

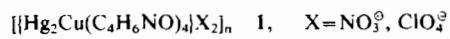
Autoren, die eine „Zuschrift“ veröffentlichen wollen, sollten vor der Abfassung ihres Manuskripts unbedingt die „Hinweise für Autoren“ lesen, die jeweils im Januarheft eines Jahrgangs nach dem Inhaltsverzeichnis gedruckt sind; auf Anforderung können sie auch von der Redaktion erhalten werden.

$\{[\text{Hg}_3\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_6\text{NO})_6](\text{NO}_3)_2\}_n$, ein makrobicyclisches Bimetall-Kettenpolymer mit deprotonierten 2-Pyrrolidon-Brücken**

Von David M. L. Goodgame*, David J. Williams* und Richard E. P. Winpenny

Kürzlich haben wir über Darstellung und Struktur des Komplexes **1** berichtet^[1], der ein kationisches Bimetall-Polymer mit benachbarten, 32gliedrigen Makrocyclen sowie Hg- und Cu-Atome enthält, die über 2-Pyrrolidon-Anionen $\text{C}_4\text{H}_6\text{NO}^\ominus$ verknüpft sind; Gegenionen sind NO_3^\ominus oder ClO_4^\ominus .

Die Koordinationsgeometrie um das Cu-Atom in **1** kann formal als stark tetragonal verzerrtes Oktaeder angesehen werden; die ClO_4^\ominus - oder NO_3^\ominus -Ionen sind nur schwach in den axialen Positionen koordiniert. Wir prüften nun, welche Auswirkung der Austausch von Cu gegen ein Metall-Ion mit stärkerer Tendenz zu oktaedrischer Koordination – wie Mn, Fe, Co oder Ni – hat. Zu diesem Zweck haben wir einen zum Cu^{II} -Komplex **1** analogen Co^{II} -Komplex **2**^[2] dargestellt, dessen formelmäßige Zusammensetzung allerdings deutlich von der von **1** abweicht. Da von **2** gute Einkristalle erhalten wurden, wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt^[3].



Dabei stellte sich heraus, daß sich die Struktur von **2** grundlegend von der von **1** unterscheidet. Bei **2** handelt es sich um ein makrobicyclisches Kettenpolymer (Abb. 1). Jedes Kettenglied besteht aus zwei miteinander verbundenen 16gliedrigen Ringen, von denen jeder zwei Co- und zwei Hg- sowie je vier C-, N- und O-Atome enthält. Anders betrachtet kann jedes Kettenglied auch als 16gliedriger Makrocyclus mit einer zusätzlichen zentralen $\text{Hg}(\text{C}_4\text{H}_6\text{NO})_2$ -„Verstrebung“ angesehen werden, die die zwei Co-Atome verbindet. Die Struktur ist hochsymmetrisch, wobei sowohl die Co- als auch die Hg-Atome, die das Rückgrat der Struktur bilden, kristallographische Symmetriezentren einnehmen.

Die Hg-Atome befinden sich in zwei verschiedenen Umgebungen. Ein Drittel der Hg-Atome ist Teil des Rückgrats; sie befinden sich im Zentrum zwischen je zwei Hg- und Co-Atomen^[4]. Die übrigen Hg-Atome liegen außer-

halb der zentralen Kette und haben lockeren Kontakt zu den NO_3^\ominus -Gegenionen^[5]. Diese Wechselwirkung spiegelt sich in einer deutlichen Abwinkelung der entsprechenden N-Hg-N-Einheit ($175.1(2)^\circ$ im Vergleich zu 180° für die zentrale N-Hg-N-Gruppe) wider^[6].

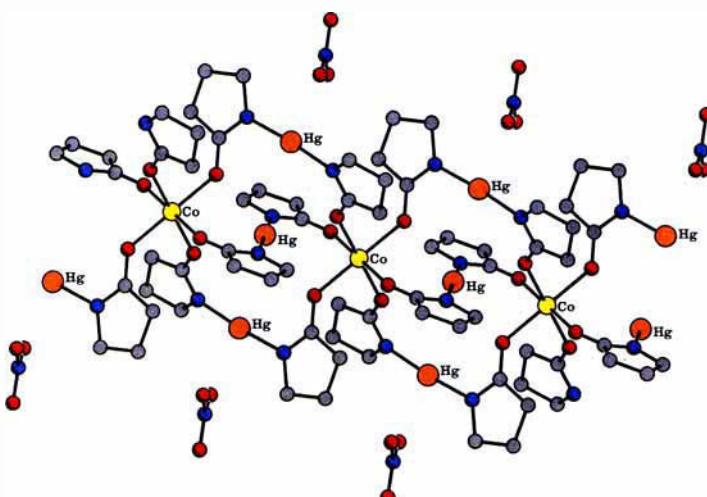


Abb. 1. Ausschnitt aus der Struktur des makrobicyclischen Kettenpolymeren **2** im Kristall.

