

- wurden an der Universität Heidelberg bei Prof. Dr. R. Gleiter gemessen. A. W. Marsman, R. W. A. Havenith, S. Bethke, L. W. Jenneskens, R. Gleiter, J. H. van Lenthe, M. Lutz, A. L. Spek, *J. Org. Chem.* **2000**, im Druck. c) Für photoinduzierte Elektronentransferprozesse in Donor-Acceptor-substituierten Analoga von **1–3** siehe: F. J. Hoogesteger, C. A. van Walree, L. W. Jenneskens, M. R. Roest, J. W. Verhoeven, W. Schuddeboom, J. J. Piet, J. M. Warman, *Chem. Eur. J.* **2000**, im Druck.
- [5] M. L. Steigerwald, A. P. Alivisatos, J. M. Gibson, T. D. Harris, R. Kortan, A. J. Muller, A. M. Thayer, T. M. Duncan, D. C. Douglas, L. E. Brus, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3046–3050.
- [6] V. L. Colvin, A. N. Goldstein, A. P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5221. Die Q-Teilchen wurden dabei ebenso stabilisiert wie in der vorliegenden Arbeit. Die SAM bestand aus Hexandithiol.
- [7] M. G. Bawendi, P. J. Carroll, W. L. Wilson, L. E. Brus, *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 946–954.
- [8] E. P. A. M. Bakkers, E. Reitsma, J. J. Kelly, D. Vanmaekelbergh, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 2871–2788.

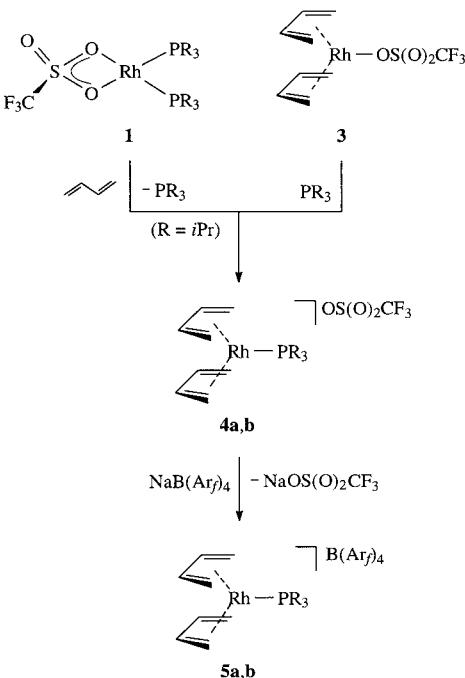
## Die rhodiumkatalysierte Cyclotetramerisierung von Butadien: Isolierung und strukturelle Charakterisierung einer Zwischenstufe\*\*

Marco Bosch, Maurice S. Brookhart, Kerstin Ilg und Helmut Werner\*

Wir haben kürzlich gezeigt, dass der quadratisch-planaire Sulfonatorrhodium(I)-Komplex *cis*-[Rh( $\eta^2$ -O<sub>2</sub>S(O)CF<sub>3</sub>)(PiPr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>[1]</sup> **1** ein aktiver Katalysator für die Polymerisation von Butadien ist.<sup>[2]</sup> Ein bemerkenswertes Nebenprodukt dieses Prozesses ist 1,5,9,13-Cyclohexadecatetraen. Obwohl bei den ursprünglichen Untersuchungen die Gesamtausbeute des Cyclotetramers recht gering war (< 5%), interessierte es uns herauszufinden, ob eine Beziehung zwischen dieser Umsetzung und der bekannten, von Wilke und Mitarbeitern entdeckten und durch „nacktes Nickel“ katalysierten Cyclotrimerisierung von Butadien besteht.<sup>[3, 4]</sup> Da ein Schlüsselschritt der Reaktion, die zu 1,5,9-Cyclododecatriene führt, die oxidative Kupplung von zwei Butadienliganden in der Koordinationsphäre von Nickel(0) unter Bildung der labilen Octadienylnickel(II)-Verbindung [Ni( $\eta^3$ : $\eta^3$ -C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>)] ist,<sup>[4]</sup> konzentrierten wir unsere Bemühungen auf den Nachweis oder, wenn möglich, die Isolierung eines entsprechenden Rhodiumkomplexes mit einem C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>-Liganden.

