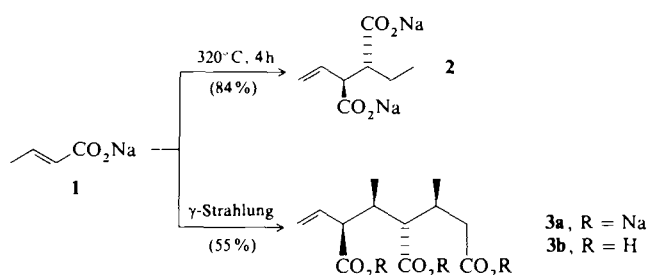


- [17] C. A. Jolly, D. S. Marynick, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 7968.
 [18] H. J. Sinn, W. Kaminsky, *Adv. Organomet. Chem.* 18 (1980) 99.
 [19] G. Erker, T. Mühlenbernd, A. Rufinska, R. Benn, *Chem. Ber.* 120 (1987) 507.
 [20] R. Benn, H. Grondey, R. Nolte, G. Erker, *Organometallics* 7 (1988) 777; R. Benn, H. Grondey, G. Erker, R. Ault, R. Nolte, *ibid.* 9 (1990) 2493.
 [21] J. A. Ewen, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 6355; W. Kaminsky, K. Külper, H. H. Brintzinger, F. R. W. P. Wild, *Angew. Chem.* 97 (1985) 507; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 507; P. Pino, P. Cioni, J. Wei, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 6189; G. Erker, R. Nolte, Y.-H. Tsay, C. Krüger, *Angew. Chem.* 101 (1989) 642; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 628; W. Kaminsky, R. Spiehl, *Makromol. Chem.* 190 (1990) 515.

Stereospezifische, durch γ -Strahlung induzierte Trimerisierung von kristallinem Natrium-*trans*-2-butenat **

Von Graciela C. Diaz de Delgado, Kraig A. Wheeler, Barry B. Snider und Bruce M. Foxman*

Die Entdeckung von Stoffklassen, die Feststoffreaktionen zugänglich sind, und die Aufklärung der Prinzipien, die ihr Reaktionsverhalten steuern^[1], sind eine Herausforderung. In günstigen Fällen kann die Bestrahlung oder Thermolyse von Kristallen zu ungewöhnlichen, stereospezifischen, intermolekularen Reaktionen führen, welche in Lösung nicht ablaufen. Seit einigen Jahren untersuchen wir die Feststoffreaktivität von Metallsalzen ungesättigter Carbonsäuren^[2]. Die ungewöhnliche thermische Reaktivität von Natrium-*trans*-2-butenat **1**^[3] erregte daher unser Interesse. Erhitzt man 14 h auf 320 °C, entsteht stereospezifisch in einer einzigartigen En-Reaktion das Dicarboxylat **2** in hoher Ausbeute^[3]. Die hohe thermische Reaktivität des Feststoffes **1** läßt auf kurze C=C...C=C-Abstände innerhalb des Kristallgitters schließen^[4]. Wir erwarteten deshalb auch bei der Behandlung von **1** mit γ -Strahlen interessante Feststoffreaktionen.



Setzt man **1** einer Strahlendosis von 15–20 Mrad aus einer ⁶⁰Co-Strahlungsquelle aus, so erhält man ein Gemisch, welches zu 75–80% aus einem von acht möglichen Diastereomeren des Trinatriumsalzes der 2,4-Dimethyl-6-hepten-1,3,5-tricarbonsäure **3a** besteht. Der Umsatz beträgt 70–80%. Die GC-Analyse der Methylester des Rohprodukts zeigt als Hauptprodukte die Verbindung **3a**, ein Kopf-Schwanz-Dimer^[5] und zwei Trimere im Verhältnis 12:2:1:1. Das Kopf-Kopf-Dimer **2** wurde, im Gegensatz zur thermischen Reaktion, nicht gebildet. Nach Lösen des bestrahlten Feststoffes in Wasser und anschließender Neutralisation mit Salzsäure fällt in 50–55% Ausbeute ein Niederschlag aus,

der nach ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren und in Übereinstimmung mit der GC-Analyse der Methylester zu über 90% aus der Tricarbonsäure **3b** besteht. Die Strukturzuordnung von **3b** erfolgte ebenfalls ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopisch und wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse^[6] bestätigt, die auch die Konfigurationsbestimmung der vier chiralen Zentren ermöglichte (2*R*,3*R*,4*S*,5*R*, Abb. 1). Die selektive

