

[Ni₃(alkin)₄] – das erste homoleptische Alkin-Metall-Oligomer (Alkin: 2,5,5-Trimethylhex-3-in-2-ol)**

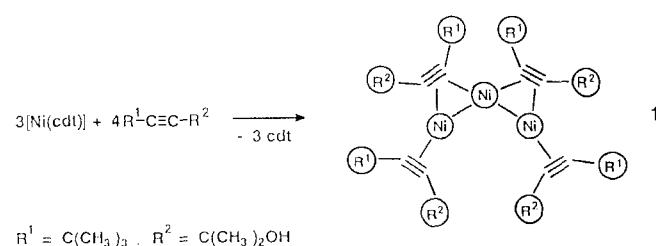
Dirk Walther*, Thomas Klettke und Helmar Görts

Verbindungen, die nur aus einer Kombination von d¹⁰-Metall(0) und Alkinen bestehen, sollten „homologe Reihen“ der Zusammensetzung [M_n(alkin)_{n+1}] bilden können, in denen jeweils ein Alkin zwei Metallzentren verknüpft und die Kettenenden durch terminale Alkine festgelegt sind.

Oligomere Glieder dieser homoleptischen Verbindungen sind wegen ihrer Bindungsverhältnisse^[11], aber auch wegen der Möglichkeit, Wechselwirkungen von Alkinen an Metallocberflächen zu simulieren, von Interesse. Von praktischer Relevanz dürften katalytische Eigenschaften und Reaktionen an den Kettenenden sein, die möglicherweise auch zum Aufbau von Multimetallsystemen mit unterschiedlichen Metallen genutzt werden können.

Bislang fehlte der Beweis für die Existenz solcher Reihen. Außer Monomeren^[12, 3] wurde lediglich [Pt₂L₃] isoliert und NMR-spektroskopisch untersucht^[14], ohne daß die Festkörperstruktur bekannt ist. Der Komplex [Fe₂L₄] (L: Bis(trimethylsilyl)acetylen) ist alkinreicher, da er das d⁸-System Eisen(0) enthält^[15]. Das Konzept, zur Stabilisierung homoleptischer Alkin-Ni-Verbindungen peripherie Wasserstoffbrücken mitzunutzen^[13], erwies sich bei der Synthese des ersten homoleptischen Alkin-Metall-Trimmers ebenfalls als erfolgreich.

Setzt man 2,5,5-Trimethylhex-3-in-2-ol mit [Ni(cdt)] (cdt: Cyclododeca-1,5,9-trien) in Pentan um, so läßt sich, auch wenn man die Komponenten im Molverhältnis 2:1 einsetzt, die rote, kristalline, luftempfindliche Verbindung [Ni₃(alkin)₄] **1** isolieren. Sie ist in THF gut, in Ether und Pentan mäßig löslich und im Festzustand bei Raumtemperatur stabil.



Laut Kristallstrukturanalyse^[6] bilden die Nickel(0)-Zentren eine gewinkelte Dreierkette mit einem Ni-Ni-Ni-Winkel von etwa 118° und Ni-Ni-Abständen von im Mittel 2.56 Å (Abb. 1). Die endständigen Ni-Zentren binden je ein Brücken- und ein terminales Alkin, während das mittlere Ni-Atom von zwei Brückenalkinen umgeben ist.

1 wird also durch Metall-Metall- und immerhin zwölf Ni-C-Bindungen zusammengehalten. Die Ni-C-Bindungen weisen normale Bindungslängen (zwischen 1.88 und 1.97 Å) auf. Die Gruppen R¹ und R² üben lediglich in den Brückenalkinen einen Einfluß auf die Ni-C-Bindungslängen aus: Zwischen den end-

[*] Prof. Dr. D. Walther, Dipl.-Chem. T. Klettke

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität
August-Bebel-Straße 2, D-07743 Jena
Telefax: Int. + 3641/6-35538
E-mail: edw@fsuj50.rz.uni-jena.de

Dr. H. Görts
Max-Planck-Gruppe CO₂-Chemie an der Universität Jena

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 247, Heidelberg), der Max-Planck-Gesellschaft (Arbeitsgruppe CO₂-Chemie) und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Abb. 1. Molekülstruktur von **1**. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Ni1-Ni2 2.5468(6), Ni2-Ni3 2.5682(6), Ni1-C1 1.889(3), Ni1-C2 1.879(3), Ni1-C10 1.887(3), Ni1-C11 1.958(3), Ni2-C10 1.975(3), Ni2-C11 1.917(3), Ni2-C28 1.965(3), Ni2-C29 1.927(3), Ni3-C19 1.883(4), Ni3-C20 1.892(4), Ni3-C28 1.889(3), Ni3-C29 1.941(3), C1-C2 1.250(5), C10-C11 1.320(4), C19-C20 1.259(5), C28-C29 1.323(5); Ni1-Ni2-Ni3 118.03(2), C1-C2-C3 153.4(4), C2-C1-C7 152.7(3), C10-C11-C12 146.0(3), C11-C10-C16 146.3(3), C19-C20-C21 155.1(4), C20-C19-C25 153.1(4), C28-C29-C30 147.1(3), C29-C28-C34 146.8(3).

