

tionspartnern bilden sich Cyclooctanon-anellierte Cyclohexene^[13]. Weitere Perspektiven der Naturstoffsynthese eröffnen die häufig parallel mit den [4+4]-Additionen untersuchten cyclovinylogen [6+4]-^[2b, 5b] (Zehnringe, siehe 3, 13, Pleuromutilin), [6+6]-^[14] und [4+4+4]-Additionen^[4] (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^[7-9] und von Sieburth^[10] scheinen eine Renaissance der Cycloadditionsreaktionen von Polyenen mit recht vielversprechenden Möglichkeiten einzuläuten.

- [1] H. Bouas-Laurent, J. P. Desvergne, *Stud. Org. Chem. (Amsterdam)* **1990**, 49, 561–630.
 [2] a) J. Wagner, J. Bendig, A. Felber, A. Sommerer, D. Kreysig, *Z. Chem.* **1985**, 25, 64; b) W. Friedrichsen, W. D. Schröder, 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. Konner, 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. 29 ff.; 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. Tebbe, *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 (Zehnringsynthesen).
 [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. Bonner, 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.

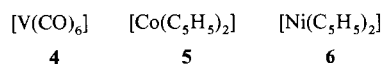
[Ni(PtBu)₆] – eine Strapaze für die 18-Elektronen-Regel?

Von Kurt Dehnicke*

Die bereits im Jahre 1927 von Sidgwick aufgestellte 18-e-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 18-e-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 Nickeltetra-carbonyl **1**, das aus **1** durch Ligandenaustausch zugängliche Trifluor-phosphanderivat **2** und das erst vor kurzem durch Reaktion

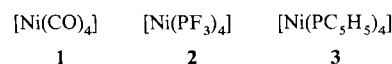
von Bis(cyclooctadien)nickel mit Phosphabenzol hergestellte **3**^[1]. Die Summe von 18 Elektronen resultiert bei diesen Komplexen aus 10d-Elektronen des Nickelatoms und insgesamt acht Elektronen der vier Liganden.

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



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^[2]. Komplex **5** wird daher auch präparativ als Reduktionsmittel verwendet^[3]. Das Decamethyl-substituierte Derivat von **6** läßt sich unter bestimmten Bedingungen sogar zum Dikation mit 18 Valenzelektronen oxidieren^[4].

Später wurden, aufbauend auf der 18-e-Regel, von Wade^[5] sowie von Mingos^[6] Abzählregeln für Clustermoleküle aufgestellt, die sich besonders für das Verständnis der elektroni-



[*] Prof. Dr. K. Dehnicke
 Fachbereich Chemie der Universität Marburg
 Hans-Meerwein-Straße, W-3550 Marburg

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

Keine dieser bewährten Regeln kann man auf den soeben synthetisierten Nickelkomplex **7** anwenden^[7]. Das Nickel-

