

vom Fp = 198–200 °C (Zers.) und 0,08 g (5) vom Fp = 194–198 °C (Zers.) (Ausbeute 12 bzw. 2 %) neben noch unbekannten Stoffen. ¹H-NMR-Spektren (in [D₆]-Dimethylsulfoxid): (4) bzw. (5): δ = –6,8 bis –7,4 bzw. –6,8 bis –7,3 ppm (15 Phenylprotonen), M; δ = –6,35 bzw. 6,31 ppm (H an C-3 und C-5), D, J_{P-H} = 32 bzw. 33 Hz; δ = –6,37 bzw. –6,40 ppm (Hydroxylproton), S; δ = –3,16 bzw. 3,24 ppm (Methoxyprotonen), D, J_{P-H} = 12 bzw. 11 Hz; TMS als interner Standard.

Stereoisomere 1,4-Dimethoxy-2,4,6-triphenyl-1-phospha-2,5-cyclohexadien-1-one (7) und (8)

0,30 g (0,77 mmol) (4) werden in 5 ml Trifluoressigsäure gelöst und 1 Std. gerührt. Zu der tiefblauen Lösung wird unter Eiskühlung 100 ml Methanol getropft. Säulenchromatographie über Kieselgel in Benzol/Essigester (5 : 1) liefert 0,15 g (50 % Ausbeute) eines Gemisches der Isomeren (7) und (8) im ungefähren Verhältnis 1 : 1 vom Fp = 98–101 °C. ¹H-NMR-Spektrum (in CDCl₃): δ = –6,8 bis –7,3 ppm (2 × 15 Phenylprotonen), M; δ = –6,16 ppm (H an C-3 und C-5), D, J_{P-H} = 33 Hz; δ = –6,11 ppm (H an C-3 und C-5), D, J_{P-H} = 33 Hz; δ = –3,30 ppm (2 × Methoxyprotonen), S; δ = –3,26 ppm (POCH₃-Protonen), D, J_{P-H} = 12 Hz; δ = –3,24 ppm (POCH₃-Protonen), D, J_{P-H} = 12 Hz; TMS als interner Standard.

Eingegangen am 6. November 1968 [Z 895]

[*] Prof. Dr. K. Dimroth und Dipl.-Chem. W. Städe
Institut für Organische Chemie der Universität
355 Marburg, Bahnhofstraße 7

[1] K. Dimroth, N. Greif, H. Perst, F. W. Steuber, W. Sauer u. L. Duttka, Angew. Chem. 79, 58 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 85 (1967).

[2] K. Dimroth, N. Greif, W. Städe u. F. W. Steuber, Angew. Chem. 79, 725 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 711 (1967).

[3] K. Dimroth u. F. W. Steuber, unveröffentlicht.

[4] K. Dimroth, W. Umbach u. H. Thomas, Chem. Ber. 100, 132 (1967).

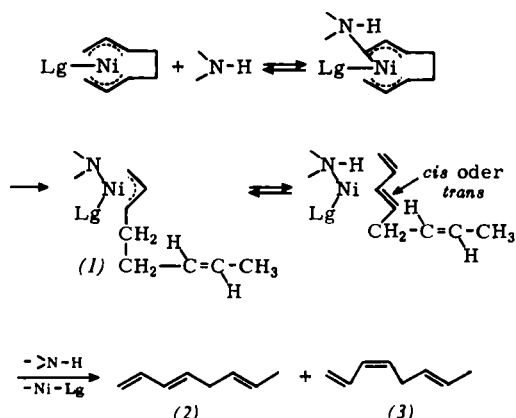
[5] G. Märkl, F. Lieb u. A. Merz, Angew. Chem. 79, 59 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 87 (1967); G. Märkl u. A. Merz, Tetrahedron Letters 1968, 3611.

cis,trans- und trans,trans-1,3,6-Octatrien aus Butadien

Von P. Heimbach^[*]

Herrn Professor K. Ziegler zum 70. Geburtstag gewidmet

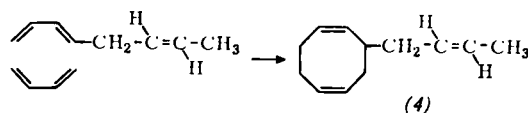
Butadien wird z. B. an einem Nickel-Triäthylphosphit-Katalysator in Gegenwart von Morpholin (oder einem anderen Dialkylamin) bei 50 % Umsatz in 90 % Ausbeute nahezu ausschließlich zu cis,trans- und trans,trans-1,3,6-Octatrien (3) bzw. (2) dimerisiert^[1–3]. (Molverhältnisse



Schema 1. Lg = Phosphit oder Phosphin.

