

## ISOLIERUNG EINES ZWEIKERNIGEN NICKEL-KOMPLEXES BEI DER STÖCHIOMETRISCHEN HYDROCARBOXYLIERUNG VON DI-t-BUTYLACETYLEN MIT NICKELCARBONYL

B. FELL, H.-U. HÖG

*Lehr- und Forschungsgebiet Technische Chemie und Petrolchemie der RWTH Aachen, Worringer Weg 1, D-5100 Aachen (F.R.G.)*

und C. KRÜGER

*Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, 4330 Mülheim/Ruhr (F.R.G.)*

(Eingegangen den 2. Februar 1983; akzeptiert den 28. September 1984)

### Zusammenfassung

Bei der stöchiometrischen Hydrocarboxylierung von Di-t-butylacetylen mit Nickel-tetracarbonyl und konzentrierter Salzsäure in Methanol konnte ein zinnoberroter Feststoff isoliert werden. Elementaranalyse und spektroskopische Daten (IR,  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$ -NMR und MS) sprechen für einen zweikernigen  $\sigma$ -Alkenylkomplex [*trans*-( $\sigma$ -*E*)-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C-CH=C-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)-Ni( $\mu$ -Cl)(CO)]<sub>2</sub>. Im Kristall dagegen liegen eindeutig  $\pi$ -allylgebundene 2,3-Di-t-butylacrylyl-Liganden an einem Ni( $\mu$ -Cl)<sub>2</sub>Ni-Zentrum vor. Reaktionen des Komplexes mit Methanol, Wasser, Sauerstoff und PPh<sub>3</sub> werden beschrieben. Die thermisch und gegenüber protischen Agentien überraschend stabile Verbindung ist die erste metallorganische Zwischenstufe, die bei der nickelcarbonylkatalysierten Carbonsäuresynthese nach Reppe isoliert wurde.

### Summary

From the reaction mixture of di-t-butylacetylene with stoichiometric amounts of nickel tetracarbonyl and concentrated hydrochloric acid in methanol, a cinnabar-red solid could be isolated. Elementary analysis and spectroscopic data (IR,  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$ -NMR, MS) favour the assumption of a two-centre  $\sigma$ -alkenyl-complex [*trans*-( $\sigma$ -*E*)-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C-CH=C-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)-Ni( $\mu$ -Cl)(CO)]<sub>2</sub>. The crystal structure, on the contrary, unequivocally indicates it to be a Ni( $\mu$ -Cl)<sub>2</sub>Ni core with two allylic 2,3-di-t-butylacrylyl ligands. Reactions of the complex with methanol/water, oxygen and PPh<sub>3</sub> respectively are reported briefly. The compound, which displays a surprising stability against protic agents at elevated temperature, is the first organometallic intermediate isolated in the Reppe synthesis of carboxylic acids catalyzed by nickel carbonyl.

## Einführung

Die übergangsmetallkatalysierte Hydrocarboxylierung ungesättigter Kohlenwasserstoffe wird in Analogie zur Hydroformylierung durch eine Folge von Insertionsreaktionen, oxidativen Additions- und reduktiven Eliminierungsreaktionen beschrieben. Als Zwischenstufen des katalytischen Zyklus werden Alkyl(Alkenyl)- und Acyl-Metallcarbonyl Komplexe formuliert, wobei formal eine Solvolyse der letzteren als Produkte Carbonsäuren oder deren Derivate liefert (vgl. z.B. [1 - 3]). Für die säurepromovierte Nickelkatalyse nahm Heck [4a] als ersten Schritt die Bildung eines Hydridonickelcarbonyls an,

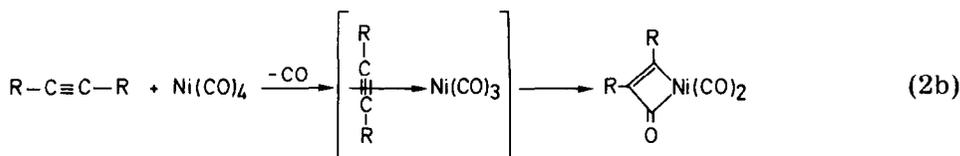


gefolgt von einer Addition an das ungesättigte Substrat unter Bildung eines  $\sigma$ -Alkyl- oder Alkenylkomplexes  $\text{RNi}(\text{CO})_2\text{X}$  und anschliessendem CO-Einschub in die Ni-C-Bindung zum Acylkomplex  $(\text{RCO})\text{Ni}(\text{CO})_2\text{X}$ .

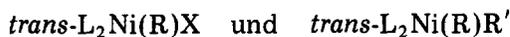
Durch Reaktion mit einem Nucleophil wie  $\text{R}'\text{OH}$  ( $\text{R}' = \text{H}, \text{Alkyl}$ ) wird das Produkt gebildet und der katalytische Kreislauf geschlossen.



Bird und Briggs [4b] schlugen für die Alkinhydrocarboxylierung einen Reaktionsverlauf über Nickelacyclobutenon vor, der durch Umsetzung mit  $\text{HX}$  zum Nickelalkenoylkomplex in den Heck'schen Mechanismus einmündet.



