

erleichtern. Darüber hinaus gibt es keine Hinweise auf eine „Aggregation“ der Carbanion-Untereinheiten.

Eingegangen am 17. Oktober 1988 [Z 3011]

CAS-Registry-Nummern:

1: 119366-94-8; 2: 119391-03-6/1,2-Di(9-fluorenyl)ethan: 3747-24-8.

- [1] F. Gerson, W. Huber, W. B. Martin, Jr., P. Caluwe, T. Pepper, M. Szwarc, *Helv. Chim. Acta* 67 (1984) 416.
- [2] W. Irmen, W. Huber, J. Lex, K. Müllen, *Angew. Chem.* 96 (1984) 800; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 818.
- [3] W. Huber, H. Unterberg, K. Müllen, *Angew. Chem.* 95 (1983) 239; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 242.
- [4] J. Fiedler, W. Huber, K. Müllen, *Angew. Chem.* 98 (1986) 444; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 443.
- [5] S. Mazur, V. M. Dixit, F. Gerson, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 5343.
- [6] W. N. Setzer, P. von R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* 24 (1985) 353; C. Schade, P. von R. Schleyer, *ibid.* 27 (1987) 169.
- [7] M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 2174; R. A. Bartlett, P. P. Power, *Organometallics* 5 (1986) 1916; M. M. Olmstead, P. P. Power, K. J. Weese, R. J. Doedens, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 2541; P. P. Power, *Acc. Chem. Res.* 21 (1988) 147.
- [8] H. Schmidbaur, E. Weiß, B. Zimmer-Gasser, *Angew. Chem.* 91 (1979) 848; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 782; K. R. Pörschke, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *ibid.* 88 (1976) 682 bzw. 15 (1976) 621.
- [9] S. Buchholz, K. Harms, G. Boche, 9th IUPAC Conf. Phys. Org. Chem. (Regensburg 1988), Referatband S. 54; S. Buchholz, K. Harms, M. Marsch, W. Massa, G. Boche, *Angew. Chem.* 101 (1989) 57; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 72.
- [10] U. Jakabi, G. L. Collins, J. Smid, *J. Organomet. Chem.* 145 (1978) 139; L. L. Chan, J. Smid, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 4654.
- [11] Unter diesen experimentellen Bedingungen liegen **1** und **2** UV-spektroskopischen Untersuchungen zufolge [10] als solvensseparierte Ionenpaare vor. Die NMR-chemischen Verschiebungen von **1** und **2** (Tabelle 1) entsprechen weitgehend denen von einfachen Fluorenyllithium-Systemen [19]. Für **1** und **2** beobachtete Unterschiede der δH - und δC -Werte geben keinen Hinweis auf eine Wechselwirkung zwischen den Fluoreneinheiten.

Tabelle 1. ^1H - und ^{13}C -NMR-chemische Verschiebungen von **1** und **2** ($[\text{D}_8]$ -THF).

Position	δH		δC	
	1 [a]	2 [a]	1 [a]	2 [b]
Arylteil				
1(8)	7.65	7.18	114.77	114.13
3(6)	6.35	6.24	107.15	106.98
2(7)	6.85	6.69	118.90	118.69
4(5)	7.90	7.74	118.90	118.69
9	—	—	98.30	95.01
8a (9a)	—	—	135.85	135.54
4a (4b)	—	—	123.39	121.91
Alkylteil				
1'	3.37	3.02	30.31	34.22,
2'	—	1.65	—	32.32,
3'	—	1.46	—	27.89 [c]

[a] — 30 °C. [b] — 20 °C; Änderungen von δC der ungesättigten Zentren von **2** zwischen –70 und +20 °C kleiner als 0.3. [c] Die Zuordnung dieser Signale ist experimentell nicht gesichert.

- [12] Kristallstrukturanalysen von **1** und **2**: Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung, $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$, Graphit-Monochromator. Die Strukturen wurden durch Direkte Methoden gelöst (DIRDIF). Empirische Absorptionskorrektur, anisotrope Temperaturfaktoren für O, C, Li, Verfeinerung der H-Atome im „riding mode“ mit festen isotropen Temperaturfaktoren. **1**: $T = 120 \text{ K}$, triklin, Raumgruppe $\overline{\text{P}1}$, $a = 17.350(2)$, $b = 10.091(6)$, $c = 17.870(1) \text{ \AA}$, $\alpha = 104.91(5)$, $\beta = 66.24(6)$, $\gamma = 105.33(7)^\circ$, $V = 2721 \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber}} = 1.16 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{Cu}_{\text{K}\alpha}) = 5.477 \text{ cm}^{-1}$, 5984 Reflexe, davon 3564 beobachtet [$I > 3 \sigma(I)$], $R = 0.068$, $R_w = 0.065$. — **2**: $T = 150 \text{ K}$, triklin, Raumgruppe $\overline{\text{P}1}$, $a = 18.610(3)$, $b = 18.836(3)$, $c = 9.751(1) \text{ \AA}$, $\alpha = 100.07(1)$, $\beta = 104.52(1)$, $\gamma = 63.12(2)^\circ$, $V = 2942 \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber}} = 1.13 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{Cu}_{\text{K}\alpha}) = 5.274 \text{ cm}^{-1}$, 4879 Reflexe, davon 3235 beobachtet [$I > 3 \sigma(I)$], $R = 0.094$, $R_w = 0.096$. — Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen