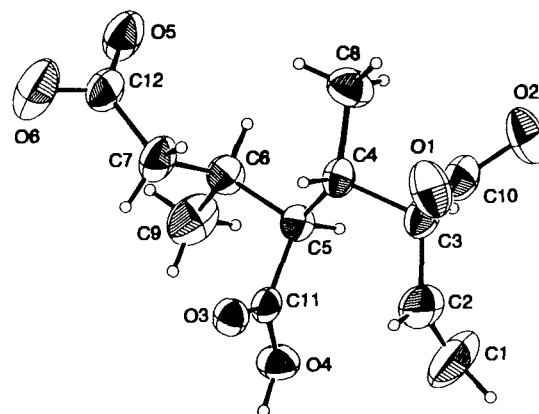


Abb. 1. Struktur von **3b** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit, H-Atome der Übersichtlichkeit halber weggelassen).

Bildung eines Trimers ist präzedenzlos. Feststoffreaktionen olefinischer Monomere führen normalerweise zur Polymerisation^[7–10] oder Dimerisierung wie bei der Thermolyse von **1** oder der klassischen Reaktion von Zimtsäurederivaten bei UV-Bestrahlung^[4a]. Dies ist unseres Wissens die erste effiziente Feststoffsynthese einer Molekülverbindung mit Hilfe von ionisierender Strahlung^[11]. Diese Reaktion ist um so bemerkenswerter, als sie auch stereospezifisch ist und das Produkt nicht in Lösung^[5, 12–14], durch Thermolyse oder UV-Bestrahlung von **1** hergestellt werden kann. Bei der γ -Bestrahlung olefinischer Monomere im festen Zustand oder in Lösung entstehen Polymere oder Oligomere mit geringer, bestenfalls unvollständiger stereochemischer Kontrolle^[7, 15]. Stereochemisch einheitliche Triaden wurden bei der Feststoffpolymerisation von Bariummethacrylat^[7a] und Methacrylsäure^[7b] beobachtet. Die Trimerisierung von **1** ist daher ein ausgezeichnetes Modell für die ersten Schritte der Oligomerbildung bei Polymerisationsreaktionen in fester Phase.

Pulverdiagramme zeigen, daß mit der Trimerisierung zumindest ein Übergang vom kristallinen zum polykristallinen Zustand einhergeht, während bei der Polymerisation ähnlicher Verbindungen^[7–10] amorphe Produkte entstehen.

Die Kenntnis der Kristallstruktur von **1** würde wesentlich zum Verständnis des Verlaufs thermischer^[3] und strahlungsinduzierter Feststoffreaktionen beitragen. Leider gelang es weder uns noch anderen Arbeitsgruppen^[16], geeignete Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse zu züchten. Kürzlich erhielten wir Kristalle von **1** aus einer DMSO/H₂O Lösung (DMSO = Dimethylsulfoxid) die jedoch durch „mosaic spread“ charakterisiert waren. Die Auswertung der Weissenberg-Aufnahmen dieser sehr dünnen, zerbrechlichen Kristalle lassen auf ein monoklines Kristallsystem schließen (Raumgruppe *P*2₁ oder *P*2₁/*m*, mit *a* = 28.35, *b* = 5.28, *c* = 3.47 Å; β = 93.0°). Die ungewöhnlich kurze *c*-Achse erfordert formal C=C...C=C-Abstände \leq 3.47 Å, was offensichtlich für die Reaktivität dieser Verbindung entscheidend ist.

Ein möglicher Mechanismus zur Bildung des Kopf-Schwanz-Trimers wäre eine strahlungsinduzierte anionische Kettenreaktion (Abb. 2). Die γ -Bestrahlung von **1** könnte zum Verlust eines allylischen Protons unter Bildung des

[*] Prof. B. M. Foxman, G. C. D. de Delgado, K. A. Wheeler, Prof. B. B. Snider
 Department of Chemistry, Brandeis University
 P.O. Box 9110, Waltham, MA 02254-9110 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (DMR-8812427) gefördert.

