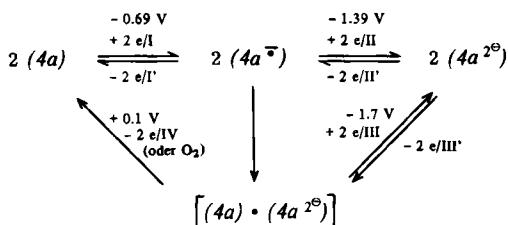


Abb. 1. Cyclic Voltammogramme von Naphth[2,3-a]azulen-5,12-dion (4a) (in $\text{CH}_3\text{CN}/0.1 \text{ M } \text{Bu}_4\text{N}^+\text{ClO}_4^-$, Pt-Scheiben-Elektrode, Registriergeschwindigkeit $v=0.1 \text{ V s}^{-1}$). a) $2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ (4a); b) nach vollständiger Reduktion dieser Lösung bei -0.8 V . I, I', II, II', III, III'. IV siehe Text und Schema 1.

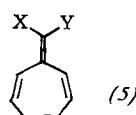
Wir interpretieren dieses Verhalten mit einer Assoziation der im Primärschritt entstehenden Radikal-anionen ($4^\cdot-$) zu chinydronartigen EDA-Komplexen [Chinon \times Chinon $^{2\ominus}$]. Diese Komplexe sind sowohl schwerer zu reduzieren als auch schwerer zu oxidieren als die Radikal-anionen ($4^\cdot-$) (Schema 1).



Schema 1. Redox-Kreislauf bei der Elektronenaufnahme von (4a). I, I', II, II', III, III', IV siehe Abb. 1.

Im sauren Medium (0.05 M HClO_4 in 95% wäßrigem DMF, „glassy-carbon“-Elektrode) zeigen die Chinone die übliche reversible Zweielektronenreduktion, obwohl auch hier deutliche Abweichungen des Cyclovoltammogramms von der Idealform auf die Beteiligung von Associate hinweisen.

Das Verhalten bei den Redoxprozessen passt in das Konzept der „Heptafulvene mit normaler und inverser Elektronenverteilung“^[4]. Die Chinone (4) entsprechen Heptafulvenen (5) mit normaler Elektronenverteilung (d. h. X und Y sind Acceptoren – das System ist stabil). Die bei der Reduktion entstehenden Monoanionen ($4^\cdot-$) und Dianionen ($4^{2\ominus}$) zählen zu den Heptafulvenen (5) mit inverser Elektronenverteilung (d. h. X und Y sind Donoren – das System ist destabilisiert).



destabilisiert). ($4^{2\ominus}$) kann sich als EDA-Komplex [$(4) \cdot (4^{2\ominus})$] stabilisieren.

Eingegangen am 1. August,
ergänzt am 19. Dezember 1980 [Z 677]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 71133-64-7 / (2a): 130-15-4 / (4a): 76319-75-0 / (4b): 76319-76-1 / (4c): 76319-77-2.

[1] A. Hasenhürl, K. M. Rapp, J. Daub, Chem. Lett. 1979, 597.

[2] M. Yasunami, P. W. Yang, Y. Kondo, Y. Noro, K. Takase, Chem. Lett. 1980, 167.

[3] Der Azulenteil der Chinone (4) macht sich durch die leichte elektrochemische Oxidierbarkeit (an Pt oder C) bemerkbar; Oxidationspotentiale siehe Tabelle 1.

[4] J. Daub, Vortrag beim International Symposium on Aromaticity, Dubrovnik 1979; K. M. Rapp, J. Daub, Tetrahedron Lett. 1977, 227.

Synthese, Isolierung und Identifizierung translationsisomerer [3]Catenane^[**]

Von Gottfried Schill, Klaus Rißler, Hans Fritz
und Walter Vetter^[†]

Bei Untersuchungen über Synthese und physikalisch-chemische Eigenschaften von [3]Catenanen mit einem zentralen Makrocyclohexen mit einem zentralen Makrocyclohexen^[1] haben wir das aus der Dinitroverbindung (1)^[2] durch katalytische Reduktion mit Raney-Nickel erhältliche Diamin (2) in 2-Pentanol^[3] in Gegenwart von Na_2CO_3 und NaI unter Verdünnungsbedingungen cyclisiert. Durch Chromatographie wurden in Ausbeuten von 21, 7.7 und 0.9% drei monomere Cyclisierungsprodukte isoliert. Dem Hauptprodukt kommt aufgrund spektroskopischer Daten die Konstitution (3) zu^[4].

