

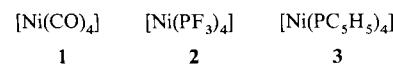
tionspartnern bilden sich Cyclooctanon-anellierte Cyclohexene<sup>[13]</sup>. Weitere Perspektiven der Naturstoffsynthese eröffnen die häufig parallel mit den [4+4]-Additionen untersuchten cyclovinlogen [6+4]<sup>-[2b, 5b]</sup> (Zehnringe, siehe **3**, **13**, Pleuromutilin), [6+6]<sup>-[14]</sup> und [4+4+4]-Additionen<sup>[4]</sup> (Zwölfringe, siehe **5**). So sollte durchaus auch erwogen werden, die Synthesestrategien im Hinblick auf den größten vorhandenen Ring (ohne Nullbrücken) anzulegen. Die Arbeiten von Wender<sup>[7-9]</sup> und von Sieburth<sup>[10]</sup> scheinen eine Renaissance der Cycloadditionsreaktionen von Polyenen mit recht vielversprechenden Möglichkeiten einzuläuten.

- [1] H. Bouas-Laurent, J. P. Desvergne, *Stud. Org. Chem. (Amsterdam)* **1990**, *40*, 561–630.
- [2] a) J. Wagner, J. Bendig, A. Felber, A. Sommerer, D. Kreysig, *Z. Chem.* **1985**, *25*, 64; b) W. Friedrichsen, W. D. Schröer, T. Debaerdemaeker, *Liebigs Ann. Chem.* **1980**, 1850–1858; W. Friedrichsen, H.-G. Oeser, *ibid.* **1978**, 1161–1186; c) S. A. Ali, M. I. M. Wazeer, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1986**, 1789–1792; J. Thesing, H. Mayer, *Chem. Ber.* **1956**, *89*, 2159–2167; J. Basan, H. Mayr, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6519–6521; H. Meier, U. Konnert, S. Graw, T. Echter, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 107–126; d) [6+2]-Cycloaddition mit 1,5-Dipol: P. A. Wender, J. L. Mascarenas, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 6267–6269; e) A. Katritzky, S. I. Bayyuk, N. Dennis, G. Musumarra, E.-U. Würthwein, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1979**, 2535–2541 (dort als „erlaubte“ Photoreaktion klassifiziert).
- [3] a) G. Kaupp, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* 4th Ed. **1975**, Band 4/Sa, S. 278, 360; E. Leppin, *ibid.*, S. 476, 484; V. Zanker, *ibid.*, S. 586, 616; b) Y. Nakamura, T. Kato, Y. Morita, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1982**, 1187–1191.
- [4] G. Wilke, *Angew. Chem.* **1963**, *75*, 10–20; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1963**, *2*, 105–115; P. Heimbach, P. W. Jolly, G. Wilke in *Advances in Organometallic Chemistry*, Vol. 8 (Hrsg.: F. G. A. Stone, R. West), Academic Press, New York, **1970**, S. 29ff.; P. W. Jolly, G. Wilke, *The Organic Chemistry of Nickel*, Vol. 2, Academic Press, New York, **1975**.
- [5] a) J. Saltiel, R. Dabestani, K. S. Schanze, D. Trojan, D. E. Townsend, V. L. Goedken, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2674–2687, zit. Lit.; b) G. Kaupp, E. Teufel, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 3669–3674; G. Kaupp, H.-W. Grüter, E. Teufel, *ibid.* **1983**, *116*, 630–644; G. Kaupp, D. Schmitt, *ibid.* **1981**, *114*, 1567–1571; **1980**, *113*, 1458–1471; G. Kaupp, H.-W. Grüter, *ibid.* **1980**, *113*, 1626–1631; *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 943–944; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 881–882; G. Kaupp, *Liebigs Ann. Chem.* **1973**, 844–878.
- [6] S. Blechert, A. Kleine-Klausing, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 428–429; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 412–414; F. Gueritte-Voegelein, D. Guenard, F. Lavelle, M. T. LeGoff, L. Mangatal, P. Potier, *J. Med. Chem.* **1991**, *34*, 992–998.
- [7] P. A. Wender, N. C. Ihle, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 4678–4679; *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 2451–2454.
- [8] P. A. Wender, N. C. Ihle, C. R. D. Correia, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 5904–5906.
- [9] P. A. Wender, M. L. Snapper, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 2221–2224; M. L. Snapper, Stanford University, *Diss. Abstr. Int. B* **1991**, *52*, 248–249.
- [10] S. M. Sieburth, J.-I. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8163–8164.
- [11] P. A. Wender, M. J. Tibbe, *Synthesis* **1991**, 1089–1094; die Reaktionsbedingungen zu **6** → **7** aus Lit. [8] und **16** → **17** aus Lit. [9] sind hier nicht vergleichend nachgetragen worden.
- [12] J. G. Atkinson, D. E. Ayer, G. Büchi, E. W. Robb, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 2257–2263; D. Bryce-Smith, A. Gilbert, J. Grzonka, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1970**, 498–499; W. C. Agosta, W. W. Lowrance, *J. Org. Chem.* **1970**, *35*, 3851–3856; G. Kaupp, M. Stark, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 555–556; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, *16*, 552, zit. Lit.; G. Kaupp, U. Pogodda, A. Atfah, H. Meier, A. Vierengel, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, im Druck; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, im Druck; vgl. auch P. A. Wender, C. J. Manly, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8579–8581 (Zehnring-synthesen).
- [13] K. Sakan, D. A. Smith, S. A. Babirad, F. R. Fronczek, K. N. Houk, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 2311–2317; J. S. Yadav, R. Ravishankar, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *23*, 2629–2632; R. V. Bonnert, P. R. Jenkins, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1989**, 413–418.
- [14] Siehe beispielsweise L. A. Paquette, J. H. Barrett, D. E. Kuhla, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 3616–3624; G. Kaupp, E. Teufel, H. Hopf, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 232–234; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 215–217, dort Literatur zu Paracyclophansynthesen über para-Chinodimethane.