Die Polymerketten sind nicht miteinander verbunden; sie sind parallel angeordnet^[7] und verlaufen entlang der kristallographischen *a*-Achse. Die Positionen der NO_3^\ominus -Ionen sind entsprechend ausgerichtet und befinden sich zwischen den kationischen Polymeren.

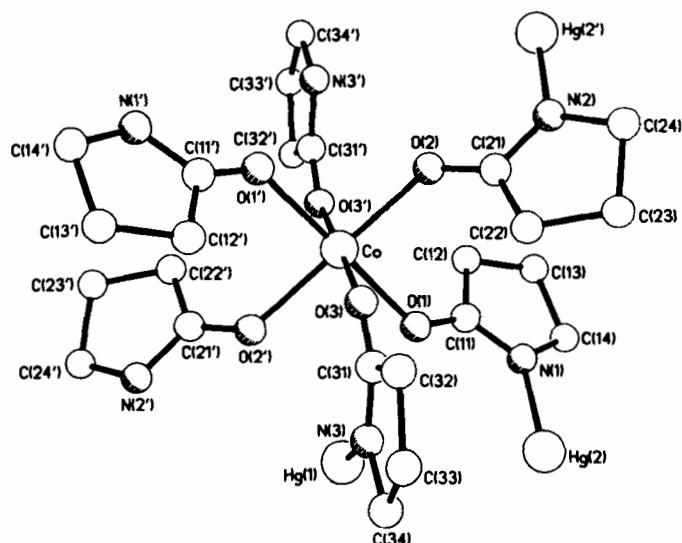


Abb. 2. Struktur von **2** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel: Co-O(1) 2.122(5), Co-O(2) 2.120(5), Co-O(3) 2.052(7) Å; O(1)-Co-O(2) 89.8(2), O(1)-Co-O(3) 87.0(2), O(2)-Co-O(3) 94.4(2)°. O(3) ist das Sauerstoffatom der 2-Pyrrolidonheit, die die zentrale „Verstrebung“ in der Polymerkette bildet (siehe Abb. 1).

Wie erwartet ist das Co-Atom nahezu regulär oktaedrisch koordiniert (Abb. 2). Lediglich die Co-O-Bindungen in Richtung der zentralen Verstrebung der Kette zeigen geringfügige, aber signifikante Abweichungen: schwache axiale Kompression und geringfügige Winkelverzer-

[*] Dr. D. M. L. Goodgame, Dr. D. J. Williams, R. E. P. Winpenny
Chemistry Department, Imperial College of Science and Technology
London SW7 2AY (Großbritannien)

[**] Diese Arbeit wurde vom Science and Engineering Research Council gefördert.

rung; diese haben aber keinen merklichen Einfluß auf das Elektronenspektrum des Komplexes, das keine Besonderheiten aufweist^[8]. Wir haben bereits die potentielle Verwendbarkeit des polymeren Komplexes **1** als Ionenaustauscher angesprochen^[11]. In **2** führt der Ausschluß der NO_3^- -Ionen aus der Koordinationssphäre von Co dazu, daß das Anion noch schwächer gebunden ist. Darüber hinaus bietet seine Positionierung in kanalartigen Bereichen innerhalb des Kristalls die Möglichkeit zur Diffusion. Versuche zur Untersuchung dieser Anwendungsmöglichkeit sind im Gange.

Eingegangen am 21. August,
ergänzte Fassung am 13. Oktober 1987 [Z 2406]

