

Dimethyl-1,3-pentadien-Liganden in **3** verdrängt in a-Position einen CO-Liganden und baut den Elektronenmangel am Chrom durch die C–H–Cr-Bindung ab. Obwohl diese Bindung zum Metall leicht gelöst werden kann, werden die C–H-Bindungen der 5-Methylgruppe stark aktiviert, so daß eine leichte 1,5-H-Verschiebung, vermutlich über Chrom, ablaufen kann.

Eingegangen am 1. Februar,
in veränderter Fassung am 26. März 1985 [Z 1152]

- [1] Übersicht: M. Brookhart, M. L. H. Green, *J. Organomet. Chem.* 250 (1983) 395. Die Autoren schlagen für Verbindungen mit C–H-Metall-Brücken als charakterisierende Bezeichnung „agostic“ vor. Da C–H-M-Brücken mit B–H-B- oder M–H-M-Brücken vergleichbar sind, sehen wir von einer Übernahme dieser Bezeichnung ab.
- [2] M. Kotzian, C. G. Kreiter, G. Michael, S. Özkar, *Chem. Ber.* 116 (1983) 3637.
- [3] **Arbeitsvorschrift:** 500 mL einer *n*-Pentan-Lösung von 500 mg (1.58 mmol) **1** und 1.5 mL **2** wird bei 203 K 1 h mit einer UV-Lampe (TQ 150, Original Hanau Heraeus Quarzlampen GmbH) bestrahlt. Dabei wird ein kräftiger Stickstoffstrom durch die Lösung geleitet, um das photochemisch freigesetzte Kohlenmonoxid auszutreiben. Die dunkelrote Reaktionsmischung wird über Filterflocken filtriert, mit 50 mL Ether versetzt und bei 253 K zur Trockne gebracht. Man nimmt mit 5 mL Pentan-Ether (1:3) auf und chromatographiert bei 230 K an Silicagel mit Pentan-Ether (3:1). Zuerst wird nicht umgesetztes **1** und dann **3** eluiert. Die rote, **3** enthaltende Lösung wird zur Trockne gebracht, in Pentan-Ether (4:1) aufgenommen und von 252 K langsam auf 193 K abgekühlt. Die abgeschiedenen tiefroten Kristalle werden mehrfach mit je 1 mL Pentan bei 193 K gewaschen und im Hochvakuum getrocknet (188 mg, 36%).
- [4] S. D. Ittel, F. A. Van-Catledge, J. P. Jesson, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 6905.
- [5] W. R. Roth, *Chimia (Zürich)* 20 (1966) 229.

Ein Zwischenprodukt einer Nickel-katalysierten [4]-Radialensynthese und seine Folgeprodukte

Von Ludwig Stehling und Günther Wilke*

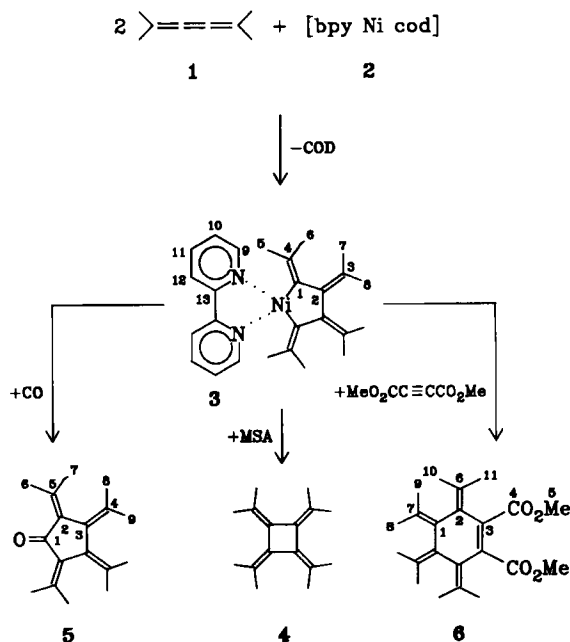
Professor Dietrich Schulte-Frohlinde
zum 60. Geburtstag gewidmet