## [Ni(PtBu)<sub>6</sub>] – eine Strapaze für die 18-Elektronen-Regel?

Von Kurt Dehnicke\*

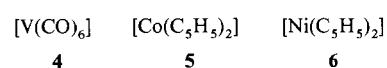
Die bereits im Jahre 1927 von Sidgwick aufgestellte 18e-Regel hat sich für das Verstehen von Zusammensetzung, Struktur und chemischen Reaktionen einfacher, vor allem metallorganischer Komplexe außerordentlich bewährt und einen bedeutenden Beitrag zur Entwicklung der Organoelementchemie geleistet. Bei der 18e-Regel werden die Valenzelektronen des Zentralatoms und die Summe der an den Bindungen der Liganden zum Zentralatom beteiligten Elektronen addiert. Beträgt die Gesamtsumme 18 Elektronen, so hat die Verbindung die Elektronenkonfiguration des nächstfolgenden Edelgasatoms erreicht und ist zugleich diamagnetisch. Das damit verbundene Stabilitätsmaximum lässt sich MO-theoretisch verstehen: Alle 18 Elektronen lassen sich entweder in bindenden oder im ungünstigsten Fall auch in nichtbindenden Molekülorbitalen unterbringen. Beispiele dafür sind die tetraedrischen Komplexe Nickeltetracarbonyl **1**, das aus **1** durch Ligandaustausch zugängliche Trifluorophosphanderivat **2** und das erst vor kurzem durch Reaktion



\* Prof. Dr. K. Dehnicke  
Fachbereich Chemie der Universität Marburg  
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

von Bis(cyclooctadien)nickel mit Phosphabenzol hergestellte **3**<sup>[11]</sup>. Die Summe von 18 Elektronen resultiert bei diesen Komplexen aus 10d-Elektronen des Nickelatoms und insgesamt acht Elektronen der vier Liganden.

Schon bald kannte man jedoch Ausnahmen von der 18e-Regel, beispielsweise den V-Komplex **4** mit 17e, den Co-Komplex **5** mit 19e und den ebenso wie **5** aufgebauten Ni-Sandwichkomplex **6** mit 20e.

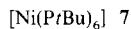


Alle diese Komplexe (**4–6**) sind paramagnetisch und weisen eine starke Tendenz zum Erreichen von 18 Valenzelektronen auf: **4** nimmt ein Elektron zum  $[\text{V}(\text{CO})_6]^-$ -Ion auf, **5** gibt eines ab, wobei das sehr stabile Cobaltocenium-Ion  $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$  entsteht<sup>[2]</sup>. Komplex **5** wird daher auch präparativ als Reduktionsmittel verwendet<sup>[3]</sup>. Das Decamethyl-substituierte Derivat von **6** lässt sich unter bestimmten Bedingungen sogar zum Dikation mit 18 Valenzelektronen oxidieren<sup>[4]</sup>.

Später wurden, aufbauend auf der 18e-Regel, von Wade<sup>[5]</sup> sowie von Mingos<sup>[6]</sup> Abzählregeln für Clustermoleküle aufgestellt, die sich besonders für das Verständnis der elektronischen

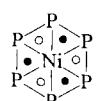
schen und Gerüststrukturen von Boranen und Carboranen bewährt haben und Voraussagen über *clos*o(geschlossene)-, *nido*(Nest)- und *arachno*(Spinne)-Strukturen ermöglichen.

