

stereomere von (4) gefunden. Man kann daraus schließen, daß im Übergangszustand der Cycloaddition von (5) eine vollständige Kontrolle durch das Chiralitätszentrum des Edukts Citronellal (2) erfolgt. Aufgrund der *trans*-Verknüpfung der Ringe A und B in (4) muß man außerdem annehmen, daß der *exo*-Übergangszustand energetisch günstiger als der *endo*-Übergangszustand ist^[7]. So zeigen Molekülmodelle, daß im *exo*-Übergangszustand mit pseudo-sesselförmiger Anordnung der Kohlenstoffkette und pseudo-äquatorialer Orientierung der Methylgruppe an C-3' die geringsten sterischen Wechselwirkungen zu erwarten sind.

Konstitution und Konfiguration von (4) wurden durch Analyse eines 360MHz-¹H-NMR-Spektrums^[8] und durch Röntgen-Strukturanalyse^[9] (Abb. 1) bestimmt.

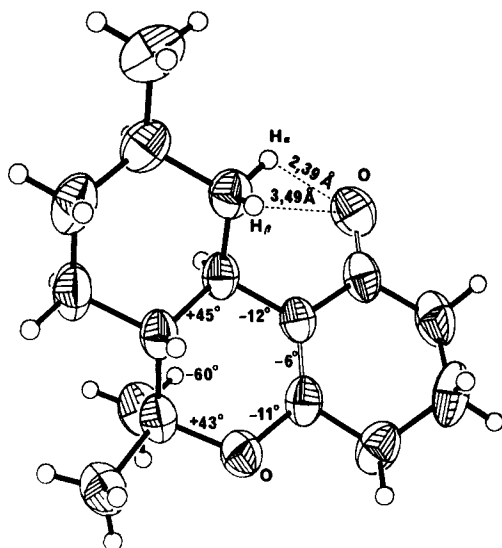


Abb. 1. Struktur von Verbindung (4) mit Thermal ellipsoiden (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit) für C und O. (4) kristallisiert monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 11.907(3)$, $b = 8.094(2)$, $c = 14.868(5)$ Å, $\beta = 90.03(5)^\circ$, $V = 1432.9$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 1.152$ g cm⁻³, $\mu = 0.7$ cm⁻¹ (MoK α). Strukturbestimmung aus Diffraktometerdaten nach direkten Methoden, Verfeinerung (C und O anisotrop, H isotrop, feste C-H-Bindungslängen) bis $R = 0.063$ für 1487 Reflexe mit $F > 4\sigma(F)$. Eingezeichnet sind die Torsionswinkel in Ring B sowie die Abstände vom Carbonyl-Sauerstoff zu 10 α -H und 10 β -H.

Arbeitsvorschrift

(4): Eine Lösung von 2.00 g (17.9 mmol) (1) und 997 mg (17.9 mmol) Natriummethanolat (frisch hergestellt) in 70 ml wasserfreiem Methanol wurden unter Rühren innerhalb 30 min bei 0 °C zu 20 ml (8.59 g, 50.5 mmol) (*R*)-Citronellal (2) in 70 ml wasserfreiem Methanol getropft. Anschließend rührte man 1 h bei 20 °C, dampfte im Vakuum ein und extrahierte den Rückstand zur Entfernung von überschüssigem (2) mit 30 ml Dichlormethan. Der zurückbleibende Schleim (Natriumsalz) wurde mit 150 ml Dichlormethan und 50 ml 1N HCl geschüttelt, die organische Phase mit Wasser gewaschen, getrocknet und nach Abdampfen des Lösungsmittels an Silicagel chromatographiert (Petrolether/Ether (1:1)). Destillation der Hauptfraktion ($R_F = 0.40$) im Kugelrohr (Ofentemperatur 150 °C) und Umkristallisation aus Diisopropylether/Petrolether ergaben 1.47 g (33%) farblose Plättchen.

Eingegangen am 8. Oktober 1979 [Z 386]

- [1] W. Oppolzer, Angew. Chem. 89, 10 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 10 (1977).
- [2] Eine intramolekulare Diels-Alder-Reaktion mit 4,6-Dihydroxypyrimidin als Heterodien wurde bereits beschrieben: P. G. Sommer, R. A. Watt, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1975, 502.
- [3] J. Sauer, Angew. Chem. 79, 76 (1967); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 6, 16 (1967); L.-F. Tietze, Chem. Ber. 107, 2491 (1974), zit. Lit.