- [1] D. M. L. Goodgame, D. J. Williams, R. E. P. Winpenny, *Angew. Chem.* **99** (1987) 1053; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 1044.
 [2] *Arbeitsvorschrift*: $\text{Hg}(\text{C}_4\text{H}_6\text{NO})_2$ wurde durch Lösen von 2 mmol $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ und 4 mmol 2-Pyrrolidon in wenig Methanol dargestellt und durch Zugabe von Diethylether ausgefällt. Der Niederschlag wurde zusammen mit 1 mmol wasserhaltigem $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ in 25 mL Methanol gelöst. Die pinkfarbene Lösung wurde durch Stehen an der Luft eingeengt, und nach 3d hatten sich kleine pinkfarbene, luftstabile und röntgentaugliche Kristalle gebildet (70% Ausbeute, $F_p=170\text{--}174^\circ\text{C}$, Zers.). Die Verbindung gab zufriedenstellende Analysenwerte. Sie löst sich in Wasser, ist aber unlöslich in Dimethylformamid, Alkoholen und anderen gängigen organischen Solventien. Pulveraufnahmen zeigen, daß die homologe Cd^{II} -, röntgentaugliche Ni^{II} -Verbindung isostruktuell ist. Bisher konnten von der Ni -Verbindung jedoch noch keine röntgentauglichen Kristalle erhalten werden.
 [3] 2: Triklin, $a=7.476(2)$, $b=11.040(3)$, $c=11.383(3)$ Å, $\alpha=64.39(2)^\circ$, $\beta=77.45(2)^\circ$, $\gamma=81.95(2)^\circ$, $V=825$ Å³, $P\bar{1}$, $Z=1$, $\mu(\text{Cu}_{\text{K}\alpha})=310$ cm⁻¹, $\rho_{\text{ber}}=2.59$ g cm⁻³. Nicolet-R3m-Diffraktometer, ω -Scan, $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung, Graphit-Monochromator. Die Struktur wurde mit der Scheratomethode gelöst, absorptionskorrigiert und anisotrop verfeinert bis $R=0.032$ ($R_w=0.034$) für 2061 unabhängige Reflexe [$\theta\leq 58^\circ$, $|F_{\text{obs}}|>3\sigma(|F_{\text{cal}}|)$]. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12ensfield Road, Cambridge CB2 1EW (England), unter Angabe des Literaturzitats angefordert werden.
 [4] Die $\text{Co}\cdots\text{Hg}$ -Abstände in der zentralen Kette betragen 3.74 Å und der Abstand $\text{Hg}_{\text{innen}}\cdots\text{Hg}_{\text{außen}}$ beträgt 3.62 Å.
 [5] Die Abstände zwischen den NO_3^- -Sauerstoffatomen und den äußeren Hg-Atomen in **2** liegen im Bereich, der für die NO_3^- - und ClO_4^- -Sauerstoff-Hg-Abstände im Cu^{II} -Komplex **1** gefunden wurde ($\text{Hg}(2)\cdots\text{O}(5)=2.855$ und $\text{Hg}(2)\cdots\text{O}(4)=2.733$ Å). Interessanterweise nehmen im Cu^{II} -Komplex alle drei O-Atome des NO_3^- -Ions an der Wechselwirkung mit Hg teil, in **2** jedoch nur zwei.
 [6] $\text{Hg}(1)\text{-N}(1)=2.041(9)$, $\text{Hg}(2)\text{-N}(1)=2.041(8)$ und $\text{Hg}(2)\text{-N}(2)=2.010(9)$ Å.
 [7] Der engste Kontakt zwischen den Polymeren beträgt 3.23 Å zwischen $\text{O}(6)$, dem Nitrat-Sauerstoffatom an $\text{Hg}(2)$, der einen Kette und C(23), einem Pyrrolidon-Kohlenstoffatom in der nächsten Kette.
 [8] Elektronenspektrum (Reflexionstechnik, Beckman-DK2-Spektrometer) von **2**: $\lambda=7580, 14000, 18520$ cm⁻¹. Magnetisches Moment (Gouy-Methode: 5.1) und das IR-Spektrum zeigen keine Besonderheiten. Das ¹H-NMR-Spektrum von **2** in D_2O (JEOL FX90) spricht für die Umwandlung des Komplexes in $\text{Hg}(\text{C}_4\text{H}_6\text{NO})_2$ und $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Interessanterweise löst sich der Cu^{II} -Komplex **1** nicht in D_2O .

Synthese von all-cis-1,4,7,10-Cyclododecatetraen**

Von Martin Brudermüller und Hans Musso*

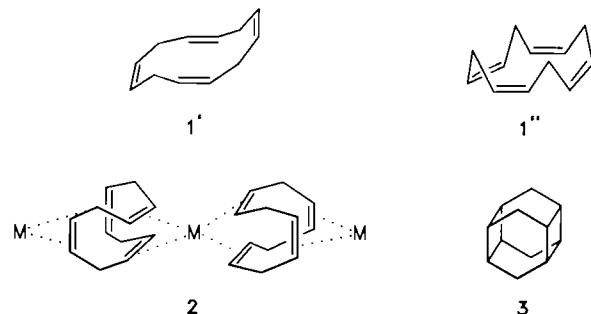
Professor Emanuel Vogel zum 60. Geburtstag gewidmet