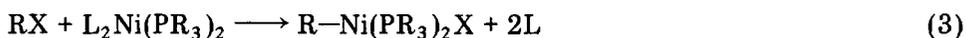
Nickelkomplexe der oben genannten Typen wurden mit Ausnahme der  $\pi$ -Alkinverbindung bisher weder isoliert noch nachgewiesen [5, 6]. Dagegen sind Hydrido-, Alkyl- und Acylcobaltverbindungen darstellbar, die als weitere Liganden ausschliesslich Kohlenmonoxid enthalten und unter den Bedingungen der Hydrocarboxylierung die erwarteten Produkte liefern [7]. Hydrido- [8], Alkyl- [9] und Acylnickelkomplexe [10] benötigen zur Stabilisierung Liganden mit ausgewogenen  $\sigma$ -Donor- $\pi$ -Acceptoreigenschaften. Am besten untersucht sind die quadratisch-planaren 16-Elektronen-Komplexe der allgemeinen Form:



L = einzähniger Neutralligand, meist tertiäres Phosphan; R,  $\text{R}' = \text{Alkyl}, \text{H}$ ; X = anionischer Ligand [5, 11].

Verbindungen mit Carbonylliganden, die ausnahmslos zur Klasse der 18-Elektronen Komplexe der Formel  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\text{CO})\text{R}$  gehören, besitzen

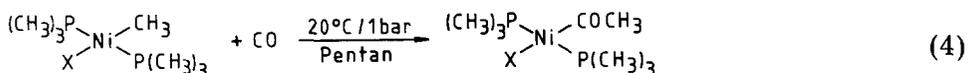
nur bei perfluorierten Alkylgruppen eine nennenswerte Stabilität [12]. Die Darstellung von Alkyl- oder Alkenyl-Nickelkomplexen durch Addition einer Hydridonickelspezies an ein Olefin oder Alkin, welches als Teilschritt bei der Hydrocarboxylierung angesehen wird, gelang bis jetzt nicht; die Synthese der wenigen bekannten  $\sigma$ -Perhalovinylnickelkomplexe des Typs *trans*-(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ni(CX=CH<sub>2</sub>)X [13, 14] erfolgt ebenso auf anderem Wege, meist gemäss Gl. (3), wie die der einzigen Vertreter mit halogenfreiem Alkenyl-liganden *cis*- und *trans*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-CH=CH-Ni(PR<sub>3</sub>)Br (R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) [15a], sowie NiBr(CH=CH<sub>2</sub>)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und *trans*-NiCl[C(CH=CH<sub>2</sub>)=CH<sub>2</sub>](PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub> [15b].



(L = z.B.  $\pi$ -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, PR<sub>3</sub>)

Aus den Styrylkomplexen erhält man durch Reaktion mit CO in Methanol ohne isolierbare Acyl-Zwischenstufe *cis*- oder *trans*-Zimtsäuremethylester und (PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ni(CO)<sub>2</sub>.

Klein beschrieb erstmals 1973 die Synthese eines Acetylnickel-komplexes durch Einschub von CO in eine Methyl-Nickel-Bindung [10].



(X = Halogen)

Seither dienen carbonylfreie Komplexverbindungen dieser Art bevorzugt als Modellsubstanzen bei Untersuchungen homogenkatalysierter Reaktionen; die Alkylnickelverbindungen sind durch anionische Alkylierung von Bisphosphannickeldihalogeniden gut zugänglich [11]. Anders als bei den einkernigen Verbindungen reagieren verbrückte Zweikernkomplexe mit CO nicht zu den Acylanaloga ab; in Abhängigkeit vom Brückenliganden findet man stattdessen Produkte einer reduktiven Eliminierung, z.B. Methylacetat bei CO-Einwirkung auf Bis( $\mu$ -methoxy-methylnickel)-Komplexen [16]. Erst kürzlich wurde auch für einkernige Verbindungen NiR(X)(N $\overline{N}$ ) (R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; X = Cl, succinimido; N $\overline{N}$  = 2,2'-Bipyridyl) die Alkohololyse des zuvor mittels Durchleiten von CO erhaltenen, isolierbaren Acylderivates zum Carbonsäureester berichtet [17].

So wertvoll diese Verbindungen und ihre Reaktionen als Modelle für Teilschritte homogenkatalytischer Vorgänge sind, besteht dennoch ein wesentlicher Unterschied zu den tatsächlichen Verhältnissen bei Carbonylierungskatalysatoren im Fehlen von Carbonylliganden und in dem Unvermögen, unter den gegebenen Bedingungen diese Komplexe aus Nickelcarbonyl und passenden Reaktionspartnern zu erzeugen.

Dieser Unterschied wird in der Praxis zum Beispiel dann deutlich, wenn man versucht, 1,5-Diene mit Nickelcarbonyl und Salzsäure in einem polaren Lösungsmittel zu carbonylieren; während unter ähnlich milden Bedingungen

wie oben in Abwesenheit von Phosphan Carbonsäuren und Cycloketone gebildet werden [18], inhibiert der Zusatz von Triphenylphosphan die Reaktion völlig durch Bildung von  $(PPh_3)_2Ni(CO)_2$ .

