

phenylcyclopropen in 10 ml THF. Nach 1/2-stündigem Rühren bei Zimmertemperatur entfernt man das Lösungsmittel bei vermindertem Druck, nimmt den braunen Rückstand in 100 ml Äther auf und wäscht die Lösung in einem Scheidetrichter zweimal mit je 20 ml Wasser. Die ätherische Lösung wird anschließend über Natriumsulfat getrocknet und über Al₂O₃ auf einer G 4-Fritte filtriert. Danach läßt man den Äther im Vakuum abdestillieren und erwärmt den Rückstand zur Entfernung von Cr(CO)₆ und Diphenylcyclopropen 1 Std. im Hochvakuum auf 60 °C. Das Rohprodukt wird in wenig Benzol/Äther (1:2) gelöst und durch Chromatographie mit Hexan und Äther (Säulenlänge: 1 m; Kieselgel) von einer dunkelbraunen Verunreinigung befreit. Ausbeute ≈ 19,5%.

Eingegangen am 11. September 1968 [Z 887]

[*] Dr. K. Öfele

Anorganisch-Chemisches Laboratorium
der Technischen Hochschule
8 München 2, Arcisstraße 21

[1] E. O. Fischer u. A. Maasböl, *Angew. Chem.* 76, 645 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* 3, 580 (1964); *Chem. Ber.* 100, 2445 (1967).

[2] O. S. Mills u. A. D. Redhouse, *J. chem. Soc. (London) A* 1968, 1282.

[3] K. Öfele, *J. organometallic Chem.* 12, P42 (1968).

[4] K. Öfele, unveröffentlicht.

[5] H.-W. Wanzlick u. H.-J. Schönherr, *Angew. Chem.* 80, 154 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* 7, 141 (1968).

[6] W. M. Jones, M. E. Stowe, E. E. Wells jr. u. E. W. Lester, *J. Amer. chem. Soc.* 90, 1849 (1968).

[7] Herrn Dr. J. Müller, München, danke ich für die Messung.

[8] J. Müller u. J. Connor, *Chem. Ber.*, im Druck.

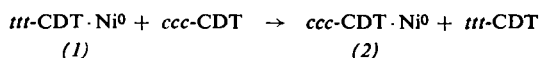
1,5,9-Cyclododecatrien-Komplexe mit Nickel(0) [*]*

Von K. Jonas, P. Heimbach und G. Wilke [*]

Die Cyclotrimerisation von Butadien an „nacktem Nickel“ führt zu drei isomeren 1,5,9-Cyclododecatrien⁽¹⁾ (*cis,cis,trans*-CDT, *cis,trans,trans*-CDT und *all-trans*-CDT). Das *all-cis*-CDT wird katalytisch nicht gebildet, es läßt sich aber aus dem *all-trans*-CDT herstellen⁽²⁾. Bisher war lediglich der tiefrote Komplex *all-trans*-CDT · Ni⁰⁽³⁾ (1) bekannt, dessen Röntgenstrukturanalyse⁽⁴⁾ ergab, daß das Nickelatom das Ringzentrum besetzt und mit den drei Doppelbindungen in Wechselwirkung tritt. Wir haben nun untersucht, ob auch die anderen Isomeren von CDT mit Ni⁰ definierte Komplexe zu bilden vermögen.

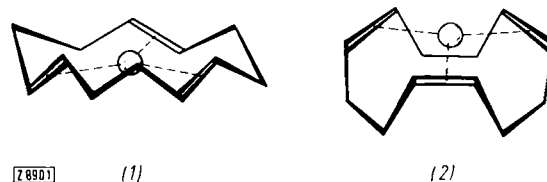
Bei der Umsetzung von Bis(2,4-pentandionato)nickel(II), Ni(acac)₂, mit Triäthylaluminium (3:2; in Äther in Gegenwart von *cis,cis,trans*-CDT oder *cis,trans,trans*-CDT entstehen rote Lösungen, aus denen bei -78 °C Al(acac)₃ abgetrennt werden kann. Kühlt man das eingeeengte Filtrat auf -20 °C ab, so fallen hellrote Kristallnadeln aus, deren Zusammensetzung nahezu C₁₂H₁₈Ni entspricht. Die sehr löslichen Produkte zersetzen sich außerordentlich leicht, so daß eine weitere Reinigung bisher nicht gelungen ist.