In Kenntnis der Fähigkeit cyclischer Olefine, mit Übergangsmetallen π -Komplexe wie z. B. das Bis(cyclooctadien)nickel^[11] zu bilden, erschien es lohnend, die Titelverbindung **1** zu synthetisieren. Je nach Konformation des

(* Prof. Dr. H. Musso, Dr. M. Brudermüller
Institut für Organische Chemie der Universität
Richard-Willstätter-Allee, D-7500 Karlsruhe

(**) Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. A. Kuiper, P. Lang, J. Mayer, J. Süß und U. Tanger danken wir für zahlreiche Spektren und analytische Daten.

Olefins und Molverhältnis der Reaktanten gibt es viele Möglichkeiten zur Komplexbildung (siehe z. B. **2**). Auch intra- und intermolekulare Cycloadditionen von **1** sind von Interesse; z. B. könnte in einer doppelten intramolekularen [2+2]-Cycloaddition das Tetraasteran **3** entstehen.



all-cis-1,4,7-Cyclononatrien liegt in der Kronenkonformation vor^[2] und photoelektronenspektroskopisch erkennt man eine schwache Wechselwirkung zwischen den drei Doppelbindungen (6 π -Elektronensystem) durch den Raum^[3], was als Hinweis auf Homoaromatizität^[4] nach Winstein gewertet werden kann. Bei **1** als 8 π -Elektronensystem und Homologem von Cyclooctatetraen dürfte die Kronenkonformation **1''** instabiler sein, und eine Wechselwirkung zwischen den Doppelbindungen ist unwahrscheinlich.

Nachdem einige Versuche zur Synthese von **1**, auch unter Anwendung der Wittig-Reaktion, nicht zum Ziel geführt hatten^[5], erwies sich jetzt die McMurry-Reaktion^[6] als erfolgreich (Schema 1)^[7].

Aus Propargylbromid **4** und Glyoxalsäureethylester (welcher?) **5**^[8] wird mit Zink der 2-Hydroxy-4-pentinsäureester **6**^[9] erhalten, der zum Pentindiol **7** reduziert wird. Nach Schutz der Hydroxygruppen mit Aceton wird das Ketal **10**^[9] über die Grignard-Verbindung an beiden Enden des 1,4-Dibrombutins **9**^[10] zum Triin **8** verknüpft. Dessen Hydrierung mit Lindlar-Katalysator lieferte nicht das reine all-cis-Triin **11**. Dies konnte jedoch mit dem Dicyclohexylboran-Dimethylsulfid-Komplex^[11] erreicht werden; das Produkt war gaschromatographisch >94% einheitlich, und die ¹H-NMR-Spektren bewiesen *cis*-Konfiguration für alle drei Doppelbindungen. Die Schutzgruppen wurden mit verdünnter Schwefelsäure hydrolytisch entfernt, und das Tetraol **12** wurde in Wasser mit Natriumperiodat gespalten. Der empfindliche Dialdehyd **14** konnte als Rohprodukt in 82% Ausbeute und für die Cyclisierung genügend rein erhalten werden. **14** wurde sofort als 7.5×10^{-3} molare Dimethoxyethan(DME)-Lösung langsam zu einem großen Überschuß des McMurry-Reagens aus Titantrichlorid und Zink/Kupfer-Paar getropft. Dabei bildeten sich zwei cyclische Tetraolefine $\text{C}_{12}\text{H}_{16}$, die gaschromatographisch analytisch und präparativ getrennt werden konnten. Bei der präparativen Trennung wurden die beiden Isomere als farblose Flüssigkeiten rein erhalten: aus der Spitzenfraktion 4% **13** und aus der Endfraktion 2% **1**. Beide Verbindungen geben im Massenspektrum Molekülionen-Peaks bei m/z 160 und liefern bei der katalytischen Hydrierung Cyclododecan.

Bei dem in geringerer Ausbeute gebildeten Isomer mit der etwas längeren Retentionszeit muß es sich um das all-cis-Isomer **1** handeln, denn es zeigt im ¹H-NMR-Spektrum für die Olefinprotonen ein symmetrisches Quintett bei $\delta=5.41$ und für die CH_2 -Gruppen ein Triplett bei $\delta=2.98$. Da das Spektrum sich bis -110°C nicht verändert, nehmen wir an, daß im Gleichgewicht ein sehr bewegliches