### Synthese und Charakterisierung

In einer früheren Arbeit hatten wir gefunden, dass bei der Durchführung der stöchiometrischen Carbonylierung symmetrischer *n*-Alkine mit Nickelcarbonyl und Salzsäure in polaren Lösungsmitteln die Hydrocarboxylierungsreaktion unterdrückt und die cyclisierende Carbonylierung zu 2,3,4,5-Tetraalkylcyclopent-2-en-1-onen zur Hauptreaktion wird [19]. Bei unseren Versuchen, diese Art der Umsetzung auf weitere Alkine auszudehnen, wurden auch  $\alpha$ -alkylverzweigte Alkine eingesetzt [20]. Dabei fiel Di-*t*-butylacetylen als Edukt durch seine langsame Abreaktion, erkennbar am langen Andauern der für alle derartigen Umsetzungen typischen, tiefroten Farbe der Reaktionsmischung, und durch das zwischenzeitliche Entstehen beträchtlicher Mengen eines Feststoffes auf, der erst nach mehreren Stunden wieder verschwunden war. Um diese Substanz zu isolieren, wurde die Reaktion vorzeitig abgebrochen und die Verbindung dadurch analysenrein in 42% Ausbeute, bezogen auf den Alkineinsatz, gewonnen. Konstante Ausbeuten bei verschiedenen Abbruchzeitpunkten deuten auf das zeitweise Vorliegen eines stationären Gleichgewichtes zwischen Bildung und Abreaktion hin.

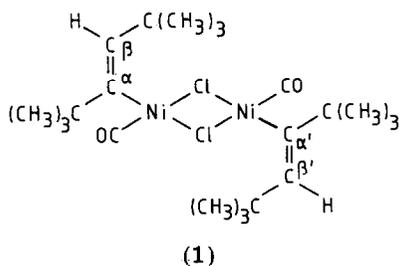
Der Versuch, mit *p*-Toluolsulfonsäure anstelle der Salzsäure einen ähnlichen Komplex zu erhalten, schlug fehl. Selbst beim Einengen des nach 24 Stunden noch nicht ausreagierten Reaktionsgemisches kam es zu keiner Kristallisation. Stattdessen bildete sich ein Metallspiegel, und mit dem Destillat ging eine gelbe, sich schnell zersetzende Nickelverbindung über.

Neben unumgesetztem Di-*t*-butylacetylen wurde als Hauptkomponente des Destillats und Hauptprodukt der Reaktion Di-*t*-butylethylen nachgewiesen, was auf Protonolyse eines  $\sigma$ -Alkenylkomplexes hinweist; der Rückstand enthielt die erwarteten Hydrocarboxylierungsprodukte (*Z*)-2-*t*-Butyl-4,4-dimethylpent-2-ensäure und deren Methylester (4,5 bzw. 11,5% Ausbeute).

Der Feststoff aus der Umsetzung mit HCl fällt in zinnoberroten, feinen Nadeln an. Er ist ausgezeichnet löslich in Halogenkohlenwasserstoffen, in denen bis zu 50-gewichtsprozentige Lösungen ( $CDCl_3$ ) hergestellt wurden; er löst sich ausserdem gut in Aceton und Benzol (1 g in 6,5 ml kaltem B., 3,2 g bei 50 - 60 °C), mässig in Methanol und Dioxan, wenig in *n*-Heptan (1 g in 50 ml, siedend) und nicht in Wasser. Knapp unterhalb 100 °C beginnt Zersetzung unter Metallabscheidung. Unter Argon wurde während mehrerer Monate keine Veränderung beobachtet; an der Luft zersetzt er sich innerhalb von 30 - 90 Minuten je nach Kristallgrösse. In Lösung wird die Verbindung gegenüber Luftoxidation durch Zusatz von Triphenylphosphan oder konzentrierter Salzsäure, erkennbar am längeren Erhalt der roten Farbe, stabilisiert. Überraschend träge reagiert sie unter Luftausschluss mit starker Säure. Beim

Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in eine 0,18-molare Dioxanlösung, die gleichzeitig noch Di-*t*-butylacetylen enthielt, verlief die Zersetzung unter NiCl<sub>2</sub>-Abscheidung nur langsam; sie war sogar nach einer allmählichen Erhöhung der Temperatur von 20 auf 115 °C nach insgesamt 6 Stunden noch nicht beendet. Ebenso wurde die Dauer der Methanolyse bei 20 °C unter sonst gleichen Bedingungen durch Zusatz von rund 10 Vol.% konzentrierter Salzsäure von 4 Stunden auf 6 Tage verlängert.

Die nachfolgenden analytischen Daten weisen die Verbindung als dimeren Nickelkomplex mit Alkenyl-, Carbonyl- und Chloroliganden aus, für den unter Berücksichtigung üblicher Vorstellungen vom Reaktionsablauf metallcarbonylkatalysierter Carbonylierungsreaktionen von Alkinen die Struktur (1) angenommen wurde:



Die (*E*)-Konfiguration an den C=C-Doppelbindungen folgte aus der (*Z*)-Konfiguration der  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonsäure, die bei der Hydrocarboxylierung gebildet wird, und wurde, ebenso wie die *trans*-Stellung der Alkenyl-liganden zueinander, durch die Kristallstrukturbestimmung bestätigt (vgl. unten).

Die Elementaranalyse lieferte trotz Probenvorbereitung an Luft Werte, die mit der Summenformel C<sub>22</sub>H<sub>38</sub>Cl<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>O<sub>2</sub> übereinstimmen (gef.: C 50,04, H 7,41, Cl 13,23, Ni(AAS) 20,3%; ber.: C 50,53, H 7,33, Cl 13,56, Ni 22,46% M.G. 522,85 g mol<sup>-1</sup>). Das Massenspektrum zeigt den Molekülpeak bei der Massenzahl 522; das für die genannte Zusammensetzung berechnete Isotopenverteilungsmuster stimmt genau mit den gemessenen Intensitätsverhältnissen der Signalgruppe von 520 - 530 Masseneinheiten überein.