In einem ersten Versuch zur Aufklärung des Mechanismus der rhodiumkatalysierten Cyclotetramerisierung von Buta-

dien setzten wir das Triflat [Rh( $\mu$ -O<sub>2</sub>S(O)CF<sub>3</sub>)(C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>)<sub>2</sub>]**2** mit C<sub>4</sub>H<sub>6</sub> um und isolierten den neutralen Bis(butadien)rhodium(I)-Komplex [Rh( $\eta^1$ -OS(O)<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)(*s-cis*- $\eta^4$ -C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>)] **3** in nahezu quantitativer Ausbeute.<sup>[5]</sup> Da es bekannt war, dass die Addition eines Äquivalents Tricyclohexylphosphan zur Nickel(0)-Verbindung [Ni(*s-cis*- $\eta^4$ -C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>)<sub>2</sub>] die Kupplung der beiden 2,3-Dimethylbutadienliganden unter Bildung des substituierten Octadienylnickel(II)-Komplexes [Ni( $\eta^1$ : $\eta^3$ -C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>)(PCy<sub>3</sub>)] induziert,<sup>[6]</sup> setzten wir **3** ebenfalls mit PCy<sub>3</sub> um. Unter den gewählten Bedingungen (Aceton, 5 min, 25 °C) trat jedoch statt einer C-C-Verknüpfung eine Substitution des koordinierten Triflats (OS(O)<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> = OTf) ein und es entstand das ionische Produkt [Rh(*s-cis*- $\eta^4$ -C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub>(PCy<sub>3</sub>)]OTf **4b** (Schema 1). Die Herstellung des Triisopropylphosphan-Analogons **4a**, das ebenso wie **4b** ein farbloser, mäßig



Schema 1. **a:** R = iPr; **b:** R = Cy.

luftstabilen Feststoff ist, gelingt auf ähnlichem Wege.<sup>[5]</sup> Die Salzmetathese von **4a** und **4b** mit NaB(Ar)<sub>4</sub> (Ar<sub>f</sub> = 3,5-Bis(trifluormethyl)phenyl) liefert die Verbindungen **5a** bzw. **5b** in 83 bzw. 86 % Ausbeute.

Während **4a** und **4b** in Lösung bei Raumtemperatur stabil sind und somit durch <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}- und <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektroskopie charakterisiert werden können, reagieren sie in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> unter Rückfluss (12 bzw. 6 h) zu den isomeren Octadienylkomplexen **6a** und **6b** (Schema 2). Die nach Umkristallisation aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Pentan erhaltenen roten, kristallinen Feststoffe sind in polaren organischen Solventien löslich und können bei Raumtemperatur unter Argon für Tage ohne Zersetzung aufbewahrt werden.

Das Ergebnis der Kristallstrukturanalyse von **6a** ist in Abbildung 1 gezeigt.<sup>[7]</sup> Die Koordinationsgeometrie um das Rhodium(III)-Zentrum entspricht der eines verzerrten Oktaeders, wobei die Atome P1, C1, C6 und C8 die äquatorialen und die Atome C3 und O1 die axialen Positionen besetzen. Sowohl die Bindungslängen Rh1-C1, Rh1-C3, C1-C2 und C2-

[\*] Prof. Dr. H. Werner, Dipl.-Chem. M. Bosch, Dipl.-Chem. K. Ilg  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Am Hubland, 97074 Würzburg (Deutschland)  
Fax: (+49) 931-8884605  
E-mail: helmut.werner@mail.uni-wuerzburg.de

Prof. Dr. M. S. Brookhart  
Department of Chemistry, Venable and Kenan Laboratories  
University of North Carolina  
Chapel Hill, NC 27599-3290 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 347) unterstützt. K.I. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Doktorandenstipendium.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.wiley-vch.de/home/angewandte/> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