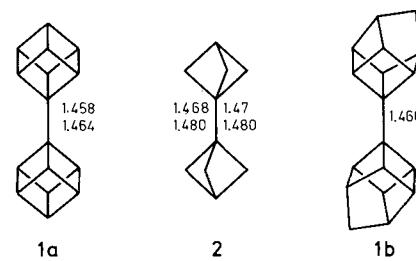
können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53726, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [13] M. Walczak, G. D. Stucky, *J. Organomet. Chem.* 97 (1975) 313.
- [14] D. Bladauski, H. Dietrich, H.-J. Hecht, D. Rewicki, *Angew. Chem.* 89 (1977) 490; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 474.
- [15] D. Bladauski, D. Rewicki, *Chem. Ber.* 110 (1977) 3920.
- [16] J. J. Brooks, W. Rhine, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 7339.
- [17] T. A. Albright, P. Hofmann, R. Hoffmann, C. P. Lillya, P. A. Dobosh, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 3396.
- [18] R. J. Bushby, M. P. Tytko, *J. Organomet. Chem.* 270 (1984) 265.
- [19] J. A. Dixon, P. A. Gwinner, D. C. Lini, *J. Am. Chem. Soc.* 87 (1965) 1379; R. H. Cox, *J. Phys. Chem.* 73 (1969) 2649; U. Edlund, *Org. Magn. Reson.* 12 (1979) 661.

Verkürzte CC-Bindungen in gekuppelten Bicyclo[1.1.0]butanen **

Von Otto Ermer*, Peter Bell, Jörg Schäfer und
Günter Szeimies

An gedehnten Bindungswinkeln beteiligte Bindungen sind verkürzt. Wir haben dies kürzlich am Beispiel der 1,4-Cubanodicarbonylsäure deutlich gemacht, deren $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-C}(\text{sp}^2)$ -Einfachbindungen ca. 0.04 Å gestaucht sind, da sie an jeweils drei um 16.0° (Mittel) gegenüber dem Tetraederwert gedehnten exocyclischen CCC-Winkel teilhaben. Hieraus ergab sich die Prognose, daß in den gekuppelten Cuban- und Bicyclo[1.1.1]pentan-Systemen **1a** bzw. **2** die zentralen CC-Einfachbindungen um etwa 0.08 Å auf 1.46 Å verkürzt sein sollten, da sie an sechs ähnlich gedehnten CCC-Winkel beteiligt sind^[11]. Diese Erwartung wurde inzwischen mehrfach experimentell bestätigt, auch an dem weitgehend vergleichbaren gekuppelten Homocuban **1b**; in den Formeln

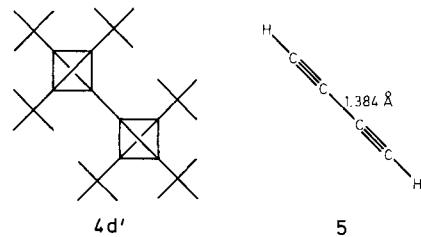
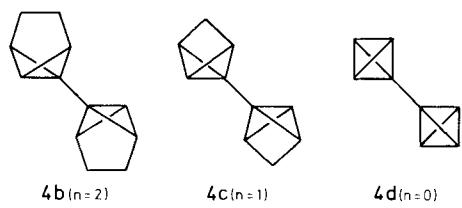
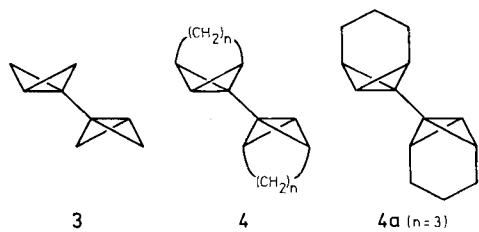


sind durch Röntgenstrukturanalysen ermittelte Bindungslängen [Å] für Stammsysteme und Derivate angegeben^[21].

