

- [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; $\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{OCH}_2)\text{CH}_2$ -Kette: 71.85, 71.55, 71.4, 69.4, 67.6; propargylistische 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 (Sadtis 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); $\text{H}_{1,8}$: 7.72, 7.54 (7.87); $\text{H}_{9,10}$: 7.16, 6.90 (7.37); $\text{H}_{11,12}$: 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); propargylistische 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 $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$ **

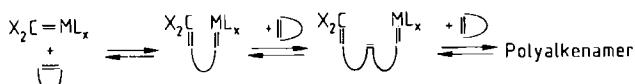
Von Siegfried Warwel*, Hans Kätker und
Claudia Rauenbusch

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).



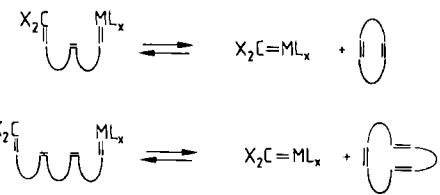
Schema 1.

- 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

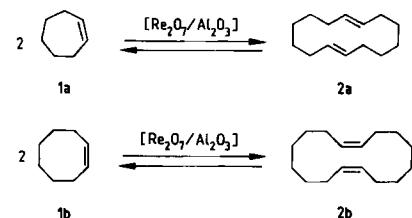
[**] Olefin-Metathese, 14. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 13. Mitteilung: S. Warwel, W. Winkelmüller, *J. Mol. Catal.* 28 (1985) 247.



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 2a [%]	80	34
Ausbeute an 2a [%] [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 \times 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].

Tabelle 2. Anteil der Konfigurationsisomere von **2a** und **2b** [%] [a]; in Klammern Gleichgewichtswerte nach [7].

Isomer	2a	2b
<i>trans-trans</i>	87.8 (90.2)	16.2 (17.7)
<i>cis-trans</i>	8.7 (7.5)	57.5 (59.2)
<i>cis-cis</i>	3.5 (2.3)	26.3 (23.1)

[a] Ermittelt durch GC, vgl. Tabelle 1.

Bei beiden cyclischen Dienen liegt jeweils das thermodynamische Gleichgewichtsgemisch der Konfigurationsisomere vor (Tabelle 2). Während dieses bei **2a** zu 90% aus dem *trans-trans*-Isomer besteht, setzt es sich bei **2b** praktisch statistisch aus den drei möglichen Stereoisomeren zusammen.

Die bevorzugte Bildung des C₁₄-Ringes bei der Metathese von Cyclohepten führen wir auf die besondere konformative Stabilität von *trans-trans*-1,8-Cyclotetradecadien zurück^[8].

Arbeitsvorschriften^[10]

2a: In einem 250 mL-Dreihalskolben wird eine Mischung aus 11.6 g (0.12 mol) **1a** und 45 mL *n*-Pentan zum Sieden erhitzt. Die Dampfphase wird durch ein beheiztes Rohr zu einem Intensivkühler (-25°C) geführt, wo sie kondensiert. Das Kondensat durchläuft einen beheizten Schlangenkühler, wo es auf 35°C temperiert wird, und tropft dann auf eine Schüttsschicht aus 6.7 g Re₂O₇/Al₂O₃ (3.5 Gew.-% Re₂O₇, auf γ -Al₂O₃). Typenbezeichnung des Al₂O₃: CK 300 der Akzo; Katalysator-Herstellung: vgl. [9], die vor Versuchsbeginn mit 5.8 mL einer 0.25 M Lösung von Sn(CH₃)₄ in *n*-Hexan getränkt wurde. Nach Durchgang durch die Katalysatorschicht gelangt das Reaktionsgemisch in den Kolben zurück, wo sich die Metatheseprodukte anreichern, während nicht umgesetztes **1a** durch das niedrig siedende Solvens wieder dem Katalysator zugeführt wird. Nach 24 h werden Solvens und nicht umgesetztes **1a** abdestilliert. Eine Sublimation des Rückstands bei $60^{\circ}\text{C}/10^{-3}$ Torr liefert 7.9 g (68%) **2a**. Fp = 64°C . Korrekte Elementaranalyse. MS (70 eV): *m/z* 192 (M⁺, 12%), IR (KBr): 3045 (ν =C—H); 2975, 2940, 2875 (ν —CH₂—); 1650 (C=C); 1475, 1445 (δ —CH₂—); 980 (γ =C—H); 722 (γ =C—H) cm⁻¹. ¹H-NMR (90 MHz, TMS): δ = 1.33 (s, 12 H); 2.02 (s, 8 H); 5.20 (m, 4 H). — Die Metathese von **2a** mit Ethen im Autoklav (50 bar, 90°C) liefert am gleichen Katalysator erwartungsgemäß ausschließlich 1,8-Nonadien. Die Hydrierung von **2a** an Pd/C führt quantitativ zu Cyclotetradecan.