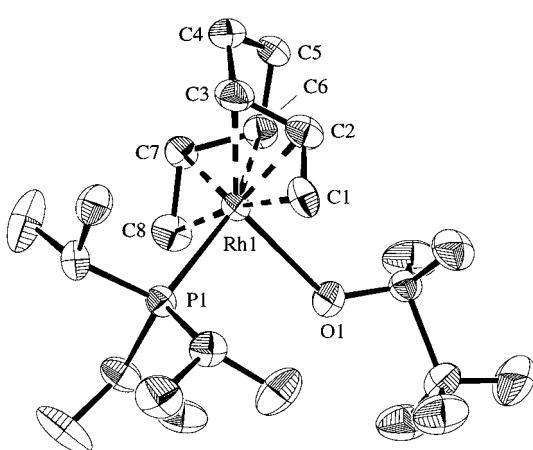
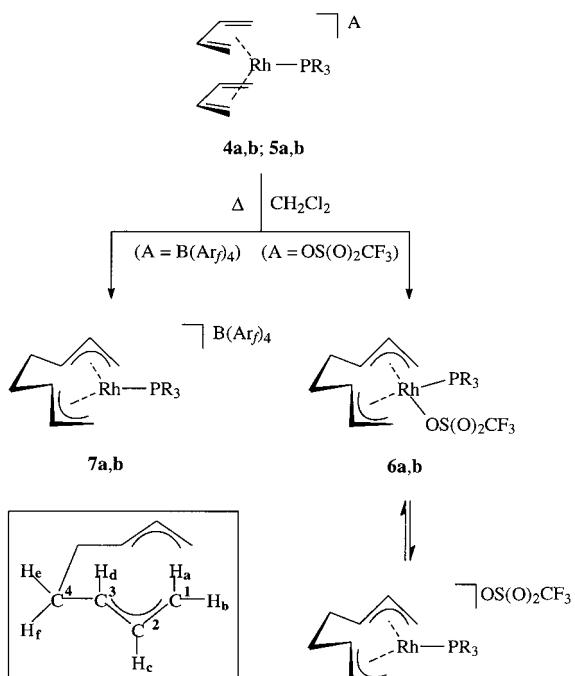


Abbildung 1. Struktur von **6a** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ]: C1-C2 1.398(10), C2-C3 1.412(10), C3-C4 1.501(12), C4-C5 1.528(12), C5-C6 1.508(10), C6-C7 1.461(17), C7-C8 1.453(17), Rh1-C1 2.158(17), Rh1-C3 2.179(6), Rh1-C6 2.262(5), Rh1-C8 2.286(14), Rh1-P1 2.478(1), Rh1-O1 2.473(3); C1-C2-C3 116(1), C6-C7-C8 112(2).

Tabelle 1. Metallkatalysierte Polymerisationen und Oligomerisierungen von Butadien. Standardbedingungen für die Einträge in Nr. 1–4: 10 mL  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ , 3 mL  $\text{C}_4\text{H}_6$ , 5 h, 75 °C.

Nr.	Katalysator	Kat.-Menge <sup>[a]</sup> [Mol-%]	Ausb. [%]	TON <sup>[b]</sup>	Polymer: Oligomer <sup>[c]</sup>	Produktverteilung der Oligomerenfraktion [%]				
						$\text{C}_8$	$\text{C}_{12}$	$\text{C}_{16}^{[d]}$	$\text{C}_{20}$	$\text{C}_{24}$
1	<b>4a</b>	0.33	23	69	57:43	—	49	41 (34)	6	4
2	<b>4b</b>	0.30	27	88	66:34	—	37	52 (41)	7	4
3	<b>2 + 2 PiPr<sub>3</sub></b>	0.56	39	70	55:45	—	46	44 (31)	6	4
4 <sup>[e]</sup>	<b>2 + 2 PiPr<sub>3</sub></b>	0.45	47	104	72:28	—	28	60 (39)	6	6
5	$[\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_5)_2]/[\text{NiCl}(\text{C}_3\text{H}_5)_2]^{[f]}$	0.26	58	224	56:44	9	41	8 (—)	22	20

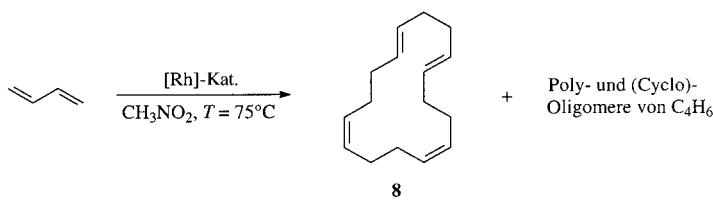
[a] Bezogen auf eingesetzte Menge Butadien. [b] TON = turnover number = {Menge an  $\text{C}_4\text{H}_6$  [mmol]}/{Menge an Kat. [mmol]}. [c] Das Polymerprodukt besteht aus Oligobutadienen ( $\text{C}_n\text{H}_6$ )<sub>n</sub> mit  $n \geq 8$ . [d] Prozentualer Anteil an *cis,cis,trans,trans*-1,5,9,13-Cyclohexadecatetraen **8** in Klammern. [e] 5 mL  $\text{C}_4\text{H}_6$ , 95 °C. [f] In Toluol, 85 h, Raumtemperatur.<sup>[13]</sup>

