

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 Scheratormethode 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*

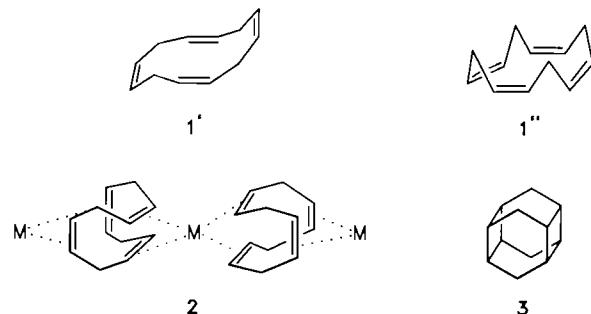
Professor Emanuel Vogel zum 60. Geburtstag gewidmet

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

Konformer wie **1'** stark überwiegt, bei dem die H-Atome der CH_2 -Gruppen sehr schnell homotope Plätze einnehmen können. Die Feinaufspaltung der Signale ist derjenigen auffallend ähnlich, die für 1,4,7-Cyclononatrien bei 80°C beobachtet wird^[2].

Das andere $\text{C}_{12}\text{H}_{16}$ -Isomer, von dem je nach Ansatz 4 bis 1.5mal mehr als **1** entsteht, wird als *trans-cis*³-Isomer **13** angesehen, denn es zeigt im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zwei Signale für Olefinprotonen, ein Multiplett von $\delta = 5.40\text{--}5.62$, das 6 H entspricht und ein scharfes q bei $\delta = 5.37$ für 2 H. Auch das Signal für die CH_2 -Gruppen bei $\delta = 2.80\text{--}2.87$ ist in zwei Bereiche im Verhältnis 1:1 verbreitert. Die McMurry-Reaktion^[6] liefert oft das stabilere *trans*-Olefin. Wir erhielten z. B. aus Dodecandial reines *trans*-Cyclododecen in 76% Ausbeute.

Eingegangen am 28. September 1987 [Z. 2446]

- [1] G. Wilke, *Angew. Chem.* 72 (1960) 581; 75 (1963) 10; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2 (1963) 105.
- [2] K. G. Untch, R. J. Kurland, *J. Am. Chem. Soc.* 85 (1963) 346; W. R. Roth, W. P. Bang, P. Göbel, R. L. Sass, R. B. Turner, A. P. Yü, *ibid.* 86 (1964) 3178.
- [3] P. Bischof, R. Gleiter, E. Heilbronner, *Helv. Chim. Acta* 53 (1970) 1425.
- [4] S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.* 81 (1959) 6524; *Q. Rev. Chem. Soc.* 23 (1969) 141; P. Radlick, S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.* 85 (1963) 344.
- [5] H. Hopf, H. Musso, unveröffentlichte Ergebnisse von 1970; P. Fiedler, *Dissertation*, Universität Karlsruhe 1980.
- [6] J. E. McMurry, M. P. Fleming, K. L. Kees, L. P. Krepki, *J. Org. Chem.* 43 (1978) 3255.
- [7] M. Brudermüller, *Dissertation*, Universität Karlsruhe 1987.
- [8] M. E. Jung, K. Shishido, L. H. Davis, *J. Org. Chem.* 47 (1982) 892.
- [9] F. Bohlmann, P. Herbst, H. Gleinig, *Chem. Ber.* 94 (1961) 948.
- [10] A. W. Johnson, *J. Chem. Soc.* 1946, 1011.
- [11] J. G. Millar, E. W. Underhill, *Can. J. Chem.* 64 (1986) 2427.

Heterogene Bimetall-Metathesekatalysatoren aus Carbenkomplexen des Fischer-Typs und dem reduzierten Phillips-Katalysator**