1,2,3-Butatriene lassen sich mit $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{CO})_2]$ katalytisch zu [4]-Radialenen cyclodimerisieren^[1] oder zu [6]-Radialenen cyclotrimerisieren^[1,2]. Bei der Cyclotrimerisation von Butadien am „nackten“ Nickel gelang es erstmals, ein Zwischenprodukt einer katalytischen Cyclooligomerisation abzufangen^[3]. Zahlreiche weitere Zwischenprodukte ähnlicher Katalysen, allgemein Metallacyclen^[4], ließen sich isolieren. Metallacyclopentane entstehen aus 2,2'-Bipyridyl-1,5-cyclooctadiennickel(0) **2** und 3,3-Dimethylcyclopropen^[5] oder Methylcyclopropan^[6]; die Struktur des ersten Metallacyclus wurde röntgenographisch ermittelt^[5].

2,5-Dimethyl-2,3,4-hexatrien **1** reagiert mit **2** in Tetrahydrofuran (THF) bei 5°C glatt unter Verdrängung von 1,5-Cyclooctadien (COD) zum Nickelacyclopentan **3**, das in über 80% Ausbeute in kristalliner Form isoliert werden kann. Die Struktur von **3** ist durch ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren sowie durch eine Röntgen-Strukturanalyse^[7] gesichert^[8].

3 entsteht durch oxidative Addition zweier Trienmoleküle an Nickel(0) und gleichzeitige CC-Verknüpfung. Unter dem Einfluß von Maleinsäureanhydrid (MSA) tritt eine reduktive Eliminierung ein, wobei sich das [4]-Radialen **4** bildet^[9]. Die Ni–C-σ-Bindungen in **3** sind Einschlebungreaktionen gefolgt von reduktiven Eliminierungen zugänglich. So entsteht aus **3** und CO neben 2,2'-Bipyridyldicar-

bonylnickel das Cyclopentanonderivat **5**, dessen Struktur durch IR/Raman-, NMR- und Massenspektren gesichert ist^[10]. Mit Acetylendicarbonsäuredimethylester erhält man aus **3** durch Einschlebung und reduktive Eliminierung das Cyclohexenderivat **6**, das ebenfalls eindeutig charakterisiert wurde^[11].



Bei der eingangs erwähnten katalytischen Cyclooligomerisation^[1] von 2,5-Dimethyl-2,3,4-hexatrien **1** entsteht **4** nur zu 11% neben 38% Cyclotrimeren^[2]. Die hier beschriebene Umsetzung liefert **4** dagegen in Ausbeuten von über 90%, ohne daß eine aufwendige Trennung von Nebenprodukten notwendig ist.

Eingegangen am 28. Dezember 1984,
ergänzt am 28. März 1985 [Z 1123]