Das Massenspektrum von (3) zeigt bei $m/e = 1550$ das Molekülion als Basis-Massenlinie und nur geringe Fragmentierung, wie es charakteristisch für zweifach überbrückte Verbindungen des Typs (3) ist^[5]. Das ^{13}C -NMR-Spektrum (90.5 MHz) enthält je einen Satz von Signalen für die C-Atome der Benzolringe, der vier über die Benzolringe gespannten Brücken und jede der beiden zueinander diastereotopen $(\text{CH}_2)_{22}$ -Brücken, entsprechend der für (3) zufordernden C_{2v} -Symmetrie. Im 360 MHz- ^1H -NMR-Spektrum werden nur je ein Signal für die aromatischen Protonen und die diastereotopen Protonen der vier $\text{N}-\text{CH}_2$ -Gruppen beobachtet, dagegen zwei Signale für benzylike CH_2 -Gruppen der $(\text{CH}_2)_{22}$ -Brücken, ebenfalls in Einklang mit der Symmetrie in (3).

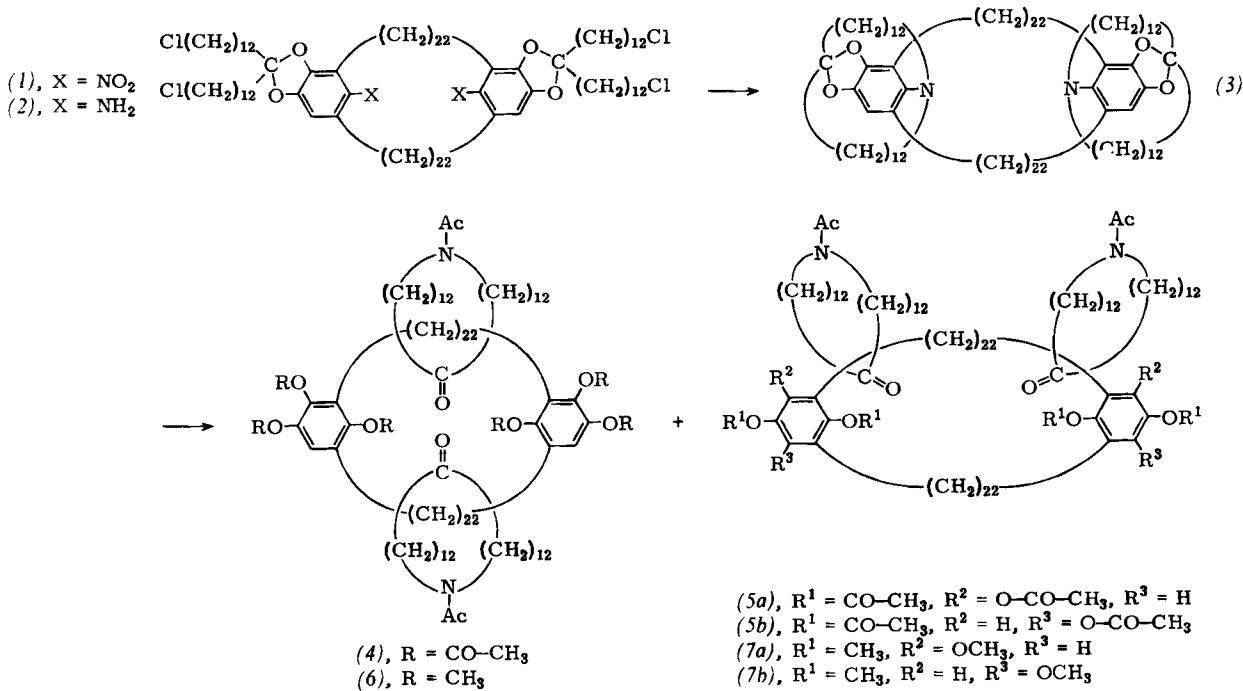
Die chemischen Bindungen zwischen den Benzolringen und den Doppelbrücken-Systemen wurden nach erprobter Arbeitsweise^[6] in zwei Schritten gespalten. Das durch säure-katalysierte Hydrolyse der beiden Acetal-Gruppen erhaltene Dibenzocatechin wurde mit Eisen(III)-sulfat zum entsprechenden 4-Amino-1,2-benzochinon dehydriert. Dessen Hydrolyse im sauren Reaktionsmedium ergab eine Verbindung mit 2-Hydroxy-1,4-benzochinon-Strukturelementen. Durch reduktive Acetylierung mit Zink/Acetanhydrid/Natriumacetat entstand ein Produktgemisch, das sich durch präparative Schichtchromatographie an Silicagel mit Ethylacetat in zwei Fraktionen trennen ließ ($R_f = 0.30$ und 0.21). Der

