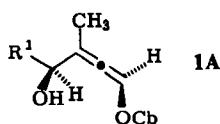


Ungünstig ist in **B** allerdings die Annäherung von C-2' an C-2 aus der sterisch stärker abgeschirmten Richtung des Allenteils^[16]. Dabei wird die Konfiguration der beiden Doppelbindungen in **5** von der *relativen* Konfiguration von **1** und die an C-2 in **5** von der *absoluten* Konfiguration an C-4 bestimmt (bei gleicher Konfiguration der Enol-Doppelbindung). Erwartungsgemäß liefert daher eine Mischung von *(-)*-**6a** und *(+)*-**6b** mit dem (an C-2' nicht prochiralen) Reagens **2b** ein einheitliches Dien *(-)*-**8**^[13] (70%, *ds* > 98%).

Diese Synthese bietet mit nur zwei Reaktionsstufen einen einfachen und allgemeinen Zugang zu hochsubstituierten diastereomererenreinen 1,3-Alkadienen des Typs **5**; dabei werden die C-4-C-5- und die C-2-C-3-Bindung neu geknüpft. Die Methode eignet sich auch zur Herstellung enantiomerenreiner Diene wie **7**.

Eingegangen am 11. März,
in veränderter Fassung am 22. April 1985 [Z 1216]

- [1] Übersicht: P. A. Bartlett, *Tetrahedron* 36 (1980) 2, zit. Lit.
- [2] a) Übersichten: H. Hopf in S. R. Lander (Hrsg.): *The Chemistry of the Allenes*, Vol. 2. Academic Press, London 1982, S. 261; H. F. Schuster, G. M. Coppola: *Allenes in Organic Synthesis*, Wiley, New York 1984, S. 337; b) J. Ficini, J. Pouliquen, *C. R. Acad. Sci., Ser. C* 268 (1969) 1446; c) M. Huché, P. Cresson, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1974, 2040; d) M. Bertrand, J. Viala, *Tetrahedron Lett.* 1978, 2575.
- [3] D. Hoppe, C. Riemenschneider, *Angew. Chem.* 95 (1983) 64; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 54.
- [4] Übersicht: D. Hoppe, *Angew. Chem.* 96 (1984) 930; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 926.
- [5] H. Meerwein, W. Florian, N. Schön, G. Stopp, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 641 (1961) 1; D. Felix, K. Gschwend-Steen, A. E. Wick, A. Eschenmoser, *Helv. Chim. Acta* 52 (1969) 1030.
- [6] Stereochemische Untersuchungen zur Amid-Claisen-Umlagerung von Allylalkoholen: W. Sucrow, P. Polyzou Caldeira, M. Slopianka, *Chem. Ber.* 106 (1973) 2236; P. A. Bartlett, W. F. Hahne, *J. Org. Chem.* 44 (1979) 882.
- [7] Diese Aussage gilt streng für den Fall, daß R^1 in **3** nicht-stereogen ist. Wird mit R^1 ein stereogenes Bezugszentrum eingeführt, reicht auch die Kenntnis der relativen Konfiguration der beteiligten racemischen Diastereomere aus.
- [8] D. C. Baker, L. D. Hawkins, *J. Org. Chem.* 47 (1982) 2179; hergestellt aus *(S)*-2-Benzylxyloxypropionsäureethylester nach: S. K. Massad, L. D. Hawkins, D. C. Baker, *ibid.* 48 (1983) 5180.
- [9] *(-)*-**6a**: $[\alpha]_D^{20} = -22.9$ ($c = 5.4$, CH_3OH), $R_F = 0.24$; *(+)*-**6b**: $[\alpha]_D^{20} = +15.0$ ($c = 3.1$, CH_3OH), $R_F = 0.32$. – Ausgewählte NMR-Daten (δ -Werte, CDCl_3): $^1\text{H-NMR}$: **6a**: 7.42 (qd, $J_{1,3} = J_{1,4} = 2$ Hz, 1-H); **6b**: 7.68 (dq, $J_{1,3} = 2$ Hz, $J_{1,4} = 1.5$ Hz); $^{13}\text{C-NMR}$, **6a/b**: 114.85/114.49 (C-1), 189.81/190.62 (C-2), 112.78/112.34 (C-3), 76.51/76.36 (C-4), 74.08/75.99 (C-5), 13.71/15.82 (C-6), 17.35/17.04 (3-CH₃).
- [10] Kristallstrukturanalyse des *p*-Brombenzoats von *(+)*-**6b** ($\text{C}_{28}\text{H}_{14}\text{BrNO}_5$): Raumgruppe $P2_1$, $a = 608.1(1)$, $b = 1412.3(1)$, $c = 1643.2(2)$ pm, $\beta = 95.69(1)$, $V = 1.404 \text{ nm}^3$, $Z = 2$, $\mu = 1.48 \text{ mm}^{-1}$ (MoK_α), 4844 gemessene Intensitäten ($2\theta_{\max} = 50^\circ$) einschließlich Friedel-Paaren, 3949 Reflexe mit $|F| > 3\sigma_F$ als beobachtet klassifiziert, empirische Absorptionskorrektur, Patterson- und Fourier-Methoden, Nicht-Wasserstoffatome anisotrop verfeinert, H-Atome geometrisch positioniert, $R = 0.050$ ($R_w = 0.045$), Werte für die falsche Absolutkonfiguration: $R = 0.083$ ($R_w = 0.081$); η -Verfeinerung ergab 1.00(2) [17].
- [11] Entgegen unserer früheren Vermutung [3] liefert die Titan-vermittelte Addition *syn*-konfigurierte [12] 4-Hydroxy-1,2-alkadiene **1**. So wurde für das racemische Acetaldehyd-Addukt (**1**, $R^1 = \text{CH}_3$) durch Kristallstrukturanalyse des *p*-Chlorphenylurethans die *(aR*,4S*)*-Konfiguration gesichert; die Umkehrung der relativen Konfiguration gegenüber **6** ist wegen geänderter *CIP*-Prioritäten nur scheinbar. E. Egert, D. Schmidt, C. Gonschorrek, D. Hoppe, unveröffentlicht.
- [12] a) In Anlehnung an den weitgehend akzeptierten Vorschlag von *Masamune et al.* [12b] für aldolähnliche Diastereomere möchten wir auch für die rasche Zuordnung von Allenen des Typs **1** zu diastereomeren Reihen, basierend auf der „Zickzack-Konformation“ **1A**, die *syn/anti*-Notation vorschlagen. **1** und **6** gehören demnach der *syn*- und die Diastereomere (z.B. 1-H und OCb vertauscht) der *anti*-Reihe an. Für die stereochemische Kennzeichnung individueller Verbindungen ist jedoch die