In Tabelle 1 werden die <sup>1</sup>H-NMR-Resonanzen denen von Reaktionsprodukten gegenübergestellt (alle Signale Singulets). Berücksichtigt man den Einfluss, den der elektronegative Substituent -COOR an einer Doppelbindung auf ein olefinisches Vicinalproton ausübt (+1,2 ppm bei *trans*-Stellung) entspricht die Resonanzlage des olefinischen Protons im Alkenyl-liganden recht genau der im korrespondierenden Olefin. Für den oben erwähnten, strukturell ähnlichen Komplex (*cis*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH=CH)Ni[P(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>Br mit gleichfalls zueinander *trans*-ständigem H und Ni wird eine chemische Verschiebung von 6,7 ppm angegeben [15a]; das bedeutet gegenüber dem  $\alpha$ -CH in Styrol (6,6 ppm) eine ebenfalls nur geringfügige Änderung.

Das IR-Spektrum (in CCl<sub>4</sub>) wird dominiert durch die starke Bande der Carbonylstreckschwingung bei 1875 cm<sup>-1</sup>, die eine Schulter bei 1905 cm<sup>-1</sup>

TABELLE 1

<sup>1</sup>H-NMR-Verschiebungen des  $\sigma$ -Alkenylkomplexes und seiner Reaktionsprodukte

	a	b	c	d	e
t-Butyl an C <sub><math>\beta</math></sub> , C <sub><math>\beta'</math></sub>	1,13	1,16	1,07	1,03	1,16
t-Butyl an C <sub><math>\alpha</math></sub> , C <sub><math>\alpha'</math></sub>	1,30	1,20	1,11	1,09	
Olefin, H	4,19	5,50	5,40	5,35	

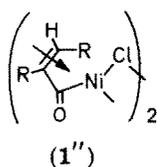
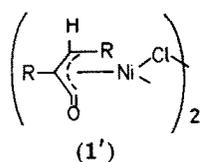
 $\delta$  (ppm) in CDCl<sub>3</sub>, Standard: CHCl<sub>3</sub>, umgerechnet auf TMS; 90 MHz.a: Komplex; b: oxidiertes Komplex; c: (Z)-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C-CH=C-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(COOH); d: (Z)-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C-CH=C-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(COOCH<sub>3</sub>); e: Edukt (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C-C $\equiv$ C-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.Im 20 MHz <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum sind alle erwarteten Resonanzen mit der zutreffenden Multiplizität vorhanden ( $\delta$ -Werte in ppm; Referenz: mittlere Linie des CDCl<sub>3</sub>-Triplets, umgerechnet auf TMS):

29,0	CH <sub>3</sub> im t-Butyl an C <sub><math>\alpha</math></sub> , C <sub><math>\alpha'</math></sub> ; q, <sup>1</sup> J(C, H) = 126 Hz
30,3	CH <sub>3</sub> im t-Butyl an C <sub><math>\beta</math></sub> , C <sub><math>\beta'</math></sub> ; q, <sup>1</sup> J(C, H) = 126 Hz
31,5	C an C <sub><math>\alpha</math></sub> , C <sub><math>\alpha'</math></sub> ; s
36,5	C an C <sub><math>\beta</math></sub> , C <sub><math>\beta'</math></sub> ; s
49,0	C <sub><math>\alpha</math></sub> , C <sub><math>\alpha'</math></sub> ; s
83,2	C <sub><math>\beta</math></sub> , C <sub><math>\beta'</math></sub> ; d, <sup>1</sup> J(C, H) = 150 Hz
200,8	CO; d, <sup>4</sup> J(C, H) = 10,9 Hz

aufweist. Dieser Wert liegt deutlich unter denen für Ni(CO)<sub>4</sub> (2047 cm<sup>-1</sup> [21]) und Ni(CO)<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>) (2069, 1990 cm<sup>-1</sup> [22]), aber noch ausgeprägter oberhalb der von Klein mitgeteilten Wellenzahlen der Acylfunktionen in Acetylnickel-Komplexen (1635 - 1650 cm<sup>-1</sup> [10]).

Da für einen Alkenoylkomplex wegen der Konjugation mit der C=C-Doppelbindung ein noch kleinerer Wert zu erwarten wäre, und wenn man die im Vergleich zu Phosphan höhere  $\sigma$ -Donorstärke des Alkenylliganden berücksichtigt, so ist trotz der niedrigen Wellenzahl auf einen freien CO-Liganden statt auf eine Acylfunktion zu schließen. Die bei 1800 cm<sup>-1</sup> vorhandene, mittelstarke Bande wird einer olefinischen C-H out-of-plane-Schwingung, das symmetrische Bandenpaar bei 1674 und 1630 cm<sup>-1</sup> den C=C-Streckschwingungen zugeordnet.

Fahey [15b] gibt für den erwähnten  $\sigma$ -Vinyl-Nickelkomplex eine entsprechende Schwingung bei 1550 cm<sup>-1</sup> an. Sowohl eine Konjugation der Doppelbindung mit einer Carbonylgruppe, wie sie in Struktur 1' vorliegt, als auch eine  $\pi$ -Donorwechselwirkung mit dem Nickel wie in Struktur 1'', liessen kleinere Wellenzahlen als die gefundenen erwarten.



Nach Oxidation des Komplexes an Luft ist die Carbonylbande verschwunden, während das Signal bei  $1800\text{ cm}^{-1}$  erhalten bleibt; neue, relativ breite Banden erscheinen in den Bereichen, die für die symmetrischen ( $1340\text{ - }1440\text{ cm}^{-1}$ ) und asymmetrischen Streckschwingungen ( $1550\text{ - }1640\text{ cm}^{-1}$ ) beider C—O-Bedingungen in Carbonsäuresalzen charakteristisch sind (KBr-Pressling).