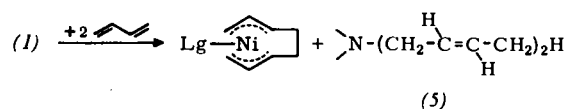
zu Beginn der Reaktion: Ni:P(OC₂H₅)₃:Morpholin:Butadien = 1:1:50:800). Die Vermutung, daß die Reaktion nach Schema 1 abläuft, wird durch folgende Beobachtungen gestützt:

1. *o*-Substituierte Triarylphosphite als Liganden (Lg), die die höheren Koordinationsstellen des Nickels sterisch abschirmen^[4], bewirken, daß hauptsächlich achtyedrige Ringe entstehen, die sich sonst nur in Abwesenheit von Aminen bilden. Daneben tritt eine Codimerisation von Butadien mit ebenfalls gebildetem 1,3,6-Octatrien ein [bis 25 % des Reaktionsproduktes bestehen aus (4)].

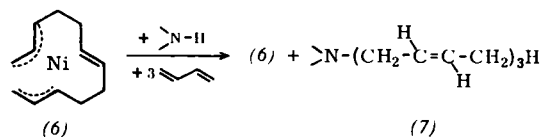


2. Wird statt Butadien *cis*-1,2-Divinyl-cyclobutan eingesetzt, das sich am Nickel zur Bis(π-allyl)-Kette umlagert^[5], so bilden sich bei nahezu quantitativem Umsatz neben *cis*,*cis*-Cyclooctadien (2) und (3) sowie C₁₆-Olefine. Unter gleichen Bedingungen bilden sich aus Butadien C₁₂- und C₁₆-Olefine.

3. Mit dem vorgeschlagenen Reaktionsablauf in Einklang ist die Bildung von Trialkylaminen in einer Nebenreaktion. Diese Aminoalkylierung zu (5) wird bei 20 °C zur Hauptreaktion (75 % Ausbeute, bezogen auf umgesetztes Amin).



Ohne zusätzlichen phosphorhaltigen Liganden werden am Nickel drei Butadienmoleküle mit einem Amin zu (7) verknüpft.



(5) und (7) lassen sich zu den gesättigten tertiären Aminen hydrieren^[6].

4. Der in Schema 1 vorgeschlagene Reaktionsablauf entspricht dem der Dimerisation von Butadien zu Methylheptatrien an Kobalt-Katalysatoren^[7,8]; als „aktives Prinzip“ wären „Co–H“ und „N–Ni–H“ miteinander vergleichbar. Bei zu hohem Umsatz an Butadien reagieren (2) und (3) als 1,3-Diene mit Butadien überwiegend zu den Butenyloctatrienen 4-(2-*trans*-Butenyl)-1,3,6-*trans*-octatrien, 5-(2-*trans*-Butenyl)-1,3-*trans*, 6-*trans*-octatrien und 5-(2-*trans*-Butenyl)-1,3-*cis*, 6-*trans*-octatrien weiter.

Analog dem Butadien lassen sich auch substituierte Butadiene dimerisieren. Eine 1:1-Mischung von (2) und (3) liefert (nach Hydrierung) 61 % 5,6-Dipropyldecan, 38 % 5-Propyltridecan und 1 % Hexadecan.

Eingegangen am 18. Oktober 1968 [Z 888]

[*] Priv.-Doz. Dr. P. Heimbach
Universität Bochum,
z. Zt. Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
433 Mülheim/Ruhr, Kaiser-Wilhelm-Platz 1

[1] H. Seibt u. N. v. Kutepow, Belg. Pat. 635483 (1962/1963), BASF; J. Feldmann, O. Frampton, B. Saffler u. M. Thomas, Preprints, Division of Petroleum Chemistry ACS, Vol. 9, No. 4, S. A-55 bis A-64; H. Müller, D. Wittenberg, H. Seibt u. E. Scharf, Angew. Chem. 77, 318 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 318 (1965).

[2] G. Wilke, E. W. Müller u. P. Heimbach, Angew. Chem. 75, 10 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 105 (1963).