ständigen Ni-Zentren und den C-Atomen, die R² tragen, bilden sich kürzere Bindungen. Bei Ni2 ist es umgekehrt. Erwartungsgemäß sind die C≡C-Bindungslängen in den terminal gebundenen Alkinen kürzer als in den Brückenalkinen (im Mittel: 1.25 gegenüber 1.32 Å). Agostische Wechselwirkungen zwischen H-Atomen von Methylgruppen und den Metallatomen sind nicht zu beobachten. Schließlich ist die Toleranz der Ni₃-Kette gegenüber den peripheren OH-Gruppen bemerkenswert.

Die OH-Gruppen bilden drei intramolekulare und zwei intermolekulare Wasserstoffbrücken, so daß die Trimer-Einheiten zu einem polymeren Strang verknüpft werden (Abb. 2). Da zwischen den einzelnen Gliedern der hypothetischen Reihe [M_n(alkin)_{n+1}] nur geringe energetische Unterschiede zu erwarten sind, dürften diese zusätzlichen Stabilisierungsmöglichkeiten sehr wichtig für den Syntheseerfolg sein.

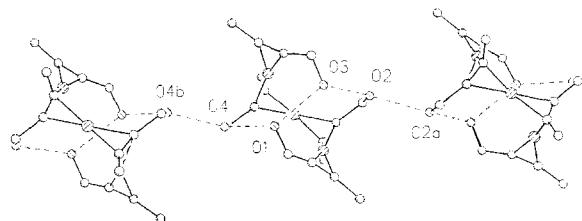


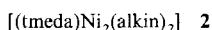
Abb. 2. Wasserstoffbrückensystem in **1** (ohne Methylgruppen). Ausgewählte Abstände [Å]: O1-O3 2.842(4), O1-O4 2.751(4), O2-O2a 2.862(4), O4-O4b 2.817(4); Symmetrietransformation für a: X, Y, Z und b: 1-X, 2-Y, 1-Z.

Im IR-Spektrum von **1** treten erwartungsgemäß nur zwei C≡C-Valenzschwingungsbanden im Bereich koordinierter Dreifach-Bindungen bei 1638 und 1887 cm⁻¹ auf (Brücken- bzw. terminale Alkine).

Im 400 MHz ¹³C-NMR-Spektrum ([D₈]THF, -15 °C) sind die vier Signale der koordinierten Brücken- und terminalen C≡C-Gruppen im Bereich zwischen δ = 130.5 und 147.1 zu identifizieren. Die Signale von C(CH₃)₂OH treten bei δ = 69.6 und 69.9 auf. Die beiden Signale von C(CH₃)₃ sind mit δ = 31.4 und 31.5 am stärksten hochfeldverschoben. Weitere acht Signale im Bereich von δ = 32.0 bis 34.8 sind den Methylgruppen zuzuordnen.

Das ¹H-NMR-Spektrum (-15 °C, [D₈]THF) zeigt erwartungsgemäß nur für die beiden OH-Protonen und im Bereich der Methylgruppen Signale. Eine weitergehende Auswertung des Spektrums wird durch die starke Überlagerung der Signale erschwert, so daß nicht geklärt werden konnte, welche Methylgruppensignale verdoppelt sind.

In Gegenwart von *N,N,N',N'*-Tetramethylethylendiamin (TMEDA) reagiert **1** zum Zweikernkomplex **2**, der in Form roter Kristalle isoliert werden kann.



In **2** werden die beiden Nickelzentren durch ein Brückensalkin und eine Ni-Ni-Bindung miteinander verknüpft, wie die Kristallstrukturanalyse zeigt^[7]. Das zweite Alkin ist terminal an einem Nickelzentrum gebunden, während am anderen Nickelzentrum TMEDA als Chelatligand fungiert. Somit hat **2** eine analoge Struktur wie die zweikernige Alkinverbindung $[(\text{tmEDA})\text{Ni}_2\text{L}_2]$, über die wir bereits berichtet haben^[3] [$\text{L} = 2,5\text{-Dimethylhex-3-in-2,5-diol}$ (Tetramethylbutindiol)].