2b: Ansatz: 11.2 g Re₂O₇/Al₂O₃, getränkt mit 9.7 mL einer 0.25 M Lösung von Sn(CH₃)₄ in *n*-Hexan; 22.7 g (0.21 mol) Cycloocten, 140 mL *n*-Hexan. Versuchsdurchführung wie oben, jedoch Katalysator-Temperatur 50°C , Reaktionszeit 72 h und Isolierung von **2b** durch Rektifikation. Ausbeute von **2b**: 6.3 g (30%). Kp = $115^{\circ}\text{C}/10^{-3}$ Torr. Korrekte Elementaranalyse. MS (70 eV): *m/z* 220 (M⁺, 21%), IR (KBr): 3005 (ν =C—H); 2980, 2920, 2850 (ν —CH₂—); 1650 (C=C); 1460, 1440 (δ —CH₂—); 970 (γ =C—H); 725 (γ =CH) cm⁻¹. ¹H-NMR (90 MHz, TMS): δ = 1.31 (s, 16 H); 2.03 (s, 8 H); 5.40 (m, 4 H). — Die Metathese von **2b** mit Ethen im Autoklav (50 bar, 90°C) liefert am gleichen Katalysator erwartungsgemäß ausschließlich 1,9-Decadien. Die Hydrierung von **2b** an Pd/C führt quantitativ zu Cyclohexadecan.

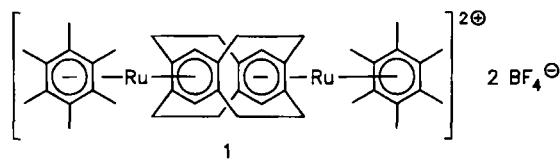
Eingegangen am 12. März 1987 [Z 2138]

- [1] G. Wilke, *Angew. Chem.* 69 (1957) 397; 75 (1963) 10; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2 (1963) 105; K. Kosswig in: *Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie*, 4. Aufl. Bd. 9, Verlag Chemie, Weinheim 1975, S. 676.
- [2] Übersichten: J. Ivin: *Olefin Metathesis*, Academic Press, London 1983; V. Dragutan, A. T. Balaban, M. Dimonie: *Olefin Metathesis and Ring-Opening Polymerization of Cyclo-Olefins*, Wiley, Chichester/Editura Academiei, Bukarest 1985.
- [3] J. L. Hérisson, Y. Chauvin, *Makromol. Chem.* 141 (1970) 161.
- [4] H. Höcker, R. Musch, *Makromol. Chem.* 157 (1972) 201.
- [5] L. Turner, C. P. C. Bradshaw, Br. Pat. 1105565 (6. März 1968), British Petroleum Co.; L. G. Wideman, *J. Org. Chem.* 33 (1968) 4541; E. Wasserman, D. A. Ben-Esraim, R. Wolovsky, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1968) 3286; H. J. Alkema, R. Van Helden, Br. Pat. 1118517 (3. Juli 1968), Shell Internationale Research Maatschappij N.V.
- [6] H.-J. Eberle, F.-H. Kreuzer, N. Zeitler, *DOS* 3924977 (22. Mai 1986), Consortium für elektrochemische Industrie GmbH.
- [7] J. Dale, C. Moussebois, *J. Chem. Soc. C* 1966, 264.
- [8] C. Moussebois, J. Dale, *J. Chem. Soc. C* 1966, 260.
- [9] S. Warwel, H. Ridder, G. Hachen, *Chem.-Ztg.* 107 (1983) 115.
- [10] Vgl. auch H. Kätker, *Dissertation*, Technische Hochschule Aachen 1987.
- [11] Wir danken Herrn Dr. H. Keul, Aachen, für die Ausführung der GPC-Analysen.