- [1] a) L. Hagelee, R. West, J. Calabrese, J. Normant, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 4888; b) B. Hagenbruch, K. Hesse, S. Hünig, K. Klug, *Liebigs Ann. Chem.* 1981, 256.
- [2] M. Iyoda, S. Tanaka, M. Nose, M. Oda, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 1058.
- [3] G. Wilke, M. Kröner, B. Bogdanović, *Angew. Chem.* 73 (1961) 755.
- [4] G. Wilke, *Pure Appl. Chem.* 50 (1978) 677.
- [5] P. Binger, M. J. Doyle, J. McMeeking, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *J. Organomet. Chem.* 135 (1977) 405.
- [6] P. Binger, *Angew. Chem.* 84 (1972) 352; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 11 (1972) 309.
- [7] C. Krüger, Y.-H. Tsay, unveröffentlicht. Zelldaten: $a = 9.602(1)$, $b = 25.239(3)$, $c = 20.127(2)$ Å, $\beta = 97.34(1)^\circ$, $Z = 8$ bei $\rho = 1.18$ g cm⁻³; 9880 Reflexe, davon 3834 unbeobachtet ($I \leq 2\sigma(I)$); $R = 0.039$, $R_w = 0.047$. Verzerrt-planare Koordination am Nickel (Interplanarwinkel N–Ni–N/C–Ni–C: 33°), mittlere Abstände Ni–N 1.952(3), Ni–C 1.926(5) Å; N–Ni–N 82.1, C–Ni–N 84.7°.
- [8] **3**: 15.65 g (48.44 mmol) **2** werden unter Argon in 350 mL THF gelöst, mit 10.48 g (96.88 mmol) **1** in 150 mL THF versetzt und ca. 12 h bei 5°C gerührt. Das THF wird bis auf 40 mL abgezogen, der Rückstand in 200 mL Pentan aufgenommen, auf –78°C gekühlt, kalt über eine Fritte abgesaugt und getrocknet. Ausbeute: 17.4 g (40.35 mmol), 83.3%. ¹³C-NMR ($[\text{D}_6]\text{THF}$, TMS, 75.5 MHz): $\delta = 151.17$, 150.52 (s, C-1, C-2); 108.32 (s, C-3); 121.69 (s, C-4); 26.47 (q, C-5); 23.12, 22.40, 22.08 (q, C-6, C-7, C-8); 152.33 (d, C-9); 127.20, 121.84 (d, C-10, C-12); 135.92 (d, C-11); 153.74 (s, C-13); MS: m/z 430 (M^+ , Zers.).
- [9] **4**: 2.11 g (4.89 mmol) **3** werden unter Argon in 40 mL THF vorgelegt und mit 0.96 g (9.78 mmol) festem Maleinsäureanhydrid versetzt. Man läßt ca. 12 h reagieren, zieht das THF ab, nimmt den Rückstand in Pentan auf, saugt über eine Fritte ab und engt das Filtrat bis zur Trockne ein. Rohausbeute: 0.9 g (4.62 mmol), 94%. Nach Sublimation im Hochvakuum (60–80°C): 0.75 g (3.47 mmol), 78.8% Reinprodukt. ¹H-NMR ($[\text{D}_6]\text{Toluol}$): $\delta = 1.83$ (**2**) (CDCl_3) $\delta = 1.80$; ¹³C-NMR (CDCl_3): $\delta = 138.3$, 115.5, 23.8 (**2**) ($\delta = 138.3$, 115.5, 23.8); MS: m/z 216 (M^+); UV

[*] Prof. Dr. G. Wilke, L. Stehling
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr

(*n*-Hexan): λ_{\max} = 269 nm ($\lg \epsilon$ = 4.62), 259 sh (4.16), 280 sh (4.21), 304 sh (3.83) [12]; UV (Cyclohexan): λ_{\max} = 272 nm ($\lg \epsilon$ = 4.279), 260 sh (4.176), 283 sh (4.230), 307 sh (3.857)).

[10] **5**: 2.94 g (6.82 mmol) **3** werden unter Argon in 80 mL THF vorgelegt und mit 458.3 mL (20.46 mmol) CO umgesetzt, THF wird abgezogen, der Rückstand in Pentan aufgenommen, über eine Fritte abgesaugt und das Filtrat bis zur Trockne eingengt. Der Rückstand wird im Hochvakuum sublimiert (80–100°C): 1.1 g (4.5 mmol), 66% Reinprodukt. ^{13}C -NMR (CDCl_3 , TMS, 75.5 MHz): δ = 194.05 (s, C-1); 136.51, 136.05 (s, C-2, C-3); 125.07 (s, C-4); 140.89 (s, C-5); 25.97, 23.06, 22.72, 20.38 (q, C-6, C-7, C-8, C-9); MS: m/z 244 (M^+ , 63%); IR (KBr): ν = 1696 (s) (CO), 1661 (w), 1644 (w), 1619 (s) (C=C) cm^{-1} ; Fp = 111°C.