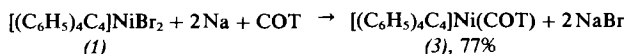
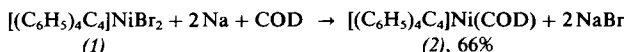
- [4] R. Mechoulam, N. K. McCallum, S. Burstein, Chem. Rev. 76, 75 (1976).
- [5] P. Margaretha, O. E. Polansky, Monatsh. Chem. 101, 824 (1970).
- [6] R. Sustmann, Pure Appl. Chem. 40, 569 (1975); K. N. Houk, R. W. Strozier, J. Am. Chem. Soc. 95, 4094 (1973); vgl. auch J. Fleming: Grenzorbitale und Reaktionen organischer Verbindungen. Verlag Chemie, Weinheim 1979.
- [7] Vgl. R. L. Funk, K. P. C. Vollhardt, J. Am. Chem. Soc. 99, 5483 (1977), zit. Lit.
- [8] Das 100MHz-¹H-NMR-Spektrum ermöglichte keine Aussage über die Konfiguration der Chiralitätszentren in (4). - ¹H-NMR (360 MHz, CDCl₃): $\delta = 2.79$ (ddt, $J_{10\alpha, 10\beta} = 11.5$ Hz, $J_{10\alpha, 9} = J_{10\alpha, 10a} = 3.0$ Hz, $J_{10\alpha, 8\alpha} = 1.7$ Hz, 10 α -H), 2.43–2.16 (m, 2 α , 2 β , 4 α , 4 β -H), 2.09 (tdd, $J_{10\alpha, 10\beta} = J_{10\alpha, 6a} = 11.5$ Hz, $J_{10\alpha, 10a} = 3.0$ Hz, $J_{10\alpha, 4a} = 2.0$ Hz, 10 α -H), 1.94–1.84 (m, 3 α , 3 β -H), 1.84–1.76 (m, 8 α -H), 1.76–1.70 (m, 7 β -H), 1.60–1.50 (m, 9-H), 1.33 (s, 6-CH₃), 1.26 (dt, $J_{6a, 7a} = J_{6a, 10a} = 11.5$ Hz, $J_{6a, 7\beta} = 2.5$ Hz, 6 α -H), 1.04 (s, 6-CH₃), 0.94–1.13 (m, 7 α , 8 β -H), 0.90 (d, $J = 6.5$ Hz, 9-CH₃), 0.49 (q, $J_{10\beta, 10a} = J_{10\beta, 9} = J_{10\beta, 10a} = 11.5$ Hz, 10 β -H).
- [9] Die Röntgen-Strukturanalyse wurde an (\pm)-(4) - hergestellt aus (\pm)-Citronellal und (1) - durchgeführt. Die absolute Konfiguration von (4) ergibt sich aufgrund der Chiralität im Edukt (2). - Die Atomkoordinaten und andere röntgenographische Daten haben wir beim Cambridge Data Centre (England) hinterlegt.

Tetraphenylcyclobutadien(cycloalken)nickel(0)-Komplexe

Von Heinz Hoberg und Christian Fröhlich^[*]

Das instabile Tetraphenylcyclobutadien läßt sich sowohl an Nickel(II)^[1] als auch an Nickel(0)^[2] fixieren. Bis(tetraphenylcyclobutadien)nickel(0) entspricht mit seiner 18-Elektronen-Konfiguration formal dem Bis(1,5-cyclooctadien)nickel(0) und Bis(cyclooctatetraen)nickel(0)^[3].

Wir fanden, daß auch Mono(tetraphenylcyclobutadien)nickel(0)-Verbindungen zugänglich sind, wenn der Chelateffekt von 1,5-Cyclooctadien (COD) oder Cyclooctatetraen (COT) zur Stabilisierung ausgenutzt wird. So entstehen aus (Tetraphenylcyclobutadien)nickeldibromid (1) mit Natrium^[4] in Ether in Gegenwart von COD bzw. COT die neuen Komplexe (2) bzw. (3).



(2) und (3) kristallisieren in grünen Prismen und sind in Benzol, Toluol oder Tetrahydrofuran mit intensiv grüner Farbe löslich. In chlorierten Kohlenwasserstoffen wie Chloroform tritt allmählich Zersetzung ein. Beide Verbindungen sind diamagnetisch, thermisch erstaunlich beständig und schmelzen bei 220 bzw. 260 °C unter Zersetzung.

Die Massenspektren von (2) und (3) zeigen neben den Molekülionen $m/e = 522$ bzw. 518 als charakteristisches Fragmentation $m/e = 414$ $[(C_6H_5)_4C_4]Ni$. Auf die monomeren Strukturen weisen die kryoskopisch in Benzol ermittelten relativen Molekülmassen von 515 für (2) und 532 für (3) hin. In den IR-Spektren (KBr) erkennt man neben den Aromatenabsorptionen nur bei (3) eine charakteristische Bande im C=C-Bereich (1620 cm⁻¹). Das ¹H-NMR-Spektrum (C₆D₆) von (2) zeigt neben den Signalen der aliphatischen Protonen ($\delta = 2.3$, m, 8 H) die durch Komplexbildung hochfeldverschobenen Signale der Vinylprotonen ($\delta = 3.70$, breit, 4 H). In (3) fungiert COT wie COD in (2) als η^4 -Ligand ($\delta = 5.75$, s, 4 H; $\delta = 3.69$, s, 4 H).