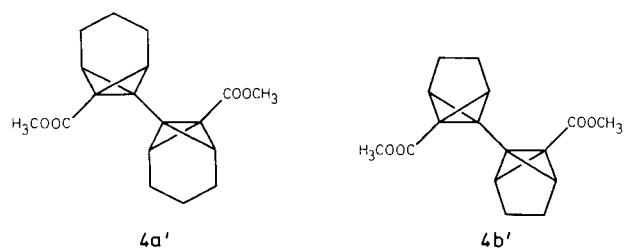
Eine noch stärkere Verkürzung der zentralen CC-Bindung kann für das 1,1'-gekuppelte Bicyclo[1.1.0]butan **3** erwartet werden, denn die exocyclischen Winkel an den tertiären C-Atomen von Bicyclo[1.1.0]butan übertreffen den Tetraederwert im Mittel um 20.2°^[13] und sind damit größer als in Cuban oder Bicyclo[1.1.1]pentan. Weitere Verkürzungen sollte die Einführung von kurzen Brücken wie in **4** mit $n \leq 2$ mit sich bringen; **4a** ($n = 3$) ähnelt nach Modellüberlegungen **3** bezüglich der Dehnungen der inneren Winkel.

[*] Prof. Dr. O. Ermer, Dipl.-Chem. P. Bell
Institut für Organische Chemie der Universität
Greinstrasse 4, D-5000 Köln 41
Prof. Dr. G. Szeimies, Dipl.-Chem. J. Schäfer
Institut für Organische Chemie der Universität
Karlstraße 23, D-8000 München 2

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



In der Reihe von **4a** (3) über **4b** und **4c** ergeben sich also weiter wachsende Winkel spreizungen an der zentralen CC-Bindung, bis im Endglied Bitetrahedryl **4d** ($n = 0$) Werte nahe bei $\arccos(-\sqrt{2}/3) - 109.5 = 35.3^\circ$ erreicht sind. Der Extremfall **4d** mit voraussichtlich äußerst stark verkürzter zentraler CC-Bindung dürfte natürlich kaum zu verwirklichen sein; machbar und stabil könnte in Anlehnung an Tetra-*tert*-butyltetrahedran^[4] das Hexa-*tert*-butylderivat **4d'** sein. Die maximal denkbare Bindungsverkürzung durch Winkeldehnungen kann schließlich durch Betrachtung der zentralen CC-Einfachbindung (1.384(2) Å) in Diacetylen **5**^[5] grob geschätzt werden: Faßt man Acetylen als „Bicyclo[0.0.0]ethan“ auf, so ergeben sich formale Winkelauflweitungen von $180 - 109.5 = 70.5^\circ$ ^[6] und eine Bindungsverkürzung von $1.54 - 1.38 = 0.16$ Å. Wir beschreiben hier die Strukturanalyse der beiden Ester **4a'** und **4b'**^[7],



die wir im Sinne einer „Annäherung“ an das extreme Bitetrahedryl **4d** durchgeführt haben. Erwartungsgemäß ergeben sich in beiden Fällen besonders stark verkürzte zentrale CC-Bindungen.

Wichtige Ergebnisse der Kristallstrukturanalysen^[8] sind in Abbildung 1 zusammengefaßt. Beide gekuppelten Bicyclo[1.1.0]butanderivate **4a'** und **4b'** sind im Kristall zentrosymmetrisch. Abgesehen von den Estergruppen liegt darüber hinaus gut angenäherte C_{2h} -Symmetrie vor. Von einer ideal gestaffelten Konformation um die zentrale CC-Bindung

kann jedoch trotzdem keine Rede sein, da infolge der relativ unsymmetrischen Winkeldeformationen an C(1) und C(1') auch nicht näherungsweise lokale C_3 -Symmetrie um diese Bindung vorliegt: Wie die Torsionswinkel und Newman-Projektionen von Abbildung 1 zeigen, kann durch C(1) und C(1') eine Ebene so gelegt werden, daß die vier gebundenen C-Atome auf eine Seite dieser Ebene zu liegen kommen! Die Länge der zentralen CC-Bindung in **4a'** beträgt 1.445(3) Å (librationskorrigiert 1.448 Å) und die anliegenden Bindungswinkel sind im Mittel um 18.7° auf 128.2° aufgeweitet. In **4b'** ist angesichts durchschnittlich um 21.4° auf 130.9° gedehnter anliegender Winkel (Abb. 1) die zentrale CC-Bindung erwartungsgemäß noch etwas stärker auf 1.440(2) Å verkürzt (librationskorrigiert 1.443 Å). Unseres Wissens ist dies die kürzeste bislang beobachtete nicht an einem Ringsystem beteiligte (nicht gebogene) CC-Einfachbindung zwischen gesättigten, tetravalenten C-Atomen^[9].