Sehr einfach läßt sich dagegen *all-cis*-1,5,9-Cyclododecatrien-nickel(0) (2) in reiner Form darstellen, wenn man bei -78 °C in ätherischer Lösung (1) mit *all-cis*-CDT im Molverhältnis 1:1 vermischt und die Mischung langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach kurzer Zeit schlägt die Farbe der Lösung von Tiefrot nach Gelb um, und beim neuerlichen Abkühlen auf -78 °C fallen fast farblose Kristallnadeln der Zusammensetzung C₁₂H₁₈Ni aus (Mol.-Gew. 210, kryoskopisch in Benzol; Ausbeute 75%).



(2) reagiert mit CO zu Ni(CO)₄ und freiem *all-cis*-CDT. Das ¹H-NMR-Spektrum (Deuteriobenzol) zeigt zwei Signale bei τ = 5,24 (=CH-) und 7,68 (=CH₂-) im Intensitätsverhältnis

6:12, d.h. alle drei *cis*-Doppelbindungen sind wie in (1) an das Nickelatom gebunden. Am Modell erkennt man, daß das *all-cis*-CDT in (2) sehr wahrscheinlich in der Kronenform vorliegt.



Im Komplex dieses Isomeren überlappen die Metallorbitale optimal mit den Orbitalen der Doppelbindungen, da sowohl die bindenden als auch die antibindenden Orbitale aller drei *cis*-Doppelbindungen in einer Ebene liegen, während im vergleichsweise instabileren (1) die drei *trans*-Doppelbindungen propellerartig aus dieser Ebene herausgedreht sind⁽⁴⁾.

Offensichtlich besteht keine Beziehung zwischen der Stabilität der einzelnen Komplexe mit Nickel(0) und der Isomerenverteilung der am „nackten Nickel“ aus Butadien entstehenden Cyclododecatriene, denn das den stabilsten Komplex mit Ni⁰ liefernde Isomere, das *all-cis*-CDT, wird katalytisch nicht gebildet.

Die vierte Koordinationsstelle des Nickelatoms in (2) kann wie im Falle von (1)⁽³⁾ durch einen Liganden besetzt werden, jedoch erhält man von (2) nur mit Tris(*o*-biphenyl)phosphit ein stabiles 1:1-Addukt, während (1) auch mit Phosphinen stabile 1:1-Komplexe liefert.

Eingegangen am 19. September 1968 [Z 890]

[*] Prof. Dr. G. Wilke, Priv.-Doz. Dr. P. Heimbach und

Dr. K. Jonas

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung

433 Mülheim-Ruhr, Kaiser-Wilhelm-Platz 1

[**] Teil der Dissertation von K. Jonas, Universität Bochum, 1968.

[1] H. Breil, P. Heimbach, M. Kröner, H. Müller u. G. Wilke, *Makromolekulare Chem.* 69, 18 (1963).

[2] K. G. Untch u. D. J. Martin, *J. Amer. chem. Soc.* 87, 3518 (1965).

[3] B. Bogdanović, M. Kröner u. G. Wilke, *Liebigs Ann. Chem.* 699, 1 (1966).

[4] H. Dietrich u. H. Schmidt, *Naturwissenschaften* 52, 301 (1965).

Ringschlußreaktionen des α-Hydroxyadipinaldehyds

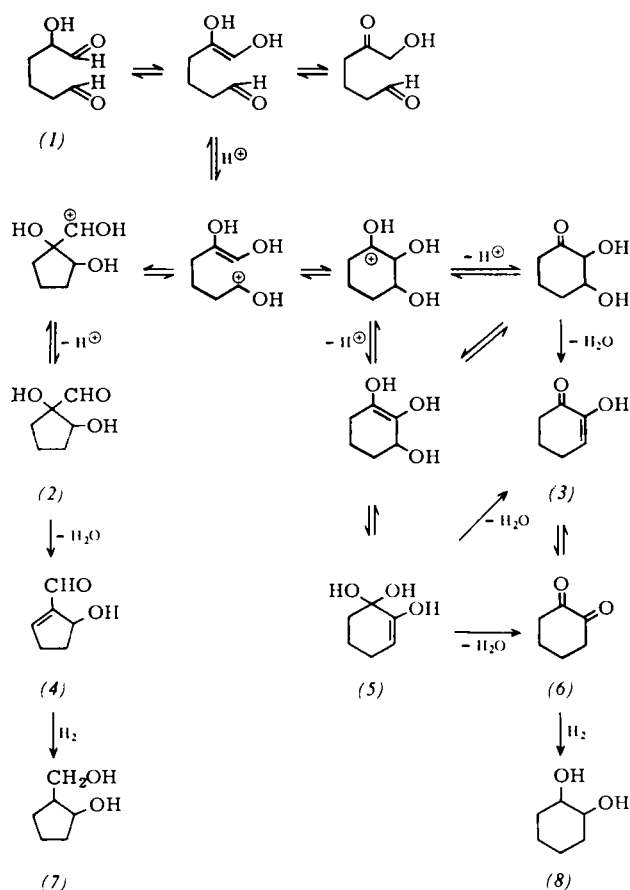
Von H. Mathais, J. P. Schirmann und F. Weiss [*]

