

(C-4), 101.39 ($^1J=180$ Hz; C-5), 154.49 (C-6), 130.12 (C-1), 130.75 ($^1J=189$ Hz; C-2), 39.68 (C-7), 27.94 ($^1J=128$ Hz; Me-8, Me-9), 166.22 (CO), 134.20 (i -C von Ph), 127.34 ($^1J=160$ Hz; o -C von Ph), 128.71 ($^1J=162$ Hz; m -C von Ph), 132.18 ($^1J=161$ Hz; p -C von Ph). $^1J(^{13}\text{C},^{13}\text{C})=42.9$ Hz für die Me-C-7-Kopplung.

4: $F_p=105^\circ\text{C}$; korrekte C,H,N-Analyse. – UV (EtOH): λ_{max} [nm] (ϵ) = 299 (18 700), 273 (18 900), 230 (13 700). – $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , $T=263$ K): $\delta=9.69$ (s; NH), 7.97 (d, $J=5.5$ Hz, 1 H; H-6), 7.70 (dd, $J=5.5, 1.5$ Hz, 1 H; H-5), 8.56 (d, $J=1.5$ Hz, 1 H; H-3), 5.66 und 5.31 (2 H; H-8), 2.19 (3 H; Me), 7.96 (m, 2 H; o -Phenyl-H), 7.58 (m, 1 H; p -Phenyl-H), 7.49 (m, 2 H; m -Phenyl-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3 , $T=263$ K): $\delta=166.33$ (CO), 152.09 (C-2), 150.95 (C-7), 147.41 (C-6), 140.88 (C-4), 116.57 (C-8), 116.56 (C-5), 110.79 (C-3), 134.20 (p -C von Ph), 132.23 (i -C von Ph), 128.75 (m -C von Ph), 127.34 (o -C von Ph).

Eingegangen am 13. Februar,
veränderte Fassung am 23. März 1987 [Z 2104]

- [1] P. Gesche, F. Klinger, H. Strub, J. Streith, *Tetrahedron Lett.* 21 (1980) 1223.
- [2] B. Halton, *Chem. Rev.* 73 (1973) 113; *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 19 (1980) 349; W. E. Billups, *Acc. Chem. Res.* 11 (1978) 245.
- [3] E. Carstensen-Oeser, B. Müller, H. Dürr, *Angew. Chem.* 84 (1972) 434; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 11 (1972) 422.
- [4] W. E. Billups, W. Y. Chow, K. H. Leavell, E. S. Lewis, J. L. Margrave, R. L. Sass, J. J. Shieh, P. G. Werness, J. L. Word, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 7878.
- [5] 3: Triklone Kristalle, Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2, zentrosymmetrisch): $a=8.687$, $b=10.345$, $c=16.557$ Å, $\alpha=72.79$, $\beta=103.50$, $\gamma=116.33^\circ$, $V=1265$ Å³, $\rho_{\text{calc.}}=1.251$ g cm⁻³; $Z=4$, $\lambda(\text{MoK}\alpha_1)=0.70926$ Å. 6356 Reflexe mit ($\theta-2\theta$)-Scan gemessen, 4574 Reflexe mit $I>2\sigma(I)$ zur Strukturlösung mit direkten Methoden (MULTAN 78) verwendet. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW (England) unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [6] S. J. Buckland, B. Halton, B. Stanovnik, *Tetrahedron Lett.* 27 (1986) 1309.

Molekülstruktur eines [3]-Catenats: Faltung des verketteten Systems durch Wechselwirkung zwischen den beiden Kupferkomplex-Untereinheiten**

Von Christiane O. Dietrich-Buchecker, Jean Guilhem, Abdel Kader Khemiss, Jean-Pierre Kintzinger, Claudine Pascard und Jean-Pierre Sauvage*

Seit vielen Jahren faszinieren kettenartig verschlungene, makrocyclische Systeme^[1,2]. Der Templateffekt von Übergangsmetallen ist in neuerer Zeit zur Verkettung koordinierter acyclischer Moleküle genutzt worden^[3]; Dekomplexierung der so entstandenen Catenate führte zu den entsprechenden Catenanden. [3]-Catenane, die aus drei verketteten Ringen bestehen, sind vor einigen Jahren von Schill et al. synthetisiert worden^[4]. [3]-Catenate sind hingegen erst kürzlich unter Anwendung einer erstaunlich effektiven Methode dargestellt worden^[5], die auf der oxidativen Kupplung terminaler Diine beruht^[5b]. Wir berichten hier über die Strukturuntersuchung an 1^{20} im Festkörper und in Lösung (Röntgenbeugung bzw. NMR-Spektroskopie).