1 katalysiert die Cyclooligomerisierung von Prop-2-in-1-ol temperatur- und solvensabhängig mit stark unterschiedlicher Selektivität. Bei 114 °C und ohne zusätzliches Lösungsmittel entstehen laut NMR-spektroskopischer Auswertung^[8] 95% Cyclooctatetraen- und 5% Benzolderivate, wobei innerhalb der Cyclotetramere das symmetrische Cycloocta-1,3,5,7-tetraen-1,3,5,7-tetramethanol mit ca. 70% Anteil überwiegt; daneben entsteht zu ca. 30% das isomere 1,3,5,8-Tetramethanol.

Bei -25 °C in THF ist die Oligoselektivität weitaus geringer: NMR-spektroskopisch wird unter diesen Bedingungen ein Molverhältnis von Cyclooctatetraen: Benzolderivaten = 63:37 bestimmt.

Wir führen diesen Unterschied darauf zurück, daß bei -25 °C Koordinationsstellen am Zentralatom teilweise von Alkin blockiert werden, was die Cyclotrimerisierung begünstigt. Dagegen verläuft die Cyclotetramerisierung bei 114 °C am „nackten“ Nickel ab; dies spiegelt sich in der höheren Selektivität wider^[8].

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter Argon durchgeführt.

1: 1.8 mmol Ni(cdt) und 3.6 mmol 2,5,5-Trimethylhex-3-in-2-ol wurden bei -40 °C in 10 mL *n*-Pentan zur Reaktion gebracht. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur und Filtration wurden 2 mL Dimethoxyethan zugegeben. Nach 5 h wurde auf -78 °C gekühlt. Der Niederschlag wurde aus *n*-Pentan umkristallisiert. Weinrote Mikrokristalle, Ausbeute ca. 30%. Ni 23.72 (ber. 23.67%). Einkristalle aus Ether (mit 0.5 mol Ether). IR(Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1887 (C≡C), 1638 (C≡C), 3246 cm⁻¹ (OH). ¹H-NMR (D_6JTHF , -15 °C, 400 MHz): δ = 1.21, 1.26, 1.33, 1.38, 1.46, 1.50, 1.66 (CH₃), 5.65, 6.62 (OH). ¹³C-NMR (D_6JTHF , -15 °C, 400 MHz): δ = 31.4, 31.5 (C(CH₃)₃), 32.0, 32.2, 32.4, 32.6, 33.6, 33.9, 34.4, 34.8 (CH₃), 69.0, 69.9 (C(CH₃)₂OH), 130.5, 136.6, 142.5, 147.1 (C≡C).

2: In 10 mL Pentan wurden bei -60 °C 1.4 mmol Ni(cdt) und 1.7 mmol 2,5,5-Trimethylhex-3-in-2-ol umgesetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur und Filtration wurden bei -40 °C 23 mmol TMEDA zugegeben. Erwärmen auf 20 °C innerhalb von 2 h und Einengen der Lösung auf 4 mL führte bei 0 °C zu **2**. Schwarze Kristalle, Ausbeute 47%. Ni: 22.78 (ber. 22.83%). IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1839 (C≡C), 1587 (C≡C), 3429 cm⁻¹ (OH); Kristallstruktur: [7].

Eingegangen am 31. März 1995 [Z 7852]

Stichworte: Alkinkomplexe · Nickelverbindungen · Oligomere

- [1] D. M. Hoffmann, R. Hoffmann, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1982**, 1471–1482.
- [2] a) F. D. Rochon, T. Theophanides, *Can. J. Chem.* **1972**, *50*, 1325–1327; b) R. J. Dubey, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1975**, *31*, 1860–1864; c) N. M. Boag, M. Green, D. M. Grove, J. A. K. Howard, J. L. Spencer, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1980**, 2170–2190.
- [3] D. Walther, A. Schmidt, T. Klettke, H. Görts, W. Imhof, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1421–1424; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1373–1376.
- [4] N. M. Boag, M. Green, J. A. K. Howard, F. G. A. Stone, H. Wadeoh, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1981**, 862–872.
- [5] H. Schäufele, H. Pritzkow, U. Zenneck, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1577–1578; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1519.
- [6] Kristalldaten von **1**: Vierkreisdiffraktometer CAD4 (Enraf-Nonius), Mo-K α -Strahlung, $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$, ω -2 θ -Scan, empirische Absorptionskorrektur (PSI-Scan, max.–min. Transmission: 0.99–0.89), Strukturlösung: Direkte Methoden