[*] Prof. Dr. H. Hoberg, Dipl.-Chem. C. Fröhlich
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Postfach 01 13 25, D-4330 Mülheim-Ruhr 1

Die ^{13}C -NMR-Spektren^[5] (Tabelle 1) von (2) und (3) sprechen durch das Auftreten von jeweils nur sieben Signalen für eine η^4 -Koordination des Tetraphenylcyclobutadiens.

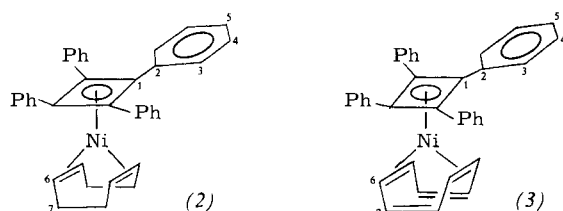


Tabelle 1. ^{13}C -NMR-Spektren (25.2 MHz, Varian-XL-100A-15) von (2) und (3) in $[\text{D}_8]$ -Tetrahydrofuran bei 34 °C bezogen auf TMS.

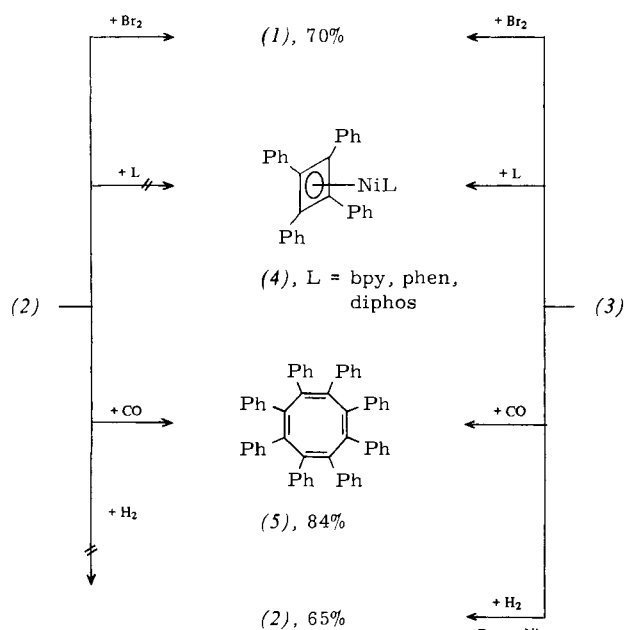
	C-1	C-2	C-3, 4	C-5	C-6	C-7
(2)	88.02	135.77	128.75	128.64	126.35	93.22
(3)	90.63	135.38	128.87	128.84	127.01	98.07
Mult.	s	s	d	d	d	(2): t; (3): d

Die UV-Spektren von (2) und (3) (Tetrahydrofuran) stimmen von 240 bis 500 nm überein. Die Bande bei 295 nm ($\lg \epsilon = 4.6$) wird den Cyclobutadienruppen zugeordnet^[6].

Die Umsetzung von (2) und (3) mit Brom in Dichlormethan führt bei –20 °C nicht zur Bromierung des Cyclobutadienringes^[7], sondern zu (1). Mit 2,2'-Bipyridin (bpy), 1,10-Phenanthrolin (phen) sowie Ethylenbis(diphenylphosphano)(diphos) läßt sich COT in (3) (Toluol, 80 °C, 48 h) ersetzen; es entstehen Tetraphenylcyclobutadien-(ligand)nickel-Komplexe (4) in 86, 83 bzw. 76% Ausbeute. (2) reagiert nicht mit diesen N- bzw. P-Donoren.

Auch bei Einwirkung von Kohlenmonoxid (Toluol, 1 atm) wird deutlich, daß COD in (2) fester komplexiert ist als COT in (3). So nimmt 1 mol (3) bereits bei 20 °C 4 mol CO unter Verdrängung der beiden Liganden auf, während bei (2) hierzu 50 °C erforderlich sind. Aus Tetraphenylcyclobutadien entsteht dabei Octaphenylcyclooctatetraen (5).

(2) und (3) sind bei 20 °C/1 atm in Tetrahydrofuran gegenüber molekularem Wasserstoff inert. Erst nach Zugabe von Raney-Nickel reagiert (3) mit Wasserstoff zu (2) (siehe Schema 1).