tation vorschlagen. **1** und **6** gehören demnach der *syn*- und die Diastereomere (z.B. 1-H und OCb vertauscht) der *anti*-Reihe an. Für die stereochemische Kennzeichnung individueller Verbindungen ist jedoch die

CIP-Notation [12c] vorgeschrieben. – b) S. Masamune, S. A. Ali, D. L. Snitman, D. S. Garvey, *Angew. Chem.* 92 (1980) 573; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 557; c) D. Seebach, V. Prelog, *ibid.* 94 (1982) 696 bzw. 21 (1982) 654.

- [13] *(-)*-**7a**: $[\alpha]_D^{20} = -133.1$ ($c = 0.6$, CH_3OH), $F_p = 66^\circ\text{C}$, $R_F = 0.14$. *(+)*-**7b**: $[\alpha]_D^{20} = 23.4$ ($c = 0.8$, CH_3OH), Öl, $R_F = 0.13$. *(-)*-**8**: $[\alpha]_D^{20} = -33.4$ ($c = 0.3$, CH_3OH), Öl. – Ausgewählte NMR-Daten (δ -Werte, CDCl_3): $^1\text{H-NMR}$: **7a/b**: 5.47/5.48 (dq, $J_{5,6} = 9/9$ Hz, $J_{5,4} = 1/1$ Hz, 5-H); **8**: 7.48 (s, 2'-H), 5.38 (d, $J_{5,6} = 8$ Hz, 5-H). – $^{13}\text{C-NMR}$, **7a/b**: 171.95/172.84 (C-1), 36.95/37.25 (C-2), 132.90/133.90 (C-3), 133.19/134.17 (C-3), 125.01/125.84 (C-4), 129.86/130.12 (C-5), 70.59/70.89 (C-6), 15.63/15.84 (C-7), 16.87/17.05 (2-CH₃), 21.41/21.42 (4-CH₃); **8**: 135.49 (C-3'), 134.13 (C-3), 119.39 (C-4), 129.15 (C-5), 71.00 (C-6), 21.49 (4-CH₃).

