

CD-Spektrum unter den Bedingungen der Racemisierung von **1** nicht^[11].

Eingegangen am 23. November 1984,
in veränderter Fassung am 21. Januar 1985 [Z 1088]

- [1] a) W. Hübels, E. Weiss, *Chem. Ind. (London)* 1959, 703; b) R. B. King, *Inorg. Chem.* 2 (1963) 807; c) D. F. Hunt, G. C. Farrant, G. T. Rhodeheaver, *J. Organomet. Chem.* 38 (1972) 349; d) A. Eisenstadt, *ibid.* 97 (1975) 443.
- [2] E. Weiss, W. Hübels, *Chem. Ber.* 95 (1962) 1179.
- [3] S. Litman, A. Gedanken, Z. Goldschmidt, Y. Bakal, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1978, 983.
- [4] K. J. Karel, T. A. Albright, M. Brookhart, *Organometallics* 1 (1982) 419.
- [5] A. Eisenstadt, J. Guss, R. Mason, *J. Organomet. Chem.* 80 (1973) 245.
- [6] **2** wurde in 49% Ausbeute durch Reaktion von 2,3-Benzotropon mit $\text{Fe}_3(\text{CO})_10$ in Ether unter Rückfluß erhalten. $\text{Fp} = 135\text{--}136^\circ\text{C}$. IR (KBr): $\nu = 2050, 2040, 1990, 1635, 1630 \text{ cm}^{-1}$; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.43$ (m, 1H), 3.47 (m, 1H), 6.13 (m, 1H), 6.20 (m, 1H), 7.0–7.3 (m, 3H), 7.71 (m, 1H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 54.8, 61.4, 91.3, 92.3, 126.8, 129.1$ (3C), 132.4, 141.3, 197.0, 208.9.
- [7] Die optische Reinheit von $(-)\text{-1}$ und $(-)\text{-2}$ ($>98\%$) wurde durch HPLC bestimmt. Absorptions- und CD-Spektren wurden mit einem JASCO-UVIDEC-510- bzw. mit einem JASCO-J500C-Gerät gemessen. Die Konzentration von $(-)\text{-1}$ und $(-)\text{-2}$ betrug $4 \cdot 10^{-4}\text{--}5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$. Für die Messungen bei Wellenzahlen über 30000 cm^{-1} wurde eine Quarzelle mit 1 mm Durchmesser benutzt.
- [8] R. Grinter, S. F. Mason, *Trans. Faraday Soc.* 60 (1964) 274.
- [9] S. F. Mason: *Molecular optical activity & the chiral discriminations*, Cambridge University Press, Cambridge (England) 1982, Kap. 5.
- [10] Für die Mitteilung der Ergebnisse ausführlicher Extended-Hückel-MO-Rechnungen danken wir Prof. T. A. Albright, Houston, TX, USA.
- [11] Die Absorptionsspektren von $(-)\text{-1}$ und $(-)\text{-2}$ verändern sich bei langerem Erwärmen (1 h) von deren Lösungen auf über 50°C ; unter diesen Bedingungen scheint Zersetzung einzutreten.

der Kationen (Elementaranalysen) $\text{M}^{n+} \cdot \text{2}_2$ ($\text{M}^{n+} = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Co}^{3+}$), $\text{M}^{n+} \cdot \text{2}_3$ ($\text{M}^{n+} = \text{Ba}^{2+}, \text{Sc}^{3+}, \text{Y}^{3+}$) und $\text{M}^{n+} \cdot \text{2}_4$ ($\text{M}^{n+} = \text{La}^{3+}, \text{Lu}^{3+}$) isoliert^[4,5]. Für $[\text{Co} \cdot \text{2}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot (\text{NO}_3)_3]$ bestätigte die Röntgen-Strukturanalyse, daß **2** als dreizähniger Ligand auftritt^[4]. Einkristalle der höher koordinierten Verbindungen konnten nur für $\text{La} \cdot \text{2}_4^{3+}$ gewonnen werden. In Acetonitril entstehen blätterförmige Prismen von **4**, die anders als das mikrokristalline, farblose Material blaßgelb sind. Vermutlich zersetzen sie sich während des über Wochen verlaufenden Kristallisationsexperiments geringfügig (**2** ist gegen O_2 und CO_2 empfindlich^[1]), was auch für die teilweise größeren Standardabweichungen der aus der Röntgen-Strukturanalyse (Abb. 1, 2)^[6] gewonnenen Daten (vor allem im Bereich der C–C-Bindungslängen) verantwortlich sein dürfte.

