

- [1] A. J. Thomson in P. Harrison (Hrsg.): *Metalloproteins - Metal Proteins with Redox-Roles, Part 1*, VCH, Weinheim 1985, Kap. 3.
- [2] J. M. Berg, R. H. Holm in T. G. Spiro (Hrsg.): *Iron-Sulfur Proteins*, Wiley, New York 1982, Kap. 1.
- [3] M. A. Bobrik, E. J. Laskowski, R. W. Johnson, W. O. Gillum, J. M. Berg, K. O. Hodgson, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* 17 (1978) 1402.
- [4] W. Simon, B. Krebs, G. Henkel, unveröffentlicht.
- [5] **Arbeitsvorschrift:** Alle Operationen müssen wegen der extremen Oxidationsempfindlichkeit der Komponenten in geschlossenen Apparaturen unter Schutzgas (N₂ oder Ar) durchgeführt werden. - 1: Zu einer Suspension von 1.83 g (4 mmol) [Et₄N][FeCl₄] in 25 mL Aceton werden 16 mmol NaTePh (dargestellt aus 3.27 g (8 mmol) Ph₂Te₂ und 0.61 g (16 mmol) NaBH₄ in Ethanol) in 10 mL Ethanol gegeben. Der sich augenblicklich bildende rote Niederschlag wird abgesaugt und im Vakuum getrocknet. Ausbeute quantitativ; korrekte C,H,N-Analyse. - 2: Zu einer Suspension von 4.54 g (4 mmol) 1 in 40 mL Acetonitril wird eine NaHTe-Lösung getropft, die durch Umsetzung von 0.51 g (4 mmol) Te-Pulver mit NaBH₄ in dreifachem Überschuß in Ethanol, Abziehen des Lösungsmittels und Aufnahme des Rückstandes in 30 mL Acetonitril entsteht. Dabei bildet sich eine tief violette Lösung, aus der sich nach Filtrieren bei -25°C schwarze Kristalle von 2 mit einer Kantenlänge bis zu mehreren mm abscheiden. Die Kristalle geben im Vakuum das gebundene Acetonitril ab. Ausbeute 30%; korrekte C,H,N-Analyse. ¹H-NMR-Spektrum (CD₃CN, 300 MHz, δ -Werte, in Klammern: ($\Delta H/H_0$)_{calc}): *m*-H, 11.8 (-4.6); *o*-H, 3.3 (+4.5); *p*-H, 0.9 (+6.3); diamagnetischer Standard: Ph₂Te₂; *o*-H, 7.8; *m*-H und *p*-H, 7.2. - UV/VIS (DMF): λ_{max} = 269, 311, 346 (sh), 536 nm (br, w).
- [6] Kristalldaten: Syntex-P2₁-Vierkreisdiffraktometer, MoK α -Strahlung, Graphitmonochromator, Szintillationszähler, 2θ - θ -Scan, $T = -120^\circ\text{C}$, empirische Absorptionskorrektur. 2: triklin, Raumgruppe *P*1, $a = 11.416(2)$, $b = 13.107(3)$, $c = 13.820(3)$ Å, $\alpha = 112.36(2)$, $\beta = 111.01(2)$, $\gamma = 98.94(2)^\circ$, $V = 1680.2$ Å³, $Z = 1$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.97$ g cm⁻³, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 44.3$ cm⁻¹, Kristalldimensionen $0.23 \times 0.19 \times 0.18$ mm, $2\theta_{\text{max}} = 54^\circ$, 7370 unabhängige Reflexe, $R(R_{\text{int}}) = 0.028$ (0.038) für 7349 Reflexe mit $F_0 > 3.92\sigma(F_0)$. EXTL- und SHELXTL-Programme, Strukturlösung mit direkten Methoden, Kleinst-Quadrat-Anpassung, 351 Variable, H-Atome auf idealisierten Positionen mit isotropen Temperaturfaktoren ($U(\text{H}) = 1.2 U_{\text{eq}}(\text{C})$), alle anderen Atome verfeinert mit anisotropen (Fe, Te) oder isotropen (N, C) Temperaturfaktoren, ein Skalierungsfaktor, Methylengruppen eines Et₄N-Kations fehlgeordnet (Besetzung 1:2). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52620, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [7] W. Bronger, M. Kimpel, D. Schmitz, *Angew. Chem.* 94 (1982) 562; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 544; *Acta Crystallogr. Sect. B* 39 (1983) 235.
- [8] J. G. Reynolds, E. J. Laskowski, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 5315.
- [9] E. J. Laskowski, J. G. Reynolds, R. B. Frankel, S. Foner, G. C. Papaefthymiou, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 6562.