[†] Prof. Dr. G. Schill [+], Prof. Dr. H. Fritz, Dipl.-Chem. K. Rißler
Chemisches Laboratorium der Universität
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

Dr. W. Vetter
Hoffmann-La Roche & Co., AG, Zentrale Forschungseinheit
CH-4002 Basel (Schweiz)

[+] Korrespondenzautor.

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.



schneller laufenden Verbindung ist die Konstitution (4) zuordnen, die langsamer laufende Fraktion besteht aus einem bisher nicht trennbaren Gemisch von (5a) und (5b).

Die Strukturzuordnung von (4) und (5a) sowie (5b) für die beiden Fraktionen basiert auf der Annahme, daß die chromatographischen Unterschiede zwischen (5a) und (5b) geringer sein sollten als zwischen (5a) oder (5b) und (4). Das ^{13}C -NMR-Spektrum von (4) zeigt nur einen Satz von Signalen für die C-Atome der aromatischen Ringe und der drei verschiedenen O-Acetylgruppen; dagegen treten für die C-Atome der Ketocarbonylgruppen und der dazu α -ständigen CH₂-Gruppen je zwei Signale bei $\delta = 210.66$ und 210.62 bzw. bei 42.86 und 42.81 auf, da die beiden Makrocyclen in (4) zueinander heterotop sind (die Signale der anderen heterotopen C-Atome der Makrocyclen überlappen).

Das ^{13}C -NMR-Spektrum des Gemisches aus (5a) und (5b) zeigt Signale bei sehr ähnlichen chemischen Verschiebungen wie dasjenige von (4). Für die C-Atome der aromatischen Ringe und der O-Acetylgruppen treten jeweils doppelte Signale auf, die sich um weniger als 0.5 ppm unterscheiden. Für die C-Atome der nun enantiotopen Makroheterocyclen werden ebenfalls nur maximal zwei Signale beobachtet, z. B. bei $\delta = 210.28$ und 210.19 für die Ketocarbonyl-C-Atome und bei 42.79 und 42.74 für die C-Atome der dazu α -ständigen CH₂-Gruppen.

Das ^1H -NMR-Spektrum (360 MHz) von (4) zeigt für das aromatische Proton ein Singulett bei $\delta = 6.96$. Entsprechend erscheinen beim Gemisch aus (5a) und (5b) zwei Signale bei $\delta = 6.96$ bzw. 6.95 .

Bei den Verbindungen (4), (5a) und (5b) liegt ein neuer Fall von Isomerie vor, für den wir die Bezeichnung *Translationsisomerie* vorschlagen, weil derartige Isomere nur durch Translation der 26gliedrigen Makroheterocyclen über eine hohe sterische Barriere ineinander umwandelbar sind. Diese Isomerisierung wird bei den vorliegenden Verbindungen durch die sperrigen aromatischen Komponenten so stark behindert, daß die Isolierung der Isomere möglich ist. Beim Erwärmen von (6) oder (7a) und (7b) auf 200°C tritt langsame Zersetzung ein; eine wechselseitige Isomerisierung wird nicht beobachtet.