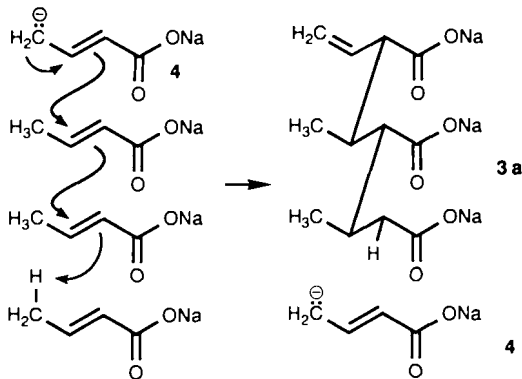


Abb. 2. Möglicher Mechanismus für die Bildung von **3a** in fester Phase.

Anionen **4** führen, das sich an die Doppelbindung eines weiteren Moleküls **1** unter Knüpfung einer C-C-Bindung addieren könnte. In einem weiteren Additionsschritt würde sich schließlich das Anion von **3a** bilden. Die Einschränkungen einer Reaktion im Kristall und die durch Bildung von zwei C-C-Bindungen hervorgerufene Verdrehung des Moleküls könnten dann, bevor eine weitere C-C-Verknüpfung stattfindet, die Abspaltung eines allylischen Protons erleichtern. Dabei würde ein weiteres monomeres Anion **4** entstehen, und der Prozeß könnte sich wiederholen. Die Reaktion könnte aber auch analog nach einem radikalischen Mechanismus ablaufen. Vorschläge zum Reaktionsmechanismus müssen jedoch noch Spekulation bleiben, da die Struktur von **1** im Kristall nicht bekannt ist und wir über die Wirkungen von γ -Strahlen auf organische Moleküle im Kristallgitter nur wenig wissen^[17]. Diese Feststoffreaktion führt stereospezifisch und in hoher Ausbeute zu einem von acht möglichen Diastereomeren einer Carbonsäure, die auf anderem Wege schwer herzustellen wäre.

Experimentelles

3b: **1** (3.24 g, 29.9 mmol) wurde in einer Gammacell-220-Strahlungskammer (Atomic Energy of Canada, Ltd.), bestückt mit einer ^{60}Co -Strahlungsquelle (nominale Aktivität vom Juni 1990: $0.049 \text{ Mrad h}^{-1}$), bestrahlt. Das entstandene farblose Pulver wurde in H_2O (20 mL) gelöst und mit konz. HCl (3.5 mL) versetzt, wobei ein farblos-fester Stoff ausfiel. Dieser wurde abfiltriert und im Vakuum (0.25 Torr) über wasserfreiem CaSO_4 getrocknet. Man erhält **3b** als farbloses Pulver (1.40 g, 5.43 mmol, 55%). Ein für die Röntgenstrukturanalyse geeigneter Einkristall von **3b** wurde durch langsames Verdunsten einer $\text{THF}/\text{H}_2\text{O}$ -Lösung (1:1) gewonnen. $\text{Fp} = 203-205^\circ\text{C}$; IR (KBr): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2973$ (C-H), 1721, 1706 (C=O), 990, 906 (C=C); $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$, 21 $^\circ\text{C}$, TMS): $\delta = 12.2$ (s, 3H; CO_2H), 5.85 (ddd, $^3J(\text{H,H}) = 16.5, 10.9, 8.6 \text{ Hz}$, 1H, CH), 5.11 (br d, $^3J(\text{H,H}) = 10.9$, 1H, CH), 5.10 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 16.5, 2.9$, 1H, CH), 2.89 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 8.6, 6.4$, 1H, CH), 2.37–2.29 (m, 3H, CH), 2.10 (ddq, $^3J(\text{H,H}) \approx 7.1, 7.1, 7.1$, 1H, CH), 1.88 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 15.3, 10.5$, 1H, CH), 0.95 (d, $^3J(\text{H,H}) = 6.7$, 3H, CH_3), 0.93 (d, $^3J(\text{H,H}) = 6.7$, 3H, CH_3); Doppelresonanzexperimente: Einstrahlung bei $\delta = 2.89$, Zusammenfallen der Signale bei 5.85 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 16.5, 10.9$, 1H, CH) und 2.10 (dq, $^3J(\text{H,H}) \approx 7.1, 7.1$, 1H, CH); Einstrahlung bei $\delta = 2.10$, Zusammenfallen der Signale bei 2.89 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.6$, 1H, CH), 0.93 (s, 3H, CH_3) und 2.33 (schärferes Multipllett); $^{13}\text{C-NMR}$ (300 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$, 21 $^\circ\text{C}$): $\delta = 174.8$ (C), 173.8 (C), 173.4 (C), 136.0 (CH), 117.5 (CH_2), 53.9 (CH), 52.2 (CH), 36.6 (CH_2), 35.4 (CH), 28.3 (CH), 19.1 (CH_3), 13.3 (CH_3). – Korrekte C,H-Analyse.