Im Gegensatz zu den IR- und NMR-Daten, die für die Struktur (1) sprechen, ergibt sich aus der Röntgenstrukturanalyse zweifelsfrei, dass Kohlenmonoxid unter Einschiebung in die Metall-Acetylen-Bindung reagiert hat. Kristalle der Substanz werden durch Kristallisation aus Benzol erhalten. Experimentelle Einzelheiten der Röntgenstrukturanalyse sind in Tabelle 2 zusammengefasst, während Tabellen 3 und 4 Atomkoordinaten sowie wichtige Bindungsabstände und Winkel wiedergeben.

Wie Abb. 1 zeigt, werden in dem Komplex über ein Inversionszentrum zwei Nickelatome über Chlor-Brücken verknüpft. Hierbei liegen im Kristall zwei Isomere vor, die sich durch unterschiedliche Koordinationsgeometrie am Nickel auszeichnen. Während der durch Verfeinerung der Besetzungsfaktoren der Chlor-Positionen ermittelte Hauptanteil (80%) des Gemisches eine Geometrie aufweist, in der C2 (s. Abb. 1) senkrecht zu einer durch Ni, Cl bzw. Cl\* bestimmten Ebene liegt, befindet C2 sich im geringeren Anteil des Gemisches (Fehlordnung der Chlor-Atome ersichtlich durch gestrichelte

TABELLE 2

Daten zur Kristallstrukturanalyse von 1<sup>a</sup>

$$a = 6,792(1)\text{ \AA}$$

$$b = 9,088(1)\text{ \AA}$$

$$c = 11,807(2)\text{ \AA}$$

$$\alpha = 112,04(1)^\circ$$

$$\beta = 82,44(1)^\circ$$

$$\gamma = 100,92(1)^\circ$$

$$V = 661,88\text{ \AA}^3$$

$$d_c = 1,31\text{ g cm}^{-3}$$

$$Z = 1$$

$$\mu = 16,47$$

rote quaderförmige Kristalle

Kristallabmessungen:  $0,36 \times 0,18 \times 0,25\text{ mm}$ Raumgruppe  $P\bar{1}$ Geamtzahl Reflexe: 2991 (Enraf Nonius CAD-4 Diffraktometer, Graphit-Monochromator, Mo -  $K_\alpha$   $\lambda = 0,71069\text{ \AA}$ )

beobachtete Reflexe: 1779

verfeinerte Parameter: 136

$$R = 0,066$$

$$R_w = 0,075$$

<sup>a</sup>Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, F.R.G., unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50623, des Autors und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.

TABELLE 3

Atomkoordinaten mit Standardabweichungen (\*10000)

Atom	X	Y	Z
Ni	619(1)	-80(1)	1223(1)
Cl	-2169(4)	-929(6)	186(3)
O	-2146(9)	-251(10)	3226(6)
C1	-528(14)	-292(13)	2696(7)
C2	1496(15)	-762(11)	2437(7)
C3	2861(13)	426(11)	2332(7)
C4	1720(14)	-2510(9)	2156(8)
C5	2743(18)	-2505(11)	3222(10)
C6	-268(18)	-3560(13)	2036(11)
C7	2971(19)	-3174(13)	1013(11)
C8	3145(14)	2214(9)	3232(8)
C9	4046(18)	2232(11)	4348(8)
C10	1417(17)	3069(12)	3639(10)
C11	4697(18)	3074(12)	2568(10)
UCl	-1707(19)	977(20)	723(8)

Thermische Parameter (\*1000)

Atom	U1,1	U2,2	U3,3	U1,2	U1,3	U2,3
Ni	60,	85,	52,	7,	-18,	38,
Cl	71,	220,	100,	-41,	-38,	114,
O	63,	230,	109,	22,	11,	95,
C1	85,	168,	66,	15,	-17,	67,
C2	125,	98,	72,	8,	-57,	39,
C3	104,	99,	86,	-22,	-57,	61,
C4	111,	60,	83,	15,	-33,	25,
C5	187,	86,	161,	-1,	-85,	74,
C6	153,	103,	144,	-20,	-43,	31,
C7	154,	112,	144,	34,	-6,	41,
C8	114,	58,	84,	-1,	-44,	25,
C9	184,	86,	86,	18,	-74,	7,
C10	141,	93,	139,	29,	-21,	45,
C11	156,	91,	119,	-7,	-45,	37,
UCl	108,	216,	48,	110,	18,	57,

Atompositionen des Chlors in Abb. 1) ungefähr in der Koordinationsebene. Bedingt durch diese Fehlordnung sind die geometrischen Daten des Liganden am Nickel mit relativ grossen Fehlern behaftet, die jedoch im vorliegenden Fall nicht von Einfluss auf die allgemeine Aussagekraft der strukturellen Daten sind. So lässt sich klar ableiten, dass neben den beiden Chlor-Atomen eine dritte Koordinationsstelle des trigonal planaren Nickels durch eine  $\pi$ -Allylgruppe, gebildet aus den Atomen C1, C2 und C3, besetzt wird, wobei C1 und O einer in eine  $\pi$ -gebundene Acetylenbindung eingeschoben

Carbonylgruppe entstammen. Die Atome C1 wie auch C2 sind exakt planar ( $sp^2$ ), während die Substituentenwinkel an C2 und C3, wie in zahlreichen  $\pi$ -gebundenen Systemen beobachtet, mit  $129^\circ$  (an C2) bzw.  $127^\circ$  (an C3) von der Linearität eines nicht-komplexierten Acetylens signifikant abweichen. Bemerkenswert erscheint, dass sich die t-Butylgruppen am Acetylen (C4 und