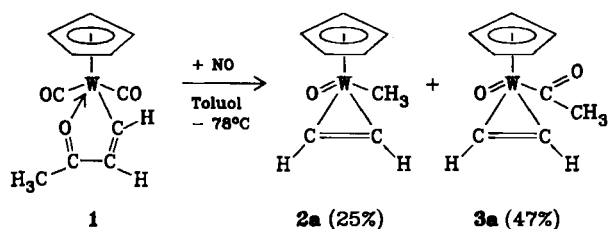
[11] **6**: 1.21 g (2.8 mmol) **3** werden in Toluol unter Argon vorgelegt, mit Acetylendicarbonsäuredimethylester versetzt, 4 h gerührt, über eine Fritte abgesaugt, und das Filtrat wird zur Trockne eingengt. Der Rückstand wird in Pentan aufgenommen, über eine Fritte abgesaugt, und das Lösungsmittel wird abgezogen. Ausbeute: 0.6 g (1.67 mmol), 59.8%. ^{13}C -NMR (CDCl_3 , TMS, 75.5 MHz): δ = 133.42, 133.35, 129.51, 126.18 (s, C-1, C-2, C-6, C-7); 132.38 (s, C-3); 169.87 (s, C-4); 52.12 (q, C-5); 25.05, 21.47, 20.93, 20.30 (q, C-8, C-9, C-10, C-11); MS: m/z 358 (M^+ , 29%); IR (KBr): ν = 1734 (s), 1721 (s) (CO), 1609 (m), 1537 (m) (C=C) cm^{-1} ; Fp = 159°C.

Stickstoffmonoxid als Quelle für Oxoliganden - Acetylen-Oxokomplexe von Wolfram**

Von Helmut G. Alt* und Heidi I. Hayen

Der gängige Weg zur Herstellung von Organo-Oxokomplexen besteht in der thermischen oder photoinduzierten Umsetzung von Carbonylkomplexen mit Luft oder Sauerstoff^[1–4]. Auch die Hydrolyse von Alkylübergangsmetallkomplexen eignet sich in besonderen Fällen^[5].

Wir berichten hier über die Umsetzung des metallacyclischen Alkenylketonkomplexes **1** mit Stickstoffmonoxid in Toluol, bei der Stickstoffmonoxid nicht als intakter Komplexligand an das Metall koordiniert wird, sondern seinen Sauerstoff zur Bildung eines terminalen Oxoliganden zur Verfügung stellt; gleichzeitig fragmentiert der Alkenylketonligand in einen Acetylen- und Methyl- oder Acetyliliganden.

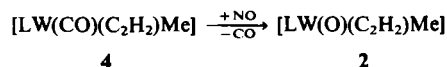


Der Mechanismus dieser augenblicklich ablaufenden Reaktion ist noch unklar. Es ist denkbar, daß NO aufgrund seiner leichten Reduzierbarkeit über einen unbeständigen Hyponitrito-Komplex zu Distickstoffmonoxid reagiert^[6,7], das ebenfalls als Sauerstoffquelle fungieren kann^[8]. Im Reaktionsgas läßt sich kein N_2O nachweisen. Mit NO_2 bildet **1** kein **2a** und **3a**, mit Luft entsteht erst nach ca. 30 min wenig **3a**.

Zur Herstellung von Acetylen-Oxokomplexen des Typs **2** kann auch die Umsetzung der Acetylen-Alkyl-Carbonylkomplexe **4a–c** mit NO als Sauerstoffquelle herangezogen werden.