Eine nicht-stereospezifische Diels-Alder-Reaktion**

Von Herbert Meier*, Heinz-Ludwig Eckes,
Hans-Peter Niedermann und Heinz Kolshorn

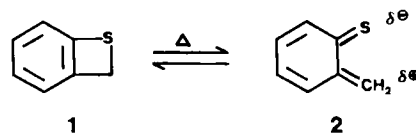
Professor Ernst Bayer zum 60. Geburtstag gewidmet

Seit ihrer Entdeckung vor rund 60 Jahren^[1] ist die Diels-Alder-Reaktion in präparativer wie in mechanistisch-theoretischer Hinsicht ein zentrales Thema der Organischen Chemie^[2]. Bereits *Diels* und *Alder* haben die Stereospezifität als wesentlichen Aspekt dieser [4+2]-Cycloaddition herausgestellt. Für die weit überwiegende Zahl der Beispiele gilt der konzertierte Mechanismus heute als Grundlehrbuchwissen. Man kennt nur wenige Fälle, in denen die Konfiguration von Dien oder Dienophil bei der Produktbildung nicht erhalten bleibt^[3].

Auf der Basis der Grenzorbitaltheorie läßt sich annehmen, daß große Energiedifferenzen (HOMO(Dien)-

LUMO(Dienophil) und HOMO(Dienophil)-LUMO(Dien) eine entscheidende Voraussetzung dafür sein können, daß sich ein mit dem konzertierten Mechanismus konkurrierender Zweistufen-Mechanismus durchsetzt^[2]. Vor kurzem haben *Huisgen* et al. an einem sehr eindrucksvollen Beispiel gezeigt, daß dieser Effekt zusammen mit einer starken sterischen Hinderung die Stereoselektivität bei der eng verwandten 1,3-dipolaren Cycloaddition verringert^[10].

Um so überraschender ist es, daß das Heterodien 2 trotz energetisch günstig liegender Grenzorbitale und trotz Abwesenheit von signifikanten sterischen Behinderungen *stereospezifisch* reagieren kann.



Benzothiet 1 eignet sich wegen seiner leichten thermischen Ringöffnung zu 2 als Synthon für den Aufbau vieler Heterocyclen^[11]. Die *o*-chinoide Form 2 hat nach MNDO-Rechnungen ein tiefliegendes LUMO und ein relativ hochliegendes HOMO (Abb. 1); sie kann somit als 4 π - (oder 8 π -) Komponente in Cycloadditionen mit elektronenreichen oder elektronenarmen Olefinen 3 (2 π -Komponenten) eingesetzt werden.

