, 6H), 282.0 (s, 6H), 283.0 (s, 6H), 284.0 (s, 6H), 285.0 (s, 6H), 286.0 (s, 6H), 287.0 (s, 6H), 288.0 (s, 6H), 289.0 (s, 6H), 290.0 (s, 6H), 291.0 (s, 6H), 292.0 (s, 6H), 293.0 (s, 6H), 294.0 (s, 6H), 295.0 (s, 6H), 296.0 (s, 6H), 297.0 (s, 6H), 298.0 (s, 6H), 299.0 (s, 6H), 300.0 (s, 6H), 301.0 (s, 6H), 302.0 (s, 6H), 303.0 (s, 6H), 304.0 (s, 6H), 305.0 (s, 6H), 306.0 (s, 6H), 307.0 (s, 6H), 308.0 (s, 6H), 309.0 (s, 6H), 310.0 (s, 6H), 311.0 (s, 6H), 312.0 (s, 6H), 313.0 (s, 6H), 314.0 (s, 6H), 315.0 (s, 6H), 316.0 (s, 6H), 317.0 (s, 6H), 318.0 (s, 6H), 319.0 (s, 6H), 320.0 (s, 6H), 321.0 (s, 6H), 322.0 (s, 6H), 323.0 (s, 6H), 324.0 (s, 6H), 325.0 (s, 6H), 326.0 (s, 6H), 327.0 (s, 6H), 328.0 (s, 6H), 329.0 (s, 6H), 330.0 (s, 6H), 331.0 (s, 6H), 332.0 (s, 6H), 333.0 (s, 6H), 334.0 (s, 6H), 335.0 (s, 6H), 336.0 (s, 6H), 337.0 (s, 6H), 338.0 (s, 6H), 339.0 (s, 6H), 340.0 (s, 6H), 341.0 (s, 6H), 342.0 (s, 6H), 343.0 (s, 6H), 344.0 (s, 6H), 345.0 (s, 6H), 346.0 (s, 6H), 347.0 (s, 6H), 348.0 (s, 6H), 349.0 (s, 6H), 350.0 (s, 6H), 351.0 (s, 6H), 352.0 (s, 6H), 353.0 (s, 6H), 354.0 (s, 6H), 355.0 (s, 6H), 356.0 (s, 6H), 357.0 (s, 6H), 358.0 (s, 6H), 359.0 (s, 6H), 360.0 (s, 6H), 361.0 (s, 6H), 362.0 (s, 6H), 363.0 (s, 6H), 364.0 (s, 6H), 365.0 (s, 6H), 366.0 (s, 6H), 367.0 (s, 6H), 368.0 (s, 6H), 369.0 (s, 6H), 370.0 (s, 6H), 371.0 (s, 6H), 372.0 (s, 6H), 373.0 (s, 6H), 374.0 (s, 6H), 375.0 (s, 6H), 376.0 (s, 6H), 377.0 (s, 6H), 378.0 (s, 6H), 379.0 (s, 6H), 380.0 (s, 6H), 381.0 (s, 6H), 382.0 (s, 6H), 383.0 (s, 6H), 384.0 (s, 6H), 385.0 (s, 6H), 386.0 (s, 6H), 387.0 (s, 6H), 388.0 (s, 6H), 389.0 (s, 6H), 390.0 (s, 6H), 391.0 (s, 6H), 392.0 (s, 6H), 393.0 (s, 6H), 394.0 (s, 6H), 395.0 (s, 6H), 396.0 (s, 6H), 397.0 (s, 6H), 398.0 (s, 6H), 399.0 (s, 6H), 400.0 (s, 6H), 401.0 (s, 6H), 402.0 (s, 6H), 403.0 (s, 6H), 404.0 (s, 6H), 405.0 (s, 6H), 406.0 (s, 6H), 407.0 (s, 6H), 408.0 (s, 6H), 409.0 (s, 6H), 410.0 (s, 6H), 411.0 (s, 6H), 412.0 (s, 6H), 413.0 (s, 6H), 414.0 (s, 6H), 