

- Y. Hayama, A. Hirai, N. Sonoda, A. Orita, K. Ohe, S. Murai, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7061–7063; e) N. Satyanarayana, H. Alper, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 8–9.
- [3] I. Ryu, H. Yamazaki, K. Kusano, A. Ogawa, N. Sonoda, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8558–8560.
- [4] Eingehendere Untersuchungen sind im Gange. Über die Ergebnisse werden wir nach Abschluß der Arbeiten berichten.
- [5] Beispielsweise wurde unter ähnlichen Bedingungen wie in Versuch 9 von Tabelle 1 in Gegenwart von HMPA *trans*-6-Phenylhex-5-en-3-on in nur 9% Ausbeute isoliert (45% Umsatz).
- [6] Zunächst nahmen wir an, daß 7 durch weitere Allylierung von 5 über dessen Zinkdienolat gebildet wird. Es wurde deshalb versucht, die weitere Allylierung durch Zugabe von Me_3SiCl und damit Bildung des Dienylsilyl-ethers von 5 zu unterdrücken. Diese Annahme erwies sich jedoch als falsch. Weder die Reaktionsmischung aus Versuch 3 in Tabelle 2 noch das Gemisch aus 5 und 2 (3 Äquiv., Raumtemperatur, 30 min) ergaben nach Versetzen mit D_2O im Überschuß deuteriertes 5 mit Deuteriumeinbau an der Methylengruppe zwischen Ketocarbonylgruppe und Olefin.
- [7] H. Ochiai, Y. Tamaru, K. Tsubaki, Z. Yoshida, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 4418–4420.
- [8] S. Aoki, E. Nakamura, I. Kuwajima, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 1541–1544.
- [9] a) J. Tsuji, K. Sato, H. Okumoto, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 1341–1344; b) S. Murahashi, Y. Imada, Y. Taniguchi, S. Higashiura, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 4945–4948.
- [10] Y. Tamaru, H. Ochiai, T. Nakamura, Z. Yoshida, *Org. Synth.* **1988**, *67*, 98–104.

Metallacumulene: Aktivierung von Diinen und Zugang zu einem neuartigen Bis(alkenylallenyliden)ruthenium-Komplex mit der Struktureinheit $\text{R}_2\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{Ru}=\text{C}=\text{C}=\text{CR}_2$ **

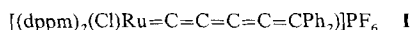
Von Nadine Pirio, Daniel Touchard, Pierre H. Dixneuf*, Mohammed Fettouhi und Lahcène Ouahab

Professor Wolfgang Beck zum 60. Geburtstag gewidmet

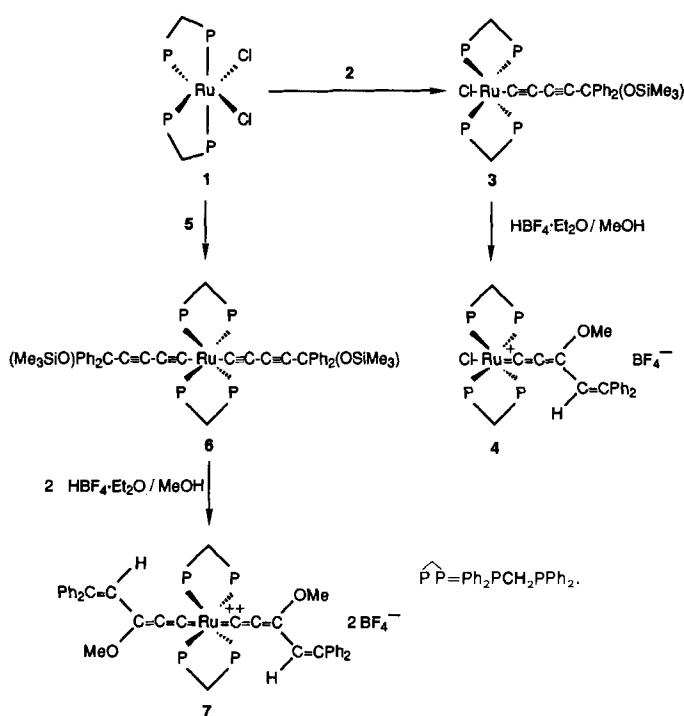
Delokalisierte π -Elektronensysteme in metallhaltigen Polymeren und deren organometallischen Vorstufen können diesen Verbindungen elektrische Leitfähigkeit, nichtlineares optisches Verhalten oder die Eigenschaften von Flüssigkristallen verleihen^[1]. Vor kurzem konnte gezeigt werden, daß einfache, unsymmetrische *trans*-Bis(acetyliden)platin-Komplexe nichtlineare optische Aktivität zeigen^[2] und daß sich Diinyl-Metall-Polymere wie Flüssigkristalle verhalten^[3]. Daher wird der Darstellung stabförmiger Organometallverbindungen mit zwei ungesättigten Ketten, z.B. Inyl-Metall-Gruppierungen $(\text{RC}\equiv\text{C})_2\text{M}$, $(\text{RC}\equiv\text{C}-\text{X}-\text{C}\equiv\text{C})_2\text{M}$, $[\text{MC}\equiv\text{C}-\text{X}-\text{C}\equiv\text{C}]_n$ ^[2–5] oder auch Acetyliden-Vinyliden-Metall-Komplexen besondere Aufmerksamkeit entgegengebracht^[6,7]. Wir interessieren uns für die Aktivierung von Diinen und für neue Metallacumulene^[8] und fanden nun eine bemerkenswerte Synthesemethode für stabförmige, ungesättigte Ruthenium-Komplexe, mit der wir einen *trans*-Bis(diinyl)ruthenium-Komplex und ein Metallacumulen mit einer $>\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{Ru}=\text{C}=\text{C}=\text{C}<$ -Gruppierung erhalten haben.