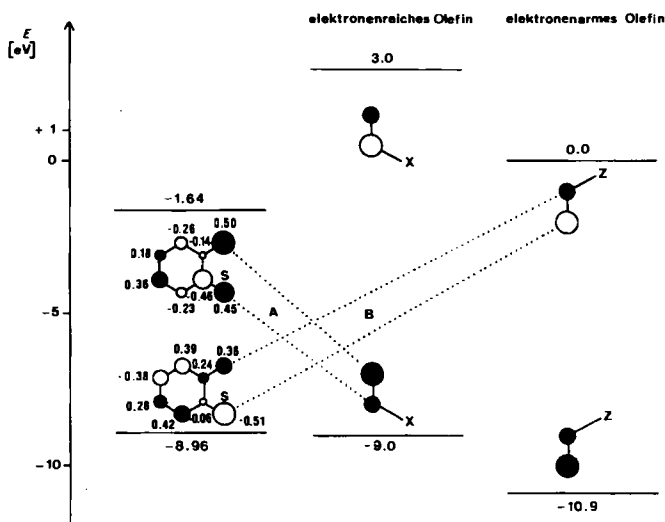


Abb. 1. Grenzorbitale von 2, berechnet nach der MNDO-Methode [12], und Abschätzung der Regio- und Periselectivität von [4, + π 2]-Cycloadditionen. (A, B siehe Text).

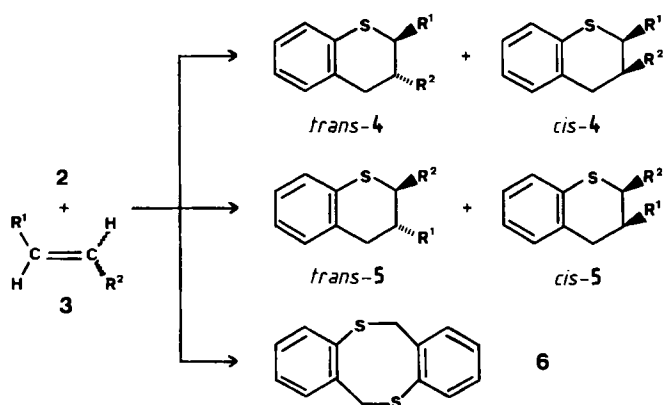
Aus den Orbitalkoeffizienten wird deutlich, daß 2 an den exocyclischen Positionen angegriffen werden sollte; außerdem erkennt man in Abbildung 1 die bevorzugte Additionsrichtung für elektronenreiche Olefine. Die Substituenten X sollten im Cycloaddukt die α -Stellung zum Schwefel einnehmen (Korrelation A). Bei elektronenarmen Olefinen erscheinen beide Additionsrichtungen möglich, wobei für die Substituenten Z eine leichte Bevorzugung der β -Position im Addukt anzunehmen ist (Korrelation B).

Während die vorhergesagte Periselectivität streng eingehalten wird, verlaufen die Reaktionen nur im Fall A vollständig regioselektiv; im Fall B beobachtet man außer dem vorhergesagten Hauptprodukt noch ein Nebenprodukt mit umgekehrter Orientierung des Dienophils. Stets konkur-

[*] Prof. Dr. H. Meier, Dipl.-Chem. H.-L. Eckes, Dr. H.-P. Niedermann, Dipl.-Chem. H. Kolshorn
Institut für Organische Chemie der Universität
Johann-Joachim-Becher-Weg 18-22, D-6500 Mainz 1

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

riert die Cycloaddition von 2 an 3 zu den Produkten 4 und/oder 5 mit der Cyclodimerisierung von 2 zu 6.



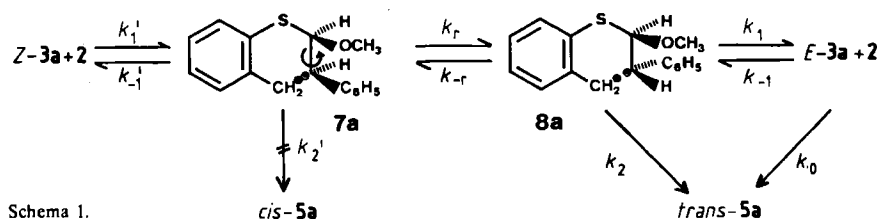
aktion (k_0) oder über 8a zu trans-5a reagiert. Wenn man von E-3a ausgeht, kann man keine Isomerisierung zu Z-3a finden (k_0 oder $k_2 \gg k_{-1}$). In jedem Fall ist am Prozeß $Z-3a + 2 \rightarrow trans-5a$ eine *Diels-Alder-Reaktion* mit nichtkonzertiertem Ablauf unter Verlust der Z-Konfiguration des addierten Olefins beteiligt; in Kontrollexperimenten läßt sich eindeutig belegen, daß unter den gegebenen Reaktionsbedingungen weder eine direkte Isomerisierung $Z-3a \rightleftharpoons E-3a$ noch eine Isomerisierung $cis-4 \rightleftharpoons trans-4$ oder $cis-5 \rightleftharpoons trans-5$ möglich ist.