[*] Dr. J.-P. Sauvage, Dr. C. O. Dietrich-Buchecker, Dr. A. K. Khemiss
Laboratoire de Chimie Organo-Minérale,
Institut de Chimie, Université Louis Pasteur
F-67000 Straßburg (Frankreich)

Dr. J. Guilhem, Dr. C. Pascard
Laboratoire de Cristallographie,
Institut de Chimie des Substances Naturelles, CNRS
F-91190 Gif-sur-Yvette (Frankreich)

Dr. J.-P. Kintzinger
Laboratoire de Chimie Organique Physique,
Institut Le Bel, Université Louis Pasteur
F-67000 Straßburg (Frankreich)

[**] Diese Arbeit wurde vom Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) gefördert. Wir danken Herrn P. Maltese für seinen Beitrag zur NMR-Untersuchung.

Dabei zeigte sich, daß sich die tatsächliche Struktur von 1^{20} drastisch von der in Abbildung 1 dargestellten unterscheidet.

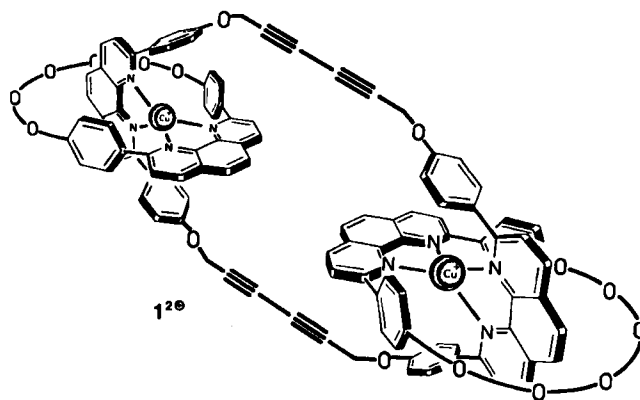


Abb. 1. Formel des [3]-Catenats 1^{20} . Die Bögen zwischen den Sauerstoffatomen entsprechen CH_2CH_2 -Einheiten.

Der Dikupfer(I)-Komplex 1^{20} enthält zwei periphere 30gliedrige Ringe, die jeweils mit dem 44gliedrigen Zentralring verkettet sind. Die durch Röntgenbeugung bestimmte Struktur von 1^{20} ist in Abbildung 2 wiedergegeben. Wegen der Größe von 1^{20} ist eine dichte Packung nicht möglich; parallel zur Achse b bilden sich Kanäle, in die sich Lösungsmittelmoleküle oder Anionen einlagern können. Ein klar unterscheidbares CH_2Cl_2 -Molekül konnte in der Mitte zwischen den 1,10-Phenanthrolin(phen)-Einheiten B und B' des mittleren Ringes lokalisiert werden.

Kristallographische Untersuchungen an einem [2]-Catenat und dem entsprechenden [2]-Catenanden hatten früher ergeben, daß sich die Formen von Catenat und Catenand stark unterscheiden; bei der Komplexbildung findet eine tiefgreifende Konformationsänderung statt^[6]. Die Molekülstruktur von 1^{20} ist auffallend von der in Abbildung 1 gezeigten verschieden, die vor Konformations- und Kristallstrukturuntersuchungen gezeichnet wurde. Die kugelförmige Gestalt von 1^{20} ist in Abbildung 2 oben gut zu erkennen. In Abbildung 2 Mitte ist die Struktur von 1^{20} aus einer anderen Blickrichtung dargestellt. Unten ist die Faltung des Zentralringes B gezeigt, dessen phen-Untereinheiten annähernd parallel stehen (Diederwinkel 7°) und 7.7 Å voneinander entfernt sind. Die Diacetylen-Ketten sind ebenfalls parallel und haben einen Abstand von 10.5 Å. Die vier Sauerstoffatome des 44gliedrigen Ringes B bilden ein 10.5×8.0 Å großes Rechteck, und die Phenylringe sind paarweise nahezu parallel ausgerichtet (Diederwinkel $\phi 1B, \phi 1B' 6^\circ$ und $\phi 2B, \phi 2B' 14^\circ$).