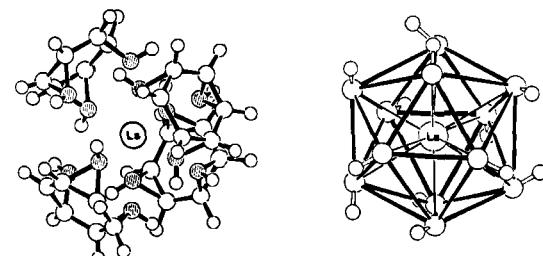


Abb. 1. Links: Struktur von **4** im Kristall (N: schraffiert); rechts: LaN_{12} -Koordinationspolyeder.

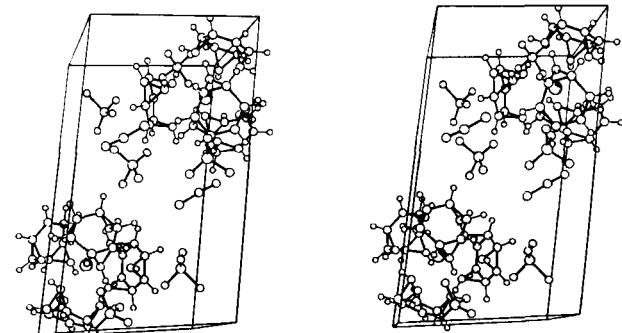


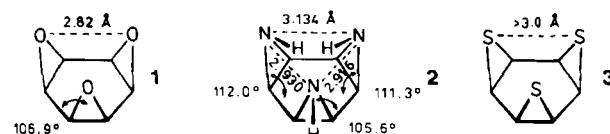
Abb. 2. Stereobild der Packung in der Elementarzelle von **4**.

cis-Triaza-tris- σ -homobenzol als dreizähniger Ligand; $[\text{La}(\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_3)_4 \cdot \text{CH}_3\text{CN} \cdot (\text{ClO}_4)_3]$, ein ikosaedrisch koordinierter LaN_{12} -Komplex^{**}

Von Reinhard Schwesinger, Klaus Piontek, Walter Littke und Horst Prinzbach*

Die Bereitschaft der *cis*-Trihetero-tris- σ -homobenzole **1**–**3**, Metall-Ionen zu komplexieren, wurde ursprünglich unter analytischen oder präparativen Gesichtspunkten untersucht^[1]. Die in Lösung meist schwachen Wechselwirkungen setzten derartigen Anwendungen aber enge Grenzen. Bedeutung gewannen die Komplexe indes dadurch, daß mit den potentiell dreizähnigen Liganden aufgrund ihrer speziellen geometrischen und elektronischen Eigenschaften^[2,3] ungewöhnliche Koordinationsverhältnisse realisierbar sein sollten. In der Tat fungiert **1** z. B. in $[\text{Ca}^{13-} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot (\text{ClO}_4)_2]$ ^[3], $[\text{Sr}^{14-} \cdot (\text{ClO}_4)_2]$ und $[\text{Ba}^{14-} \cdot (\text{ClO}_4)_2]$ ^[4] als dreizähniger Ligand, wodurch die für diese Zentralionen ungewöhnlich hohen Koordinationszahlen 10 bzw. 12 realisiert werden (CaO_{10} : „tetracapped“ trigonales Prisma; SrO_{12} , BaO_{12} : Ikosaeder).