Die CC-Bindungen zwischen den Bicyclobutangerüsten und den Estergruppen sind in **4a'** und **4b'** stärker verkürzt (um ca. 0.07 Å; Abb. 1) als aufgrund der Winkelauflweitungen allein zu erwarten wäre. Hierfür sind vermutlich Konjugationseffekte zwischen der Carbonylgruppe und den Cyclopropanringen verantwortlich. Die den anellierten Dreiringen gemeinsamen CC-Bindungen sind auffallend lang (1.547(3) Å in **4a'**, 1.532(2) Å in **4b'**; 1.497(3) Å in Bicyclo[1.1.0]butan^[3]). Eine Betrachtung vergleichbarer Bicyclo[1.1.0]butanderivate^[10] zeigt, daß ein Grund hierfür wiederum die Konjugation zwischen Carbonylgruppe und Dreiring sein dürfte.

Die längsten bekannten Einfachbindungen zwischen gesättigten, tetravalenten C-Atomen sind gegenüber dem Normalwert (1.54 Å) um ca. 0.10 Å gedehnt^[11]. In **4a'** und **4b'** ist das andere Extrem erreicht, wobei die zentrale Bindung um eben diesen Betrag verkürzt ist, so daß nunmehr für solche Bindungen eine Variationsbreite von ca. 0.20 Å experimentell gesichert ist. Die Länge der zentralen CC-Bindung in **4b'** (1.440(2) Å) kann als oberer Grenzwert für diejenige in Bitetrahedryl **4d** angesehen werden. Eine weitere experimentelle Eingrenzung wäre möglich durch Studium des gekuppelten Homotetrahedrons **4c**, dessen sechs CCC-Winkel an der zentralen CC-Bindung im Mittel um etwa 28° auf 138° gedehnt sein sollten (Schätzung anhand von Strukturdaten für Tricyclo[2.1.0.0^{2,5}]pentan^[10] selbst). Diese Winkelöffnungen kommen an die in **4d** bereits bis auf ca. 7° heran. (Das System **4c** ist unbekannt, hat jedoch durchaus Realisierungschancen, so daß hiermit die größtmögliche Verkürzung einer CC-Bindung experimentell erreichbar scheint.) In Tetra-*tert*-butyltetrahedran sind die CC-Bindungen zwischen dem Tetrahedrangerüst und den *tert*-Butylgruppen im Mittel um 0.05 Å auf 1.49 Å verkürzt^[12]. In Anlehnung an die erfolgreiche, von 1,4-Cubanidcarbonsäure ausgehende Extrapolation der Längen der zentralen CC-Bindungen in Bicubyl **1a** und 1,1'-Bi(bicyclo[1.1.1]pentyl) **2**^[1], würde man für die zentrale CC-Bindung von Bitetrahedryl **4d** eine Kürzung um 0.10 Å erwarten. Diese Schätzung ist allerdings nicht sehr zuverlässig, da die drei unabhängigen entsprechenden CC-Bindungslängen in kristallinem Tetra-*tert*-butyltetrahedran relativ stark streuen und nicht besonders genau sind (1.480–1.503 Å, $\sigma \approx 0.005$ Å^[12]). Wie der Vergleich mit den Ergebnissen an **4a'** und **4b'** zeigt, dürfte die geschätzte Kürzung weiterhin etwas zu niedrig liegen, vermutlich aufgrund gewisser schwacher nichtbindender H · · · H-Abstößungen in Tetra-*tert*-butyltetrahedran, die den CC-Bindungskontraktionen entgegenwirken.

Eingegangen am 14. November 1988 [Z 3047]

CAS-Registry-Nummern:

4a': 119337-45-0/**4b':** 119337-46-1.