Schema 1. Reaktionen von (2) und (3). Die Verbindungen (4) wurden durch Elementaranalyse sowie IR- und Massenspektren charakterisiert.

Arbeitsvorschrift

10.4 g (18.1 mmol) (1), 10 ml (ca. 90 mmol) Cycloalken und 833 mg (36.2 mmol) Natrium (Kugeln, ϕ ca. 1 mm) werden in 200 ml Diethylether bei –50 °C kräftig gerührt, wobei sich die Suspension allmählich dunkelgrün färbt^[8]. Nach drei Tagen wird der Niederschlag über eine Kühlfritte (–50 °C) abfiltriert, mit kaltem Diethylether (2 × 50 ml) gewaschen, im Hochvakuum bei 20 °C getrocknet und in 500 ml Toluol aufgenommen. Nach Filtration von NaBr wird auf ca. 50 ml eingeeengt; Zugabe von etwa 100 ml Diethylether fällt sowohl (2) (6.2 g, 66%) als auch (3) (7.2 g, 77%) in mikrokristalliner, analysenreiner Form. (2) und (3) lassen sich aus Toluol : Diethylether = 1 : 1 umkristallisieren.

Eingegangen am 29. Juni 1979 [Z 391 a]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

- [1] H. H. Freedman, J. Am. Chem. Soc. 83, 2194 (1961).
- [2] a) H. Hoberg, R. Krause-Göing, C. Krüger, J. C. Sekutowski, Angew. Chem. 89, 179 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 183 (1977); b) H. Hoberg, R. Krause-Göing, R. Mynott, ibid. 90, 138 (1978) bzw. 17, 123 (1978); c) H. Hoberg, C. Fröhlich, J. Organomet. Chem. 168, C 52 (1979).
- [3] P. W. Jolly, G. Wilke: The Organic Chemistry of Nickel. Vol. 1. Academic Press, New York 1974.
- [4] H. Hoberg, U. Griebisch, Angew. Chem. 90, 1014 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 949 (1978).
- [5] Wir danken Dr. R. Mynott für die ^{13}C -NMR-Aufnahmen.
- [6] H. P. Fritz, Z. Naturforsch. B 16, 415 (1961).
- [7] H. H. Freedman, G. A. Doorakian, Tetrahedron 20, 2818 (1964).
- [8] Bei höherer Temperatur entstehen erhebliche Anteile an Bis(tetraphenylcyclobutadien)nickel [2c] und (5).

Photochemisch induzierte 1,2-Bis(dialkylaluminierung) von Diphenylacetylen

Von Heinz Hoberg und Fernando Aznar^[*]

An disubstituierte Alkine, insbesondere Diphenylacetylen, addieren sich Trialkylaluminium/Alkalimetall^[1] bzw. Dialkylaluminiumhalogenid/Alkalimetall^[2] in einer Dunkelreaktion zu *cis*- bzw. *trans*-Bis(aluminio)alkenen, aus denen sich 1,4-Dialumina-cyclohexadiene (4) herstellen lassen^[3,4].

Eine 1,2-Bis(dialkylaluminierung) von Diphenylacetylen (1) mit Trialkylaluminium (2) ist, wie wir jetzt fanden, auch photochemisch möglich, und zwar in Abwesenheit von Donoren; sie führt zu 1,2-Bis(aluminiumverbindungen) (4) und (5). Die Ausbeute ist in starkem Maße sowohl von R als auch der Temperatur abhängig.

Aus Triethylaluminium (2a) erhält man bei 25 °C nach 48 h Belichtung überwiegend den Sechsring (4a), der als kristallines Bis-THF-Addukt (32%) isoliert werden kann (THF = Tetrahydrofuran). Aus Triisobutylaluminium (2b) wird unter gleichen Bedingungen als Hauptprodukt das offenkettige (5b) gebildet und ebenfalls als Bis-THF-Addukt (26%) isoliert. Bei 60 °C reagiert hingegen auch (2a) zu (5a) (ca. 49%), das sich als Bis-THF-Addukt in 30% Ausbeute isolieren läßt.

Der unterschiedliche Reaktionsverlauf (Weg A oder B) kann auf den Assoziationsgrad (n) der Trialkylaluminiumverbindungen (2) zurückgeführt werden^[5]. Trimethylaluminium ist unter den gegebenen Bedingungen nur wenig reaktiv [Ausbeute an (4) und/oder (5) < 1%].

Wir nehmen an, daß (1) mit dimeren Trialkylaluminiumverbindungen (2) photochemisch unter *cis*-1,2-Addition über (3) zu (4) reagiert, während die monomeren Trialkylalumi-

[*] Prof. Dr. H. Hoberg, Dr. F. Aznar
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Postfach 01 1325, D-4330 Mülheim-Ruhr 1