C3 als auch der Bindungswinkel C1-C2-C3 stimmen sehr gut mit denjenigen in ähnlichen  $\eta^3$ -Allylrhodium-<sup>[5, 8]</sup> und Octadienyrlrutheniumkomplexen überein.<sup>[9]</sup> Im Unterschied zur C1-C2-C3-Einheit ist das C6-C7-C8-Fragment leicht verzerrt, was zu einer Dehnung der beiden C-C-Bindungen um ca. 0.05 Å und der Rh-C-Bindungen um ca. 0.1 Å führt. Ein noch bemerkenswerter Befund ist, dass die Bindung Rh1-O1 (2.473(3) Å) deutlich länger als in der Ausgangsverbindung **3** ist (2.289(1) Å),<sup>[5]</sup> was erklärt, warum eine Dissoziation des Neutralkomplexes in das Triflat anion und das Kation  $[\text{Rh}(\eta^3:\eta^3\text{-C}_8\text{H}_{12})(\text{PiPr}_3)]^+$  stattfindet (siehe Schema 2). Das IR-Spektrum von **6a** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  deutet ebenfalls auf eine solche Dissoziation hin. Nach unseren Kenntnissen sind die Verbindungen **6a** und **6b** die ersten literaturbekannten Octadienytkomplexe eines Elements der 9. Gruppe (Co, Rh, Ir).<sup>[10]</sup>

Analog zu **4a** und **4b** reagieren die  $\text{B}(\text{Ar}_f)_4$ -Komplexe **5a** und **5b** beim Erhitzen in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  unter C-C-Verknüpfung zu den ionischen Octadienyrlrhodium(III)-Verbindungen **7a** und **7b** (Schema 2); die Ausbeute beträgt dabei ca. 70 %. Mit Hilfe einer auf hohem Niveau durchgeföhrten Dichtefunktionaltheorie(DFT)-Studie, unter Verwendung von  $[\text{Rh}(s\text{-cis}\text{-}\eta^4\text{-C}_4\text{H}_6)_2(\text{PH}_3)]^+$  und  $[\text{Rh}(\eta^3:\eta^3\text{-C}_8\text{H}_{12})(\text{PH}_3)]^+$  als Modellspezies, wurde eine Energiedifferenz  $\Delta G$  von  $-4.1 \text{ kcal mol}^{-1}$  zwischen den beiden Isomeren bestimmt.<sup>[11]</sup> Dies weist darauf hin, dass die C-C-Kupplung thermodynamisch begünstigt ist. Die Umwandlung der Bis(dien)-Verbindungen **4a, b** und **5a, b** in die entsprechenden Octadienylderivate **6a, b** bzw. **7a, b** erfolgt nach einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung. In Nitromethan verlaufen die Umsetzungen von **4b** und **5b** etwas schneller als die der  $\text{PiPr}_3$ -Analoga **4a** und **5a**. Die freie Aktivierungsenergie  $\Delta G^\ddagger$  beträgt  $23.7(1) \text{ kcal mol}^{-1}$  (für **4a** und **5a**) und  $23.3(1) \text{ kcal mol}^{-1}$  (für **4b** und **5b**).

Der Befund, dass **1** bereits unter schonenden Bedingungen mit  $\text{C}_4\text{H}_6$  in nahezu quantitativer Ausbeute zu **4a** reagiert (siehe Schema 1), stützt die Annahme, dass der Bis(dien)-Komplex **4a** eine wichtige Rolle bei der durch das Triflat **1** katalysierten Polymerisation und der Oligomerisierung von Butadien spielt. Um dies zu bestätigen, setzten wir sowohl **4a** als auch **4b** bei erhöhter Temperatur mit  $\text{C}_4\text{H}_6$  in Überschuss um und stellten fest, dass ein Gemisch aus Cyclooligomeren und Polymeren des Butadiens im Verhältnis 43:57 (für **4a**) bzw. 34:66 (für **4b**) entsteht (siehe Tabelle 1, Nr. 1 bzw. 2).

Den GC/MS-Analysen der Produktgemische zufolge besteht die Oligomerenfraktion hauptsächlich (zu ca. 90 %) aus einer Mischung von C<sub>12</sub>- und C<sub>16</sub>-Kohlenwasserstoffen. Bei den Tetrameren (d.h. den C<sub>16</sub>-Kohlenwasserstoffen) dominierte sehr deutlich (mit 83 % für **4a** und 79 % für **4b** als Katalysator) *cis,cis,trans,trans*-1,5,9,13-Cyclohexadecatetraen **8** (Schema 3). Es resultiert damit eine Gesamtselektivität für



Schema 3. [Rh]-Kat. = **4a**, **4b** oder **2** + 2*PiPr*<sub>3</sub>.