[3] P. Heimbach, Vortrag auf dem 3. Internationalen Symposium über Metallorganische Chemie, München, September 1967, Kurzreferate S. 294.

[4] G. Wilke u. P. Heimbach, unveröffentlicht.

[5] P. Heimbach u. W. Brenner, Angew. Chem. 79, 814 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 800 (1967).

[6] J. B. Niederl, H. W. Salzberg u. J. J. Shatynski, J. Amer. chem. Soc. 70, 618 (1948).

[7] G. Natta, U. Giannini, P. Pino u. A. Cassata, Chim. e Ind. (Milano) 47, 524 (1965).

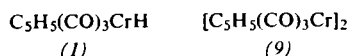
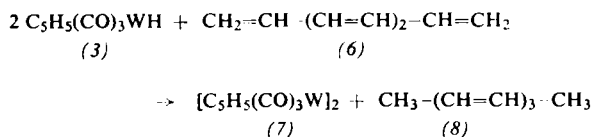
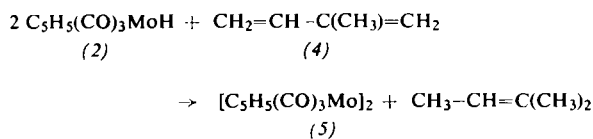
[8] G. Wilke u. E. W. Müller, Österr. Pat. 219580 (1959/1960); Studiengesellschaft Kohle; D. Wittenberg, Angew. Chem. 75, 1124 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 153 (1964); S. Orsuka et al., J. Amer. chem. Soc. 85, 3709 (1963); J. chem. Soc. Japan, ind. Chem. Sect. (Kōgyō Kagaku Zasshi) 66, 1094 (1963); T. Saito et al., ibid. 66, 1099 (1963); Bull. chem. Soc. Japan 1964, 105.

Hydrierung von Polyenen mit Tricarbonylcyclopentadienylhydridomolybdän und -wolfram

Von A. Miyake und H. Kondo^[*]

Herrn Professor K. Ziegler zum 70. Geburtstag gewidmet

Tricarbonylcyclopentadienylhydrido-chrom (1) hydriert konjugierte Polyene^[1]. Wir haben nun gefunden, daß die entsprechenden Komplexe von Mo[(2)] und W[(3)] analog reagieren.



Erwärmt man eine Lösung von 0,23 g (3,4 mmol) Isopren (4) und 1,54 g (6,3 mmol) Tricarbonylcyclopentadienylhydridomolybdän (2)^[2] in 10 ml n-Heptan auf 59 °C, so färbte sich die Lösung sofort rot, und bald schieden sich rote Kristalle von Bis(tricarbonylcyclopentadienylmolybdän) (5) ab. Nach 4,7 Std. wurde das Reaktionsgemisch gaschromatographisch analysiert. Es enthielt 2-Methyl-2-buten, 2-Methyl-1-buten, 3-Methyl-1-buten und unumgesetztes (4) im Molverhältnis 82:6:3:9.

0,5 g (4,1 mmol) 1,3,5,7-Octatetraen^[3] (6) in 20 ml n-Pentan wurden mit 3,2 g (9,6 mmol) Tricarbonylcyclopentadienylhydridowolfram (3)^[2] versetzt; es fielen sofort rote Kristalle von Bis(tricarbonylcyclopentadienylwolfram) (7) aus. Nach 4,7 Std. wurde das Reaktionsgemisch gaschromatographisch analysiert. Es enthielt 2,4,6-Octatrien (8) und nicht identifizierte Hydrierungsprodukte (drei Komponenten) im Verhältnis von 89:11. (6) war völlig verbraucht. Gaschromatographisch stimmte (8) mit einem auf anderem Wege^[4] erhaltenen Produkt überein.

Wie Tabelle 1 zeigt, nimmt die Reaktivität der Hydridokomplexe in der Reihenfolge (1) > (2) > (3) ab. (1) reagiert 10²- bis 10³-mal schneller als (2), und (2) reagiert 10²- bis 10³-mal schneller als (3). Die Reaktivität der Polyene nimmt mit wachsender Zahl konjugierter Doppelbindungen zu.

Zum Unterschied von der leicht spaltbaren Cr-Cr-Bindung des Bis(tricarbonylcyclopentadienylchroms) (9) sind die Mo-Mo- und W-W-Bindungen in (5) bzw. (7) viel be-

Tabelle 1. Halbwertszeit für die Hydrierungsreaktion von Polyenen mit Hydridokomplexen.