Die 30gliedrigen Ringe A und C, deren phen-Einheiten jeweils ähnlich zu den benachbarten phen-Einheiten des Zentralringes orientiert sind (phen A, phen B: Diederwinkel 57.8° und phen C, phen B': 58.2°), sind gleichfalls nahezu parallel. Die Kupfer(I)-Zentren sind nur 8.0 Å voneinander entfernt.

Einige wichtige Strukturmerkmale von 1^{20} sind in Tabelle 1 aufgeführt. Jeder aromatische Ring steht in engem Kontakt zu einem anderen (Entfernung <3.5 Å), wobei jeweils annähernd Parallelität gegeben ist (Diederwinkel zwischen 9° und 35° ; Durchschnitt 20°). Alle Phenylringe sind längs ihrer Bindung zur jeweiligen phen-Einheit verdrillt; der durchschnittliche Torsionswinkel beträgt 43° (35° bis 51°).

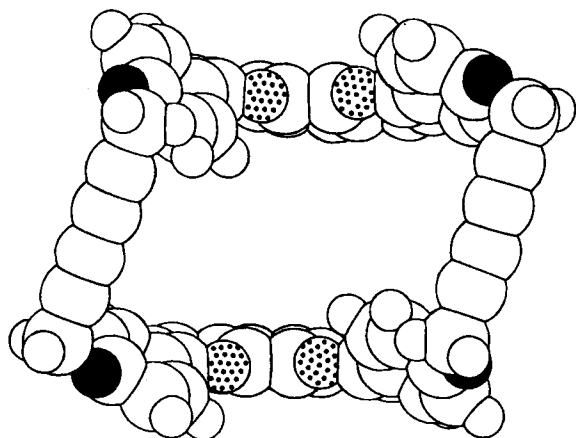
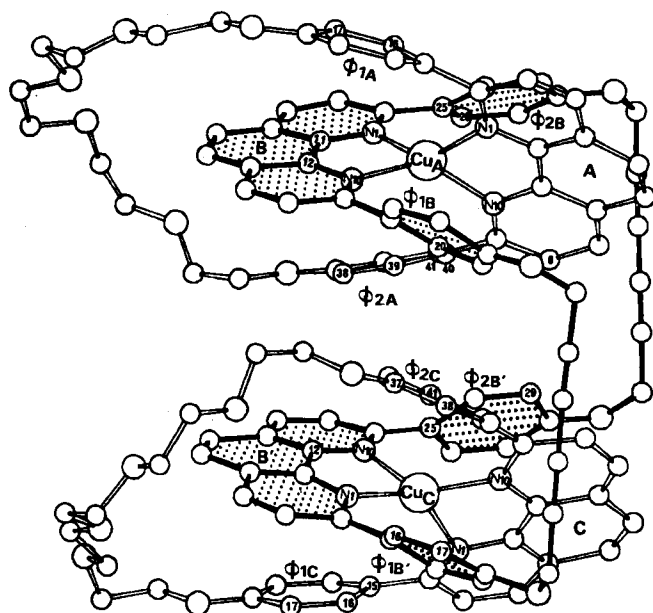
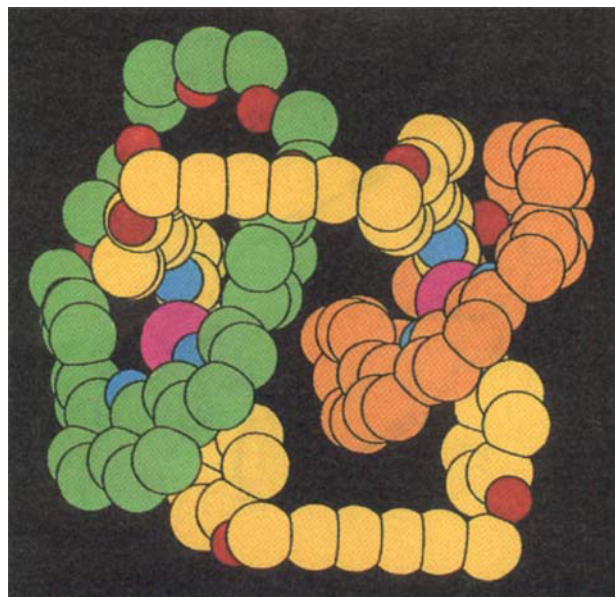