TABELLE 4

Bindungsabstände (Å)			
Ni—C1	2,243(3)	C2—C3	1,32(1)
Ni—Cl*	2,243(3)	C2—C4	1,53(1)
Ni—UCl	2,24(1)	C3—C8	1,57(1)
Ni—UCl*	2,21(1)	C4—C5	1,52(2)
Ni—C1	1,874(9)	C4—C6	1,49(2)
Ni—C2	1,957(9)	C4—C7	1,48(2)
Ni—C3	2,014(9)	C8—C9	1,52(1)
C1—O	1,19(1)	C8—C10	1,46(2)
C1—C2	1,48(1)	C8—C11	1,51(1)
Bindungswinkel (°)			
Cl—Ni—Cl*	90,0(1)	O—C1—Ni	136,1(8)
C1—Ni—C2	45,3(4)	C2—C1—Ni	70,3(5)
C1—Ni—C3	72,5(4)	C1—C2—C3	110,8(9)
C1—Ni—Cl	98,0(3)	C4—C2—Ni	121,8(6)
C1—Ni—Cl*	163,3(3)	C1—C2—C4	119,5(9)
C2—Ni—C3	38,7(4)	C1—C2—Ni	64,4(5)
C2—Ni—Cl	130,8(3)	C3—C2—C4	129,0(9)
C2—Ni—Cl*	135,3(3)	C3—C2—Ni	73,0(6)
C3—Ni—Cl	169,3(3)	C2—C3—C8	127,3(8)
C3—Ni—Cl*	100,6(3)	C2—C3—Ni	68,3(6)
O—C1—C2	152(1)	C8—C3—Ni	112,6(6)

C8), hervorgerufen durch die Einschubung des CO, in *trans*-Position zueinander befinden. Die geometrischen Daten des Liganden entsprechen in allen Werten denjenigen eines  $\pi$ -gebundenen Allyl-Systemes, wobei allerdings zu beachten ist, dass das Atom C1  $sp^2$ -hybridisiert ist. Dieser Tatsache entspricht ein relativ kurzer Abstand Ni—C1. Der Abstand C1—O (1,19 Å) fällt ebenfalls in den Bereich für Carbonylgruppen in  $\pi$ -gebundenen Hetero-Kumulensystemen. Mit 2,85 Å ist der Abstand Ni—O vergleichbar den Abständen in halb-verbrückten Metall—Carbonylen, so dass eine entsprechende Metall—Carbonyl-Wechselwirkung nicht ausgeschlossen werden kann.

## Reaktionen des Komplexes

### Methanolyse

Bei der Umsetzung des Komplexes mit einem Überschuss an Methanol unter Argon bei Raumtemperatur werden neben Di-t-butylacetylen und

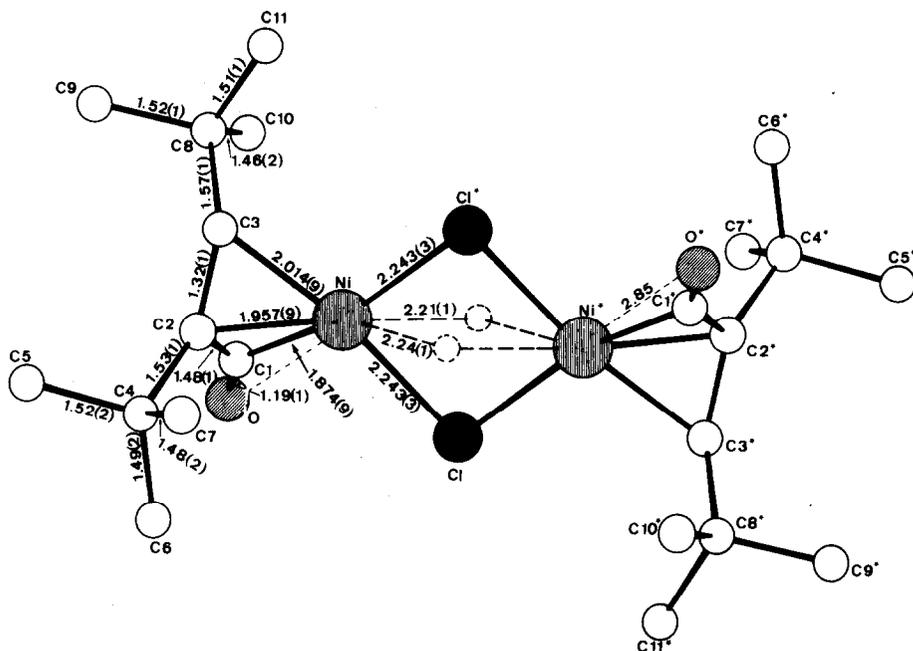


Abb. 1. (1').