Im Zweiphasen-System Benzol/30proz. Natronlauge ließen sich sowohl (4) als auch das Gemisch aus (5a) und (5b)

mit Dimethylsulfat und Tetrabutylammoniumsulfat als Katalysator ohne Isolierung von Zwischenprodukten verseifen und zu den Hexamethylethern (6) bzw. (7a) und (7b) umsetzen. Bemerkenswert ist hierbei, daß sich die Translationsisomere selbst bei der Reaktionstemperatur von 80°C nicht ineinander umwandeln. In den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von (6) und dem ^1H -NMR-Spektrum des Gemisches aus (7a) und (7b) werden entsprechende Signalabfolgen wie bei den Acetyl-Derivaten beobachtet.

Es kann nicht mit Sicherheit festgestellt werden, ob sich (6) von (7a) und (7b) massenspektroskopisch unterscheidet. Bei der Aufnahme der Massenspektren (MS 9, 70 eV) war es selbst bei gleichen Bedingungen der Probeneinführung und Verdampfung (ca. 300°C) nicht möglich, alle Intensitäten genau zu reproduzieren. Die folgenden Intensitätsangaben gelten demnach sowohl für (6) als auch für (7a) und (7b). Dem Molekülion entspricht eine intensive Massenlinie bei $m/e = 1790$ (25%) der Basismassenlinie bei $m/e = 55$). Bei $m/e = 1369$ (50%) findet man das ionisierte [2]Catenan. Wenn man einen thermischen Zerfall der Catenanstruktur ausschließt, muß die Entstehung dieses Ions aus dem doppelt geladenen Molekülion des [3]Catenans angenommen werden. Bei $m/e = 948$ (50%) erscheint das Molekülion des Makrocyclus. Die Massenlinien bei $m/e = 895$ (30%), 684.5 (3%) und 474 (10%) repräsentieren dieselben Strukturen nochmals, diesmal aber als doppelt geladene Ionen. Im unteren Massenbereich findet man die kompletten Fragmentierungsmuster der beiden makrocyclischen Komponenten sowie das protonierte Molekülion des Makroheterocyclus bei $m/e = 422$ (50%). Etwas überraschend tritt außer diesem Ion noch ein Ion bei $m/e = 436$ (25%) auf, das vermutlich durch die Übertragung einer Methylgruppe von einer Methoxygruppe des Makrocyclus auf die Amidgruppe eines Makroheterocyclus entsteht.

Eingegangen am 28. Juli 1980 [Z 674]

- [1] G. Schill, K. Murjahn, W. Beckmann, Chem. Ber. 105, 3591 (1972); G. Schill, C. Zürcher, ibid. 110, 2046, 3964 (1977).
- [2] Teil der Dissertation K. Rübler, Universität Freiburg.
- [3] Verwendung von 2-Pentanol bei derartigen Cyclisierungen: G. Schill, H. Fritz et al., noch unveröffentlicht.
- [4] Konstitution der anderen beiden Cyclisierungsprodukte: G. Schill, H. Fritz et al., noch unveröffentlicht.

- [5] G. Schill, K. Murjahn, W. Vetter, Justus Liebigs Ann. Chem. 740, 18 (1970);
G. Schill, W. Vetter, Chem. Ber. 104, 3582 (1971).
[6] G. Schill, Chem. Ber. 100, 2021 (1967).
[7] Die Intensitätsangaben sind nur als Richtwerte aufzufassen ($\pm 30\%$) und sind ohne Isotopenbeiträge angegeben.
[8] W. Vetter, G. Schill, Tetrahedron 23, 3079 (1967); W. Vetter, E. Logemann, G. Schill, Org. Mass Spectrom. 12, 351 (1977); G. Schill, G. Doerfer, E. Logemann, W. Vetter, Chem. Ber. 113, 3697 (1980).