Das Ausmaß der Stereoselektivität in den anderen Beispielen hängt ebenfalls vom Verhältnis der beteiligten Geschwindigkeitskonstanten ab. Offensichtlich genügen günstige Wechselwirkungen HOMO(Dien)-LUMO(Dienophil) oder LUMO(Dien)-HOMO(Dienophil) noch nicht, um einen konzertierten Ablauf zu gewährleisten. Ausschlaggebend dürfte hier die Unsymmetrie des Übergangszustands

Tabelle 1. Ausbeuten bei den Cycloadditionen von 2 (aus 1) an 3 (Toluol, 80–110°C, Molverhältnis 1:3 = 1:1.5).

3	Dienophil R ¹	R ²	Gesamtausb. [%] (bez. auf 1)	rel. Ausb. <i>trans</i> -4 : <i>cis</i> -4 : <i>trans</i> -5 : <i>cis</i> -5 : 6				Regio- selekt. [%]	Erhaltung der Konfiguration [%]	
<i>E</i> -3a	C ₆ H ₅	OCH ₃	92	—	—	80 [a]	—	20	99	≥ 99
<i>Z</i> -3a	C ₆ H ₅	OCH ₃	94	—	—	76	—	24	99	≤ 1
<i>E</i> -3b	CH ₃	CO ₂ CH ₃	63	57 [b]	—	11 [c]	—	32	84	≥ 99
<i>Z</i> -3b	CH ₃	CO ₂ CH ₃	44	2 [d]	23 [c]	—	7 [c]	68	79	93
<i>E</i> -3c	CO ₂ C ₂ H ₅	CO ₂ C ₂ H ₅	97	97 [c]	—	—	—	3	— [e]	≥ 99
<i>Z</i> -3c	CO ₂ C ₂ H ₅	CO ₂ C ₂ H ₅	59	10	22 [c]	—	—	68	— [e]	68
			63 [f]	13	27	—	—	60	— [e]	68

[a] Fp = 71°C. [b] Fp = 65°C. [c] Ölige Flüssigkeit. [d] Nachweis mit Kapillar-GC. [e] Für R¹ = R² gilt 4 = 5. [f] Umsetzung in reinem Maleinsäurediethylester.



In Tabelle 1 sind für die Produkte der Umsetzung von 1 (über 2) mit den E- und Z-konfigurierten Dienophilen 3a–c die Gesamtausbeuten und die prozentuale Verteilung angegeben. Man erkennt, daß die E-Olefine streng stereospezifisch addiert werden; bei den reaktionsträgeren Z-Olefinen ist der Anteil an 6 größer, und die Konfiguration des Olefins kann sogar vollständig invertiert werden. Das ist der Fall bei Z-3a, das ausschließlich trans-5 (neben 6) liefert. Bei Z-3b bleibt die Konfiguration zu 93% und bei Z-3c zu 68% erhalten.