-ethylen die erwarteten Produkte einer Hydrocarboxylierung erhalten. Nach vollständiger Solvolyse und Ansäuren, um Produkt aus Nickelsalzen freizusetzen, lagen  $\alpha,\beta$ -ungesättigter und gesättigter Ester und die korrespondierenden Säuren im Verhältnis 10,5:1:86,5:2 Mol.% (A) vor; bei Durchführung der Reaktion in Gegenwart von Salzsäure blieb die Alkinabsplattung aus, und es betrug dieses Verhältnis 11,5:39:39:10,5 Mol.% (B). Der Vergleich mit einer normalen, bei 60 °C durchgeführten stöchiometrischen Hydrocarboxylierung des Di-*t*-butylacetylen (Ester/Säure 80:20 unges./ges. 53:47, [20]) zeigt für den Fall (A) einen weit geringeren Grad der Veresterung und Doppelbindungshydrierung; der Blick auf (B) beweist den Einfluss der zugesetzten Säure für die C=C-Hydrierung. Dagegen kann hier der höhere Esteranteil auch durch nachträgliche Reaktion während der von 4 Stunden auf 6 Tage verlängerten Dauer der Umsetzung bedingt sein. Obwohl der Wassergehalt im verwendeten Methanol stöchiometrisch ausreicht, um die beobachteten Carbonsäuremengen zu erklären, überraschen diese doch in Hinsicht auf den grossen Alkoholüberschuss.

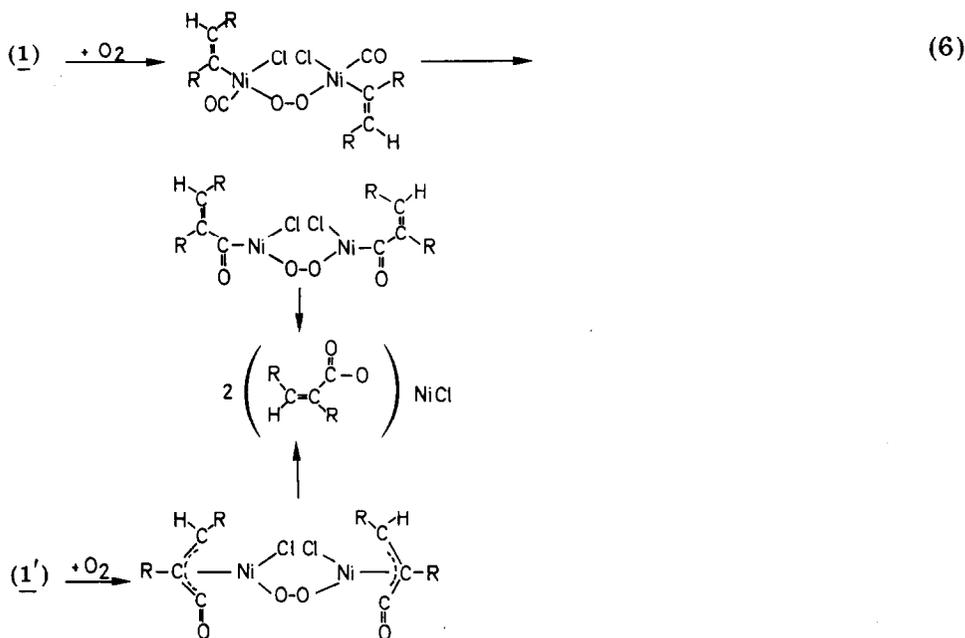
### Oxidation

An der Luft wird der Komplex zuerst zu einer dunkelbraunen Verbindung, die beim Lösen in Methanol heftige Gasentwicklung zeigt, oxidiert. Bei längerer Einwirkung von Luftsauerstoff entsteht eine graubraune

Verbindung, die in Chloroform unlöslich ist. Mit Methanol erhält man eine grüne Lösung. Auch der Feststoff selbst geht schliesslich in das Grün von Nickel(II)-Salzen über, so dass als Oxidationsprodukt letztlich  $(RCOO)NiCl$  vorliegen dürfte. Ansäuern mit Mineralsäure gibt dann auch die erwartete  $\alpha,\beta$ -ungesättigte  $C_{11}$ -Säure. Reaktionen von Ni(0)-Verbindungen mit Sauerstoff, die über Peroxokomplexe verlaufen, sind bekannt, z.B. [23]:



Aus der heftigen Gasentwicklung beim Auflösen der erst teilweise oxidierten Verbindung schliessen wir auf das intermediäre Vorliegen von Peroxokomplexen auch in unserem Fall. Die Umsetzung könnte gemäss Gl. (6) ablaufen.

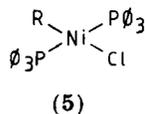
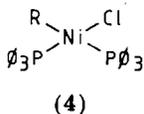
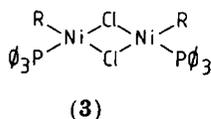
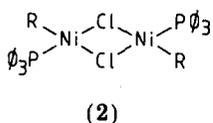


Die Oxidation eines Acetylnickelkomplexes wurde kürzlich berichtet [17].

### Reaktion mit Triphenylphosphan

Wird der Komplex mit einem Überschuss an Phosphan in einem inerten Lösungsmittel ( $CDCl_3$ ) umgesetzt, beobachtet man bei Raumtemperatur eine Farbvertiefung und Änderung nach Braunrot. Direkt von der Reaktionsmischung aufgenommene Spektren zeigen im  $^1H$ -NMR Singulets bei 1,30, 1,36, 1,42, 5,45, 5,51 und 5,65 ppm und ein breites Signal bei 4,8 ppm; im IR-Spektrum ist als stärkste Bande, von denen der aliphatischen C-H-

Schwingungen abgesehen, die bei  $1799\text{ cm}^{-1}$  erhalten geblieben, während die nach  $1890\text{ cm}^{-1}$  verschobene Carbonylbande nur noch schwach ausgeprägt ist. Demnach wurde durch das Phosphan keine Umlagerung von (1) zum Acylkomplex, für den eine Wellenzahl zwischen  $1600$  und  $1650\text{ cm}^{-1}$  zu erwarten ist, induziert. Spezies mit CO-Liganden sind dem IR-Spektrum zufolge nur noch in geringer Menge vorhanden. Als Reaktionsprodukte, von denen gemäss NMR-Spektrum mehrere vorliegen, werden die Verbindungen (2) bis (5) angenommen:

