

Tabelle 4. ^1H -NMR-Spektren, gemessen in CD_2Cl_2 .

	$\tau_{\text{C}_6\text{H}_5}$	T [°C]		τ_{CH_3}	T [°C]
Cl—W(CO) ₄ C—C ₆ H ₅	2.54 (S)	−15	Cl—W(CO) ₄ C—CH ₃	7.77 (S)	−15
Br—W(CO) ₄ C—C ₆ H ₅	2.45 (S)	−15	Br—W(CO) ₄ C—CH ₃	7.88 (S)	−15
J—W(CO) ₄ C—C ₆ H ₅	2.47 (M)	−15	J—W(CO) ₄ C—CH ₃	8.12 (S)	−15
Br—Mo(CO) ₄ C—C ₆ H ₅	2.43 (M)	−30	Br—Cr(CO) ₄ C—CH ₃	7.42 (S)	−20
Br—Cr(CO) ₄ C—C ₆ H ₅	2.45 (M)	−30	J—Cr(CO) ₄ C—CH ₃	7.56 (S)	−15
J—Cr(CO) ₄ C—C ₆ H ₅	2.28 (M)	−15			

8. Die Röntgen-Strukturanalyse an $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{C})\text{W}(\text{CO})_4\text{J}]$ erhärtet die übrigen Befunde. Raumgruppe: Pbca; $a=2010.3$, $b=1211.8$, $c=1126.4$ pm; $Z=8$; $d_{\text{gem}}=2.46$, $d_{\text{ber}}=2.48$ gcm^{−3}; R-Faktor derzeit: $R_1=0.11$ für 704 unabhängige, von Null verschiedene Reflexe. Abbildung 1 gibt die pseudooktaedrische Molekülstruktur wieder.

das Eluat im Hochvakuum bei $−20^\circ\text{C}$ auf ca. 1.5 ml eingengt. Bei Zugabe von 10–15 ml Pentan und Abkühlen auf $−100^\circ\text{C}$ fallen die Carbin-Komplexe feinkristallin aus. Sie werden gewaschen (ca. 4 ml Pentan, $−100^\circ\text{C}$) und getrocknet (Hochvakuum, $−20^\circ\text{C}$, 1–2 Tage). Die Ausbeuten variieren von 20–70%.

Eingegangen am 3. April, ergänzt am 2. Mai 1973 [Z 821 b]

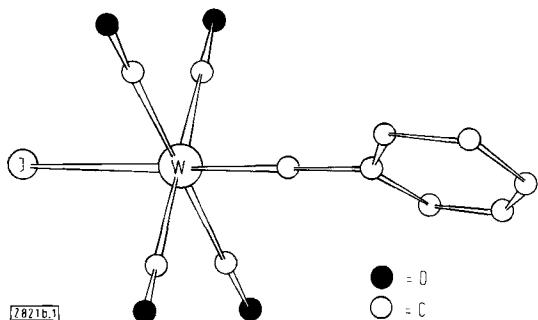


Abb. 1. Schematische Darstellung der Molekülstruktur von $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{C})\text{W}(\text{CO})_4\text{J}]$.

Der Abstand des Carbin-Kohlenstoffs zum Wolfram ist mit 188 ± 10 pm kürzer als die W—C_{co}-Abstände (214 ± 10 pm), die ihrerseits etwas länger sind als die entsprechenden Abstände in W(CO)₆ (205.8 ± 0.3 pm)^[5]. Die einzelnen Metall-Ligand-Gruppierungen weichen maximal 20° von der idealen linearen Anordnung ab. Der Abstand $d_{\text{W-J}}$ beträgt 284 ± 2 pm.