**8** in der Oligomerenfraktion von 34 bzw. 41 %. Wenn der Katalysator *in situ* aus **2** und zwei Äquivalenten *PiPr*<sub>3</sub> hergestellt wird, ist sowohl die Aktivität als auch die Selektivität ähnlich hoch wie die bei Verwendung von **4a** (Tabelle 1, Nr. 3). Eine Erhöhung der Temperatur auf 95 °C (Nr. 4) führt zu einer höheren Selektivität zugunsten der Tetramere in der Oligomerenfraktion (60 %), aber auch zu einer deutlichen Zunahme des relativen Anteils an Polymeren.

Das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von **8**, das als farbloses Öl isoliert wurde, zeigt für die Kohlenstoffatome der CH-Einheiten vier Signale gleicher Intensität bei etwa δ = 129, was mit der Konfiguration *c,c,t,t* (aber nicht mit *c,t,c,t*) im Einklang steht.

Überraschenderweise hat die Übergangsmetallkatalysierte Cyclotetramerisierung von C<sub>4</sub>H<sub>6</sub> trotz der zahlreichen Untersuchungen über Polymerisationen und Oligomerisierungen von Butadien wenig Beachtung gefunden.<sup>[4a]</sup> Dzhemilev et al.<sup>[12]</sup> und Miyake et al.<sup>[13]</sup> berichteten in zwei Arbeiten über die In-situ-Bildung eines aktiven Katalysators aus TiCl<sub>4</sub>/Et<sub>2</sub>AlCl und 2-Vinylfuran bzw. aus π-Allylnickel(II)-Verbindungen. Mit dem titanhaltigen System wurde ein Gemisch aus cyclischen all-*trans*-Trimeren und -Tetrameren im Verhältnis 7:3 gebildet,<sup>[12]</sup> während mit der Nickel(II)-Verbindung verschiedene Poly- und Cyclooligomere des Butadiens erhalten wurden (Tabelle 1, Nr. 5).<sup>[13]</sup> Demgegenüber haben die katalytisch aktiven Phosphorhodium(I)-Komplexe **4a**, **4b** und **2** den Vorteil, dass sie eine enge Produktverteilung und eine hohe Selektivität zugunsten des Cyclotetramers **8** in der Oligomerenfraktion ergeben. In Bezug auf die Rolle, die der isolierte Octadienylkomplex **6a** in der rhodiumkatalysierten Cyclooligomerisierung von C<sub>4</sub>H<sub>6</sub> spielt, ist zu sagen, dass den Ergebnissen vorläufiger NMR-Experimente zufolge im Anfangsstadium der Reaktion die Bildung von **6a** der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist und die Bis(dien)-Verbindung **4a** der Ruhezustand des Katalysators (catalyst resting state) ist.

## Experimentelles

**6a:** Eine Lösung von **4a** (175 mg, 0.34 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (20 mL) wurde unter Rückfluss 12 h erhitzt. Dabei ändert sich die Farbe von Hell- nach