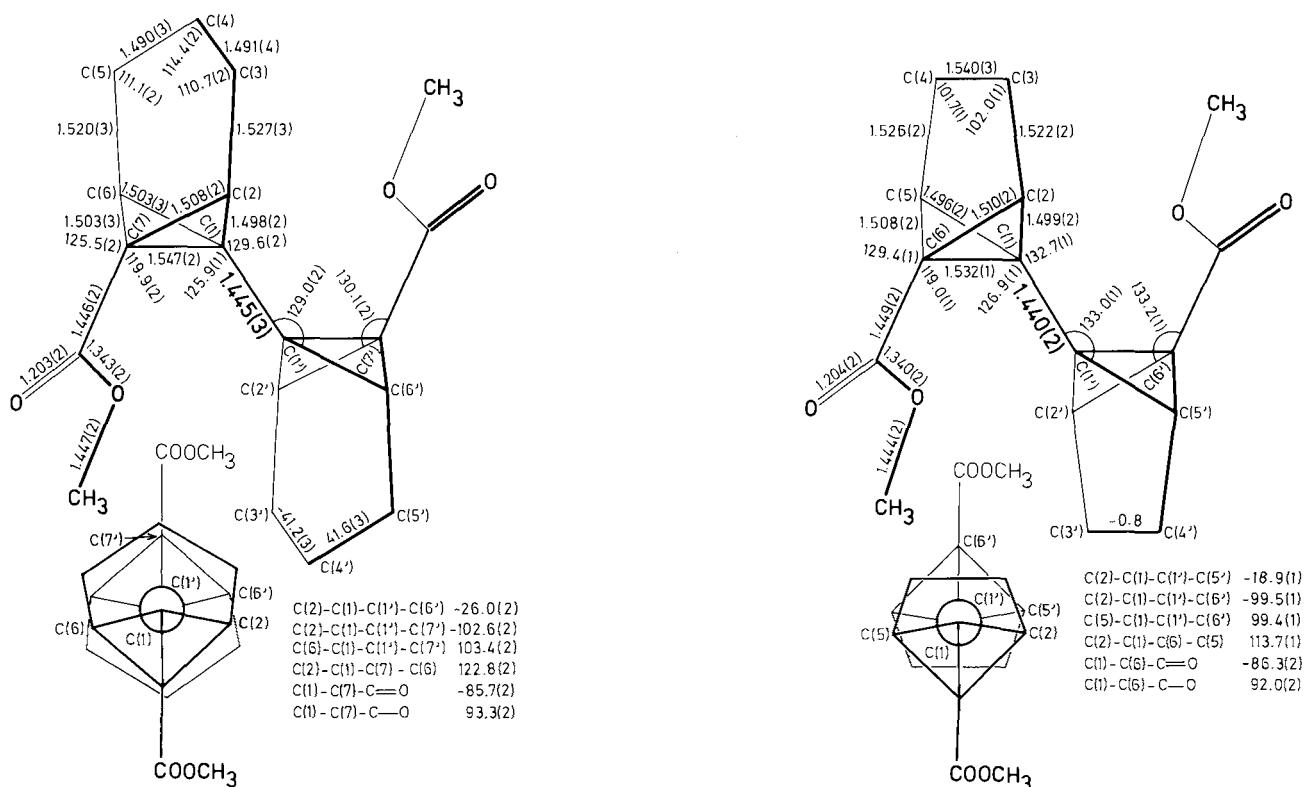
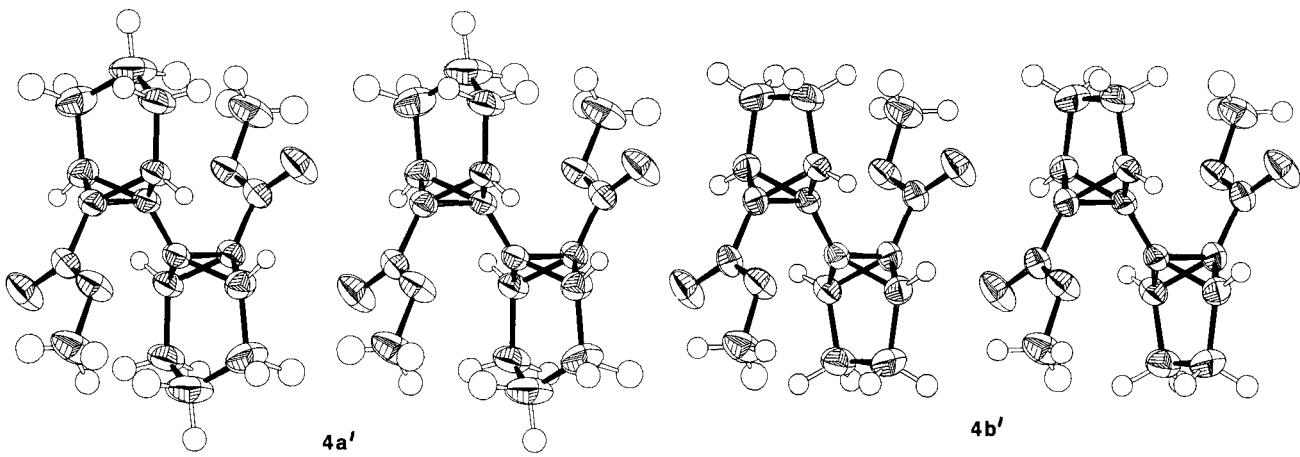


Abb. 1. Strukturen von **4a'** (links) und **4b'** (rechts) im Kristall. Oben: Stereoansichten mit Schwingungsellipsoiden (50%); Temperaturfaktoren der H-Atome gedrillt. Unten: Bindungsängen [Å], ausgewählte Bindungs- und Torsionswinkel [°], Newman-Projektionen entlang C(1)-C(1') sowie Atomnumerierungen.