Elektronendelokalisierung in Rutheniumkomplexen polycyclischer Arene**

Von Klaus-Dieter Plitzko und Virgil Boekelheide*

Die Entdeckung des Creutz-Taube-Ions^[1] stimulierte viele experimentelle^[2] und theoretische Arbeiten^[3] zum intramolekularen Einelektronen-Transfer bei gemischtvalem Ionen. Viel weniger ist über intramolekulare Multielektronen-Transfers bekannt. Erst kürzlich haben wir über den Komplex **1** berichtet, der das erste diskrete gemischtvale Molekülion (Klasse II) enthält, bei dem ein Netto-



Zweielektronen-Übergang stattfindet^[4]. Fast gleichzeitig erschien die erste quantitative theoretische Analyse eines intramolekularen Zweielektronen-Transfers, die das Modell der vibronischen Kopplung (PKS) anwendete^[5]. Aufgrund unserer Studien über Diruthenium-Komplexe von [2_n]Cyclophanen interessieren wir uns für verschiedeneartige Kohlenwasserstoff-Liganden. Frühere Arbeiten von Hendrickson et al.^[6] über Dieisen-Komplexe polycyclischer Arene wiesen auf gemischtvale Eigenschaften mit Ein-Elektronen-Übergang hin. Es erschien uns wichtig, einige Beispiele von Diruthenium-Komplexen polycyclischer Arene zu untersuchen, um ihre Eigenschaften als gemischtvale Ionen mit einem Netto-Zweielektronen-Transfer mit denen von **1** zu vergleichen.

Wir beschreiben hier Synthese und Eigenschaften der Bis(η⁶-hexamethylbenzol)diruthenium-Komplexe von Phenanthren, **3**, und von 9,10-Dihydrophenanthren, **6**. Das Kation von **3** ist ein typisches gemischtvales Ion der Klasse II, ähnlich dem Kation von **1**, aber mit einer viel größeren Energiebarriere für die intramolekulare Elektronen-Übertragung. Überraschenderweise tritt beim Kation von **6** über den gesamten experimentell zugänglichen Temperaturbereich eine Elektronendelokalisierung auf. Man kann nicht mit Sicherheit sagen, ob in diesem Kation vollständige Delokalisierung der Elektronen vorliegt oder ob es ein Ion der Klasse II ist, das eine sehr geringe Energiebarriere für den Elektronen-Transfer aufweist. In jedem Fall ist das Kation von **6** ein höchst ungewöhnliches „gemischtvales“ Ion mit Ruthenium in niedrigen Oxidationsstufen.

Die Synthese der Komplexe **2** und **5** verläuft leicht und in hoher Ausbeute durch die Reaktion von Phenanthren bzw. 9,10-Dihydrophenanthren mit dem Solvenskomplex von (η⁶-Hexamethylbenzol)ruthenium(II)-bis(tetrafluoroborat), wenn die für **1** erfolgreiche Arbeitsvorschrift adaptiert^[4], als Lösungsmittel jedoch Propylencarbonat benutzt wird^[7]. Cyclovoltammetrische und coulometrische Messungen an **2** ergaben zwei reversible Zweielektronen-Übergänge, die der Bildung von **3** und **4** entsprechen: $E_{1/2}^{\text{I}}$ (vs. SCE) = -0.185 ± 0.005 V und $E_{1/2}^{\text{II}} = -0.677 \pm 0.005$ V. Aus der Differenz (492 mV) der beiden Redoxpotentiale lässt sich die Komproportionierungskonstante (K_c) für

[*] Prof. Dr. V. Boekelheide, Dr. K.-D. Plitzko
Department of Chemistry, University of Oregon
Eugene, OR 97403 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (Nr. CHE-8219282) gefördert. K.-D. P. dankt der Studienstiftung des Deutschen Volkes für ein Promotionsstipendium (1985–1987).