415.0 (s, 6H), 416.0 (s, 6H), 417.0 (s, 6H), 418.0 (s, 6H), 419.0 (s, 6H), 420.0 (s, 6H), 421.0 (s, 6H), 422.0 (s, 6H), 423.0 (s, 6H), 424.0 (s, 6H), 425.0 (s, 6H), 426.0 (s, 6H), 427.0 (s, 6H), 428.0 (s, 6H), 429.0 (s, 6H), 430.0 (s, 6H), 431.0 (s, 6H), 432.0 (s, 6H), 433.0 (s, 6H), 434.0 (s, 6H), 435.0 (s, 6H), 436.0 (s, 6H), 437.0 (s, 6H), 438.0 (s, 6H), 439.0 (s, 6H), 440.0 (s, 6H), 441.0 (s, 6H), 442.0 (s, 6H), 443.0 (s, 6H), 444.0 (s, 6H), 445.0 (s, 6H), 446.0 (s, 6H), 447.0 (s, 6H), 448.0 (s, 6H), 449.0 (s, 6H), 450.0 (s, 6H), 451.0 (s, 6H), 452.0 (s, 6H), 453.0 (s, 6H), 454.0 (s, 6H), 455.0 (s, 6H), 456.0 (s, 6H), 457.0 (s, 6H), 458.0 (s, 6H), 459.0 (s, 6H), 460.0 (s, 6H), 461.0 (s, 6H), 462.0 (s, 6H), 463.0 (s, 6H), 464.0 (s, 6H), 465.0 (s, 6H), 466.0 (s, 6H), 467.0 (s, 6H), 468.0 (s, 6H), 469.0 (s, 6H), 470.0 (s, 6H), 471.0 (s, 6H), 472.0 (s, 6H), 473.0 (s, 6H), 474.0 (s, 6H), 475.0 (s, 6H), 476.0 (s, 6H), 477.0 (s, 6H), 478.0 (s, 6H), 479.0 (s, 6H), 480.0 (s, 6H), 481.0 (s, 6H), 482.0 (s, 6H), 483.0 (s, 6H), 484.0 (s, 6H), 485.0 (s, 6H), 486.0 (s, 6H), 487.0 (s, 6H), 488.0 (s, 6H), 489.0 (s, 6H), 490.0 (s, 6H), 491.0 (s, 6H), 492.0 (s, 6H), 493.0 (s, 6H), 494.0 (s, 6H), 495.0 (s, 6H), 496.0 (s, 6H), 497.0 (s, 6H), 498.0 (s, 6H), 499.0 (s, 6H), 500.0 (s, 6H), 501.0 (s, 6H), 502.0 (s, 6H), 503.0 (s, 6H), 504.0 (s, 6H), 505.0 (s, 6H), 506.0 (s, 6H), 507.0 (s, 6H), 508.0 (s, 6H), 509.0 (s, 6H), 510.0 (s, 6H), 511.0 (s, 6H), 512.0 (s, 6H), 513.0 (s, 6H), 514.0 (s, 6H), 515.0 (s, 6H), 516.0 (s, 6H), 517.0 (s, 6H), 518.0 (s, 6H), 519.0 (s, 6H), 520.0 (s, 6H), 521.0 (s, 6H), 522.0 (s, 6H), 523.0 (s, 6H), 524.0 (s, 6H), 525.0 (s, 6H), 526.0 (s, 6H), 527.0 (s, 6H), 528.0 (s, 6H), 529.0 (s, 6H), 530.0 (s, 6H), 531.0 (s, 6H), 532.0 (s, 6H), 533.0 (s, 6H), 534.0 (s, 6H), 535.0 (s, 6H), 536.0 (s, 6H), 537.0 (s, 6H), 538.0 (s, 6H), 539.0 (s, 6H), 540.0 (s, 6H), 541.0 (s, 6H), 542.0 (s, 6H), 543.0 (s, 6H), 544.0 (s, 6H), 545.0 (s, 6H), 546.0 (s, 6H), 547.0 (s, 6H), 548.0 (s, 