Kürzlich berichteten Feichtinger und Noeske⁽¹⁾ über die Bildung von 1,2-Cyclohexandiol (8) bei der diskontinuierlichen Druckhydrierung wäßriger Lösungen von α-Hydroxyadipinaldehyd (1) zu 1,2,6-Hexantriol. Dabei sollte der Ringschluß durch 1,6-Verknüpfung, unter Eliminierung der α-ständigen Hydroxygruppe, zustandekommen.

Wie wir fanden, schließt sich jedoch der Ring vor der Hydrierung. 1,2-Cyclohexandiol (8) bildet sich durch Hydrierung von 1,2-Cyclohexandion (6) oder seines Enols (3) oder Hydrats (5) (vgl. Schema), welche beim bloßen Erwärmen wäßriger Lösungen von (1) durch intramolekulare Aldolbildung entstehen⁽²⁻⁵⁾. Führt man z. B. 200 g/Std. einer 20-proz. wäßrigen, schwach sauren (pH = 5) Lösung von (1) unter 12 l/Std. Stickstoff durch ein auf 140–170 °C gehaltenes Kupferrohr (500 mm lang, Durchmesser 10 mm), so wird (1) vollständig cyclisiert. Durch mehrmaliges Extrahieren mit Dichlormethan erhält man 1,2-Cyclohexandion (6) in 48-proz. und 5-Hydroxy-1-cyclopenten-1-carbaldehyd (4) in 34-proz. Ausbeute. Arbeitet man bei etwa 80 °C, so läßt sich gaschromatographisch nur (6) nachweisen.

Die Reaktion verläuft in der Hitze äußerst rasch, so z. B. in der Verdampfungszelle eines Gaschromatographen, wenn

man eine Lösung von (1) einspritzt. (6) kann sich bereits zum Teil bilden, wenn zur Herstellung von (1) eine wäßrige Lösung von 3,4-Dihydropyran-2-carbaldehyd erwärmt wird, wie das Dünnschichtchromatogramm des Präparates zeigt.



Somit lassen sich die unterschiedlichen Ergebnisse bei der kontinuierlichen und diskontinuierlichen Druckhydrierung von (1) dadurch erklären, daß (1) bei diskontinuierlichen Versuchen verhältnismäßig lange, und in relativ hohen Konzentrationen, der Hitze ausgesetzt bleibt und so zum Teil cyclisieren kann, bevor die Hydrierung stattfindet. Tatsächlich bilden sich dann sowohl *cis*- und *trans*-1,2-Cyclohexandiole (8) als auch 2-Hydroxycyclopentylmethanol (7), was diesen stufenweisen Vorgang bestätigt. Außerdem wurde bei der Hydrierung von (1) über Kupfer bei 200 °C 1,2-Dihydroxycyclopentylmethanol, also ein Hydrierungsprodukt von (2), gefunden^[6]. Dagegen läßt sich im kontinuierlichen Verfahren die Konzentration von (1) durch sofortige Hydrierung so niedrig halten, daß Ringschlußreaktionen praktisch ausbleiben.

Eingegangen am 24. Oktober 1968 [Z 896]

[*] Dr. H. Mathais und Dr. F. Weiss
Ugine Kuhlmann, Centre de Recherches de Lyon
F-69 Pierre-Benite (Frankreich)
Dr. J. P. Schirmann
274, Delaware Ave., Buffalo, N.Y. 14202 (USA)

[1] H. Feichtinger u. H. Noeske, *Angew. Chem.* 80, 42 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* 7, 66 (1968).

[2] J. Mathieu u. A. Allais: *Principes de Synthèse Organique*. Masson, Paris 1957, S. 205.

[3] O. Bayer in *Houben-Weyl-Müller: Methoden der Organischen Chemie*. Thieme, Stuttgart 1954, Bd. VII/1, S. 245.

[4] Hydratformen, die bekanntlich in der Lösung vorkommen [6], werden der Einfachheit halber nicht berücksichtigt.