Die mechanistische Erklärung für diese Beobachtungen sei am Beispiel 2 + 3a gegeben (Schema 1). 2 erinnert in seinem Verhalten an ein Diradikal mit schwach polarem Charakter^[13]. Es addiert Z-3a unter Bildung einer Bindung (C–S oder C–C). 7a sollte stabiler als das 1,6-Diradikal sein, das durch primäre C–C-Verknüpfung entsteht. Bei $k_1 \gg k_2'$ geht vor der CC-Verknüpfung die Z-Konfiguration durch Rotation verloren. Das isomere Diradikal 8a kann zu trans-5a cyclisieren ($k_2 \gg k_2'$), aber auch zu E-3a und 2 gespalten werden ($k_1 \gg k_2'$). Beim nicht verbrauchten Z-3a stellt man in der Tat eine teilweise Isomerisierung zu E-3a fest. Der Reaktionsweg zu cis-5a wird unter diesen Voraussetzungen überhaupt nicht beschritten. Am Beginn der Reaktion ist die Konzentration von E-3a sehr niedrig, und aus der Bildungsgeschwindigkeit von trans-5a folgt, daß der Prozeß $Z-3a + 2 \rightarrow 7a \rightarrow 8a \rightarrow trans-5a$ dominiert. Offen bleibt, in welchem Ausmaß E-3a in einer konzertierten Re-

sein: Die zu knüpfenden Bindungen C–S und C–C sind verschieden lang und haben somit bei der Annäherung von 2 und 3 unterschiedliche Resonanzintegrale $\beta = f(\text{Abstand } d)$. Für diese Erklärung spricht auch der Befund, daß das verwandte o-Chinodimethan-System mit Fumar- und Maleinsäurediestern stereospezifisch reagiert^[14].

Die Cycloaddukte 4 und 5 wurden durch Elementaranalyse, IR-, ¹H-NMR-, ¹³C-NMR- und Massenspektren

Tabelle 2. ¹H-NMR-Daten der Cycloaddukte 4 und 5 (δ-Werte, TMS, vicinale trans- oder cis-Kopplung ³J_{2,3} in Hz). Lösungsmittel sind in der ersten Spalte angegeben.

Cycloaddukt	2-H	3-H	³ J _{2,3}	4-H (AB)	5,6,7,8-H (ABCD)	R ¹ und R ²
trans-5a (CDCl ₃)	4.99	3.20	5.8	3.03, 3.12	7.1–7.3	3.38 (OCH ₃), 7.1–7.3 (C ₆ H ₅)
trans-4b (CDCl ₃)	3.57	2.67	9.3	3.06, 3.99	7.0–7.1	1.33 (CH ₃), 3.73 (OCH ₃)
cis-4b (C ₆ D ₆)	3.41	2.86	3.2	2.80, 3.01	6.8–7.1	1.17 (CH ₃), 3.22 (OCH ₃)
trans-5b (CDCl ₃)	3.62	2.36	7.7	2.50, 2.86	7.0–7.2	1.12 (CH ₃), 3.73 (OCH ₃)
cis-5b (C ₆ D ₆)	3.62	2.15	3.5	2.43, 2.84	6.8–7.1	0.90 (CH ₃), 3.20 (OCH ₃)
trans-4c (CDCl ₃)	4.30	3.22	8.5	2.88, 3.13	7.0–7.2	1.24, 1.26 (CH ₃), 4.17, 4.19 (OCH ₂)
cis-4c (C ₆ D ₆)	4.10	2.80	3.7	3.05, 3.75	6.7–7.1	0.89, 0.90 (CH ₃), 3.88, 3.90 (OCH ₂)

charakterisiert; davon seien hier in Tabelle 2 die für die *cis-trans*-Zuordnung wichtigen ^1H -NMR-Daten wiedergegeben.