Die Reaktion des *cis*-Komplexes **1**^[9] mit der Diinylzinn-Verbindung **2** in Dichlormethan bei Raumtemperatur lieferte den *trans*-Chlor(diinyl)ruthenium-Komplex **3** in 30%

Ausbeute (Schema 1). Wir versuchten, mit **3** durch Verdrängung der Me_3SiO^- -Gruppe die Metallacumulene-Zwischenstufen **1** (dppm = Bis(diphenylphosphino)methan) zu erhalten. Wird **3** in Methanol mit $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ versetzt, so entsteht der rote (Alkenylallenyliden)ruthenium-Komplex **4** in 39% Ausbeute. Die Reaktion verläuft vermutlich über die Addition von Methoxid an den elektrophilen C3-Kohlenstoff des Kations der Zwischenstufe.



Wie die Bildung von **4** aus **3** nahelegte, sollte mit zwei *trans*-ständigen Diinylgruppen am Rutheniumzentrum der Zugang zu einem Bis(alkenylallenyliden)ruthenium-Komplex möglich sein. Setzt man **1** mit einem Überschuß an **2** um, so werden jedoch nicht beide Chloroliganden ausgetauscht. Der erwartete Bis(diinyl)ruthenium-Komplex **6** war leichter über die direkte Reaktion von **1** mit dem Diin **5** im Überschuß (sechs Äquivalente) in Gegenwart von HNiPr_2 zugänglich [Ausbeute 24%; IR(KBr): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2020$ (m, $\text{C}\equiv\text{C}$), 2175 (s, $\text{C}\equiv\text{C}$)].



Schema 1. **2**: $\text{Bu}_3\text{Sn}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CPh}_2(\text{OSiMe}_3)$; **5**: $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CPh}_2(\text{OSiMe}_3)$.

6 wurde unter den gleichen Bedingungen umgesetzt, die für die Umwandlung von **3** nach **4** erforderlich waren. Damit ließ sich in 76% Ausbeute der neuartige violette Bis(alkenylallenyliden)ruthenium-Komplex **7** erhalten [IR(KBr): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 1958$ (s, $\text{C}=\text{C}$)]. Der symmetrische Bau des Dikations von **7** wurde NMR-spektroskopisch anhand der magnetisch äquivalenten PCH_2P -Protonen und ^{13}C -Atome der Allenylidengruppe nachgewiesen [$\delta = 233.68$ (quint, $\text{Ru}=\text{C}$, $^2J_{\text{PC}} = 14.3$ Hz), 138.93 (quint, $\text{Ru}=\text{C}=\text{C}$, $^3J_{\text{PC}} = 1.6$ Hz), 164.96 (s, $\text{Ru}=\text{C}=\text{C}=\text{C}$)]. Die strukturelle Charakterisierung des Dikations von **7** ergab, daß die beiden Allenylidengruppen und das Rutheniumzentrum nahezu in der gleichen Ebene liegen (Abb. 1)^[10]. Das Molekül ist zentrosymmetrisch und die $\text{C3}'\text{-C2}'\text{-C1}'\text{-Ru-C1-C2-C3}$ -Gruppierung

[*] Prof. Dr. P. H. Dixneuf, N. Pirio, Dr. D. Touchard
Laboratoire de Chimie de Coordination Organique
URA CNRS 415, Campus de Beaulieu
Université de Rennes
F-35042 Rennes (Frankreich)
M. Fettouhi, Dr. L. Ouahab
Laboratoire de Cristalchimie, URA CNRS 254
Université de Rennes

[**] Diese Arbeit wurde vom CNRS und MENJS gefördert. N. Pirio dankt dem MRT für ein Stipendium.