Wie mit **1** wurden auch mit **2** zahlreiche, in der Regel mikrokristalline Verbindungen mit der Zusammensetzung



[*] Prof. Dr. H. Prinzbach, Dr. R. Schwesinger, Dr. K. Piontek, Dr. W. Littke
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

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

Das zentrale La^{3+} -Ion ist von vier dreizähnigen Liganden **2** komplexiert, die Iminowasserstoffatome sind nach außen orientiert, CH_3CN und Gegenionen sind an der Koordination nicht beteiligt. Die Koordinationssphäre entspricht einem wenig verzerrten Ikosaeder^[6]. In **4** ist der mittlere N–N-Abstand kleiner als im freien, H-verbrückten **2**; die Interplanarwinkel in **4** sind von der Größenordnung des kleinsten in **2**; die C_6 -Ringe in **4** sind praktisch planar – im Einklang mit dem Wegfall der H-Brücken und als übliche^[4] Konsequenz der Komplexierung. Der durchschnittliche H–N–La-Winkel beträgt 117° , was den Iminowasserstoffatomen eine Annäherung auf ca. 2.7 \AA zum nächsten N-Atom eines Nachbarmoleküls ermöglicht. Wohl wegen der Wechselwirkungen der Iminoprotonen mit den Perchlorat-Ionen und den CH_3CN -Molekülen liegt eine dichteste Packung vor.

Die hier realisierte MN_{12} -Koordination ist außergewöhnlich^[7]; im Falle von $[\text{Pr}(\text{Naph})_6 \cdot (\text{ClO}_4)_3]$ ^[8] mit dem zweizähnigen 1,8-Naphthyridin(Naph)-Liganden sind die Abweichungen des PrN_{12} -Polyeders von der idealen Geo-

metrie des Ikosaeders sehr viel stärker. Der 1:4-Komplex von **2** mit $\text{La}(\text{ClO}_4)_3$ verdankt seine Stabilität einer hohen Gitterenergie: In CD_3OD ist kein 1:4-Komplex nachweisbar ($^1\text{H-NMR}$); **2** ($\delta = 2.37$) bildet mit $\text{La}(\text{n-C}_4\text{F}_9\text{SO}_3)_3$, **5** je nach Mengenverhältnis folgende Komplexe praktisch einheitlich oder als Gemische: **5**·**2**₃ ($\delta = 2.73$, br. s, vgl. den CaO_{10} -Komplex von **1**^[3]); **5**·**2**₂ ($\delta = 2.86$, br. s), **5**·**2** ($\delta = 2.91$, br. s) sowie eine Species der (scheinbaren) Zusammensetzung **5**₃·**2**₂ ($\delta = 2.95$, br. s). Bei Zusatz von D_2O werden Lanthan-Verbindungen ausgefällt.

Eingegangen am 9. November 1984,
ergänzt am 25. Januar 1985 [Z 1064]

