

[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).

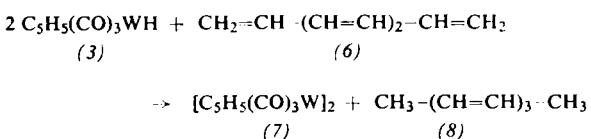
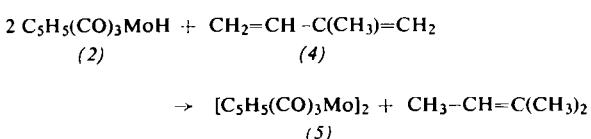
[8] G. Wilke u. E. W. Müller, Österr. Pat. 219580 (1959/1960); Studiengesellschaft Kohle; D. Wittenberg, Angew. Chem. 75, 1124 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 153 (1964); S. Ot-suka et al., J. Amer. chem. Soc. 85, 3709 (1963); J. chem. Soc. Japan, ind. Chem. Sect. (Kogyō Kagaku Zasshi) 66, 1094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

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



Erwärmte 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-butene, 2-Methyl-1-butene, 3-Methyl-1-butene 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.

Hydridokomplex	Polyen	T (°C)	t _{1/2} [a] (Std.)	Produkte
(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).

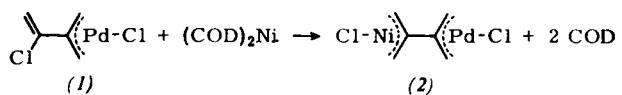
[5] R. B. King, J. Amer. chem. Soc. 88, 2075 (1966).

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 -Allynickelhalogeniden 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-palladium dichlorid (2). Die Ausscheidung von metallischem Nickel während der Reaktion unterdrückt die Bildung von (2).



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