- [14] Kristallstrukturanalyse von **7a** ($\text{C}_{28}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_4$): Raumgruppe $P2_1$, $a = 970.7(1)$, $b = 1540.7(2)$, $c = 1820.6(2)$ pm, $V = 2.723 \text{ nm}^3$, $Z = 4$, $\mu = 0.07 \text{ mm}^{-1}$ (MoK_α), 2721 gemessene Intensitäten ($2\theta_{\max} = 50^\circ$), davon 2104 mit $|F| > 3\sigma_F$ signifikant, direkte Methoden (SHELXTL), C-, N- und O-Atome anisotrop verfeinert, H-Atome geometrisch positioniert, $R = 0.065$ ($R_w = 0.060$) [17].

- [15] Das stereogene Zentrum in **R**¹, welches den Reaktionsverlauf nicht beeinflusst, bleibt hier unberücksichtigt.

- [16] Mit zunehmender Sperrigkeit der Substituenten an C-3 (SiMe_3 für CH_3) und bei Disubstitution an C-2' in **3** sinkt die Stereoselektivität der Umlagerung. Allerdings ist die Konfiguration der entstehenden Isomere bisher ungeklärt; D. Hoppe, C. Gonschorrek, unveröffentlicht.

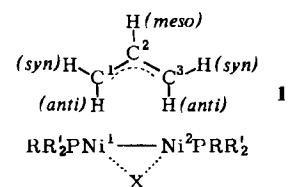
- [17] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51506, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Zweikernige Nickelkomplexe mit verbrückenden Allylliganden**

Von Rudolf Hanko*

Professor Günther Wilke zum 60. Geburtstag gewidmet

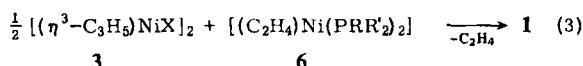
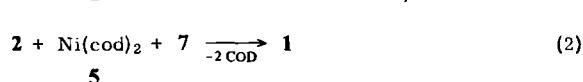
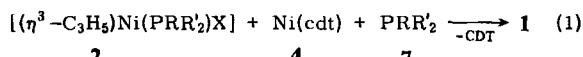
Das große synthetische und katalytische Potential der einkernigen η^3 -Allyl-Nickel-X-Verbindungen (X = Halogen, Allyl, H) ^[1] und die zunehmende Bedeutung mehrkerniger Übergangsmetallkomplexe für die homogene Katalyse lenkten das Interesse auf mehrkernige Ni-Komplexe mit überbrückenden Allylliganden (Typ **1**). Diese waren bisher unbekannt; lediglich Versuche zu ihrer Synthese sind beschrieben worden^[2].



Im folgenden wird über einen einfachen und variablen Zugang zu dieser Verbindungsklasse berichtet: Setzt man 1:1-Gemische aus Triorganophosphanen **7** und den Nickel(0)-Komplexen **4** oder **5** mit den η^3 -Allyl-Nickelhalogenid-Komplexen **2** [Reaktion (1) bzw. (2), Schema 1], oder den Bis(phosphan)-Ethylen-Nickelkomplex **6** mit dem Komplex **3** um [Reaktion (3)], so bilden sich unter Verdrängung der Olefinliganden in hoher Ausbeute die

- [*] Dr. R. Hanko [*]
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr
- [+] Neue Adresse: Bayer AG
Postfach 101709, D-5600 Wuppertal 1
- [**] Professor G. Wilke danke ich für seine Unterstützung.

kristallisierbaren, zweikernigen Nickelverbindungen des Typs 1. Das freigesetzte Olefin läßt sich entweder im Hochvakuum oder durch Umkristallisation entfernen. Reaktion (1) liefert die besten Ausbeuten (ca. 80%)^[3] (Tabelle 1). Mit Ausnahme des PMe_3 -Addukts **1a** sind die weinroten, zweikernigen Komplexe 1 bei Raumtemperatur unter Argon stabil^[4].



Schema 1. CDT = all-trans-1,5,9-Cyclododecatrien; COD = cis,cis-1,5-Cyclooctadien.

Tabelle 1.

Pro- dukt	X	PRR' ₂	Edukte	Reak- tion	Aus- beute [%]
1a	Br	PMe_3	2a , 4 , 7a	(1)	82 [a]
1b	Cl	$\text{P}(\text{Pr})_3$	2b , 4 , 7b	(1)	63
1b	Cl	$\text{P}(\text{iPr})_3$	2b , 5 , 7b	(2)	54
1c	Cl	$\text{P}(\text{c-C}_6\text{H}_11)_3$	2c , 4 , 7c	(1)	80
1c	Cl	$\text{P}(\text{c-C}_6\text{H}_11)_3$	3c , 6c	(3)	41 [a]
1d	Br	$\text{P}(\text{c-C}_6\text{H}_11)_3$	2d , 4 , 7d	(1)	82
1e	Br	$\text{P}(\text{tBu})(\text{Pr})_2$	2e , 4 , 7e	(1)	81
1f	C_3H_5	$\text{P}(\text{iPr})_3$	2f , 4 , 7f	(1)	84

[a] NMR-spektroskopisch bestimmt.