Die Methylester wurden hergestellt durch Behandlung mit Diazomethan a) einer etherischen Lösung, erhalten durch Extraktion einer angesäuerten Lösung des bestrahlten Feststoffes, oder b) einer etherischen Lösung von gefälltem **3b**. Die Kapillargaschromatographie der Rohester (Polydimethylsiloxan, $30 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm}$, $60 \rightarrow 150^\circ\text{C}$, 10 K min^{-1} ; $150 \rightarrow 190^\circ\text{C}$, 20 K min^{-1}) zeigt vier Komponenten im Verhältnis 2:1:12:1 bei 5.2, 11.9, 12.6 bzw. 12.8 min. Der Methylester des Kopf-Kopf-Dimers **2** (4.5 min) wurde nicht gefunden. Der Peak bei 5.2 min co-eluiert mit einer authentischen Probe des Kopf-Schwanz-Dimers **5**.

Eingegangen am 29. August,
ergänzte Fassung am 28. Dezember 1990 [Z 4161]

CAS-Registry-Nummern:

1, 21988-86-3; **3a**, 132340-36-4; **3b**, 132259-71-3.

- [1] a) G. R. Desiraju (Hrsg.): *Organic Solid State Chemistry*, Elsevier, Amsterdam 1987 (Beispiele aus der Photochemie); b) G. Wegner, *Adv. Polym. Sci.* **63** (1984) v. zit. Lit. (Polydiacetylene).
- [2] a) B. M. Foxman, J. D. Jaufmann, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **106** (1984) 187; b) C. A. Booth, B. M. Foxman, J. D. Jaufmann in D. J. Sandman (Hrsg.): *Crystallographically Ordered Polymers (ACS Symp. Ser. 337)* (1987) 95–105.
- [3] K. Naruchi, S. Tanaka, M. Yamamoto, K. Yamada, *Nippon Kagaku Kaishi* **1983**, 1291; *Chem. Abstr.* **99** (1983) 195488q; K. Naruchi, M. Miura, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, **1987**, 113.
- [4] a) M. D. Cohen, G. M. J. Schmidt in J. H. de Boer (Hrsg.): *Reactivity of Solids*, Elsevier, Amsterdam 1961, S. 556; b) M. D. Cohen, G. M. J. Schmidt, *J. Chem. Soc.* **1964**, 1996; c) F. L. Hirshfeld, G. M. J. Schmidt, *J. Polym. Sci. Part A 2* (1964) 2181.
- [5] S. G. Alcock, J. E. Baldwin, R. Bohlmann, L. M. Harwood, J. I. Seeman, *J. Org. Chem.* **50** (1985) 3526.
- [6] Kristallstrukturanalyse von **3b**: Orthorhombisch, Raumgruppe $Pbca$, $a = 18.944(6)$, $b = 19.061(6)$, $c = 7.219(3) \text{ \AA}$; $Z = 8$; $\rho_{\text{calc}} = 1.31(1)$, $\rho_{\text{obs}} = 1.290 \text{ g cm}^{-3}$. Datensammlung mit MoK_α -Strahlung bis $2\theta_{\text{max}} = 48^\circ$. Verfeinerung: Vollmatrix, Methode der kleinsten Fehlerquadrate für Positions- und anisotrope thermische Parameter aller Atome (fixierte H-Atome, ausgenommen H-Atom an O5, 167 Parameter); $R = 0.072$, $R_w = 0.075$, 1354 Reflexe mit $I > 1.96\sigma(I)$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB21 1EW, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [7] a) J. B. Lando, H. Morawetz, *J. Polym. Sci. Part C 4* (1964) 789; b) J. B. Lando, J. Semen, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **10** (1972) 3003; c) Y. V. Kissin in J. I. Kroschwitz (Hrsg.): *Concise Encyclopedia of Polymer Science*, Wiley, New York 1990, S. 1087–1107.