Von Karin Weiss*, Wilfried Guthmann und Sergio Maisuls

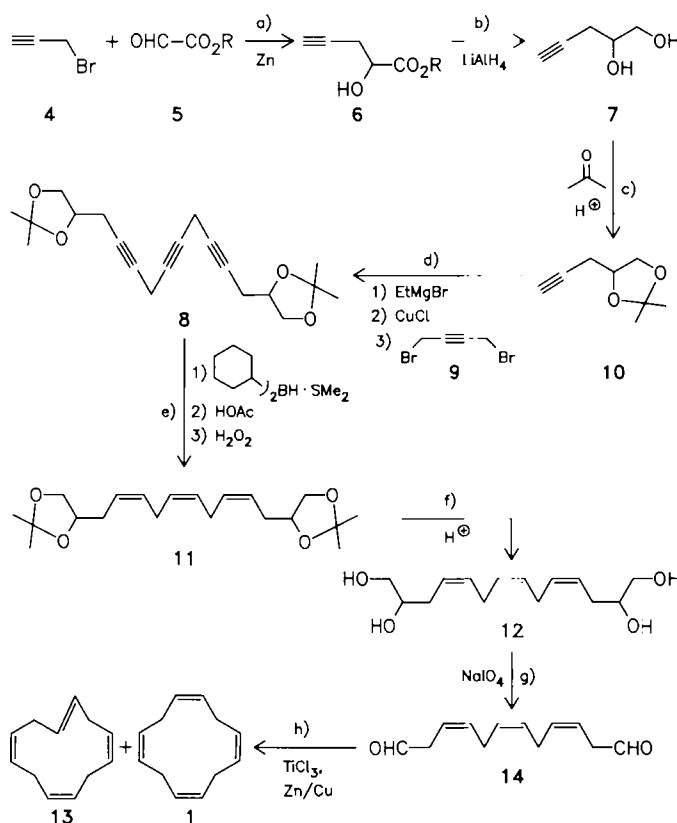
Wolfram-Carbenkomplexe des Fischer-Typs werden häufig als Modellkatalysatoren für stöchiometrische Metathesereaktionen eingesetzt^[1-3]. Für katalytische Metathesereaktionen müssen jedoch Cokatalysatoren zur Aktivitätssteigerung zugesetzt werden oder die Reaktionstemperaturen im Bereich der Zersetzungstemperaturen der Carbenkomplexe liegen. Seit Banks und Bailey 1964 die Metathese linearer Olefine entdeckten^[4], haben sich immer wieder heterogene Metathesekatalysatoren als reaktiver erwiesen und wurden deshalb bevorzugt für technische Verfahren eingesetzt.

Wir versuchten daher, anorganische Träger wie Kieselgel oder Aluminiumoxid als Cokatalysatoren für Carbenkomplexe des Fischer-Typs zu nutzen, konnten jedoch Carbenkomplexe nur in sehr geringer Konzentration an Aluminiumoxid, das in Pentan suspendiert war, fixieren. Die Metatheseaktivität (getestet mit 1-Octen in Hexan bei 69°C) war zudem nicht hoch. Deshalb suchten wir nach modifizierten anorganischen Trägern für eine bessere Fixierung der Carbenkomplexe.

Der reduzierte Phillips-Katalysator, Oberflächen-Chrom(II) auf Kieselgel^[5], in der Folge mit $\text{SiO}_2/\text{Cr}^{II}$ abgekürzt, wird heute als die katalytisch aktive Spezies der Ethylenpolymerisation nach dem Phillips-Verfahren angesehen. Er weist isolierte, über zwei O-Si-Brücken verankerte Chromatome mit freien Koordinationsstellen zur

[*] Dr. K. Weiss, W. Guthmann, S. Maisuls
Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität
Postfach 101251, D-8580 Bayreuth

[**] Untersuchungen von Polymerisations- und Metathesereaktionen, 11. Mitteilung. – 10. Mitteilung: K. Weiss, K. Hoffmann, Z. Naturforsch. B 42 (1987) 769.



Schema 1. a), b), c) Lit. [9], 30% Ausbeute an **10**. – d) Zu 55 mmol Ethylmagnesiumbromid in 70 mL THF gibt man unter N_2 7.0 g (50 mmol) **10** so langsam zu, daß 40°C nicht überschritten werden; man erwärmt 45 min auf 60°C und gibt dann bei Raumtemp. zuerst 150 mg CuCl und nach 20 min 4.76 g (22.5 mmol) **9** innerhalb von 20 min zu; schließlich kocht man 16 h unter Rückfluß. Nach Hydrolyse mit $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{KCN}$ -Lösung, Extraktion und Chromatographie an SiO_2 mit CH_2Cl_2 und CHCl_3 erhält man 6.60 g (89%) eines hellbraunen Öls, dessen Spektren die Konstitution **8** beweisen [7]. **8**, das nach einigen h schwarz wird, wird sofort reduziert. $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.36$ (s, 6 H; CH_3), 1.44 (s, 6 H; CH_3), 2.33–2.60 (m, 4 H; $\text{CH}_2\text{C}\equiv$), 3.14 (t, 4 H; $\equiv\text{CCH}_2\text{C}\equiv$), 3.75 (dd, 2 H; CH_2O *trans*), 4.10 (dd, 2 H; CH_2O *cis*), 4.22 (m, 2 H; CHO). e) Zur Lösung von 3.2 g (41 mmol) Dicyclohexylboran-Dimethylsulfid in 50 mL THF gibt man bei 0°C 6.9 g (82 mmol) Cyclohexen, röhrt 2 h und tropft dann bei 0°C 3.3 g (10 mmol) **8** in 10 mL THF zu. Man läßt innerhalb von 2 h auf 20°C erwärmen, röhrt noch 2 h und tropft 16 mL Eisessig zu. 15 h Röhren, Zugabe von 60 mL 5 M NaOH und 16 mL 30proz. H_2O_2 , Aufarbeiten und Chromatographie an SiO_2 mit Essigester und CHCl_3 , liefern 72% **11** als gelbes Öl. $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.35$ (s, 6 H; CH_3), 1.43 (s, 6 H; CH_3), 2.25–2.51 (m, 4 H; $\text{CH}_2\text{C}\equiv$), 2.83 (t, 4 H; $\text{CCH}_2\text{C}\equiv$), 3.56 (dd, 2 H; CH_2O *trans*), 4.03 (dd, 2 H; CH_2O *cis*), 4.12 (m, 2 H; CHO), 5.34–5.57 (m, 6 H; $\text{CH}=\text{}$). f) 15 h Röhren mit 3proz. H_2SO_4 bei Raumtemp., Extraktion mit Ether und Chromatographie mit CH_2Cl_2 , ergeben 1.4 g (74%) **12** als fast farbloses Öl. $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 2.50$ (m, 4 H; $\text{CH}_2\text{C}\equiv$), 2.90 (t, 4 H; $-\text{CCH}_2\text{C}\equiv$), 3.51 (dd, 2 H; CH_2O), 3.63 (dd, 2 H; CH_2O), 3.78 (m, 2 H; CHO), 5.57 (m, 6 H; $\text{CH}=\text{}$). g) Eine Lösung von 1.9 g (7.4 mmol) **12** in 20 mL H_2O wird bei 0°C mit einer Lösung von 3.2 g (15 mmol) **14** in 15 mL H_2O in drei Portionen versetzt. Nach 1.5 h extrahiert man mit Ether, trocknet über MgSO_4 und engt ein; 1.16 g (82%) **14**, IR: $\tilde{\nu} = 1720 \text{ cm}^{-1}$; $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 9.67$ (t, 2 H; CHO), 5.64 (m, 4 H; $\text{C}=\text{CH}$), 5.38 (t, 2 H; $=\text{CH}-\text{CH}_2$), 3.03 und 2.82 (m, je 4 H; CH_2). h) 10.3 g TiCl_3 und 10.0 g Zn/Cu -Paar werden unter Ar in 200 mL DME 1 h unter Rückfluß gekocht; dann tropft man eine Lösung von 288 mg (1.5 mmol) **14** in 200 mL DME im Laufe von 8 h zu, kocht 15 h unter Rückfluß, tropft nochmals **14** genauso zu, kocht erneut 12 h und filtriert kalt über Florisil. Die Lösung wird bis auf wenige mL eingeeignet und der Rückstand mit *n*-Pentan extrahiert. Nach Einenigen des Extraktes auf 3 mL wird die Hälfte gaschromatographisch an QF1-Säule bei 95°C (Einspritzblock 200°C) getrennt: **1** (Retentionszeit 69 min) 4 mg (2%) farblose Flüssigkeit, die in der Kühlzelle erstarrt; **2** (Retentionszeit 64 min) 10 mg (4%) farblose Flüssigkeit.