Abb. 2. Oben: Computerzeichnung der Struktur von 1^{20} im Kristall. Die Kohlenstoffatome des 44gliedrigen Ringes sind gelb, die der beiden 30gliedrigen Ringe grün und hellbraun. Die Kupfer(I)-Zentren sind purpurn, die Stickstoff- und Sauerstoffatome blau bzw. dunkelrot. Mitte: Struktur von 1^{20} im Kristall. Unten: Konformation des Zentralrings von 1^{20} in fester Phase; zu sehen sind die Faltung von B sowie seine bootartige Form. N-Atome punktiert, O-Atome schwarz.

Tabelle 1. Wichtige Abstände [Å] und Winkel [°] zwischen aromatischen Ringen [a] und Abstände zwischen Sauerstoffatomen einer 2,9-Diphenyl-1,10-phenanthrolin(dpp)-Einheit. Die Standardabweichungen betragen 0.1 Å bzw. 1°.

aromatische Teilstrukturen	Abstand	Diederwinkel
phen B	$\phi 1A$	
	N1B	20
	C12B	
phen B	$\phi 2A$	
	C11B	21
	N10B	
$\phi 2A$	$\phi 2B$	18
	C41A	
	C26B	
	C40A	
	C25B	
phen C	$\phi 2B'$	9
phen B'	$\phi 1C$	14
	N1C	
	N10B'	
	C15C	
	C12B'	
	C16C	
	C12B'	
	C17C	
phen B'	$\phi 2C$	24
$\phi 2A$	$\phi 2C$	35
$\phi 1B$	$\phi 2C$	15
phen A	$\phi 2B'$	24
	H8A	
	H29B'	
dpp-Fragment	O...O-Abstand	Abweichung vom theoret. Wert [b]
A	9.2	-1.4
C	9.2	-1.4
B	10.4	-0.2
B'	10.5	-0.1

[a] Angegeben sind nur die Abstände <3.5 Å zwischen Atomen verschiedener aromatischer Ringe. [b] Der mit normalen Bindungslängen und Winkeln (60°) berechnete Wert beträgt 10.6 Å.

Die Geometrie der 2,9-Diphenyl-1,10-phenanthrolin-Einheiten (dpp) ist bei den beiden Ringtypen unterschiedlich. Während sie in Ring B unverzerrt sind, ist in den peripheren Ringen A und C die phen-Einheit nicht mehr planar, und das dpp-Fragment ist merklich deformiert. Die Winkerverengung zwischen den Phenoxy-Einheiten (von 60° auf 50°) wird durch den verringerten Sauerstoff/Sauerstoff-Abstand verdeutlicht; letzterer ist im großen Ring B normal.

Wie die in Tabelle 2 aufgeführten Daten zeigen, sind die Cu-Koordinationsgeometrien nicht gleich: Um Cu_A sind die beiden phen-Einheiten symmetrisch angeordnet, bei Cu_C ist phen C so verschoben, daß eines seiner Stickstoffatome in der phen B'/ Cu_C -Ebene liegt; dies erinnert an die Struktur des früher untersuchten Kupfer(I)-[2]-catenats^[6].

Tabelle 2. Strukturdetails um die Cu-Zentren.

Cu _A -Umgebung		Cu _C -Umgebung	
Winkel [°]			
N1A Cu N10A	80.4	N1C Cu N10C	80.2
N1B Cu N10B	81.2	N1B' Cu N10B'	81.9
N1A Cu N1B	113.7	N1C Cu N1B'	133.9
N1A Cu N10B	138.6	N1C Cu N10B'	99.2
N10A Cu N1B	139.4	N10C Cu N1B'	132.9
N10A Cu N10B	114.0	N10C Cu N10B'	130.8
Abstände [Å]			
Cu N1A	2.01	Cu N1C	2.13
Cu N10A	2.00	Cu N10C	1.93
Cu N1B	2.04	Cu N1B'	2.05
Cu N10B	2.03	Cu N10B'	2.05