6H), 549.0 (s, 6H), 550.0 (s, 6H), 551.0 (s, 6H), 552.0 (s, 6H), 553.0 (s, 6H), 554.0 (s, 6H), 555.0 (s, 6H), 556.0 (s, 6H), 557.0 (s, 6H), 558.0 (s, 6H), 559.0 (s, 6H), 560.0 (s, 6H), 561.0 (s, 6H), 562.0 (s, 6H), 563.0 (s, 6H), 564.0 (s, 6H), 565.0 (s, 6H), 566.0 (s, 6H), 567.0 (s, 6H), 568.0 (s, 6H), 569.0 (s, 6H), 570.0 (s, 6H), 571.0 (s, 6H), 572.0 (s, 6H), 573.0 (s, 6H), 574.0 (s, 6H), 575.0 (s, 6H), 576.0 (s, 6H), 577.0 (s, 6H), 578.0 (s, 6H), 579.0 (s, 6H), 580.0 (s, 6H), 581.0 (s, 6H), 582.0 (s, 6H), 583.0 (s, 6H), 584.0 (s, 6H), 585.0 (s, 6H), 586.0 (s, 6H), 587.0 (s, 6H), 588.0 (s, 6H), 589.0 (s, 6H), 590.0 (s, 6H), 591.0 (s, 6H), 592.0 (s, 6H), 593.0 (s, 6H), 594.0 (s, 6H), 595.0 (s, 6H), 596.0 (s, 6H), 597.0 (s, 6H), 598.0 (s, 6H), 599.0 (s, 6H), 600.0 (s, 6H), 601.0 (s, 6H), 602.0 (s, 6H), 603.0 (s, 6H), 604.0 (s, 6H), 605.0 (s, 6H), 606.0 (s, 6H), 607.0 (s, 6H), 608.0 (s, 6H), 609.0 (s, 6H), 610.0 (s, 6H), 611.0 (s, 6H), 612.0 (s, 6H), 613.0 (s, 6H), 614.0 (s, 6H), 615.0 (s, 6H), 616.0 (s, 6H), 617.0 (s, 6H), 618.0 (s, 6H), 619.0 (s, 6H), 620.0 (s, 6H), 621.0 (s, 6H), 622.0 (s, 6H), 623.0 (s, 6H), 624.0 (s, 6H), 625.0 (s, 6H), 626.0 (s, 6H), 627.0 (s, 6H), 628.0 (s, 6H), 629.0 (s, 6H), 630.0 (s, 6H), 631.0 (s, 6H), 632.0 (s, 6H), 633.0 (s, 6H), 634.0 (s, 6H), 635.0 (s, 6H), 636.0 (s, 6H), 637.0 (s, 6H), 638.0 (s, 6H), 639.0 (s, 6H), 640.0 (s, 6H), 641.0 (s, 6H), 642.0 (s, 6H), 643.0 (s, 6H), 644.0 (s, 6H), 645.0 (s, 6H), 646.0 (s, 6H), 647.0 (s, 6H), 648.0 (s, 6H), 649.0 (s, 6H), 650.0 (s, 6H), 651.0 (s, 6H), 652.0 (s, 6H), 653.0 (s, 6H), 654.0 (s, 6H), 655.0 (s, 6H), 656.0 (s, 6H), 657.0 (s, 6H), 658.0 (s, 6H), 659.0 (s, 6H), 660.0 (s, 6H), 661.0 (s, 6H), 662.0 (s, 6H), 663.0 (s, 6H), 664.0 (s, 6H), 665.0 (s, 6H), 666.0 (s, 6H), 667.0 (s, 6H), 668.0 (s, 6H), 669.0 (s, 6H), 670.0 (s, 6H), 671.0 (s, 6H), 672.0 (s, 6H), 673.0 (s, 6H), 674.0 (s, 6H), 675.0 (s, 6H), 676.0 (s, 6H), 677.0 (s, 6H), 678.0 (s, 6H), 679.0 (s, 6H), 680.0 (s, 6H), 681.0 (s, 6H), 68