[Ni(PtBu)₆] **7**

atom befindet sich nach der Kristallstrukturanalyse von **7** inmitten eines nahezu planaren P₆-Ringes, wobei die *tert*-Butylgruppen das Ni-Atom oberhalb und unterhalb der [NiP₆]-Ebene weitgehend umhüllen. **7** ist bei Raumtemperatur stabil, diamagnetisch, und zerfällt in Lösung langsam zu Ni und (PtBu)₄. Eine einfache Abzählung führt zu 22 Valenzelektronen. Die Ergebnisse einer mit ungewöhnlichem Aufwand betriebenen Standard-ab-initio-Rechnung^[7] stimmen exzellent mit den Daten der Kristallstrukturanalyse überein. Die P-P-Abstände im P₆-Ring sind etwa 8 pm größer als in nicht-komplexierten Phosphacyclen, auch die Ni-P-Abstände sind etwas größer als erwartet^[8]. Dies paßt gut zu dem relativ großen Raumbedarf des Ni⁰-Atoms, das zudem in engem Kontakt zu den sechs P-P-σ-Bindungen des „P₆-Rettungsringes“ steht und durch Rückbindung aus den d_{xy} und d_{x²-y²}-Atomorbitalen in antibindende e*-Molekülorbitale des P₆-Ringes zur Aufweitung der P-P-Bindungen beiträgt. Von entscheidender Bedeutung für die Stabilität von **7** sind jedoch Effekte der Elektronenkorrelation. Neben den 3d¹⁰-Elektronen des Ni-Atoms und den Elektronen in den sechs σ-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 P₆-Ring planarisierenden *tert*-Butylgruppen, der diesen zur Aufnahme des Ni-Atoms gut vorbereitet, ist wichtig. (PtBu)₆ ist im freien Zustand unbekannt. Nach der ab-initio-Rechnung sollte (PtBu)₆ einen zumindest weitgehend planaren P₆-Ring aufgrund des Raumanspruchs der *t*Bu-Gruppen haben. Die Rechnungen für (PMe)₆ ergaben einen stark gewellten P₆-Ring mit Sesselkonformation^[7]. Leichter als für (PtBu)₆ läßt sich der Raumanspruch der *tert*-Butylgruppen für (PtBu)₄ erfüllen, das nach einer Kristallstrukturanalyse^[9], mit der die ab-initio-Rechnung^[7] gut übereinstimmt, einen nichtebenen P₄-Ring enthält. Dies erklärt zwanglos, warum **7** nicht in Ni und (PtBu)₆, sondern unter Bildung des Tetrameren zerfällt. Es sei bemerkt, daß sich der planarisierende Effekt der *t*Bu-Gruppen auch in der Struktur von (PtBu)₄ noch auswirkt, das unter den insgesamt sechs bekannten Cyclotetraphosphanen mit 24.5° die kleinsten P-P-Torsionswinkel aufweist^[9].

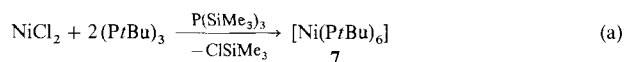
Der Beitrag, den die das Ni-Atom umhüllenden *t*Bu-Gruppen für die Stabilität von **7** gegenüber dem Zerfall unter Abscheidung von metallischem Ni (428 kJ mol⁻¹) liefern können, wird verständlich, wenn man annimmt, daß je drei H-Atome dreier Me-Gruppen der sechs *t*Bu-Reste oberhalb und unterhalb der [NiP₆]-Ebene in alternierender Abfolge



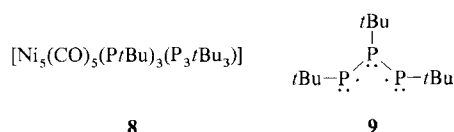
Schema 1. Schematische Darstellung des Ni-Komplexes **7**. Die ausgefüllten und leeren Kreise im P₆-Ring kennzeichnen die Lagen von H-Atomen der *t*Bu-Gruppen oberhalb bzw. unterhalb des P₆-Ringes.

auf die [NiP₃]-Segmente weisen (Schema 1). Dadurch ist das Nickelatom in **7** analog zur kubisch-dichtesten Packung von metallischem Ni koordiniert, so daß es sich „wohl fühlen“ kann.

So ungewöhnlich die Struktur- und die Bindungsverhältnisse von **7** sind, so unerwartet war auch dessen Synthese. Offenbar aufgrund eines Beschriftungsfehlers der Ampulle, die PtBu₃ enthalten und zum peripheren Schutz beim Aufbau von Nickelclustern^[10] dienen sollte, enthielt die Ampulle tatsächlich aber (PtBu)₃! **7** entstand dann gemäß Gleichung (a) in einer Redoxreaktion unter Ringöffnung des P₃-Ringes. Das Produkt entspricht einer Templatreaktion von Ni⁰.



Ein weiteres Produkt der Ringöffnung des P₃-Ringes von (PtBu)₃ ließ sich durch Umsetzung mit **1** erhalten, die zu dem Nickelcluster **8** führte. Dieser hat neben drei die Nickelatome überbrückende :PtBu-Gruppen (4e-Donor) auch die



offenkettige Ligandengruppe **9** (8e-Donor) als Brückenligand^[6]. 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** [Ni(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 NiP₆-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 *t*Bu-Gruppen gemildert wird.

Bleibt zu hoffen, daß demnächst noch das höhere Homologe von **7**, nämlich [Pd(As*t*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. Friebe, 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 [(PtBu)₂Ni(PtBu)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. Swebston, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1981**, *37*, 1631–1634.
- [10] D. Fenske, J. Ohmer, J. Hachgenei, K. Merzweiler, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1300–1320; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1277–1297.