Die Faltung von 1^{20} und die Annäherung der beiden Kupfer(I)-Komplex-Untereinheiten konnten unabhängig von der Röntgen-Strukturanalyse auch durch 1H -NMR-Messungen in Lösung beobachtet werden. Das 1H -NMR-

Spektrum von $1^{2\oplus}$ und ein NOE-Differenzspektrum sind in Abbildung 3 dargestellt. Aus dem ^1H - und dem ^{13}C -NMR-Spektrum^[8] lassen sich folgende Fragmente identifizieren: zwei dpp-Einheiten in der Umgebung eines Cu^{I} -Zentrums, eine $\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{OCH}_2)_4\text{CH}_2$ -Kette und eine Propargylgruppe. Alle Wasserstoffatome wurden durch dipolare Korrelations-2D-NMR-Messungen^[9] zugeordnet, wobei eindeutig zwischen den Signalen der 30gliedrigen Ringe A und C (ausgehend von $\text{OCH}_2\alpha$) und denen des Zentralringes B (ausgehend von der propargylischen CH_2 -Gruppe) unterschieden werden konnte.

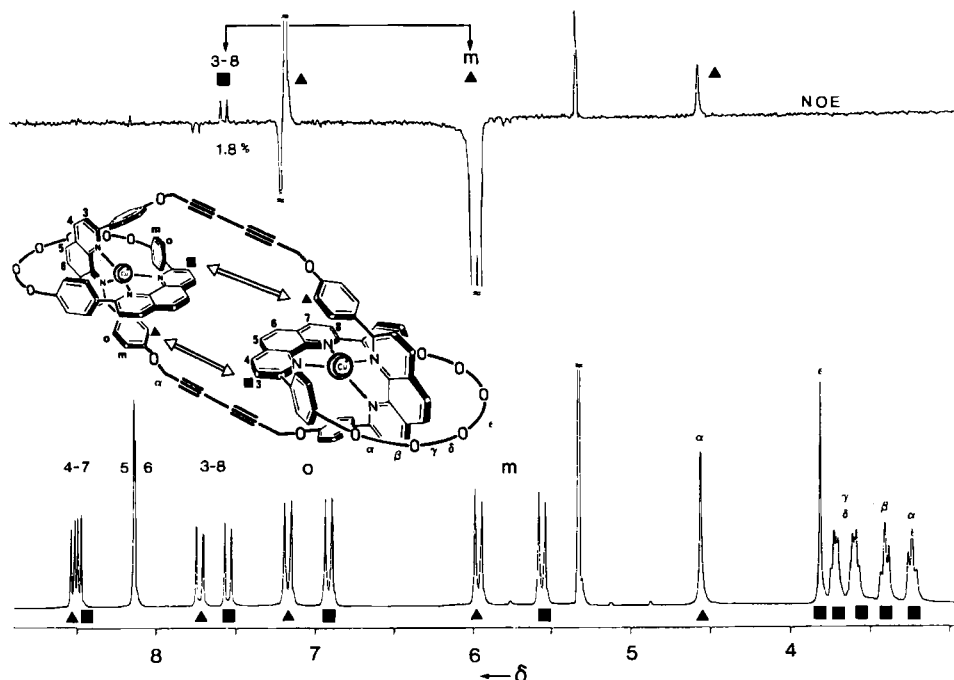


Abb. 3. ^1H -NMR-Spektrum von $1^{2\oplus}$ (200 MHz) in CD_2Cl_2 (unten). Die mit schwarzen Quadraten gekennzeichneten Signale gehören zu den Ringen A und C, die mit Dreiecken markierten zum großen Ring B. Das durch teilweise Sättigung von H_m (Ring B) erhaltene Differenzspektrum (oben) zeigt einen deutlichen Overhauser-Effekt [7] bei der propargylischen OCH_2 -Gruppe, einen Multipletteffekt bei H_m , einen geringen negativen 3-Spineffekt bei $\text{H}_{3,8}$ (Ring B) und einen 1.8% betragenden Effekt bei $\text{H}_{3,8}$ (Ringe A und C). Die Wechselwirkung zwischen H_m (Ring B) und $\text{H}_{3,8}$ (Ringe A und C) wird durch einen Doppelpfeil angezeigt. Im festen Zustand sind die Interfragment-Kontakte zwischen H_m (Ring B) und $\text{H}_{3,8}$ (Ringe A und C) offensichtlich (siehe Tabelle 1 und Abb. 2).