Reduktive Synthese und Reaktivität von Tris(butadien)molybdän und -wolfram

Von Wolfgang Gausing und Günther Wilke^{1*}

Professor Karl Freudenberg zum 95. Geburtstag gewidmet

Tris(butadien)molybdän (1) und -wolfram (2) wurden erstmals von Skell et al.^[1a] in geringen Mengen durch Condensation der Metalle mit Butadien erhalten. Wie die Röntgen-Strukturanalyse von (1) zeigte^[1b], haben die η^4 -komplexierten Butadienmoleküle *s-cis*-Konformation und sind trigonal-prismatisch angeordnet. Bezuglich der Reaktivität von (1) und (2) wurde lediglich die Luftbeständigkeit der beiden Substanzen erwähnt. (1) und (2) schienen nun interessante Ausgangsverbindungen zum Studium der Chemie von Olefinmolybdän- und -wolfram-Komplexen zu sein, zumal sie als Quelle für „nacktes“ Molybdän bzw. Wolfram anzusprechen sind^[2]. Wir berichten hier über die Synthese der Komplexe auf konventionellem Wege sowie über einige Reaktionen.

Molybdän- und Wolframchloride (MoCl_5 , $\text{MoCl}_3 \cdot 2 \text{THF}$, $\text{MoCl}_3 \cdot 3 \text{THF}$, WCl_6 , $\text{WCl}_4 \cdot 2 \text{THF}$) lassen sich durch Reduktion mit Magnesium in einer Tetrahydrofuran (THF)/Butadien-Mischung bei tiefen Temperaturen in (1) bzw. (2) umwandeln. NMR- und IR-Spektren der beiden Komplexe sind untereinander sehr ähnlich, so daß für (2) die gleiche Struktur wie für (1) wahrscheinlich ist. Detaillierte ¹H-NMR-Untersuchungen an (2) lassen einen Austauschprozeß der Methylen-Wasserstoffatome erkennen, wobei vermutlich ein Metallacyclopenten durchlaufen wird^[3]. In Einklang hiermit reagieren (1) und (2) bei tiefen Temperaturen mit Lithium in Gegenwart von Tetramethylethylendiamin (TMEDA) zu den Addukten (3) bzw. (4), für die IR- und NMR-

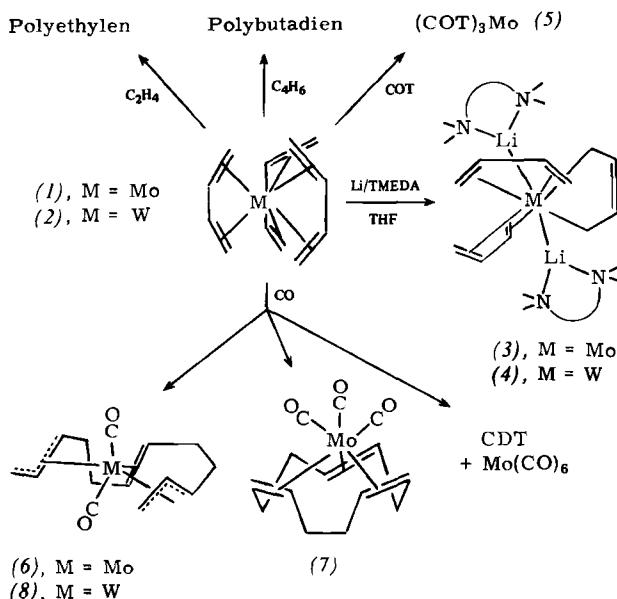
spektroskopisch die Anwesenheit eines η^2 -gebundenen neben zwei η^4 -gebundenen C_2H_6 -Liganden nachgewiesen wurde. In Anlehnung an Befunde bei Olefin-Li₂Ni-Komplexen^[4] schlagen wir für (3) und (4) Strukturen mit Dilithiumübergangsmetall-Gruppierungen vor.