Dunkelrot. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung auf Raumtemperatur wurde das Solvens im Vakuum entfernt. Der ölige Rückstand wurde mit Pentan (3 × 5 mL) gewaschen und der resultierende rote Feststoff aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Pentan (1/5) umkristallisiert; Ausbeute 131 mg (74 %); Schmp. 104 °C (Zersetzung); IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): ν = 1270–1260 (OSO<sub>asymm</sub>), 1239 (CF<sub>symm</sub>), 1162 (CF<sub>asymm</sub>), 1031 cm<sup>-1</sup> (OSO<sub>symm</sub>); <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):<sup>[14]</sup> δ = 5.23 (ddd, 2H, <sup>3</sup>J(H,H) = 11.6, <sup>3</sup>J(H,H) = 10.6, 7.0 Hz; H<sub>d</sub>), 4.88 (dd, 2H, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.0, <sup>4</sup>J(H,H) = 1.8 Hz; H<sub>a</sub>), 4.21 (br, ddd, 2H, <sup>3</sup>J(H,H) = 10.6, 3.5, <sup>4</sup>J(H,H) = 1.8 Hz; H<sub>d</sub>), 3.07 (dd, 2H, <sup>3</sup>J(H,H) = 11.6, <sup>3</sup>J(P,H) = 6.3 Hz; H<sub>b</sub>), 2.63 (m, 3H; PCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.28 (m, 2H; H<sub>e</sub>), 1.53 (m, 2H; H<sub>f</sub>), 1.28 (dd, 9H, <sup>3</sup>J(P,H) = 14.3, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.0 Hz; PCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.15 (dd, 9H, <sup>3</sup>J(P,H) = 13.8, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.3 Hz; PCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (100.6 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 97.0 (d, <sup>1</sup>J(Rh,C) = 5.3 Hz; C<sup>2</sup>), 91.1 (dd, <sup>1</sup>J(Rh,C) = 8.4, <sup>2</sup>J(P,C) = 6.4 Hz; C<sup>3</sup>), 69.9 (dd, <sup>1</sup>J(Rh,C) = 6.1, <sup>2</sup>J(P,C) = 3.8 Hz; C<sup>1</sup>), 29.2 (s; C<sup>4</sup>), 27.1 (d, <sup>1</sup>J(P,C) = 18.3 Hz; PCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 19.8, 19.7 (jeweils s; PCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); <sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H}-NMR (376.4 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = -78.8 (s); <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (162.0 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 40.2 (d, <sup>1</sup>J(Rh,P) = 170.4 Hz). Für die Bezeichnung der Protonen und der Kohlenstoffatome des C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>-Liganden siehe Schema 2.

**8:** Das Cyclotetramer wurde nach fraktionierter Destillation der kombinierten, mit **4a**, **4b** und **2**/*PiPr*<sub>3</sub> als Katalysator erhaltenen Oligomerenfraktion (Tabelle 1, Nr. 1–4) in einem Kugelrohr isoliert; farbloses Öl; Sdp. 100–110 °C (1 mbar); MS (70 eV): *m/z*: 216 [M<sup>+</sup>]; <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 5.41 (br, s, 8H, CH), 2.08 (br, s, 16H, CH<sub>2</sub>); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (50.3 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 129.9, 129.7, 129.6, 129.4 (4s, CH), 32.6, 28.0, 27.7 (3s, CH<sub>2</sub>).

Die katalytischen Reaktionen wurden wie folgt ausgeführt: In einem typischen Experiment wurde ein 50-mL-Glasautoklav mit einer Lösung von **4a** (58 mg, 0.11 mmol), **4b** (65 mg, 0.10 mmol) oder einer Mischung von **2** (89 mg, 0.09 mmol) und *PiPr*<sub>3</sub> (37 mL, 0.18 mmol) in frisch destillierten Nitromethan (10 mL) und Butadien (3 mL, 33.8 mmol) beschickt. Das Gemisch wurde 5 h auf 75 °C erhitzt und dann auf Raumtemperatur gekühlt. Das Solvens und überschüssiges Butadien wurden entfernt, der ölige Rückstand wurde mit Pentan (2 × 35 mL) extrahiert und der Extrakt an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (neutral, Aktivitätsstufe V) Flash-chromatographiert. Nach Abziehen des Solvens verblieb jeweils ein wachsartiges, farbloses Produkt, welches durch GC/MS analysiert wurde; Ausbeuten 413 mg (**4a**), 488 mg (**4b**), 708 mg (**2**, Tabelle 1, Nr. 3) und 1488 mg (**2**, Nr. 4). Der relative Anteil des Polymers im isolierten Produkt wurde aus der Differenz der Produktausbeute und der Ausbeute des Oligomers (ermittelt durch die Summe der integrierten Signale im GC-Spektrum für die C<sub>8</sub>- bis C<sub>24</sub>-Kohlenwasserstoffe) bestimmt.

Eingegangen am 18. Februar 2000 [Z 14732]