Keine dieser bewährten Regeln kann man auf den soeben synthetisierten Nickelkomplex 7 anwenden<sup>[7]</sup>. Das Nickel-



atom befindet sich nach der Kristallstrukturanalyse von 7 inmitten eines nahezu planaren  $P_6$ -Ringes, wobei die *tert*-Butylgruppen das Ni-Atom oberhalb und unterhalb der  $[\text{NiP}_6]$ -Ebene weitgehend umhüllen. 7 ist bei Raumtemperatur stabil, diamagnetisch, und zerfällt in Lösung langsam zu Ni und  $(\text{PrBu})_4$ . Eine einfache Abzählung führt zu 22 Valenzelektronen. Die Ergebnisse einer mit ungewöhnlichem Aufwand betriebenen Standard-ab-initio-Rechnung<sup>[7]</sup> stimmen exzellent mit den Daten der Kristallstrukturanalyse überein. Die P-P-Abstände im  $P_6$ -Ring sind etwa 8 pm größer als in nicht-komplexierten Phosphacyclen, auch die Ni-P-Abstände sind etwas größer als erwartet<sup>[8]</sup>. Dies paßt gut zu dem relativ großen Raumbedarf des  $\text{Ni}^0$ -Atoms, das zudem in engem Kontakt zu den sechs P-P- $\sigma$ -Bindungen des „ $P_6$ -Rettungsringes“ steht und durch Rückbindung aus den  $d_{xy}$  und  $d_{x^2-y^2}$ -Atomorbitalen in antibindende  $e^*$ -Molekülorbitalen des  $P_6$ -Ringes zur Aufweitung der P-P-Bindungen beiträgt. Von entscheidender Bedeutung für die Stabilität von 7 sind jedoch Effekte der Elektronenkorrelation. Neben den  $3d^{10}$ -Elektronen des Ni-Atoms und den Elektronen in den sechs  $\sigma$ -P-P-Molekülorbitalen sind an der „stark korrelierten Bewegung“ auch noch die sechs freien Elektronenpaare der Phosphoratome, mithin insgesamt 34e (!), beteiligt. Auch der Einfluß der den  $P_6$ -Ring planarisierenden *tert*-Butylgruppen, der diesen zur Aufnahme des Ni-Atoms gut vorbereitet, ist wichtig.  $(\text{PrBu})_6$  ist im freien Zustand unbekannt. Nach der ab-initio-Rechnung sollte  $(\text{PrBu})_6$  einen zumindest weitgehend planaren  $P_6$ -Ring aufgrund des Raumspruchs der *tBu*-Gruppen haben. Die Rechnungen für  $(\text{PM})_6$  ergaben einen stark gewellten  $P_6$ -Ring mit Sesselkonformation<sup>[7]</sup>. Leichter als für  $(\text{PrBu})_6$  lässt sich der Raumspruch der *tert*-Butylgruppen für  $(\text{PrBu})_4$  erfüllen, das nach einer Kristallstrukturanalyse<sup>[9]</sup>, mit der die ab-initio-Rechnung<sup>[7]</sup> gut übereinstimmt, einen nichtebenen  $P_4$ -Ring enthält. Dies erklärt zwangslässig, warum 7 nicht in Ni und  $(\text{PrBu})_6$ , sondern unter Bildung des Tetrameren zerfällt. Es sei bemerkt, daß sich der planarisierende Effekt der *tBu*-Gruppen auch in der Struktur von  $(\text{PrBu})_4$  noch auswirkt, das unter den insgesamt sechs bekannten Cyclotetraphosphanen mit  $24.5^\circ$  die kleinsten P-P-Torsionswinkel aufweist<sup>[9]</sup>.

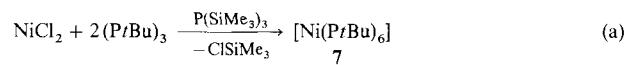
Der Beitrag, den die das Ni-Atom umhüllenden *tBu*-Gruppen für die Stabilität von 7 gegenüber dem Zerfall unter Abscheidung von metallischem Ni ( $428 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) liefern können, wird verständlich, wenn man annimmt, daß je drei H-Atome dreier Me-Gruppen der sechs *tBu*-Reste oberhalb und unterhalb der  $[\text{NiP}_6]$ -Ebene in alternierender Abfolge



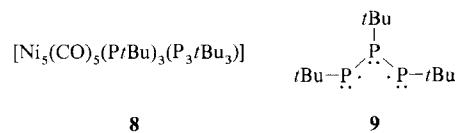
Schema 1. Schematische Darstellung des Ni-Komplexes 7. Die ausgefüllten und leeren Kreise im  $P_6$ -Ring kennzeichnen die Lagen von H-Atomen der *tBu*-Gruppen oberhalb bzw. unterhalb des  $P_6$ -Ringes.

auf die  $[\text{NiP}_3]$ -Segmente weisen (Schema 1). Dadurch ist das Nickelatom in 7 analog zur kubisch-dichten Packung von metallischem Ni koordiniert, so daß es sich „wohlfühlen“ kann.