(1) und (2) vermögen bei erhöhtem Druck und erhöhte Temperatur sowohl Butadien als auch Ethylen zu polymerisieren; zusätzlich entstehen bei der Reaktion von (2) mit Ethylen auch Oligomere. Bei der Einwirkung von Cyclooctatetraen (COT) und von Kohlenmonoxid wird deutlich, daß Butadien in (2) fester komplexiert ist als in (1). So ergibt (1) mit COT labiles (COT_3Mo) (5); (2) geht hingegen mit COT auch bei erhöhte Temperatur keine definierte Reaktion ein. Lösungen von (1) setzen sich mit CO unter Normaldruck bei 50–60 °C zu $\text{Mo}(\text{CO})_6$ und einem Gemisch isomerer 1,5,9-Cyclododecatriene (CDT) um ($t_{11}:t_{12}:t_{13} = 1:13.6:15.7$), während (2) erst unter drastischeren Bedingungen zu $\text{W}(\text{CO})_6$ reagiert, ohne daß nennenswerte Mengen an CDT freigesetzt werden. Als wahrscheinliche Zwischenstufen der stöchiometrischen CDT-Synthese am Molybdän konnten bisher die Verbindungen (6) und (7) isoliert werden. Bei der Reaktion von (2) mit Kohlenmonoxid gelang die Isolierung von (8). Nach den NMR- und IR-Spektren enthält (7) ein an Molybdän komplexiertes *trans,cis,cis*-1,5,9-Cyclododecatrien (tcc-CDT), während (6) und (8) $\text{C}_{12}\text{H}_{18}$ -Ketten mit einer komplexierten *trans*-Doppelbindung und *trans*-ständigen, *syn*-substituierten η^3 -Allylgruppen enthalten^[5]. Die Reaktionsfolge (1) → (6) → (7) → CDT + $\text{Mo}(\text{CO})_6$ hat Modellcharakter für die katalytischen CDT-Synthesen an Übergangsmetallen^[2].

Die Isomerisierung eines η^4 -gebundenen Butadiens zu einem η^2 -gebundenen Liganden (s. o.) erinnert an die eingehend untersuchten Reaktionen der Allylübergangsmetall-Verbindungen^[7]. Insbesondere werden $\eta^3\text{-}\eta^1$ -Isomerisierungen von Allylkomplexen als einer C—C-Verknüpfung vorgelegte Reaktionsschritte bei katalytischen Cyclooligomerisationen von 1,3-Dienen diskutiert^[6]. Analog kann man annehmen, daß ein η^4 -gebundener Butadien-Ligand vor der Verknüpfung mit geeigneten Substraten – z. B. mit weiterem Butadien bei der stöchiometrischen CDT-Synthese am Molybdän – zunächst zu einem η^2 -gebundenen Liganden isomerisiert. Weitere Hinweise hierzu ergeben Untersuchungen an (COT)Zr- und (COT)Hf-Butadien-Komplexen^[8].

Arbeitsvorschrift

12 g (0.494 mol) Magnesium-Sand, durch Erhitzen mit I_2 im Vakuum und Anätzen mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ aktiviert, wurden in ca. 1.7 dm³ THF suspendiert und bei –20 °C mit 180 cm³ flüssigem Butadien und 74.5 g (197.4 mmol) $\text{MoCl}_3 \cdot 2 \text{THF}$ ^[9] versetzt. Nach 48 h Rühren bei –20 bis –15 °C war eine grünbraune Lösung entstanden, die bei –10 °C eingedampft wurde. Den Rückstand trocknete man bei Raumtemperatur im Ölumpenvakuum und extrahierte ihn anschließend mit Toluol. Die braune Toluollösung ergab nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum einen klebrigen Rückstand, der mit ca. 3.5 dm³ Pentan extrahiert wurde. Das nach Abkühlen des Extrakts im Vakuum erhaltene braune Rohprodukt wurde in wenig warmem THF (50 °C) gelöst und die Lösung 24 h bei –20 °C aufbewahrt. Man verdünnte sie mit ca. 150 cm³ kaltem Ether, filtrierte das Kristallisat bei –20 °C ab, wusch es mit kaltem Ether und trocknete es im Ölumpenvakuum. Ausbeute 14.5 g (56.2 mmol ≈ 29%) ($\text{C}_2\text{H}_6)_3\text{Mo}$ (1). NMR-, IR- und MS-Daten entsprechen innerhalb der Meßgenauigkeit den Angaben von Skell et al.^[1].



[*] Prof. Dr. G. Wilke, Dr. W. Gausing
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim-Ruhr

Eingegangen am 1. Juli 1980 [Z 659]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht.