

phenylcyclopropen in 10 ml THF. Nach 1/2-stündigem Rühren bei Zimmertemperatur entfernt man das Lösungsmittel bei verminderter Druck, nimmt den braunen Rückstand in 100 ml Äther auf und wäscht die Lösung in einem Scheidetrichter zweimal mit je 20 ml Wasser. Die ätherische Lösung wird anschließend über Natriumsulfat getrocknet und über Al_2O_3 auf einer G 4-Fritte filtriert. Danach läßt man den Äther im Vakuum abdestillieren und erwärmt den Rückstand zur Entfernung von $\text{Cr}(\text{CO})_6$ und Diphenylcyclopropenon 1 Std. im Hochvakuum auf 60 °C. Das Rohprodukt wird in wenig Benzol/Äther (1:2) gelöst und durch Chromatographie mit Hexan und Äther (Säulenlänge: 1 m; Kieselgel) von einer dunkelbraunen Verunreinigung befreit. Ausbeute ≈ 19,5%.

Eingegangen am 11. September 1968 [Z 887]

[*] Dr. K. Öfele
Anorganisch-Chemisches Laboratorium
der Technischen Hochschule
8 München 2, Arcisstraße 21

[1] E. O. Fischer u. A. Maasböhl, Angew. Chem. 76, 645 (1964);
Angew. Chem. internat. Edit. 3, 580 (1964); Chem. Ber. 100,
2445 (1967).

[2] O. S. Mills u. A. D. Redhouse, J. chem. Soc. (London) A
1968, 1282.

[3] K. Öfele, J. organometallic Chem. 12, P42 (1968).

[4] K. Öfele, unveröffentlicht.

[5] H.-W. Wanzlick u. H.-J. Schönherz, Angew. Chem. 80, 154
(1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 141 (1968).

[6] W. M. Jones, M. E. Stowe, E. E. Wells jr. u. E. W. Lester,
J. Amer. chem. Soc. 90, 1849 (1968).

[7] Herrn Dr. J. Müller, München, danke ich für die Messung.

[8] J. Müller u. J. Connor, Chem. Ber., im Druck.

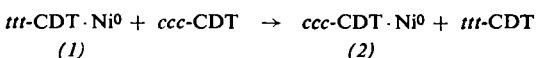
1,5,9-Cyclododecatrien-Komplexe mit Nickel(0)^[**]

Von K. Jonas, P. Heimbach und G. Wilke^[*]

Die Cyclotrimerisation von Butadien an „nacktem Nickel“ führt zu drei isomeren 1,5,9-Cyclododecatrienen^[1] (*cis,cis,trans*-CDT, *cis,trans,trans*-CDT und all-*trans*-CDT). Das all-*cis*-CDT wird katalytisch nicht gebildet, es läßt sich aber aus dem all-*trans*-CDT herstellen^[2]. Bisher war lediglich der tiefrote Komplex all-*trans*-CDT · Ni^0 ^[3] (1) bekannt, dessen Röntgenstrukturanalyse^[4] ergab, daß das Nickelatom das Ringzentrum besetzt und mit den drei Doppelbindungen in Wechselwirkung tritt. Wir haben nun untersucht, ob auch die anderen Isomeren von CDT mit Ni^0 definierte Komplexe zu bilden vermögen.

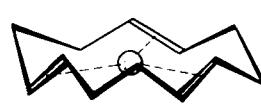
Bei der Umsetzung von Bis(2,4-pentandionato)nickel(II), $\text{Ni}(\text{acac})_2$, mit Triäthylaluminium (3:2; in Äther in Gegenwart von *cis,cis,trans*-CDT oder *cis,trans,trans*-CDT entstehen rote Lösungen, aus denen bei -78 °C $\text{Al}(\text{acac})_3$ abgetrennt werden kann. Kühlst man das eingeengte Filtrat auf -20 °C ab, so fallen hellrote Kristallnadeln aus, deren Zusammensetzung nahezu $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{Ni}$ entspricht. Die sehr löslichen Produkte zersetzen sich außerordentlich leicht, so daß eine weitere Reinigung bisher nicht gelungen ist.

Sehr einfach läßt sich dagegen all-*cis*-1,5,9-Cyclododecatriennickel(0) (2) in reiner Form darstellen, wenn man bei -78 °C in ätherischer Lösung (1) mit all-*cis*-CDT im Molverhältnis 1:1 vermischt und die Mischung langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach kurzer Zeit schlägt die Farbe der Lösung von Tiefrot nach Gelb um, und beim neuerlichen Abkühlen auf -78 °C fallen fast farblose Kristallnadeln der Zusammensetzung $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{Ni}$ aus (Mol.-Gew. 210, kryoskopisch in Benzol; Ausbeute 75%).