[1] O. Ermer, J. Lex, *Angew. Chem.* **99** (1987) 455; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 447.

[2] a) Gekuppelte Cubane: R. Gilardi, M. Maggini, P. E. Eaton, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 7232. Die Autoren diskutieren eine Kürzung der zentralen CC-Bindung von sogar 0.114 Å für **1a** und bemängeln unsere Vorausschätzung von 0.08 Å [1]. Hierbei beziehen sie sich auf eine Referenz-CC-Bindungslänge von 1.572 Å, basierend auf Bindungslängen zwischen quartären C-Atomen in Kohlenwasserstoffen, beispielsweise 1,1'-Biadamantyl. Diese Länge kann indessen nicht als Standardwert einer ungespannten CC-Einfachbindung angesehen werden, sondern ist infolge „nichtbindender“ H · · · H-Abstoßungen als gedehnt zu betrachten. Die in 1,4-Cubanidocarbonsäure beobachtete C(sp³)-C(sp²)-Kürzung von 0.04 Å röhrt lediglich von Winkelauflösungen her, ohne Beteiligung nichtbindender Wechselwirkungen. Folglich konnte sich unsere vorhergesagte Kürzung von 0.08 Å in **1a** und **2** [1] sinnvollerweise nur auf die übliche Standardlänge einer ungespannten CC-Einfachbindung von 1.54 Å beziehen. Die inzwischen für **1a** und **2** (und **1b**) gemessenen Kürzungen harmonieren also sehr befriedigend mit unserer Prognose. b) Gekuppelte Bicyclo[1.1.1]pentane: U. Bunz, K. Polborn, H.-U. Wagner, G. Szejmies, *Chem. Ber.* **121** (1988)

1785; P. Kaszynski, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 5225; A. C. Friedli, P. Kaszynski, J. Michl, *Tetrahedron Lett.* **30** (1989) 455. c) Gekuppeltes Homocuban: J. Schäfer, K. Polborn, G. Szejmies, *Chem. Ber.* **121** (1988) 2263.

[3] K. W. Cox, M. D. Harmony, G. Nelson, K. B. Wiberg, *J. Chem. Phys.* **50** (1969) 1976.

[4] G. Maier, S. Pfriem, U. Schäfer, R. Matusch, *Angew. Chem.* **90** (1978) 552; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **17** (1978) 520; G. Maier, *ibid.* **100** (1988) 317 bzw. **27** (1988) 309.

[5] M. Tanimoto, K. Kuchitsu, Y. Morino, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **44** (1971) 386.

[6] Vgl. die diesbezüglichen Gedanken Baeyers im Rahmen seiner Spannungstheorie: A. Baeyer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **18** (1885) 2269.

[7] R. Römer, J. Harnisch, A. Röder, A. Schöffer, G. Szejmies, G. Germain, J. M. Arrieta, *Chem. Ber.* **117** (1984) 925. Dort ist der **4a'** entsprechende Diethylester beschrieben. Wir haben für die vorliegenden Strukturanalysen die analog dargestellten Dimethylester verwendet, da sie höher schmelzen und besser kristallisieren; siehe auch A. Meyer, Dissertation, Universität München 1988.