- [1] R. Schwesinger, M. Breuninger, B. Gallenkamp, K.-H. Möller, D. Hunziker, H. Prinzbach, *Chem. Ber.* **113** (1980) 3127, zit. Lit.
 [2] W. Littke, U. Drück, *Angew. Chem.* **86** (1974) 557; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **13** (1974) 539; W. Littke, U. Drück, *Acta Crystallogr. B* **35** (1979) 1905. Das Trisulfid **3** und der einzige isolierte Komplex $[\text{Ni}_3\text{Cl}_2(\text{ClO}_4)_2]$ – von G. J. Grant, University of Tennessee, USA, wurde auch das PF_6^- -Salz erhalten – sind Röntgen-instabil.
 [3] R. Schwesinger, K. Piontek, W. Littke, H. Prinzbach, *Tetrahedron Lett.* **26** (1985) 1201.
 [4] R. Schwesinger, K. Piontek, W. Littke, O. Schweikert, H. Prinzbach, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *Tetrahedron Lett.* **1982**, 2427.
 [5] K. Piontek, Dissertation, Universität Freiburg 1984.
 [6] Zeldaten: $a = 10.040$, $b = 10.206$, $c = 18.090 \text{ \AA}$, $\beta = 99.17^\circ$; $Z = 2$; $\rho_{\text{ber.}} = 1.76$, $\rho_{\text{gef.}} = 1.78 \text{ g/cm}^3$; P_2 , absolute Konfigurationsbestimmung; MoK_α ; $T = 20^\circ\text{C}$; $\mu = 14.89 \text{ cm}^{-1}$; 2706 unabhängige Strukturamplituden [$I > 2\sigma(I)$] nebst zugehörigen Friedel-Reflexen; $R = 0.066$. N–La–N der Diagonalen 175.0 – 178.5° ; La–N 2.734 – 2.831 \AA (Mittelwert 2.770 \AA); intra-2–N–N 2.772 – 2.976 \AA (Mittelwert 2.917 \AA); inter-2–N–N 2.816 – 3.097 (Mittelwert 2.976 \AA); Interplanarwinkel Aziridin-/Basischstring 103.4 – 106.7° . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51209, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
 [7] M. G. B. Drew, *Coord. Chem. Rev.* **24** (1977) 179; *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie*, Bd. 39, D1, 8. Auflage, Springer, Berlin 1980, S. 56; M. C. Fava, D. L. Kepert, *Progr. Inorg. Chem.* **28** (1981) 309.
 [8] R. J. Foster, R. L. Bodner, G. D. Hendricker, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **34** (1972) 3795; A. Clearfield, R. Gopal, R. W. Olsen, *Inorg. Chem.* **16** (1977) 911.

Nickelkatalysierte Cyclodimerisation von 2-*tert*-Butyl- und 2-Trimethylsilyl-1,3-butadien**

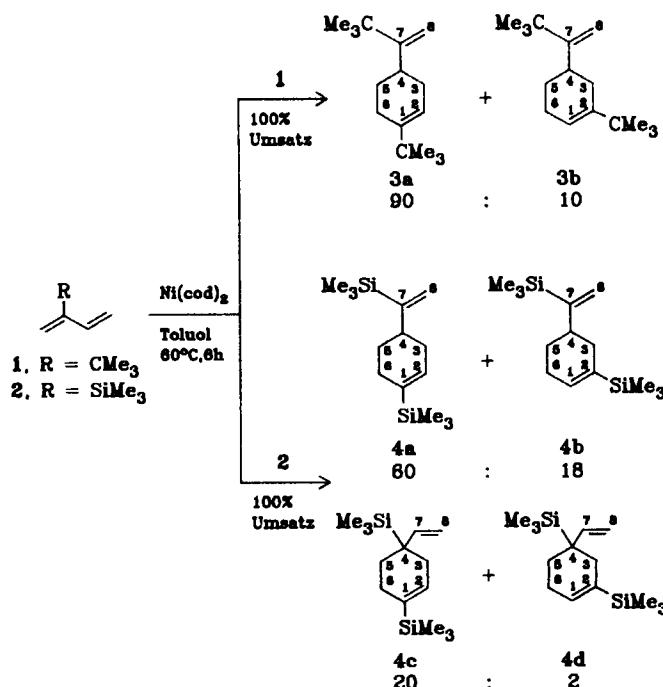
Von Tamas Bartik, Paul Heimbach*, Thomas Himmller und Richard Mynott

Professor Günther Wilke zum 60. Geburtstag gewidmet

Die zunächst von H. W. B. Reed durchgeführte Oligomerisation von 1,3-Butadien an Reppe-Katalysatoren ($\text{L}_2\text{Ni}(\text{CO})_2$)^[1] wurde erst mit der Einführung carbonylfreier Ni^0 -Katalysatoren durch G. Wilke et al.^[2] zu einer breit anwendbaren Synthesemethode. Am „nackten“ Nickel wird Butadien cyclotrimerisiert, in Gegenwart von P-Liganden (Phosphanen oder Phosphiten) findet Cyclodimerisation zu Divinylcyclobutan, 4-Vinylcyclohexen und (*Z,Z*)-1,5-Cyclooctadien statt^[3]. Um die Ni^0 -katalysierten Oligomerisationen und Cooligomerisationen besser anwenden zu können, müssen die steuernden Faktoren, wie z. B. die Konformation des Dienls oder relatives Donor-Ac-