- [1] H. Werner, M. Bosch, C. Hahn, F. Kukla, M. Laubender, M. Manger, M. E. Schneider, B. Weberndörfer, B. Windmüller, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 3549–3558.
- [2] a) M. E. Schneider, H. Werner, *10th International Symposium on Homogeneous Catalysis*, Princeton, **1996**; b) M. E. Schneider, Dissertation Universität Würzburg, **1997**.
- [3] a) G. Wilke, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 189–211; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 185–206; b) G. Wilke, B. Bogdanovic, P. Hardt, P. Heimbach, W. Keim, M. Kröner, W. Oberkirch, K. Tanaka, E. Steinrücke, D. Walter, H. Zimmermann, *Angew. Chem.* **1966**, *78*, 157–172; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1966**, *5*, 151–164; c) G. Wilke, *Angew. Chem.* **1963**, *75*, 10–20; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1963**, *2*, 105–115.
- [4] a) G. Wilke, A. Eckerle in *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds, Vol. 1* (Hrsg.: B. Cornils, W. A. Herrmann), VCH, Weinheim, **1996**, Kap. 2.3.6; b) P. W. Jolly, G. Wilke, *The Organic Chemistry of Nickel*, Vol. 2, Academic Press, New York, **1975**, Kap. 3.
- [5] M. Bosch, M. Laubender, B. Weberndörfer, H. Werner, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 2203–2211.
- [6] R. Benn, B. Büssemeier, S. Holle, P. W. Jolly, R. Mynott, I. Tkatchenko, G. Wilke, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *279*, 63–86.
- [7] Daten zur Kristallstrukturanalyse von **6a**: Kristalle aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Pentan, C<sub>18</sub>H<sub>33</sub>F<sub>3</sub>O<sub>3</sub>PRhS (*M*<sub>r</sub> = 520.46); Kristallgröße 0.19 × 0.18 ×

0.16 mm; monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $Z=4$ ,  $a=8.498(1)$ ,  $b=15.383(1)$ ,  $c=16.899(2)$  Å,  $\beta=94.18(2)^\circ$ ,  $V=2201.9(5)$  Å $^3$ ,  $\rho_{\text{ber.}}=1.570$  g cm $^{-3}$ ;  $T=173(2)$  K;  $2\theta=50.04^\circ$ ; 17827 gemessene Reflexe; davon 3884 unabhängig ( $R_{\text{int}}=0.0569$ ), 2922 beobachtet ( $I>2\sigma(I)$ ); IPDS (Stoe), Mo $K\alpha$ -Strahlung ( $\lambda=0.71073$  Å), Graphitmonochromator; Lp-Korrektur. Lösung durch Direkte Methoden, Verfeinerung mit voller Matrix, Kleinst-Fehlerquadrate-Methode;  $R_1=0.0360$ ,  $wR_2=0.0877$  (für 2922 Reflexe mit  $I>2\sigma(I)$ ),  $R_1=0.0509$ ,  $wR_2=0.0936$  (für alle 3884 Datenreflexe); Reflex-Parameter-Verhältnis 11.99; max./min. Restelektronendichte +0.797/-0.636. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert und ein Riding-Modell wurde für die Verfeinerung der Positionen der Wasserstoffatome verwendet. Der Octadienylligand in **6a** ist fehlgeordnet mit einem Besetzungs faktor von 0.69:0.31; er wurde anisotrop mit Restraints verfeinert. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-139992“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

- [8] a) R. Wiedemann, R. Fleischer, D. Stalke, H. Werner, *Organometallics* **1997**, *16*, 866–870; b) H. Werner, M. Schäfer, O. Nürnberg, J. Wolf, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 27–38.
- [9] a) S. Wache, W. A. Herrmann, G. Artus, O. Nuyken, D. Wolf, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *491*, 181–188; b) J. W. Steed, D. A. Tocher, *Polyhedron* **1994**, *13*, 167–173; c) B. Kavanagh, J. W. Steed, D. A. Tocher, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 327–335; d) D. N. Cox, R. Roulet, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *342*, 87–95; e) D. N. Cox, R. Roulet, *Organometallics* **1985**, *4*, 2001–2005; f) A. Colombo, G. Allegra, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1971**, *27*, 1653.
- [10] Bei der rhodiumkatalysierten Kupplung von Butadien mit CO<sub>2</sub> zu 2-Ethyl-2,4,9-undecatrien-4-olid ist die Bildung eines Octadienyldirhodiumkomplexes postuliert worden: A. Behr, R. He, K.-D. Juszak, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 991–1015.
- [11] Die berechneten Strukturen von [Rh(s-cis- $\eta^4$ -C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub>(PH<sub>3</sub>)]<sup>+</sup> und [Rh( $\eta^3$ : $\eta^3$ -C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>)(PH<sub>3</sub>)]<sup>+</sup> sind sehr ähnlich denjenigen, die im Kristall für die PiPr<sub>3</sub>-Analoga **4a** und **6a** (trotz des Fehlens des koordinierten Triflatanions in **6a**) gefunden wurden; der PH<sub>3</sub>-Ligand ist dabei in **6a** symmetrisch bezüglich der Octadienyleinheit angeordnet: L. Perrin, E. Clot, O. Eisenstein, persönliche Mitteilung.
- [12] a) U. M. Dzhemilev, L. Y. Gubaidullin, *Zh. Org. Khim.* **1976**, *12*, 44–46 [*Chem. Abstr.* **1976**, *84*, 121244]; b) G. A. Tolstikov, U. M. Dzhemilev, L. Y. Gubaidullin, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* **1975**, *2*, 487 [*Chem. Abstr.* **1975**, *82*, 139467].
- [13] A. Miyake, H. Kondo, M. Nishino, *Angew. Chem.* **1971**, *83*, 851–852; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1971**, *10*, 802–803.
- [14] Die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Daten des anionischen Liganden wurden der Einfachheit halber weggelassen.