[5] G. A. Boswell, US-Pat. 3265738 (9. Aug. 1966), Shell Oil Co.; *Chem. Abstr.* 65, 13574 (1966).

[6] C. W. Smith: *Acrolein*. Wiley, New York 1962, S. 200.

Asymmetrische katalytische Hydrierung mit einem homogen gelösten optisch aktiven Phosphin-Rhodium-Komplex^[1]

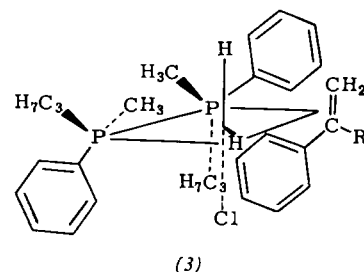
Von L. Horner, H. Siegel und H. Büthe^[*]

Herrn Professor Werner Schultheis zum 65. Geburtstag gewidmet

Wir haben kürzlich^[2] darauf hingewiesen, daß mit Hilfe optisch aktiver tertiärer Phosphine als Liganden in Komplexen des einwertigen Rhodiums eine asymmetrische Übertragung von Wasserstoff auf unsymmetrisch substituierte C=C-Doppelbindungen möglich sein sollte. Knowles und Sabacky^[3] haben unter Anwendung der von uns beschriebenen Methode^[2] und mit dem von uns erstmalig^[4] dargestellten optisch aktiven Methyl-phenyl-n-propyl-phosphin Atropasäure in die optisch aktive Hydratropasäure (15% optische Ausbeute) und Itaconsäure in Methylbernsteinsäure (3% optische Ausbeute) übergeführt.

Wir haben in der Zwischenzeit gefunden, daß mit einem in situ aus [Rh(1,5-Hexadien)Cl]₂ und (S)-(+)-Methyl-phenyl-n-propyl-phosphin erzeugten Rhodium-Phosphin-Komplex in Benzol bei Normaldruck und Raumtemperatur α-Äthylstyrol zu (S)-(+)-2-Phenylbutan (1) (7 bis 8% optische Ausbeute) und α-Methoxystyrol zu (R)-(+)-1-Methoxy-1-phenyläthan (2) (3 bis 4% optische Ausbeute) hydriert werden kann.

Unter Zugrundelegung eines a-Chloro-ef-dihydrido-d-olefin-bisphosphin-rhodium-Komplexes (3)^[**] ergibt sich aus konformativen Überlegungen (Methyl- und n-Propylgruppen der beiden Phosphine auf Lücke), daß das Olefin so an den Komplex fixiert wird, daß durch *cis*-Eintritt von Wasserstoff aus α-Äthylstyrol bevorzugt (S)-(+)-(1) und aus α-Methoxystyrol bevorzugt (R)-(+)-(2) gebildet wird. Mit diesen Modellbetrachtungen stimmt auch die von den amerikanischen Autoren^[3] beobachtete, bevorzugte Bildung der (S)-(+)-Hydratropasäure aus Atropasäure überein.



Arbeitsvorschrift:

Zu einer Lösung von $0,5 \cdot 10^{-4}$ mol [Rh-(1,5-C₆H₁₀)Cl]₂^[5] in 20 ml Benzol wird in einer Schüttelzelle $2,2 \cdot 10^{-4}$ mol (S)-(+)-Methyl-phenyl-n-propyl-phosphin unter Wasserstoff zugesetzt. In die homogene gelborangefarbige Lösung werden danach 10^{-2} mol Olefin eingespritzt. Die Reaktion, die 6 bis 8 Stunden dauert, wird gaschromatographisch überwacht. Die Hydrierungsprodukte werden durch Chromatographie an Al₂O₃(Woelm) vom Rhodiumkomplex getrennt, fraktionierend destilliert, durch NMR-Spektroskopie identifiziert sowie durch ORD-Messungen auf ihre Konfigurationen untersucht.

Eingegangen am 29. November 1968 [Z 902]

[*] Prof. Dr. L. Horner, Dipl.-Chem. H. Siegel und Dipl.-Chem. H. Büthe
Institut für Organische Chemie der Universität
65 Mainz, Johann-Joachim-Becher-Weg 18–20

[1] 22. Mitteilung über Studien zum Vorgang der Wasserstoffübertragung. – 21. Mitteilung: L. Horner u. D. Degner, *Tetrahedron Letters* 1968, 5889.

[2] L. Horner, H. Büthe u. H. Siegel, *Tetrahedron Letters* 1968, 4023.

[**] Das Zentralatom Rh im Mittelpunkt des Oktaeders wurde aus Platzgründen weggelassen.