ceptor-Verhalten der Substituenten (molekulare Einflußgrößen, „molekulare Ordner“^[4]), verstanden werden. Wir zeigen hier, wie sich die Substituenten CMe_3 und SiMe_3 in 2-Position an 1,3-Butadien auf Reaktivität und Selektivität bei der Ni-katalysierten Cyclodimerisation auswirken.

Während die 2-alkylsubstituierten 1,3-Diene, die bisher untersucht wurden, langsamer als Butadien oligomerisieren^[5], reagieren 2-*tert*-Butyl- **1** und 2-Trimethylsilyl-1,3-butadien **2** überraschenderweise wesentlich schneller. Unter Bedingungen^[6], unter denen Butadien am ligandenfreien Nickelkatalysator zu 30–40% cyclotrimerisiert, ist der Umsatz mit den Dienen **1** und **2** quantitativ. Bei beiden Dienen findet ausschließlich Cyclodimerisation statt, wobei nur substituierte Vinylcyclohexene entstehen (Schema 1).



Schema 1.

Die Isomerenpaare **3a**/**3b** sowie **4a**/**4b** und **4c**/**4d** unterscheiden sich jeweils nur in der Substitution der Doppelbindung im Ring; es war nicht möglich, anhand von einfachen ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren eine eindeutige Strukturzuordnung zu treffen. Dies gelang erst mit der 2D-INADEQUATE-Technik, bei der die Konnektivitäten der C-Atome über die $^1\text{J}(\text{C}^{13}\text{C})$ -Kopplungen bestimmt werden^[7] (siehe Tabelle 1).

Den Einfluß der Substituenten am Dien (CMe_3 , SiMe_3 und auch CH_3) auf die Verteilung von Kopf(K)- und Schwanz(S)-Verknüpfung im „Dien-“ und „En-Teil“ bei der Reaktion zu Diels-Alder-Produkten zeigt Tabelle 2. Der Anteil an „symmetrisch“ verknüpften Produkten (KK + SS) nimmt in der Reihe $\text{CMe}_3 < \text{SiMe}_3 < \text{CH}_3$ zu.

Die Geschwindigkeit der Ni-katalysierten Oligomerisation wird durch Zusatz von Triphenylphosphoran stark beeinflußt: Die Umsetzung von Butadien wird beschleunigt, die von **1** und **2** inhibiert (Abb. 1). Durch diskontinuierliche inverse Titration^[8] konnten wir feststellen, daß die Ni-katalysierte Cyclodimerisation zu Diels-Alder-Produkten bei Zusatz von Triphenylphosphoran im Fall des Dien **2** im Bereich $-1 < \lg[\text{L}]_0/[\text{Ni}]_0 < 0$ praktisch vollständig unterdrückt wird, während beim Dien **1** im Ligandkonzentrationsbereich $-1 < \lg[\text{L}]_0/[\text{Ni}]_0 < +1$ unter sehr starker Inhibition (Umsatz $< 15\%$ bei $\lg[\text{L}]_0/[\text{Ni}]_0 > +0.5$) statt **3a**

[*] Prof. P. Heimbach, Dr. T. Bartik [†], Dr. R. Mynott, Dipl.-Chem. T. Himmller
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr 1

[†] Stipendiat der Max-Planck-Gesellschaft
Heimatzeitschrift: Forschungsgruppe für Petrochemie der Ungarischen Akademie der Wissenschaften
H-8200 Veszprém, Schönherz Z.u.8 (Ungarn)

[**] Steuerung metallkatalysierter Reaktionen, 15. Mitteilung. – 14. Mitteilung: T. Bartik, P. Heimbach, T. Himmller, *J. Organomet. Chem.* **276** (1984) 399.