## Enantioselektive intramolekulare [2+2]-Photocycloadditionen in Lösung\*\*

Thorsten Bach,\* Hermann Bergmann und Klaus Harms  
Professor Horst Kessler zum 60. Geburtstag gewidmet

Um durch photochemische Reaktionen in Lösung aus prochiralen Substraten enantiomerenreine oder enantiomerangereicherte Produkte zu erhalten, existieren verschiedene Ansätze.<sup>[1]</sup> Während chirale Auxiliare, die kovalent mit einem der Reaktionspartner verknüpft sind, in vielen Fällen erfolgreich eingesetzt wurden,<sup>[2, 3]</sup> haben chirale Komplexiereungsagentien, die einen der Reaktionspartner binden und so eine Seitendifferenzierung erzwingen, nur in vereinzelten Fällen Anwendung gefunden.<sup>[4–8]</sup> Die Enantiomerenüberschüsse, die mit der letztgenannten Methode erzielt wurden, waren für C-C-Verknüpfungsreaktionen bestenfalls mäßig. In der festen Phase hingegen hat man Komplexe aus einem achiralen Substrat und einem chiralen Komplexiereungspartner bereits häufiger verwendet, wobei teilweise exzellente Enantioselektivitäten gemessen wurden.<sup>[9, 10]</sup> Wir berichten hier über eine photochemische C-C-Verknüpfungsreaktion, die in Toluol als Lösungsmittel in Gegenwart eines chiralen Wirts mit hoher Enantioselektivität verläuft. Zur Bindung der prochiralen Substrate an den Wirt und zur damit verbundenen Übermittlung der chiralen Information dienen Wasserstoffbrücken.

Unser Konzept basiert darauf, dass prochirale Lactame über ihr Sauerstoffatom, das in einer Wasserstoffbrücke als H-Acceptor fungiert, und über ihr N-gebundenes Wasserstoffatom, das als H-Donor wirkt, an chirale Lactame koordinieren und so in einer chiralen Umgebung fixiert sind. Wir konnten kürzlich zeigen, dass bestimmte chirale Lactame, die sich von der Kempschen Trisäure (1,3,5-Trimethylcyclohexan-1,3,5-tricarbonsäure) ableiten, eine niedrige Selbstassoziation aufweisen und deshalb prochirale Lactame effektiv binden können.<sup>[11]</sup> Ein prochirales Lactam, das an einen solchen Wirt gebunden ist, sollte eine stereoselektive Reaktion eingehen können. Für unsere Studien in dieser Richtung haben wir das 2-Chinolon **1** gewählt, das bei Bestrahlung mit UV-Licht in einer bekannten intramolekularen [2+2]-Photocycloaddition das chirale Cyclobutan (−)-**2** und sein Enantiomer (+)-**2** liefert.<sup>[12]</sup> Die einfache Diastereoselektivität der Umsetzung ist hoch, sodass, wie in Schema 1 dargestellt, nur ein Diastereomer als Racemat gebildet wird.

[\*] Prof. Dr. T. Bach,<sup>[+]</sup> Dipl.-Chem. H. Bergmann, Dr. K. Harms<sup>[++]</sup>  
Fachbereich Chemie der Philipps-Universität  
Hans-Meerwein-Straße, 35032 Marburg (Deutschland)

[+] Neue Adresse:  
Lehrstuhl für Organische Chemie I  
Technische Universität München  
Lichtenbergstraße 4, 85747 Garching (Deutschland)  
Fax: (+49) 89-289-13315  
E-mail: thorsten.bach@ch.tum.de

[++] Kristallstrukturanalyse

[\*\*] Dieses Projekt wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Ba 1372-4/1 und -4/2) und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Herrn Stefan Sieber (Forschungspraktikum) für tatkräftige experimentelle Unterstützung.