Arbeitsvorschrift:

Alle Arbeiten sind unter Stickstoff und mit getrockneten (Na, P₄O₁₀) sowie N₂-gesättigten Lösungsmitteln durchzuführen. 2–3 g Methoxycarben-Komplex in 50 ml Pentan werden portionsweise mit Bortrihalogenid umgesetzt (BBr₃ bei ca. $−15^\circ\text{C}$, BCl₃ und BJ₃ bei ca. $+10^\circ\text{C}$). Wegen alsbald beginnender Zersetzung muß das Reaktionsgemisch bei $−20$ bis $−40^\circ\text{C}$ aufgearbeitet werden. Das durch Trocknen am Hochvakuum erhaltene Rohprodukt wird durch Chromatographie in Pentan/Methylenchlorid an Kieselgel gereinigt. Bei unvollständiger Umsetzung (evtl. BJ₃) werden die Ausgangskomplexe zuerst eluiert, während die neuen Komplexe nur langsam wandern. Nach Entfernen der obersten Kieselgelschicht wird bei $−30^\circ\text{C}$ eluiert,

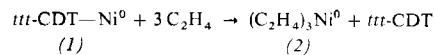
Tris(äthylen)nickel(0)

Von Karl Fischer, Klaus Jonas und Günther Wilke^[*]

Zeise fand 1827 die erste Übergangsmetall-Verbindung mit komplexgebundenem Äthylen $\text{KPtCl}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ^[1]. Die Mehrzahl aller seither bekannt gewordenen Übergangsmetall-Olefin-Komplexe enthält zusätzlich zum Olefin stabilisierende Liganden wie z. B. Phosphane. Binäre Komplexe kennt man lediglich von speziellen Olefinen wie cyclischen Polyolefinen oder solchen, die eine gespannte Doppelbindung aufweisen. Die zuerst beschriebenen Komplexe dieses Typs sind all-trans-1,5,9-Cyclododecatrien-nickel(0)^[2] (1), Bis(1,5-cyclooctadien)nickel(0)^[2] und Tris(bicyclohepten)nickel(0)^[3].

Wir berichten hier über den ersten binären Metall-Äthylen-Komplex, Tris(äthylen)nickel(0) (2), der wie Tetracarbonylnickel in der Reihe der Carbonyl-Nickel-Komplexe als Stammverbindung aller Olefin-Nickel(0)-Komplexe angesehen werden kann.

Die Umsetzung einer tiefroten Lösung von (1) in Diäthyläther mit Äthylen bei 0°C führt zu einer hellgelben Lösung, deren ^1H -NMR-Spektrum zeigt, daß das Cyclododecatrien (CDT) weitgehend durch Äthylen vom Nickel verdrängt worden ist und daß nun drei Äthylen-Moleküle am Nickel gebunden sind.



Kühlt man die Lösung auf $−78^\circ\text{C}$ ab, so kristallisiert (2) in langen, farblosen Nadeln aus. Das ^1H -NMR-Spektrum des isolierten Komplexes (2) in Deuteriotoluol zeigt bei $−30^\circ\text{C}$ für die Äthylen-Protonen ein Singulett bei $\tau=6.89$. Enthält die Lösung zusätzlich freies Äthylen, so verschiebt sich das Signal nach tieferem Feld unter gleichzeitiger Linienverbreiterung. Wir führen dies auf einen Austausch zwischen freiem und komplexgebundenem

[*] Prof. Dr. G. Wilke, Dipl.-Chem. K. Fischer und Dr. K. Jonas
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
433 Mülheim-Ruhr, Kaiser-Wilhelm-Platz 1

[1] 60. Mitteilung der Reihe: Übergangsmetall-Carben-Komplexe. – 59. Mitteilung: F. R. Kreißl, E. O. Fischer, C. G. Kreiter u. K. Weiß, Angew. Chem. 85, 617 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, Nr. 7 (1973).

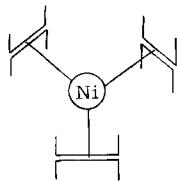
[2] E. O. Fischer u. A. Massböl, Chem. Ber. 100, 2445 (1967).

[3] H. Fischer, Dissertation, Technische Universität München 1973, in Vorbereitung.