Eingegangen am 3. April,
ergänzte Fassung am 1. Juli 1987 [Z 2179]

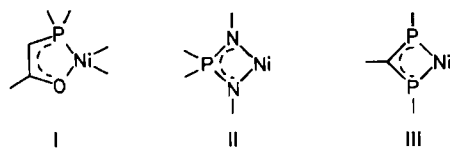
- [1] O. Diels, K. Alder, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 460 (1928) 98.
- [2] Übersicht: J. Sauer, R. Sustmann, *Angew. Chem.* 92 (1980) 773; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 779.
- [3] Am häufigsten zitiert wird das Beispiel von Mark [4], daß (*E*)-1,2-Dichlorethylen mit Hexachlorcyclopentadien überwiegend ein Addukt mit *cis*-ständigen Chlorsubstituenten liefert. Mark hat allerdings in einer späteren Arbeit [5] dieses Ergebnis stark relativiert. Zu weiteren Beispielen stereospezifischer Diels-Alder-Reaktionen vgl. [6–9].
- [4] V. Mark, *J. Org. Chem.* 39 (1974) 3179.
- [5] J. B. Lambert, C. D. McLaughlin, V. Mark, *Tetrahedron* 32 (1976) 2075; siehe dort insbesondere Fußnote 8.
- [6] L. M. Stephenson, R. V. Gemmer, S. Current, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 5909.
- [7] P. D. Bartlett, J. J.-B. Mallet, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 143.
- [8] G. Huybrechts, B. van Mele, *Int. J. Chem. Kinet.* 10 (1978) 1183.
- [9] P. Magnus, C. Walker, P. R. Jenkins, K. A. Menear, *Tetrahedron Lett.* 27 (1986) 651.
- [10] R. Huisgen, G. Mloston, E. Langhals, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 6401.
- [11] D. Jacob, H.-P. Niedermann, H. Meier, *Tetrahedron Lett.* 27 (1986) 5703, zit. Lit.
- [12] M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 4907.
- [13] Vgl. auch V. Bonačić-Koutecký, J. Koutecký, J. Michl, *Angew. Chem.* 99 (1987) 216; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 170.
- [14] Y. Ito, M. Nakatsuka, T. Saegusa, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 7609.

Ein neuer 1,3-Diphosphaallylnickel-Komplex für die Ethen-Polymerisation

Von Wilhelm Keim*, Rolf Appel*, Stefan Gruppe und Falk Knoch*

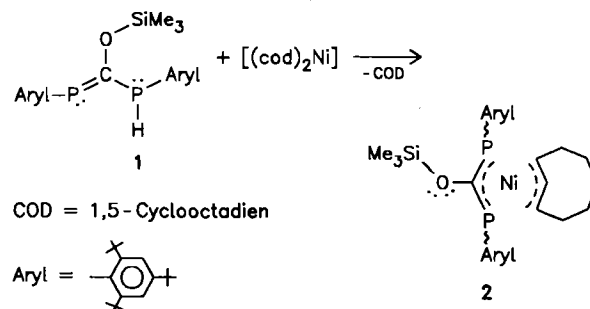
Professor Friedrich Asinger zum 80. Geburtstag gewidmet

Der Einfluß von Chelatliganden in der homogenkatalytischen C-C-Verknüpfung mit Übergangsmetallverbindungen ist wenig untersucht. Man weiß lediglich, daß mit zweizähnigen Chelatliganden bemerkenswerte Steuerungseffekte zu erzielen sind^[1]. Dabei spielt die Chelatringgröße eine wichtige Rolle: Beispielsweise oligomerisieren PO-Komplexe I Ethylen selektiv zu α -Olefinen (SHOP-Prozeß)^[2].



Mit Aminobis(imino)phosphoran-Komplexen II konnten nach einem neuartigen Mechanismus α -Olefine in α,ω -Verknüpfung polymerisiert werden^[3]. Wie die Röntgenstrukturanalyse von II belegt, enthält der Komplex einen viergliedrigen Ring, in dem drei Elektronen η^3 -allylartig verteilt sind. Zum besseren Verständnis von Ligandeneigenschaften und zum Auffinden neuer C-C-Verknüpfungswege erschien es interessant, Phosphaalken-Komplexe wie

III in unsere Untersuchungen einzubeziehen, denn es war bekannt, daß Phosphaalkene als η^3 -1,3-Diphosphaallyl-Chelatliganden fungieren können^[4].