- [8] 1,1'-Bi(tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan-7,7'-dicarbonsäuredimethylester) **4a'**: monokline Kristalle (aus Methanol/Ether); $F_p = 184^\circ\text{C}$ (Zers.); Raumgruppe $C2/c$, $Z = 4$, $a = 15.560(3)$, $b = 6.063(1)$, $c = 17.238(2)$ Å, $\beta = 103.68^\circ$; $\varrho_{\text{ber.}} = 1.271 \text{ gcm}^{-3}$; Molekülsymmetrie C_i , Intensitätsmessungen bei Raumtemperatur auf Vierkreisdiffraktometer ($\lambda_{\text{Mo}} = 0.71069$ Å, $\theta_{\text{max.}} = 30^\circ$); direkte Methoden; Verfeinerung (C,O anisotrop, H isotrop) unter Einschluß von 1756 Reflexen mit $F_0 > 3\sigma(F_0)$; $R = 0.069$, $R_w = 0.077$. – 1,1'-Bi(tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexan-6,6'-dicarbonsäuredimethylester) **4b'**: trikline Kristalle (aus Methanol/Ether); $F_p = 119^\circ\text{C}$; Raumgruppe $P\bar{1}$, $Z = 1$, $a = 5.761(2)$, $b = 7.863(1)$, $c = 8.412(2)$ Å, $\alpha = 97.94(2)$, $\beta = 95.50(2)$, $\gamma = 107.39(3)^\circ$; $\varrho_{\text{ber.}} = 1.278 \text{ gcm}^{-3}$; Molekülsymmetrie C_i . Meßbedingungen, Strukturlösung und Verfeinerung wie bei **4a'** (1716 Reflexe, $R = 0.046$, $R_w = 0.061$). – Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53450, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [9] Die kürzesten Abstände überhaupt zwischen einfach gebundenen, tetravalenten C-Atomen dürften in zwei Tricyclo[2.1.0.0^{2,7}]pentan-3-on-derivaten vorliegen. Für den Abstand zwischen den beiden C-Atomen, die den Dreiringen gemeinsam sind, haben Irngartinger et al. Werte von nur 1.417(1) [10a] und 1.416(2) Å [10b] gemessen. Man beachte jedoch, daß diese Dreiringbindungen im Gegensatz zur exocyclischen zentralen CC-Bindung in den hier diskutierten gekuppelten Systemen stark gebogen sind und die Bindungslängen-Definition folglich problematisch wird.
- [10] a) H. Irngartinger, A. Goldmann, *Angew. Chem.* 94 (1982) 786; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 769; H. Irngartinger, K. L. Lukas, *ibid.* 91 (1979) 750 bzw. 18 (1979) 694; b) P. Dowd, P. Garner, R. Schappert, H. Irngartinger, A. Goldmann, *J. Org. Chem.* 47 (1982) 4240; H. Irngartinger, A. Goldmann, R. Schappert, P. Garner, P. Dowd, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 455; c) H. Irngartinger, A. Goldmann, R. Schappert, P. Garner, C. L. Go, P. Dowd, *ibid.* 1985, 113; H. Irngartinger, R. Jahn, H. Rodewald, Y. H. Paik, P. Dowd, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 6547; H. Irngartinger, A. Goldmann, U. Huber-Patz, P. Garner, Y. H. Paik, P. Dowd, *Acta Crystallogr. C* 44 (1988) 1472.
- [11] M. A. Flamm-ter Meer, H.-D. Beckhaus, K. Peters, H.-G. von Schnerring, C. Rühardt, *Chem. Ber.* 118 (1985) 4665; C. Rühardt, H.-D. Beckhaus, *Angew. Chem.* 97 (1985) 531; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 529; N. Yannoni, B. Kahr, K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 6670.
- [12] H. Irngartinger, A. Goldmann, R. Jahn, M. Nixdorf, H. Rodewald, G. Maier, K.-D. Malsch, R. Emrich, *Angew. Chem.* 96 (1984) 967; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 993; H. Irngartinger, R. Jahn, G. Maier, R. Emrich, *ibid.* 99 (1987) 356 bzw. 26 (1987) 356.

nine (Tabelle 1) demonstriert die Vielseitigkeit des Katalysatorsystems.

Tabelle 1. Stereoselektive Hydrierung von Alkinen, Alkeninen und Alkadienen.

Edukt	Produkt	Ausb. [%][a]
<i>Alkine</i>		
$\text{MeO}_2\text{C}\equiv\text{CO}_2\text{Me}$	$\text{MeO}_2\text{C}\text{---}\text{CH}=\text{CO}_2\text{Me}$	98
$\text{Ph}\equiv\text{Ph}$	$\text{Ph}\text{---}\text{CH}=\text{Ph}$	98 (99)[b]
$\text{Ph}\equiv\text{Me}$	$\text{Ph}\text{---}\text{CH}=\text{Me}$	98 (99)[b]
$\text{HOH}_2\text{C}\equiv\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{HOH}_2\text{C}\text{---}\text{CH}=\text{CH}_2\text{OH}$	98
$\text{Ph}\equiv\text{CO}_2\text{Me}$	$\text{Ph}\text{---}\text{CH}=\text{CO}_2\text{Me}$	97
<i>Alkenine</i>		
$\text{R}\equiv\text{CH}=\text{CHOTHP}[c]$	$\text{R}\text{---CH}=\text{CHOTHP}$	95
$\text{H}_{13}\text{C}_6\equiv\text{CH}=\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{H}_{13}\text{C}_6\text{---CH}=\text{CH}_2\text{OH}$	96
<i>Alkadiene</i>		
$\text{Me}\text{---CH}=\text{CH}_2\text{OTHP}$	$\text{Me}\text{---CH}=\text{CH}_2\text{OTHP}$	96
$\text{THPO}\text{---CH}=\text{CH}_2\text{OTHP}$	$\text{THPO}\text{---CH}=\text{CH}_2\text{OTHP}$	96
$\text{Ph}\text{---CH}=\text{CH}_2\text{Ph}$	$\text{Ph}\text{---CH}=\text{CH}_2\text{Ph}$	95
$\text{H}_{13}\text{C}_6\text{---CH}=\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{H}_{13}\text{C}_6\text{---CH}=\text{CH}_2\text{OH}$	97
$\text{Me}\text{---CH}=\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Me}$	$\text{Me}\text{---CH}=\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Me}$	97