$\delta = 13.66, 19.38, 20.62, 21.97, 22.62, 31.15, 79.54, 92.20, 116.56, 141.12$; EI-MS: $m/z: 270 (M^+)$.

7: Zu einer Suspension von 4.0 g $\text{NaCN} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (1:1) in 80 mL THF/DMPU (10:1) tropft man unter Rückfluß 1.78 g (10 mmol) 1, gelöst in 30 mL des Lösungsmittelgemisches, in 5 h zu. Nach 12 h unter Rückfluß wird wie oben aufgearbeitet. Nach Chromatographie an Kieselgel/Cyclohexan wird 7 als farblose Flüssigkeit isoliert. Ausbeute: 976 mg (6.2 mmol, 62%). $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.88$ (s, 6H) 2.16 (s, 6H); $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 21.36, 24.04, 103.05, 116.06, 160.45$; EI-MS: $m/z: 160 (M^+)$.

9: Zu einer Suspension von $\text{Na}_2\text{S} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ in THF/DMPU (10:1) tropft man unter Rückfluß 2.03 g (10 mmol) 8 in 30 mL Lösungsmittel gelöst zu und erhitzt 12 h unter Rückfluß. 9 wird nach Aufarbeitung wie oben und Chromatographie in 10% Ausbeute (328 mg) isoliert. $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 2.04$ (s, 12H) 2.08 (s, 12H); $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 21.97, 24.11, 93.56, 111.58, 147.14$; CI-MS: $m/z: 328 (M^+)$. Die Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurden aus CH_2Cl_2 bei -30°C gewonnen.

Eingegangen am 4. Februar 1994 [Z 6670]

[1] H. Hopf, G. Maas, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 953–1122; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 931–954.

[2] T. Bally, E. Haselbach, *Helv. Chim. Acta* **1978**, *61*, 754–761.

[3] T. Sugimoto, H. Awaji, Y. Misaki, Z. Yoshida, Y. Kai, H. Nakagawa, N. Kasai, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5792–5793.

[4] A. Maercker, W. Brieden, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 933–938, zit. Lit.

[5] W. Ando, Y. Haniu, T. Takata, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 4815–4816; W. Ando, Y. Haniu, T. Takata, K. Ueno, *ibid.* **1985**, *26*, 3019–3022.

[6] B. Czech, S. Quici, S. L. Regen, *Synthesis* **1980**, 113.

[7] H. Hopf, H. Lipka, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2075–2084.

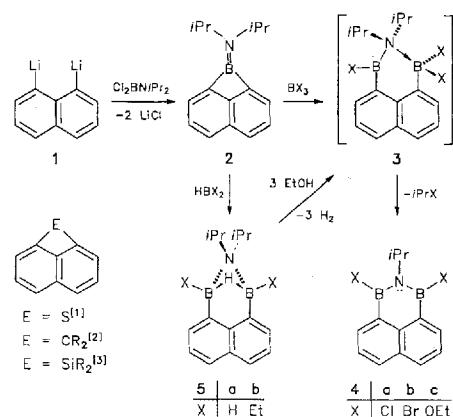
[8] Röntgenstrukturanalyse von 9: farblose Kristalle aus CH_2Cl_2 ; Kristallgröße $0.45 \times 0.45 \times 0.15$ mm; monoklin; Raumgruppe $P2_1/c$; $Z = 2$; das Molekül liegt auf einem kristallographischen Symmetriezentrum; $a = 9.042(1)$, $b = 12.713(2)$, $c = 8.248(1)$ Å, $\beta = 99.54(1)^\circ$; $V = 934.9(4)$ Å 3 ; $\rho_{\text{ber.}} = 1.17$ Mg m $^{-3}$; $2\theta_{\text{max.}} = 56^\circ$; $\text{MoK}\alpha$; $\lambda = 0.71071$ Å; Graphitmonochromator; $\omega 2\theta$ -Scan; $T = 293$ K; 2371 gemessene Reflexe, 2239 unabhängige, davon 1477 beobachtet [$I > 2.5 \sigma(I)$]; Lp-Korrektur, numerische Absorptionskorrektur $\mu = 0.268$ mm $^{-1}$ ($T_{\text{min.}} = 0.958$, $T_{\text{max.}} = 0.807$); Direkte Methoden (MULTAN), MolEN Programm paket (Enraf Nonius); Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (F^2) im Vollmatrix-Verfahren, Schweratome anisotrop, Wasserstoffatome isotrop verfeinert, Variable = 148, $R = 0.037$, $R_w = 0.045$, $S = 1.734$, $\langle \Delta\rho \rangle_{\text{max.}} < 0.01$, $\langle \Delta\rho \rangle_{\text{max.}} = 0.175$ eÅ $^{-3}$; $\langle \Delta\rho \rangle_{\text{min.}} = -0.159$ eÅ $^{-3}$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-380017 angefordert werden.

[9] G. Eglinton, I. A. Lardy, R. A. Raphael, G. A. Sim, *J. Chem. Soc.* **1964**, 1154–1158; R. Gleiter, S. Rittinger, H. Irngartinger, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 365–369.

[10] R. Gleiter, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 29–46; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 27–44.

[11] R. Gleiter, J. Spanget-Larsen, *Top. Curr. Chem.* **1979**, *86*, 139–195, zit. Lit.