Die Umsetzung von Bis(1,5-cyclooctadien)nickel mit dem 1,3-Diphosphapropen 1 in Toluol ergibt einen Katalysator, der in situ bei 70–100°C und 30 bar Ethen zu linearem Polyethylen ($M_n \approx 0.8 \cdot 10^6$) polymerisiert. IR-Untersuchungen zeigen, daß weitgehend endständige Doppelbindungen vorliegen. Es werden Aktivitäten von > 1000 mol Ethen pro mol Nickel pro Stunde erreicht. Bei Propen konnte keine Katalyse beobachtet werden. Die stöchiometrische Reaktion von Bis(1,5-cyclooctadien)nickel mit 1 ergibt den Komplex 2, der gleichfalls die Ethen-Polymerisation katalysiert. Eine Kristallstrukturanalyse von 2 (Abb. 1) ergab das Vorliegen einer η^1, η^2 -Koordination des 1,3-

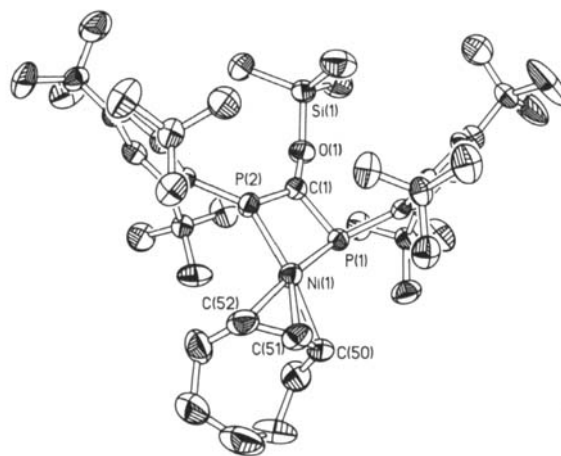


Abb. 1. Struktur des Komplexes 2 im Kristall. Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 1038.8(2)$, $b = 1411.7(3)$, $c = 1886.4(5)$ pm, $\alpha = 73.26(2)^\circ$, $\beta = 77.17(2)^\circ$, $\gamma = 71.09(2)^\circ$, $V = 2481(1) \times 10^6$ pm³, $\rho_{\text{ber.}} = 1.10$ g/cm³. Lösung der Struktur mit Direkten Methoden (SHELXTL); 11 060 asymmetrische Daten, 5747 beobachtet mit $F > 4\sigma(F)$, 556 Parameter. $R = 0.074$, $R_w = 0.056$. Wichtige Abstände [pm]: P(1)–C(1) 178, P(2)–C(1) 171, P(1)–Ni 227, P(2)–Ni 221, C(50)–Ni 205, C(51)–Ni 198, C(52)–Ni 211, C(50)–C(51) 139, C(51)–C(52) 139. Wichtige Winkel [$^\circ$]: P(1)–Ni–P(2) 74.6, P(1)–Ni–C(52) 170.8, P(2)–Ni–C(51) 148.7, P(2)–Ni–C(50) 164.1, P(1)–Ni–C(50) 101.0, P(1)–Ni–C(51) 136.1, P(2)–Ni–C(52) 111.1, C(50)–C(51)–C(52) 122.1. – Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52489, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Diphosphapropen-Liganden. Hierfür sprechen die unterschiedlichen P-C- und P-Ni-Abstände und die Aryl-P-C-Winkel. In Lösung enthält 2 den spektroskopischen Daten (^1H - und ^{13}C -NMR)^[5] zufolge einen η^3 -1,3-Diphosphaallyl-Liganden, so daß postuliert werden kann, daß Gleichgewicht (a) vorliegt.

[*] Prof. Dr. W. Keim, S. Gruppe
Institut für Technische Chemie und Petrochemie
der Technischen Hochschule
Worringer Weg 1, D-5100 Aachen
Prof. Dr. R. Appel, Dr. F. Knoch
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1