Im Vergleich zu den dpp- ^1H -NMR-Signalen eines aus zwei 30gliedrigen Ringen bestehenden verwandten [2]-Catenats sind alle entsprechenden Signale von $1^{2\oplus}$ hochfeldverschoben^[11,10]. Diese Abschirmung weist darauf hin, daß die Phenyl/Phenyl- und Phenyl/phen-Stapelungen zwischen den beiden Komplexeinheiten in Lösung beibehalten werden. Eine Übereinstimmung der Molekülkonformation im Festkörper und in Lösung wird auch durch Beobachtung eines Kern-Overhauser-Effektes (NOE) zwischen H_m des 44gliedrigen Ringes und $\text{H}_{3,8}$ der peripheren Ringe bestätigt (Abb. 3 oben). Dieser NOE ist ohne Faltung kaum zu erklären. Im Kristall wurden entsprechend kurze Abstände gefunden (Tabelle 1): $\text{H}8\text{A}$ und $\text{H}29\text{B}'$ (entsprechend einem $\text{H}_{3,8}$ von Ring A und einem H_m von Ring B) sind 2.30 Å voneinander entfernt.

Die Faltung des 44gliedrigen Ringes und die globuläre Gestalt des Moleküls können durch eine stabilisierende π - π -Wechselwirkung zwischen den aromatischen Ringen der beiden Kupferkomplex-Untereinheiten erklärt werden. Bemerkenswert ist, daß die „Tertiärstruktur“ von $1^{2\oplus}$ (Analogie zu Proteinen) stabil genug ist, um in Lösung zu bestehen. Die gefaltete Struktur von $1^{2\oplus}$ und die intramoleku-

lare Stapelung erinnern an kürzlich beschriebene Systeme von kationischen Edelmetallkomplexen, die an einen makrocyclischen Polyether gebunden sind (zweite Koordinationssphäre), der so gefaltet ist, daß seine Struktur sich der Form des Übergangsmetallkomplexes anpaßt^[11].

Experimentelles

Kristallographische Untersuchung: Kristalle von $1[\text{BF}_4]_2$ ($0.5\text{ mm} \times 0.3\text{ mm} \times 0.1\text{ mm}$) wurden aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_6\text{H}_6$ gezüchtet und in eine Kapillare eingeschmolzen. Kristalldaten wurden bei 1.1 Å Auflösung ($\theta_{\text{max}} = 45^\circ$) mit einem automatischen Philips-PW-1100-Diffraktometer gesammelt. Wellen-

länge 1.5418 Å; Graphitmonochromator. Von 10472 gemessenen Reflexen wurden 5561 ($I < 3\sigma(I)$) für die Berechnungen verwendet. Endgültiger R -Wert: 14% für 181 identifizierte Atome der asymmetrischen Einheit. $[\text{C}_{128}\text{H}_{104}\text{N}_8\text{O}_{16}\text{Cu}_2][\text{BF}_4]_2$: $M_r = 2309$; monoklin, $P2_1/a$; $a = 28.355(16)$, $b = 31.262(18)$, $c = 15.115(10)$ Å, $\beta = 103.9(2)^\circ$, $V = 12980$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{exp.}} = 1.18$ (12% Lösungsmittel, CH_2Cl_2 und Benzol).

NMR-Messungen: Die Spektren wurden entweder auf einem Bruker-WP-200-SY- oder auf einem Bruker-AN-400-Spektrometer mit Standardsoftware aufgenommen. Es wurden entgaste und in 5mm-Röhrchen eingeschmolzene Proben mit ca. 2.5 mg $1^{2\oplus}$ in 0.5 mL CD_2Cl_2 verwendet.

Eingegangen am 4. Februar 1987 [Z 2088]

- [1] E. Wasserman, *J. Am. Chem. Soc.* 82 (1960) 4433.
- [2] G. Schill: *Catenanes, Rotaxanes and Knots*, Academic Press, New York 1971, zit. Lit.
- [3] C. O. Dietrich-Buchecker, J. P. Sauvage, J. P. Kintzinger, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 5095; C. O. Dietrich-Buchecker, J. P. Sauvage, J. M. Kern, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 3043.
- [4] G. Schill, K. Rissler, H. Fritz, W. Vetter, *Angew. Chem.* 93 (1981) 197; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 187, zit. Lit.
- [5] a) J. P. Sauvage, J. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 6108; b) C. O. Dietrich-Buchecker, A. Khemiss, J. P. Sauvage, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 186, 1376.
- [6] M. Cesario, C. O. Dietrich-Buchecker, J. Guilhem, C. Pascard, J. P. Sauvage, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 244.