- [8] H. Morawetz, I. D. Rubin, *J. Polym. Sci.* **57** (1962) 669.
- [9] F. M. Costachuk, D. F. R. Gilson, L. E. St. Pierre, *Macromolecules* **3** (1970) 393; *ibid.* **4** (1971) 16; b) J. H. O'Donnell, R. D. Sothman, *J. Macromol. Sci. Chem.* **A14** (1980) 879.
- [10] G. Adler, *Trans. Am. Crystallogr. Assoc.* **7** (1971) 55, zit. Lit.
- [11] Für festes Acenaphthylen erhält man bei 100 Mrad- γ -Bestrahlung 2.1% *trans*-Cyclodimer. A. Chapiro, G. Lozack, *Int. J. Radiat. Phys. Chem.* **4** (1972) 285.
- [12] Polymerisationsverhalten: a) M. L. Miller, J. Skogman, *J. Polym. Sci. Part A 2* (1964) 4551; b) T. Kitano, T. Fujimoto, M. Nagasawa, *Macromolecules* **7** (1974) 719; c) Y. Muroga, M. Nagasawa, *Polym. J.* **18** (1986) 15.
- [13] Dimerisierung: a) O. C. Bockman, C. Schuerch, *J. Polym. Sci. Part B 1* (1963) 145; b) H. V. Pechmann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **33** (1900) 3323; c) M. Ikeda, T. Hirano, T. Tsuruta, *Tetrahedron* **30** (1974) 2217; d) T. Saegusa, Y. Ito, S. Kobayashi, S. Tomita, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1968**, 273; e) T. Saegusa, Y. Ito, S. Tomita, H. Kinoshita, *J. Org. Chem.* **35** (1970) 670.
- [14] Bei hoher Temperatur und hohem Druck wurde Trimerisierung von Methylacrylat in Lösung beobachtet (17% Ausbeute). J. O. Metzger, P. Köll, *Makromol. Chem.* **184** (1983) 63.
- [15] Einige Butadienderivate bilden eine Ausnahme. B. Tieke, G. Chapuis, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **137** (1986) 101.
- [16] K. Naruchi, Chiba University, persönliche Mitteilung.
- [17] J. E. Willard in Farhatiaz, M. A. J. Rogers (Hrsg.): *Radiation Chemistry, Principles and Applications*, VCH, Weinheim 1987, S. 395–434.

Synthese und Struktur eines *rac*-Tris(divinylidisiloxan)diplatin(o)-Komplexes und dessen Reaktion mit Maleinsäureanhydrid**

Von Peter B. Hitchcock, Michael F. Lappert*
und Nicholas J. W. Warhurst

Der Speier-Katalysator (Hexachloroplatinsäure) findet in der kommerziell wichtigen Hydrosilylierung ungesättigter Verbindungen breite Anwendung^[1]. Eine nützliche Form von $\text{H}_2[\text{PtCl}_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$, die Karstedt-Lösung^[2], erhält man

[*] Prof. M. F. Lappert, Dr. P. B. Hitchcock, Dr. N. J. W. Warhurst
School of Chemistry and Molecular Sciences, University of Sussex
Brighton BN1 9QJ (Großbritannien)

[**] Diese Arbeit wurde von Johnson Matthey PLC (Platinspende), dem Science and Engineering Research Council und Dow Corning PLC, Barry, (C. A. S. E. Award für N. J. W. W.) gefördert. Wir danken Dr. P. Y. Lo und Dr. R. G. Taylor für hilfreiche Diskussionen und Dr. A. G. Avent für NMR-Daten.