Die Kernresonanzspektren^[5] sind mit den angegebenen zweikernigen Strukturen vereinbar. Es wird jeweils nur ein Signal im ³¹P-NMR-Spektrum beobachtet. In den ¹³C-NMR-Spektren^[6,7] lassen sich die Signale der an Phosphor gebundenen Kohlenstoffatome als X-Teile von ABX-Spinsystemen interpretieren ($\mathbf{A}, \mathbf{B} = ^{31}\text{P}$; $\mathbf{X} = ^{13}\text{C}$), woraus sich für **1b** und **1d** eine Phosphor-Phosphor-Kopplungskonstante von ca. 25 Hz berechnen läßt. Nach den ¹³C- und ¹H-NMR-Spektren sind die Allylgruppen symmetrisch gebunden. Auffallend ist das weit zu hohem Feld verschobene Signal ($\delta = 32-38$) des meso-Kohlenstoffatoms der Halogen-verbrückten Verbindungen im Vergleich zu dem der einkernigen Analoga (z. B. $\delta = 31.8$ für **1e** gegenüber $\delta = 107.2$ für **2e**^[8]). Im Falle der Bis(allyl)-Verbindung **1f** sind die Hochfeldverschiebungen der Allylkohlenstoffatome gegenüber denen des einkernigen Ausgangskomplexes weniger ausgeprägt ($\delta = 87.1$ (meso), 27.6 (terminal) für **1f** gegenüber $\delta = 112.2$ (meso), 52.6 (terminal) für **2f**^[9]). Aus dem ¹³C-NMR-Spektrum von **1f** folgt, daß die Allylgruppen in *cis*-Stellung zueinander angeordnet sind. Eine Struktur mit mehr als zwei Nickelatomen wurde für **1f** durch Spektrensimulation ausgeschlossen^[5].

Für **1e** wurde der auf den NMR-Spektren basierende Strukturvorschlag durch eine Röntgen-Strukturanalyse^[10] gesichert. Die Nickelatome haben einen Abstand, der für Ni-Ni-Bindungen typisch ist; sie werden annähernd symmetrisch durch eine Allylgruppe und ein Halogenatom überbrückt. Die katalytischen Eigenschaften der neuen Ni-Komplexe des Typs 1 werden gegenwärtig untersucht.

Eingegangen am 12. März,
in veränderter Fassung am 15. Mai 1985 [Z 1220]

[1] P. W. Jolly, G. Wilke: *The Organic Chemistry of Nickel*, Academic Press, New York 1974.

[2] H. Werner, *Adv. Organomet. Chem.* 19 (1981) 155.

[3] Typische Arbeitsvorschrift: **1e**: Zu 362 mg (1.64 mmol) Ni(cdt) in 10 mL Tetrahydrofuran (THF) unter Argon gibt man bei -78°C 240 μL (289 mg, 1.64 mmol) *tert*-Butyl-diisopropyl-phosphan und fügt nach 10 min eine Lösung von 599 mg (1.69 mmol) **2e** in 10 mL THF zu. Man läßt 15 h bei -78°C röhren, anschließend 1 h bei 0°C . Aus der weinroten bis lila Lösung zieht man bei 0°C alle flüchtigen Bestandteile ab und trocknet den Rückstand 24 h bei $5 \cdot 10^{-5}$ mbar und 20°C . Das olige Rohprodukt wird aus *n*-Pentan/Perfluorhexan umkristallisiert. Ausbeute: 760 mg (81%), korrekte Elementaranalyse. ¹H-NMR (400 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$, 27°C , ³¹P-entkoppelt): $\delta = 2.18$ (m; 2H, *syn*-Allyl, ²J(2,3) = 3.1, ²J(2,1) = 7.8 Hz), 2.12 und 2.08 (m; $J = 7$ Hz, 4H, PCH), 1.38 (s), 1.15 und 1.10 (d; $J = 7$ Hz, 24H, PCH₂), 1.24 (s; 18H, PCC₂H₅), 0.50 (dd; ²J(3,2) = 3.1, ³J(3,1) = 12.3 Hz, 2H, *anti*-Allyl). Das Signal für *meso*-Allyl ist verdeckt.