- [7] M. Schäfer, J. Wolf, H. Werner, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1341–1343.
- [8] A. Romero, A. Vegas, P. H. Dixneuf, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 210–211; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 215–216.
- [9] B. Chaudret, G. Commenges, R. Poilblanc, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 1635–1639.
- [10] Kristalldaten von 7: violette Rhomben, Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14), $a = 16.076(4)$, $b = 11.514(5)$, $c = 20.778(6)$ Å, $\beta = 103.53(2)^\circ$, $V = 3739.1$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ver.}} = 1.364$ g cm⁻³, $\mu = 3.535$ cm⁻¹ (MoK α -Strahlung). Die Struktur wurde mit direkten Methoden und Differenz-Fourier-Synthese gelöst. Die H-Atome wurden sowohl mit der Fourier-Synthese lokalisiert, als auch in berechneten Positionen vorgegeben. Nicht-Wasserstoffatome wurden mit anisotropen thermischen Parametern unter Verwendung von 2719 absorptionskorrigierten Reflexen mit $I \geq 3\sigma(I)$ bis zu $R(F) = 0.058$ und $R_o(F) = 0.073$ verfeinert. Weitere Informationen zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7524 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56005, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.
- [11] J. Selegue, *Organometallics* **1982**, *1*, 217–218.

Präparative Trennung von C₆₀ und C₇₀ an Polystyrol-Gel**

Von Andreas Gügel, Michael Becker, Dirk Hammel, Lutz Mindach, Joachim Räder, Thomas Simon, Manfred Wagner und Klaus Müllen*

Eine effiziente Methode für die Trennung von Fullerenen ist angesichts der weltweiten Forschungsaktivitäten von großer Bedeutung^[1]. Das Gemisch von C₆₀ und C₇₀ konnte jedoch wegen der sehr geringen Löslichkeit der Verbindungen in den für die Chromatographie geeigneten Lösungsmitteln bisher nur im Milligramm-Maßstab getrennt werden^[2]. Eine einfache, reproduzierbare, billige und automatisierbare Trennmethode ist derzeit nicht verfügbar. Die Gelpermeationschromatographie, die gegenüber den konventionellen Chromatographieverfahren eine Reihe von Vorteilen hat^[3], vermag dieses Problem zu lösen.

Die eingesetzte Kohlenstoffcluster-Mischung bestand zu ca. 80 % aus C₆₀, ca. 18 % C₇₀ und ca. 2 % höheren Fullerenen. Die Trennung wurde auf 2 unterschiedlichen Säulen durchgeführt (PL-Gel 20 × 600 mm, 10 µm, 500 Å und Shodex 20 × 600 mm, 5 µm, 50 Å). Die Elugramme mit

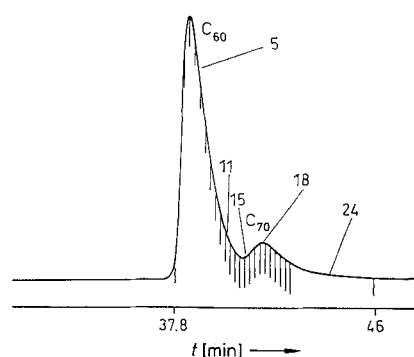


Abb. 1. Trennung von C₆₀ und C₇₀ mit den Schnittpunkten für die Fraktionen 5,11,15 und 18; Säule: 20 × 600 mm; stationäre Phase: PL-Gel, 10 µm, 500 Å; mobile Phase: 7 mL min⁻¹ Toluol; Detektion: UV bei 329 nm.

[*] Prof. Dr. K. Müllen, Dipl.-Chem. A. Gügel, Dipl.-Chem. M. Becker, Dipl.-Chem. D. Hammel, L. Mindach, Dr. J. Räder, Dipl.-Chem. T. Simon, Dipl.-Chem. M. Wagner
Max-Planck-Institut für Polymerforschung
Ackermannweg 10, W-6500 Mainz

[**] Anmerkung bei der Umbruchkorrektur (27. April 1992): In der Ausgabe vom 13. März des *J. Org. Chem.* erschien eine Kurzmitteilung, in der über gleichartige Resultate berichtet wird: M. S. Meier, J. P. Selegue, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 1924–1926.