[12] Ein anderer Zugang zu 2,3-Dialkinyl-1,3-butadienen und einige Reaktionen dieser Substanzklasse wurden gerade beschrieben: H. Hopf, M. Theurig, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1173; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1099.



sieren werden, während Versuche zur Herstellung der Stickstoff- und Sauerstoff-Analoga erfolglos verliefen^[4, 5].

Durch Umsetzung von 1,8-Dilithionaphthalin 1 mit $\text{Cl}_2\text{BNiPr}_2$ gelang uns nun die Synthese der ersten Bor-überbrückten Verbindung 2 in 89% Ausbeute. Das farblose, kristalline 2 ist thermisch recht stabil und lässt sich unzersetzt sublimieren. Anhand der spektroskopischen Daten ist eine C_2 -Symmetrie des Moleküls erkennbar, die durch eine Kristallstrukturanalyse (Abb. 1)^[6] bestätigt wird. Die leicht verkürzte B-N-Bindung (1.37 Å) liegt nahezu in der Ebene des Naphthalingerüsts, die Winkel innerhalb des Boretrings lassen auf eine starke Ringspannung schließen.

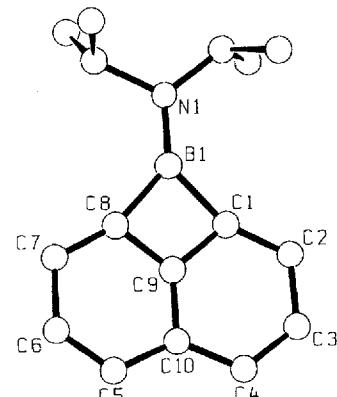


Abb. 1. Molekülstruktur von 2 im Kristall. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: B1-N1 1.375, 1.369(5), B1-C1 1.599, 1.601(5), B1-C8 1.602, 1.601(5), C1-C9 1.404, 1.403(4), C8-C9 1.397, 1.406(4); C1-B1-C8 86.2, 86.7(3), C1-C1-C9 85.6, 85.2(3), C1-C8-C9 85.7, 85.1(3), C1-C9-C8 102.6, 103.0(3).

2 reagiert unter milden Bedingungen mit BX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) in einer neuartigen Ringexpansion zum Naphtho[1,8-*cd*][1,2,6]-azadiborin 4a, b. Als erster Schritt wird die Spaltung einer B-C-Bindung in 2 durch BX_3 zu dem nicht isolierbaren Zwischenprodukt 3 angenommen, aus dem sich unter Eliminierung von $i\text{PrX}$ (oder Propen + HX) der naphthoanellierte Heterocyclus 4 bildet. Durch Umsetzung von 2 mit Diboran und Diethylboran ($X = \text{H}, \text{Et}$) entstehen die μ -Diisopropylaminodiborane 5a, b. Hierbei bildet sich eine B-H-B-Brücke aus, die eine Weiterreaktion verhindert. Die Verbindung 5a ist somit ein stabilisiertes Isomer von 3 ($X = \text{H}$). Den Beweis hierfür liefert die Substitution der drei borgebundenen Wasserstoffatome in 5a durch Ethoxygruppen. Aus dem Intermediat 3 ($X = \text{OEt}$) erfolgt die Abspaltung von Ethylisopropylether (oder Propen + EtOH) unter Bildung von 4c.

Die Kristallstrukturanalyse^[7] von 5b (Abb. 2) zeigt, daß die Boratome nahezu in der Naphthalinebene liegen. Der B-N-B-Winkel ist mit $75.5(3)^\circ$ auffallend klein, die Atome N-B-H schließen angenähert einen rechten Winkel ein.

Synthese und Reaktivität eines Naphtho[1,8-*bc*]borets**

Achim Hergel, Hans Pritzkow und Walter Siebert*

Professor Helmut Werner zum 60. Geburtstag gewidmet

1,8-Überbrückte Naphthalinderivate sind strukturreich – aufgrund der Verzerrung des Arengerüsts – sowie wegen ihres durch die Spannung im Vierring geprägten Synthesepotentials von Interesse. Verbindungen dieses Typs konnten bisher mit Schwefel, Kohlenstoff und Silicium in der Brücke^[1–3] synthetisiert werden.

[*] Prof. Dr. W. Siebert, Dr. A. Hergel, Dr. H. Pritzkow

Anorganisch-chemisches Institut der Universität

Im Neuenheimer Feld 270, D-69120 Heidelberg

Telefax: Int. + 6221/56-4197

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Sonderforschungsbereich 247), dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG gefördert.