(SHELXS-86), Verfeinerung mit SHELXL-93 gegen F^2 ; $C_{36}\text{H}_{64}\text{O}_4\text{Ni}_3 \cdot 0.5 \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$, tiefrote Quader, $0.40 \times 0.38 \times 38 \text{ mm}^3$, $M = 777.1 \text{ g mol}^{-1}$, triklin, $a = 12.051(1)$, $b = 14.111(1)$, $c = 14.379(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 99.43(1)$, $\beta = 101.74(1)$, $\gamma = 93.84(1)^\circ$, $V = 2219.9(4) \text{ \AA}^3$, Raumgruppe *P*1 (No. 2), $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.16 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 12.9 \text{ cm}^{-1}$, $T = 183(2) \text{ K}$, 10539 gemessene Reflexe, 10128 symmetrieeinabhängige Reflexe, davon 7874 beobachtet ($I > 2\sigma(I)$). Wasserstoffatome der OH-Gruppen aus Differenz-Fourier-Synthese lokalisiert, die restlichen Wasserstoffatome an ideale Positionen berechnet und als starre Gruppen mit einem gemeinsamen isotropen Temperaturfaktor in die Verfeinerung mit einbezogen, 443 verfeinerte Parameter, $R1 = 0.043$, $wR2 = 0.125$, Restelektronendichte 1.01 e \AA^{-3} . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturerforschung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, CB21EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

[7] T. Klettke, Diplomarbeit, Universität Jena, 1994.

[8] D. Walther, D. Braun, W. Schulz, W. Rosenthal, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, *577*, 270–282.

Carbenkomplex-funktionalisierte Zucker**

Karl Heinz Dötz*, Wolfgang Straub, Richard Ehlenz, Klaus Peseke und Roland Meisel

Elektrophile Carbenkomplexe des Fischer-Typs sind in der stereoselektiven organischen Synthese als Bausteine für metall- und ligandzentrierte Cycloadditionen^[1a–c], als Keten-Äquivalente^[1c] sowie als Enolat-Analoga für Aldol- und Michael-Additionen^[1d] interessant. Für die C-C-Verknüpfung wird zum einen die Templatfunktion des niedervalenten Übergangsmetalls^[2], zum anderen die aus der Isolobal-Beziehung^[3a] zwischen dem Carbonylmetall-Fragment und dem Sauerstoffatom ersichtliche Analogie zu Carbonylverbindungen^[3b] ausgenutzt. Kohlenhydrate mit ihrer Anhäufung chiraler Zentren enthalten stereochemische Informationen^[4], die in der metallorganischen Koordinationschemie bisher nur vereinzelt genutzt wurden. So ist zwar die Leistungsfähigkeit von Zuckern als *O*-koordinierte, optisch aktive Steuerliganden am Beispiel Titan-vermittelter C-C-Verknüpfungen überzeugend dokumentiert^[5]; die Chemie *C*-metallierter Kohlenhydrate ist jedoch im wesentlichen auf Verbindungen des Lithiums und Zinns beschränkt. Zur *C*-Glycosidierung sind bisher vereinzelt Übergangsmetalle herangezogen worden^[6a–d]; Glycosylkomplexe sind jedoch nur von Mangan^[6c, d], Cobalt^[6e] und Eisen^[6f] bekannt. Wir versuchen, das Synthesepotential der Carbenkomplexe auf Kohlenhydrate zu übertragen^[7] und berichten nun über die Modifizierung des hinsichtlich seiner Reaktivität exponierten Zuckeratoms C-1 zu einem metallkoordinierten Carbenzentrum.

Wir beschritten einen zur Fischer-Route komplementären Syntheseweg und bauten die Metall-Carben-Funktion über die Addition eines Metall-Nucleophils an ein Säurechlorid mit nachfolgender *O*-Alkylierung auf^[8a]. Geeignete Metall-Nucleophile erhielten wir durch Reduktion binärer Carbonylmetallverbindungen durch Graphit-Kalium^[8b] oder Natrium. Als elektrophile Zuckerkomponente wählten wir 2,3,4,5,6-Penta-*O*-acetyl-D-galactonsäurechlorid **1**, das aus *D*-Galactose durch elektrochemische Oxidation^[9] mit anschließender saurer Acetylierung und Chlorierung^[10] zugänglich ist und dessen Schutz-

[*] Prof. Dr. K. H. Dötz, Dipl.-Chem. W. Straub, Dipl.-Chem. R. Ehlenz
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-53121 Bonn
Telefax: Int. + 228/73-5609

Prof. Dr. K. Peseke, Dipl.-Chem. R. Meisel
Fachbereich Chemie der Universität Rostock

[**] Metallorganisch modifizierte Zucker, 1. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Volkswagen-Stiftung und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.