- [7] J. H. Noggle, R. E. Schirmer: *The Nuclear Overhauser Effect, Chemical Applications*, Academic Press, New York 1971.
- [8] ^{13}C -NMR-Spektrum (100 MHz, CD_2Cl_2 , TMS, δ -Werte (CD_2Cl_2 : $\delta=54.2$)): dpp-Fragmente: 159.45, 158.0, 156.85, 155.9, 143.95, 143.6, 138.5, 137.7, 132.4, 132.4, 130.1, 129.8, 128.8, 128.5, 127.85, 127.0, 124.6, 124.2, 113.5, 113.15; $\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{OCH}_2)_4\text{CH}_2$ -Kette: 71.85, 71.55, 71.4, 69.4, 67.6; propargylische CH_2 -Gruppe: 56.05; acetylenische C-Atome: 75.65, 71.35.
- [9] Phasensensitives NOESY-NMR-Experiment bei 400 MHz. Wir danken Dr. A. Pagelot (Sadis Bruker) für dieses Spektrum.
- [10] ^1H -NMR-Signale des Zentralrings B und der peripheren Ringe (CD_2Cl_2 , TMS, δ -Werte (CD_2Cl_2 : $\delta=5.32$)). Zum Vergleich sind die entsprechenden Werte eines [2]-Catenats mit zwei verketteten 30gliedrigen Ringen [3] in Klammern angegeben: $\text{H}_{4,7}$: 8.51, 8.49 (8.66); $\text{H}_{5,6}$: 8.13, 8.14 (8.28); $\text{H}_{3,8}$: 7.72, 7.54 (7.87); $\text{H}_{1,10}$: 7.16, 6.90 (7.37); H_{m} : 5.96; 5.54 (6.02); $\text{CH}_2(\alpha,\beta,\gamma,\delta)$: —; 3.2–3.8 (3.4–3.7); $\text{CH}_2(\epsilon)$: —; 3.80 (3.82); propargylische CH_2 -Gruppe: 4.55; — (—).
- [11] H. M. Colquhoun, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Angew. Chem.* 98 (1986) 483; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 487, zit. Lit.

Makrocyclische Diene durch metathetische Dimerisierung von Cyclohepten und Cycloocten an $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$ **

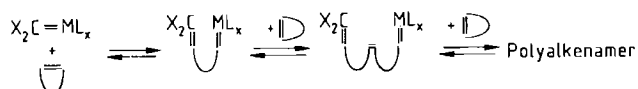
Von Siegfried Warwel*, Hans Kätker und Claudia Rauenbusch

Professor Friedrich Asinger zum 80. Geburtstag gewidmet

Praktikable Synthesen cyclischer Kohlenwasserstoffe enden bisher beim C_{12} -Ring; 1,5,9-Cyclododecatrien wird durch Butadien-Cyclotrimerisierung auch industriell hergestellt^[1]. Wir berichten hier über eine einfache Einstufensynthese des C_{14} -Rings und des C_{16} -Rings ausgehend von technisch zugänglichem Cyclohepten bzw. Cycloocten unter Anwendung der Olefin-Metathese^[2] als Reaktionsprinzip.

Die Metathese von Cycloolefinen führt normalerweise zu ungesättigten, vorzugsweise linearen Polymeren, den „Polyalkenameren“, als Haupt- und zu cyclischen Oligomeren als Nebenprodukt. Diese Produktzusammensetzung erklärt sich aus dem für die Olefin-Metathese akzeptierten Carben-Mechanismus^[3]:

- durch intermolekulare Reaktionen der Cycloolefine mit den aus homogenen oder heterogenen Metathese-Katalysatoren gebildeten Carbenmetall-Komplexen (aktive Katalysatorspezies) entstehen über Metallacyclobutane als zentrale Zwischenstufen lineare Polymere (Schema 1).