[a] Ausbeute bei quantitatativem Umsatz. [b] Gaschromatographisch bestimmte Ausbeute. [c] THP = Tetrahydropyran, R = Me oder CH_2OTHP .

Ein hochselektiver Montmorillonit-Katalysator zur Hydrierung von Alkinen, Alkeninen und Alkadienen

Von Boyapati Manoranjan Choudary*, Gangavaram Vasantha Madhava Sharma und Patibandla Bharathi

Übergangsmetallkomplexe auf Montmorilloniten, einer Klasse von Smektit-Tonmineralien, katalysieren bemerkenswert selektiv Hydrierungen endständiger Mehrfachbindungen von Alkenen und Alkinen^[1, 2]. Kürzlich berichteten wir über Synthese und Eigenschaften eines Montmorillonit-fixierten Bipyridinpalladium(II)-acetat-Komplexes^[3], der die Hydrierung von Alkinen und Alkenen wesentlich effektiver katalysiert als analoge polymerverankerte Bipyridinpalladium(II)-Komplexe^[4]. Wir fanden nun, daß der gleiche Katalysator (siehe Experimentelles) hochselektive Hydrierungen von Alkinen und Alkeninen ermöglicht, die zu *cis*-Alkenen führen; Alkadiene werden regioselektiv zu Alkenen hydriert (Tabelle 1).

Dreifachbindungen werden ungeachtet ihrer Stellung im Substrat schneller hydriert als Doppelbindungen. Die hohe *cis*-Selektivität bei der Hydrierung unterschiedlich substituierter Alkine sowie konjugierter und nicht konjugierter Alke-

Die Effektivität der häufig verwendeten Lindlar-Katalysatoren und der kationischen Rhodiumkomplexe von Osborn ist stark von der zu hydrierenden Verbindung abhängig. Mit Lindlar-Katalysatoren oder den neuen Pd/W-Systemen erreicht man bei der Semihydrierung von Dreifachbindungen einfacher Alkine nur selten eine *cis*-Selektivität > 92%^[5]. Der Lindlar-Katalysator versagte beim Versuch, Phenylpropionsäureethylester gezielt zum Olefin zu hydrieren; man erhält fast nur vollständig hydriertes Produkt^[6]. Obwohl Hydrierungen mit einem kationischen Rhodiumkomplex meistens mit hoher *cis*-Selektivität verlaufen (ca. 99%), ist die Semihydrierung von 1,4-Butindiol nur mäßig selektiv^[6]. Darüber hinaus kann dieser Komplex aus dem Reaktionsgemisch nur schwer zurückgewonnen werden.

Höchst bemerkenswert ist, daß durch den hier verwendeten Katalysator 1,4-disubstituierte 1,3-Butadiene hochselektiv in 1,2-Position hydriert werden. In unsymmetrischen Alkadienen wird bevorzugt die weniger gehinderte Doppelbindung hydriert, in symmetrischen eine *trans*-Doppelbindung schneller als eine *cis*-Doppelbindung. Die selektive 1,2-Addition des Wasserstoffs bei der Hydrierung von Butadienen ist wahrscheinlich Folge einer η^2 -Koordination des Dien am Pd^{II}-Zentrum; das geringe Raumangebot im Montmorillonit dürfte die η^4 -Koordination verhindern.

Der Bipyridinpalladiumkomplex ist bei Homogenkatalyse nahezu inaktiv, und polymergebunden^[4] induziert er nur geringe *cis*- und Regioselektivitäten bei der Hydrierung von Tolan bzw. Sorbinsäure. Die Selektivitäten des Montmorillonit-fixierten Katalysators könnten auf abstoßende Wech-

[*] Dr. B. M. Choudary, Dr. G. V. M. Sharma, P. Bharathi
Regional Research Laboratory
Hyderabad 500 007 (Indien)