[4] Die Werte der Elementaranalysen stehen mit den Summenformeln in Einklang.

[5] NMR-Datensammlung, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr.

[6] Dr. R. Mynott und seinen Mitarbeitern danke ich für Aufnahme und Interpretation der ¹³C-NMR-Spektren sowie für hilfreiche Diskussionen zur Aufklärung der Struktur von 1.

[7] Typische ¹³C-NMR-Daten: **1b** (75 MHz, $[\text{D}_6]\text{Toluol}$, -20°C): $\delta = 34.8$ (Allyl-CH, ¹J(PC) = 5.9 Hz), 24.8 (PCH, ¹J(PC) = 15.8, ¹J(P'C) = 2.0 Hz), 21.9 (Allyl-CH₂, ¹J(PC) + ¹J(P'C) = 10.2 Hz), 20.5 und 20.0 (je CH₃), ¹J(PP) = 25.3 Hz, aus Analyse des ABX-Spinsystems für PCH (A, B = ³¹P), $\delta(P) = 51.3$.

[8] R. Mynott, R. Hanko, unveröffentlicht.

[9] B. Henc, P. W. Jolly, R. Salz, G. Wilke, R. Benn, E. G. Hoffmann, R. Mynott, G. Schröth, K. Seevogel, J. C. Sekutowski, C. Krüger, *J. Organomet. Chem.* 191 (1980) 425.

[10] C. Krüger, K. Angermund, R. Hanko, unveröffentlicht. Ausgewählte Abstände [Å]: Ni₁–Ni₂ 2.471(1), Ni₁–P₁ 2.167(2), Ni₁–C₁ 1.928(8), Ni₁–C₂ 2.179(8), Ni₁–Br 2.324(1), Ni₂–P₂ 2.172(2), Ni₂–C₃ 1.926(8), Ni₂–C₂ 2.197(8), Ni₂–Br 2.333(1), C₁–C₂ 1.40(1), C₂–C₃ 1.43(1).

Synthese und Struktur der Ionen

$[\text{Ni}_{38}\text{Pt}_6(\text{CO})_{48}\text{H}_{6-n}]^{n-}$ ($n = 5, 4$); Ni-Pt-Cluster als molekulare Modelle für „Cherry“-Kristallite

Von Alessandro Ceriotti, Francesco Demartin, Giuliano Longoni*, Mario Manassero*, Mario Marchionna, Gianluigi Piva und Mirella Sansoni

Die 44 Metallatome enthaltenden Ni-Pt-Cluster-Ionen **1a–d** konnten synthetisiert und strukturell charakterisiert werden; mit voluminösen Kationen ließen sich kristalline Salze isolieren. Bei dem $[\text{AsPh}_4]_2$ -Salz von **1b** und bei dem $[\text{AsPh}_4]_2[\text{NBu}_4]$ -Salz von **1c** gelang eine Röntgen-Strukturanalyse; **1b** und **1c** sind die Carbynylcluster mit der höchsten Nuclearität, deren Struktur gelöst wurde. Nach ersten Messungen haben sie ein ungewöhnliches magnetisches Verhalten.

$[\text{Ni}_{38}\text{Pt}_6(\text{CO})_{48}\text{H}_{6-n}]^{n-}$ $\mathbf{1}$
 $\mathbf{a}, n = 3; \mathbf{b}, n = 4; \mathbf{c}, n = 5; \mathbf{d}, n = 6$

Trotz ihrer Komplexität sind die Cluster-Ionen **1** einfach zu synthetisieren. **1b** und **1c** entstehen in unterschiedlichen Verhältnissen aus dem Nickelcluster **2** und PtCl_2 oder K_2PtCl_4 (Molverhältnis ca. 1 : 1) in Acetonitril. Ihre Bildung verläuft wahrscheinlich über **1d** [Reaktion (1)]. **1d** wird sukzessive zu **1c** und **1b** protoniert [siehe Reaktions-

[*] Prof. Dr. G. Longoni, M. Manassero, A. Ceriotti, F. Demartin, M. Marchionna, G. Piva, M. Sansoni
Dipartimento di Chimica Inorganica e Metallorganica
Centro del CNR und
Istituto di Chimica Strutturistica Inorganica
Via G. Venezian 21, I-20133 Milano (Italien)