So ungewöhnlich die Struktur- und die Bindungsverhältnisse von 7 sind, so unerwartet war auch dessen Synthese. Offenbar aufgrund eines Beschriftungsfehlers der Ampulle, die  $\text{P}(\text{Bu})_3$  enthalten und zum peripheren Schutz beim Aufbau von Nickelclustern<sup>[10]</sup> dienen sollte, enthielt die Ampulle tatsächlich aber  $(\text{PrBu})_3$ ! 7 entstand dann gemäß Gleichung (a) in einer Redoxreaktion unter Ringöffnung des  $P_3$ -Ringes. Das Produkt entspricht einer Templatreaktion von  $\text{Ni}^0$ .



Ein weiteres Produkt der Ringöffnung des  $P_3$ -Ringes von  $(\text{PrBu})_3$  ließ sich durch Umsetzung mit 1 erhalten, die zu dem Nickelcluster 8 führte. Dieser hat neben drei die Nickelatome überbrückende  $\ddot{\text{P}}\text{tBu}$ -Gruppen (4e-Donor) auch die



offenkettige Ligandengruppe 9 (8e-Donor) als Brückenligand<sup>[6]</sup>. Eine Dimerisierung von 9 läßt in Gegenwart von nackten Ni-Atomen die Bildung von 7 leicht verstehen. Da bekannt ist, daß 1 keine gute Vorstufe für Ni-Atome ist, wäre für die Synthese von 7  $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$  sicher ein besserer Partner gewesen!

Welche Konsequenzen könnten für die 18e-Regel folgen? Nun, bei genauerem Hinsehen erweist sie sich als sehr strapazierfähig. Nimmt man an, daß die vier zusätzlichen Elektronen in 7 das antibindende zweifach entartete HOMO der  $\text{NiP}_6$ -Gruppe besetzen, dann würde dies den bindenden Effekt des höchsten besetzten HOMO gleicher Symmetrie teilweise kompensieren. Die Folge ist dann nur eine Schwächung der Ni-P-Bindungen, die durch den beschriebenen Korrelationseffekt und durch die abschirmende Wirkung der *tBu*-Gruppen gemildert wird.

Bleibt zu hoffen, daß demnächst noch das höhere Homologe von 7, nämlich  $[\text{Pd}(\text{As}t\text{Bu})_6]$ , synthetisiert wird.

- [1] C. Elschenbroich, M. Nowotny, W. Massa, Universität Marburg, persönliche Mitteilung.
- [2] R. D. W. Kemmitt, D. R. Russell in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 5 (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon, Oxford, 1982, S. 245–247.
- [3] P. Hofacker, C. Friebel, K. Dehnicke, P. Bäuml, W. Hiller, J. Strähle, *Z. Naturforsch. B* 1989, 44, 1161–1166.
- [4] U. Kölle, F. Khouzami, H. Lueken, *Chem. Ber.* 1982, 115, 1178–1196.
- [5] K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 1976, 18, 1–66.
- [6] D. M. P. Mingos, *Acc. Chem. Res.* 1984, 17, 311–319.
- [7] R. Ahlrichs, D. Fenske, H. Oesen, U. Schneider, *Angew. Chem.* 1992, 104, 312; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1992, 31, 323.
- [8] Vergleichswerte für Ni-P-Abstände sind 211.5 pm in 3 [1] und 215–226 pm in  $[(\text{PrBu})_2\text{Ni}(\text{PrBu})_4]$  (R. A. Jones, M. H. Seeberger, B. R. Whittlesey, *J. Am. Chem. Soc.* 1985, 107, 6424–6426), während sie in 7 229.0 pm betragen.
- [9] W. Weigand, A. W. Cordes, P. N. Swepston, *Acta Crystallogr. Sect. B* 1981, 37, 1631–1634.
- [10] D. Fenske, J. Ohmer, J. Hachgenu, K. Merzweiler, *Angew. Chem.* 1988, 100, 1300–1320; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1988, 27, 1277–1297.