Hydrido-komplex	Polyen	T(°C)	t _{1/2} [a] (Std.)	Pro- dukte
(1)	2,4-Hexadien	20	6	[b]
(2)	2,4-Hexadien	59	20	[c]
(2)	4-Methyl-1,3-pentadien	20	10	[d]
(2)	4-Methyl-1,3-pentadien	59	0,2	[d]
(2)	2,4,6-Octatrien	20	0,1	[e]
(2)	1,3,5-Hexatrien	20	0,03	[f]
(3)	4-Methyl-1,3-pentadien	60	70	[g]
(3)	1,3,5-Hexatrien	20	9	[h]
(3)	1,3,5,7-Octatetraen	20	0,2	[i]

[a] Halbwertszeit für das Polyen in einem Reaktionsgemisch mit Anfangskonzentrationen von 0,5 mol/l Polyen und 1 mol/l Hydridokomplex.

Hydrierungsprodukte:

[b] *trans*-2- und -3-Hexen (89%), *cis*-2- und -3-Hexen (11%).

[c] *trans*-2- und -3-Hexen (79%), *cis*-2- und -3-Hexen (21%).

[d] 2-Methyl-2-penten (76%), 4-Methyl-2-penten (24%).

[e] Zwei Produkte (wahrscheinlich 3,5-Octadien und 2,4-Octadien) im Verhältnis 83:17.

[f] 2,4-Hexadien (*trans,trans* 66%, *trans,cis* 31%, *cis,cis* 3%).

[g] 2-Methyl-2-penten (12%), 4-Methyl-2-penten (28%).

[h] 2,4-Hexadien (*trans,trans* 67%, *trans,cis* 30%, *cis,cis* 4%).

[i] Siehe Text.

ständiger^[5]. Während die Hydrierung von (9) zu (1) glatt verläuft^[1,2], ist keine Hydrierung von (5) bzw. (7) mit Wasserstoff zu (2) bzw. (3) zu erwarten; unsere Versuche zur katalytischen Hydrierung von Polyenen durch (5) oder (7) waren vergeblich. Gegenüber der durch (9) katalysierten Hydrierung bietet die stöchiometrische Hydrierung mit leicht zugänglichen (2) und (3) den Vorteil, daß man konjugierte Polyene stufenweise hydrieren kann.

Eingegangen am 27. August 1968 [Z 870]

[*] Dr. A. Miyake und Dipl.-Chem. H. Kondo
Basic Research Laboratories, Toyo Rayon Co., Ltd.
Kamakura (Japan)

[1] A. Miyake u. H. Kondo, Angew. Chem. 80, 663 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 631 (1968).

[2] E. O. Fischer, W. Hafner u. H. O. Stahl, Z. anorg. allg. Chem. 282, 47 (1955).

[3] G. F. Wood u. H. Sanders, J. Amer. chem. Soc. 68, 2483 (1946).

[4] R. Kuhn u. C. Grundmann, Ber. dtsch. chem. Ges. 71, 442 (1938).

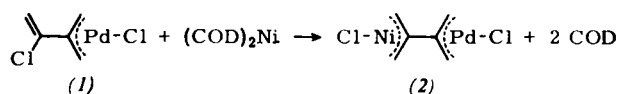
[5] R. B. King, J. Amer. chem. Soc. 88, 2075 (1966).

Bimetallische π -Allylkomplexe von Nickel und Palladium

Von W. Keim^[*]

Herrn Professor K. Ziegler zum 70. Geburtstag gewidmet

Setzt man nach einer Methode von G. Wilke et al.^[1] zur Darstellung von π -Allylnickelhalogeniden Bis(1,5-cyclooctadien)-nickel mit (1)^[2] in Toluol 24 Std. bei 0 °C um, so entsteht in 70–80% Ausbeute der Komplex 2,2'-Bi- π -allylnickel-palladiumdichlorid (2). Die Ausscheidung von metallischem Nickel während der Reaktion unterdrückt die Bildung von (2).



Die braune, unlösliche Verbindung (2) reagiert mit Cyclopentadienylsodium unter Bildung des in organischen Lösungsmitteln gut löslichen, bei 90 °C/10⁻⁴ Torr sublimier-