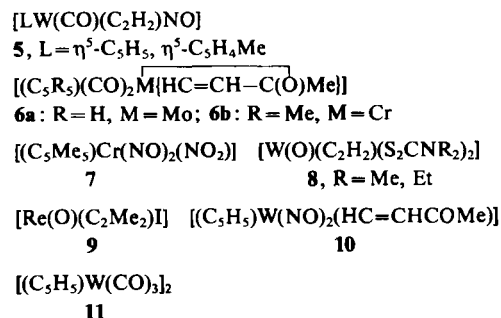
[*] Priv.-Doz. Dr. H. G. Alt, H. I. Hayen
Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität
Universitätsstraße 30, D-8580 Bayreuth

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



a: $\text{L} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$, 37%, **b**: $\text{L} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me}$, 17%,
c: $\text{L} = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$, 74%

Aus **4a** und **4b** bilden sich außerdem die Acetylen-Nitrosylkomplexe **5**^[9] (38 bzw. 61%). Die zu **1** analogen Chrom- und Molybdänverbindungen ergeben mit NO bei gleichen Reaktionsbedingungen keine Oxokomplexe: Bei der Umsetzung von **6a** mit NO konnte kein einheitliches Produkt erhalten werden; **6b** reagierte mit NO zum Dinisrosylkomplex **7**.



In den IR-Spektren (vgl. ^[10]) der Acetylen-Oxokomplexe **2a–c** und **3a** findet man jeweils eine relativ intensive Bande um 940 cm^{-1} , die für die $\text{W}=\text{O}$ -Valenzschwingung charakteristisch ist^[1–5]. Die $\nu(\text{CC})$ -Absorption des C_2H_2 -Liganden erkennt man als starke Bande im Bereich von 1580–1630 cm^{-1} . Ähnliche Werte werden auch von den Alkin-Oxokomplexen **8**^[4] und **9**^[11] berichtet. In den ^1H -NMR-Spektren^[10] fällt die große Tieffeldverschiebung der Methyligandensignale auf. Dies ist auf die Positivierung des Zentralmetalls durch den Oxoliganden zurückzuführen, die sich gleichartig auf die chemische Verschiebung der C_2H_2 -Protonen im ^1H - und der C_2H_2 -Kohlenstoffatome im ^{13}C -NMR-Spektrum auswirkt. Im Oxokomplex **8**, $\text{R} = \text{Me}$ ^[4], hat der Alkinligand eine relativ niedrige Barriere der Rotation um die Metall-Alkin-Bindung ($\Delta G^\ddagger = 66.4$ kJ/mol); die C_2H_2 -Signale der Komplexe **2a–c** und **3a** verändern sich beim Aufheizen der Proben auf 130°C (in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$, unter Druck) nicht. Dies läßt den Schluß zu, daß die Komplexe **2a–c** und **3a** hohen Wolframacyclopropen-Charakter aufweisen und Wolfram somit in seiner höchsten formalen Oxidationszahl +6 vorliegt.

Die selektive Nitrosylierung von **1** gelingt, wenn Nitrosylchlorid als Nitrosylierungsmittel eingesetzt wird: Hierbei entstehen zu etwa gleichen Teilen der beständige Alkenyl-Dinitrosylkomplex **10**^[13] und die bekannte Verbindung **11**.

Arbeitsvorschrift

Alle Operationen wurden unter Schutzgas und mit wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt. Umsetzung von **1** mit NO: 0.24 g (0.64 mmol) **1** [12] wurden in 20 mL Toluol gelöst, die Lösung wurde auf -78°C abgekühlt und dann mit NO-Gas im Überschuß zur Reaktion gebracht. Die Farbe der Reaktionslösung änderte sich sofort von dunkelrot nach orange. Bei der anschließenden Säulenchromatographie (Silicagel/Pentan) wurde mit Ether der gelbe Oxokomplex **2a** und mit Tetrahydrofuran (THF) die orange Acetylverbindung **3a** eluiert. Beide Lösungen wurden im Hochvakuum jeweils zur Trockne gebracht. **2a**: Fp = 77–80°C (unter Argon), m/z 306 (bezogen auf ^{184}W). Ausbeute 0.05 g (25%). **3a**, bei Raumtemperatur: Öl, m/z 334 (bezogen auf ^{184}W). Ausbeute 0.10 g (47%).

Eingegangen am 10. Januar,
ergänzt am 3. April 1985 [Z 1129/Z 1156]