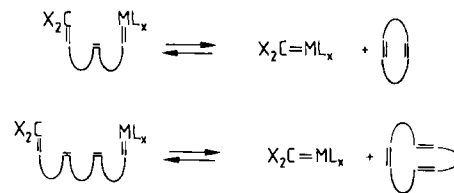
Schema 1.

- durch intramolekulare Reaktionen des Carbenmetall-Zentrums einer wachsenden Polymerkette mit C-C-Doppelbindungen desselben Moleküls werden cyclische Oligomere gebildet; Schema 2 zeigt mögliche Reaktionswege der Dimer- und Trimer-Bildung.

Zwar kann der Oligomeren-Anteil durch Anwendung des Ziegler-Ruggli-Verdünnungsprinzips bei Einsatz von

[*] Prof. Dr. S. Warwel, Dipl.-Chem. H. Kätker, C. Rauenbusch
Institut für Technische Chemie und Petrochemie
der Technischen Hochschule
Worringer Weg 1, D-5100 Aachen

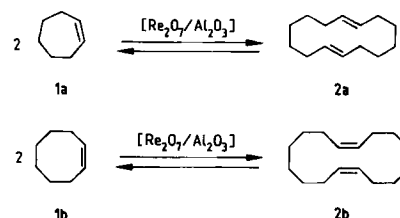
[**] Olefin-Metathese, 14. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 13. Mitteilung: S. Warwel, W. Winkel Müller, *J. Mol. Catal.* 28 (1985) 247.



Schema 2.

Cycloocten deutlich gesteigert werden^[4], doch standen der präparativen Nutzung der Reaktion, z. B. für die Gewinnung makrocyclischer Diene, bisher die geringen Ausbeuten entgegen^[5].

Mit $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$ als Katalysator und Durchführung der Reaktion in einer Soxhlet-ähnlichen Umlaufapparatur, in der durch ein niedrig siedendes Solvens (Pentan, Hexan) stets nur geringe Mengen an Cycloolefin dem als Festbett angeordneten Katalysator zugeführt werden, konnten wir nun Cyclohepten **1a** glatt in 1,8-Cyclotetradecadien **2a** und Cycloocten **1b** in 1,9-Cyclohexadecadien **2b** und größere Makrocyclen umwandeln. Durch Zusatz von $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ zu $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$ konnte die Aktivität des Katalysators noch gesteigert werden (vgl. auch ^[6]).



Ein Charakteristikum unserer Arbeitsweise ist neben der geringen Edukt-Konzentration am Katalysator eine kurze Kontaktverweilzeit und damit der schnelle Abtransport der Metatheseprodukte, wodurch Folgereaktionen zu höheren Oligo- und Polymeren erschwert werden. Überraschenderweise verhalten sich **1a** und **1b** deutlich unterschiedlich in der Metathesereaktion (Tabelle 1). Während die Reaktion von Cycloocten **1b** zu einer Homologenreihe cyclischer Oligomere führt, die neben dem angestrebten 1,9-Cyclohexadecadien **2b** auch noch die höheren Polyene in größerer Konzentration enthält, entsteht aus Cyclohepten **1a** mit einer Selektivität von 80% bevorzugt 1,8-Cyclotetradecadien **2a**.

Tabelle 1. Metathetische Dimerisierung von Cyclohepten **1a** und Cycloocten **1b** an $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$, aktiviert durch $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$.

	Cyclohepten 1a	Cycloocten 1b
Umsatz [%]	85	90
Selektivität für 2 [%]	80	34
Ausbeute an 2 [%] [a]	68 (2a)	30 (2b)
Produktzusammensetzung [Gew.-%] [b]		
Dimer	80 (2a)	34 (2b)
Trimer	8	26
Tetramer	1	12
Pentamer	Spur	7
Höhere Oligomere und Polymere	11	21

[a] Isoliertes Dien, Ausbeute bezogen auf **1**. Ausbeuten bei Abwesenheit von $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ für **2a**: 60%, für **2b**: 25%. [b] Gaschromatographisch (GC) ermittelt: 50 m × 0.25 mm Innendurchmesser, Fused Silica, OV1; Temperaturprogramm: 50–280°C, 5 min isotherm, 8°C/min (1.0 bar N_2) und Gelpermeationschromatographie (GPC): Polystyrol-Gel mit 2% Divinylbenzol vernetzt, Tetrahydrofuran (THF) als Elutionsmittel [11].