Chloroform und Toluol als Eluent sind bei beiden Säulen nahezu identisch (Abb. 1); die Fullere zeigen dabei eine ungewöhnlich lange Retentionszeit, wobei C₆₀ vor C₇₀ eluiert wird. Es folgt, daß Adsorptions- oder „Matrix“-Effekte gegenüber dem Größenausschlußmechanismus dominieren. Eine andere Verbindung, mit diesem ungewöhnlichen Verhalten ist elementarer Schwefel, der ebenfalls über die Zeit der totalen Permeabilität hinaus retardiert wird.

Aufgrund der wesentlich besseren Löslichkeit des Fulleren-gemisches in Toluol (ca. 6 mg mL⁻¹) wurde dieses als Eluent für präparative Trennungen verwendet. Die Fraktionsgrenzen können durch Untersuchung der Subfraktionen (Abb. 1) mit FD-Massenspektrometrie bestimmt werden^[4]. Die Massenspektren (Abb. 2) belegen zugleich die Reinheit der gewonnenen Produkte. Das ¹³C-NMR-Spektrum der vereinten Fraktionen 1 bis 11 zeigt keinen C₇₀-Peak^[4].

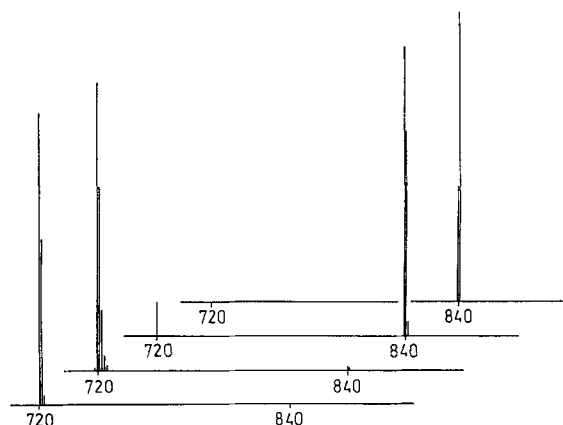


Abb. 2. FD-Massenspektren der Fraktionen 5,11,15 und 18 (von vorne nach hinten).

Bei einem Eluentenstrom von 7 mL Toluol pro min und repetitiver Injektion von jeweils 6 mL einer C₆₀/C₇₀-Lösung ist die Trennung von ca. 5 g einer C₆₀/C₇₀-Mischung innerhalb von 24 h möglich. Die mobile Phase kann dabei vollständig zurückgewonnen werden. Erwähnenswert ist, daß im Gegensatz zu anderen chromatographischen Verfahren – z.B. Chromatographie bei höheren Temperaturen^[2a] – eine Übertragung der hier beschriebenen Methode auf größere Maßstäbe einfach durch Vergrößerung des Säuleninnendurchmessers möglich ist.

Experimentelles

Apparatur[5]: Elutionspumpe: Masterpumpe M 305 mit Pumpenkopf 25 SC; Injektionspumpe: M 303 mit Pumpenkopf 25 SC; Detektor: UV-Detektor M 115 mit 0.3 µL Durchflußzelle (Lichtweg: 0.1 mm); Fraktionssammler: 201 C; Säule: 20 × 600 mm gefüllt mit PL-Gel (10 µm, 500 Å).

Verfahren: Über ein T-Stück, das die Elutions- und Injektionspumpe sowie die Säule miteinander verbindet, werden von der Injektionspumpe in Abständen von 10 min jeweils 6 mL der Fullerenlösung in den Eluentenstrom eingebracht. Somit befinden sich auf der Säule mehrere Substanzzonen gleichzeitig, und es kann kontinuierlich Substanz am Fraktionssammler aufgefangen werden, wobei die Wiederfindungsrate größer als 90 % ist.

Eingegangen am 14. Februar 1992 [Z 5189]

- [1] Beispielsweise: H. W. Kroto, A. W. Allaf, S. P. Balm, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 1213–1235; C. Keller, *GIT Fachz. Lab.* **1991**, *35*, 1098–1108; F. Diederich, R. L. Whetten, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 695–697; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 678–680; H. D. Beckhaus, C. Rüchardt, M. Kao, F. Diederich, C. S. Foote, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 69–70; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 63–64; W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, *Nature* **1990**, *347*, 354.