[4] G. E. Maciel, J. Phys. Chem. 69, 1947 (1965); K. Hatada, K. Nagata u. H. Yuki, Bull. Chem. Soc. Japan 43, 3195, 3267 (1970).

[5] S. P. Arnesen u. H. M. Seip, Acta Chem. Scand. 20, 2711 (1966).

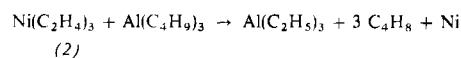
Äthylen zurück. (2) zeigt im IR-Spektrum charakteristische Banden bei 3065, 1511 und 1242 cm⁻¹. Wir nehmen an, daß in Tris(äthylen)nickel(0) die drei Liganden annähernd trigonal-planar um das Zentralatom angeordnet sind.



Eine solche Anordnung der koordinierten Doppelbindungen wird auch für all-*cis*-1,5,9-Cyclododecatrien-nickel(0)^[4] angenommen und ist für Tris(bicyclohepten)-nickel(0) durch eine Röntgen-Strukturanalyse^[5] belegt.

Das Äthylen in (2) läßt sich schrittweise wieder vom Nickel verdrängen. Mit äquimolaren Mengen (C₆H₁₁)₃P oder (C₆H₅)₃P entstehen die bekannten Komplexe (C₆H₁₁)₃P-Ni(C₂H₄)₂ bzw. (C₆H₅)₃PNi(C₂H₄)₂^[6]. Mit überschüssigem (C₆H₅)₃P oder (C₆H₅O)₃P erhält man die entsprechenden L₄Ni⁰-Komplexe.

Der neue binäre Äthylen-Komplex (2) ergibt mit Tri-n-butylaluminium bei 0°C quantitativ Triäthylaluminium und Buten:



Mit einem Überschuß an Äthylen und Tri-n-butylaluminium läuft die Umsetzung katalytisch ab. Offensichtlich ist diese Reaktion der zentrale Schritt des von Ziegler und Holzkamp entdeckten „Nickel-Effektes“^[7].

Arbeitsvorschrift:

Die tiefrote Lösung von all-*trans*-CDT-Ni⁰ (1) in Äther (ca. 5 mmol/10 ml) wird bei -30°C mit Äthylen gesättigt und dann bei 0°C ca. 1 Std. bis zur Entfärbung gerührt. Beim Abkühlen auf -78°C kristallisiert (2) aus, enthält aber meist noch CDT und wenig (1). Man löst das Kristallgemisch in wenig kaltem Äther und läßt bei 0°C unter Äthylen 1/2 Std. nachreagieren. Beim erneuten Abkühlen auf -78°C scheidet sich (2) in langen, farblosen Nadeln ab. Das Produkt wird zweimal mit flüssigem Äthylen bei -130°C gewaschen. Nach Verdampfen des restlichen Äthylens bei -78°C liegt (2) analysenrein vor; Ausbeute ca. 20%. Der Komplex ist bis 0°C stabil.

Eingegangen am 11. April 1973 [Z 825]

[1] W. C. Zeise, Poggendorfs Ann. Phys. Chem. 9, 632 (1827).

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

[3] Y. Yamamoto u. G. Wilke, unveröffentlicht.

[4] K. Jonas, P. Heimbach u. G. Wilke, Angew. Chem. 80, 1033 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 949 (1968).

[5] Y. H. Tsay u. C. Krüger, unveröffentlicht.

[6] P. W. Jolly, I. Tkatchenko u. G. Wilke, Angew. Chem. 83, 328 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 328 (1971).

[7] K. Ziegler, Brennst.-Chem. 35, 321 (1954); K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil u. H. Martin, Angew. Chem. 67, 541 (1955).

Mesomoleküle.