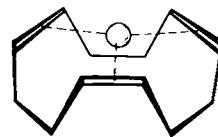


(2) reagiert mit CO zu $\text{Ni}(\text{CO})_4$ und freiem all-*cis*-CDT. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Deuteriobenzol) zeigt zwei Signale bei $\tau = 5,24$ (-CH-) und 7,68 (-CH₂) im Intensitätsverhältnis

6:12, d.h. alle drei *cis*-Doppelbindungen sind wie in (1) an das Nickelatom gebunden. Am Modell erkennt man, daß das all-*cis*-CDT in (2) sehr wahrscheinlich in der Kronenform vorliegt.



[Z 890]



[2]

Im Komplex dieses Isomeren überlappen die Metallorbitale optimal mit den Orbitalen der Doppelbindungen, da sowohl die bindenden als auch die antibindenden Orbitale aller drei *cis*-Doppelbindungen in einer Ebene liegen, während im vergleichsweise instabileren (1) die drei *trans*-Doppelbindungen propellerartig aus dieser Ebene herausgedreht sind^[4].

Offensichtlich besteht keine Beziehung zwischen der Stabilität der einzelnen Komplexe mit Nickel(0) und der Isomerverteilung der am „nackten Nickel“ aus Butadien entstehenden Cyclododecatriene, denn das den stabilsten Komplex mit Ni^0 liefernde Isomere, das all-*cis*-CDT, wird katalytisch nicht gebildet.

Die vierte Koordinationsstelle des Nickelatoms in (2) kann wie im Falle von (1)^[3] durch einen Liganden besetzt werden, jedoch erhält man von (2) nur mit Tris(*o*-biphenyl)phosphit ein stabiles 1:1-Addukt, während (1) auch mit Phosphinen stabile 1:1-Komplexe liefert.

Eingegangen am 19. September 1968 [Z 890]

[*] Prof. Dr. G. Wilke, Priv.-Doz. Dr. P. Heimbach und Dr. K. Jonas
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
433 Mülheim-Ruhr, Kaiser-Wilhelm-Platz 1

[**] Teil der Dissertation von K. Jonas, Universität Bochum, 1968.

[1] H. Breil, P. Heimbach, M. Kröner, H. Müller u. G. Wilke, Makromolekulare Chem. 69, 18 (1963).

[2] K. G. Untch u. D. J. Martin, J. Amer. chem. Soc. 87, 3518 (1965).

[3] B. Bogdanović, M. Kröner u. G. Wilke, Liebigs Ann. Chem. 699, 1 (1966).

[4] H. Dietrich u. H. Schmidt, Naturwissenschaften 52, 301 (1965).

Ringschlußreaktionen des α -Hydroxyadipinaldehyds

Von H. Mathais, J. P. Schirrmann und F. Weiss^[*]

Kürzlich berichteten Feichtinger und Noeske^[1] über die Bildung von 1,2-Cyclohexandiol (8) bei der diskontinuierlichen Druckhydrierung wäßriger Lösungen von α -Hydroxyadipinaldehyd (1) zu 1,2,6-Hexantriol. Dabei sollte der Ringschluß durch 1,6-Verknüpfung, unter Eliminierung der α -ständigen Hydroxygruppe, zustandekommen.

Wie wir fanden, schließt sich jedoch der Ring vor der Hydrierung. 1,2-Cyclohexandiol (8) bildet sich durch Hydrierung von 1,2-Cyclohexandion (6) oder seines Enols (3) oder Hydrats (5) (vgl. Schema), welche beim bloßen Erwärmen wäßriger Lösungen von (1) durch intramolekulare Aldolbildung entstehen^[2-5]. Führt man z.B. 200 g/Std. einer 20-proz. wäßrigen, schwach sauren (pH = 5) Lösung von (1) unter 12 l/Std. Stickstoff durch ein auf 140–170 °C gehaltenes Kupferrohr (500 mm lang, Durchmesser 10 mm), so wird (1) vollständig cyclisiert. Durch mehrmaliges Extrahieren mit Dichlormethan erhält man 1,2-Cyclohexandion (6) in 48-proz. und 5-Hydroxy-1-cyclopenten-1-carbaldehyd (4) in 34-proz. Ausbeute. Arbeitet man bei etwa 80 °C, so läßt sich gaschromatographisch nur (6) nachweisen.

Die Reaktion verläuft in der Hitze äußerst rasch, so z.B. in der Verdampfungszelle eines Gaschromatographen, wenn