Polyoxa-polyaza-makropolycyclische Systeme^[**]

Von Jean-Marie Lehn, Jacques Simon und Joseph Wagner^[*]

Die Chemie der molekularen Systeme zeigt eine Zweiteilung in die Mikromoleküle der organischen Chemie (Molekulargewichte < 500) und die Makromoleküle der Polymerchemie und Biochemie (Molekulargewichte > 5000). Diese Definitionen der Molekülgrößen sind zwar willkürlich, doch scheinen sich vergleichsweise sehr wenige organisch-chemische Untersuchungen mit dem Entwurf, der Synthese und den Eigenschaften von Molekülen im Zwischenbereich – d.h. von Mesomolekülen – zu befassen (von Systemen, die mit Naturstoffen wie Porphyrinen, Corrinen und Peptiden verwandt sind, sei abgesehen).

Solche Systeme könnten eine Vielzahl neuer Eigenschaften im Vergleich mit „kleinen“ Molekülen aufweisen, allein aufgrund ihrer Größe und der sich daraus ergebenden Palette möglicher Strukturvarianten, während sie zugleich herausfordernde Syntheseziele bilden. Eine Anzahl makrocyclischer^[1], makrobicyclischer^[2-4] und makrotricyclischer Moleküle^[5, 6] wurde vor kurzem synthetisiert; viele von ihnen können als Liganden für selektive Einschlußverbindungen^[1, 3, 4, 6-8] („Kryptate“)^[7] mit Metall-Ionen dienen. Auch die natürlichen makrocyclischen Peptide und Depsipeptide bilden Kation-Komplexe^[9]; makrocyclische Polyzucker, die Cyclodextrine, sind fähig, zu Molekül-Einschlußverbindungen zu reagieren^[10]. Gemeinsames Merkmal aller dieser noch recht kleinen Systeme ist ein Hohlraum im Innern des Moleküls, der ihnen ihre spezifischen Eigenschaften verleiht.

Wir berichten hier über die Synthese mehrerer makrotricyclischer und makrotetracyclischer Moleküle. Der intramolekulare Hohlraum dieser Systeme ist beträchtlich größer als der der genannten Kation-Liganden^[1, 3, 4, 6]; demnach sollten sie außer neuen Konformations- und Kation-Komplexbildungseigenschaften auch die Fähigkeit aufweisen, Molekülkomplexe zu bilden, d. h. als spezifische Molekül-Rezeptoren zu fungieren^[14].

Durch halbseitigen Schutz des makrocyclischen Diamins (1)^[3a] mit Benzylchlorformiat in Benzol (Diamin:Chlorformiat = 1:1) erhält man Verbindung (2) (viskoses Öl) in 50% Ausbeute^[1, 2]. Die Kondensation von (2) mit den Dicarbonsäure-dichloriden (3a), (3b)^[11] und (3c) (Fp = 92°C) ergibt die Diamide (4a), (4b) bzw. (4c), welche dann mit Bromwasserstoff in Essigsäure (48%) in (5a), (5b) bzw. (5c) umgewandelt werden. Die Verbindungen (4) und (5) wurden nicht in kristalliner Form isoliert; die Ausbeuten für die beiden Schritte betragen etwa 90%.

Der folgende Schritt wird unter Anwendung des Verdünungsprinzips unter sehr ähnlichen Bedingungen wie bei der Synthese der früher beschriebenen makrobicyclischen Systeme^[3] durchgeführt. Die Kondensation von (5a), (5b) und (5c) mit den Dichloriden (3a), (3b) bzw. (3c) (in Benzol in Gegenwart von 3 Äquivalenten Triäthylamin) ergibt die makrotricyclischen Tetraamide (6a) (Fp = 185–186°C, Ausb. 75%), (6b) (Fp = 185°C, Ausb. 70%) bzw.

[*] Prof. Dr. J. M. Lehn, J. Simon und Dr. J. Wagner
Institut de Chimie, Université Louis Pasteur
4, rue Blaise Pascal, F-67 Strasbourg (Frankreich)
ERA 265 du C.N.R.S.

[**] Molekül-Rezeptoren, 1. Mitteilung.