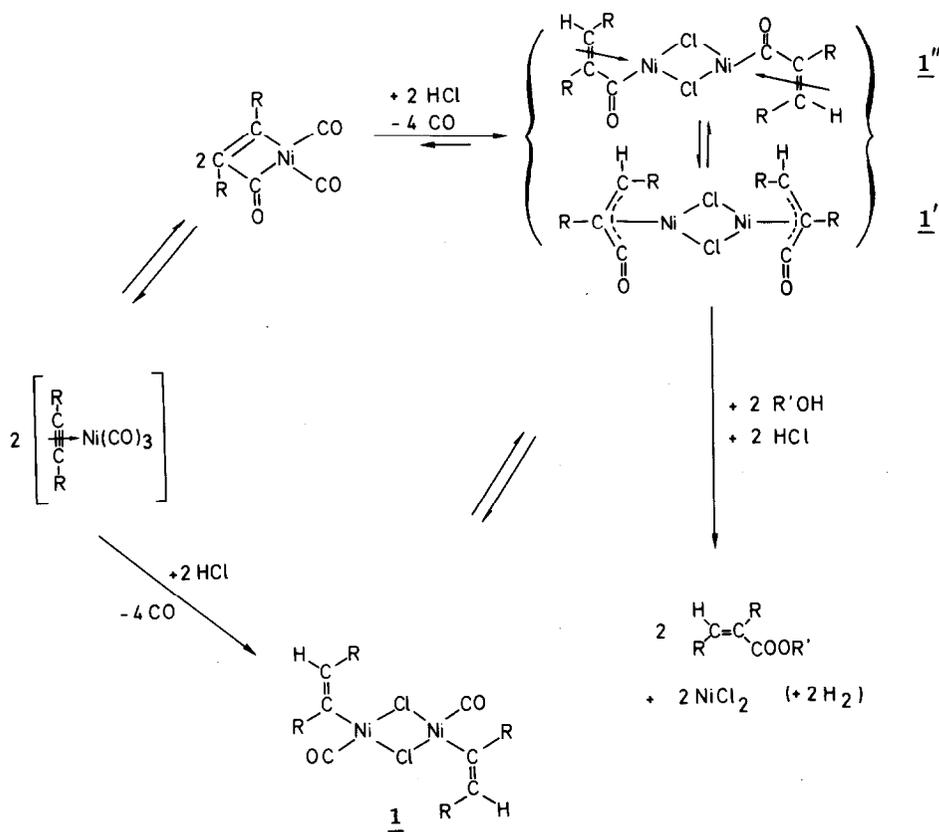


Die *trans* → *cis*-Umlagerung des zweikernigen Komplexes, die (3) beinhaltet, ist für gleichartige Nickelverbindungen in Lösung und Gegenwart koordinationsfähiger Moleküle bekannt [24, 25].

## Diskussion

Mit dem beschriebenen zweikernigen Komplex ist es erstmals gelungen, bei der nickelkatalysierten Hydrocarboxylierung eine Metallverbindung zu isolieren, deren Struktur direkte Hinweise auf den Reaktionsmechanismus liefert. Der scheinbare Widerspruch zwischen den NMR- und IR-Spektren einerseits, die eher für die  $\sigma$ -Alkenylstruktur mit endständigen Carbonylliganden (1) sprechen, und der Röntgenstrukturanalyse andererseits, die unzweideutig das Vorliegen eines 2,3-Di-*t*-butylacrylyl-Liganden in der  $\pi$ -Allylform (1') nachweist, kann eine Erklärung durch Vorliegen eines Gleichgewichts zwischen beiden Formen finden, wobei (1) in Lösung und (1') im Festkörper überwiegt. Die Komplexstruktur im Kristall stützt die Deutung des IR-Spektrums, dass in Lösung ungeachtet der niedrigen Wellenzahl seiner Streckschwingungen der Carbonylligand nicht brückenständig ist.

Für den Reaktionsverlauf kann man deshalb folgendes annehmen ( $R = t$ -Butyl-;  $R' = -\text{CH}_3$  oder  $-\text{H}$ ):



Ob dabei die von Bird und Briggs [4b] vorgeschlagene Nickelacyclobutenon-Zwischenstufe, wie im Schema angegeben, durchlaufen wird oder ob die Reaktion gemäss dem von Heck [4a] formulierten Weg verläuft, kann nicht entschieden werden. Die Abreaktion des isolierten Komplexes mit dem Nucleophil R'OH kann auch über einen einkernigen, durch Spaltung an den Chlorbrückenliganden gebildeten Nickelkomplex erfolgen [26, 27].

Der bei der stöchiometrischen Hydrocarboxylierung nach Reppe nur formal auftretende Wasserstoff wird auch hier in Nebenreaktionen verbraucht und zwar unter anderem zur Hydrierung von etwa der Hälfte des gebildeten  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonsäurederivates.

Die bei einer Hydrocarboxylierungsreaktion unerwartete (*Z*)-Konfiguration der ungesättigten Produkte, die einer *trans*-Addition an die Dreifachbindung entspricht, ist in den Nickelkomplexen (1) und (1') vorgegeben und durch sterische Abstossung der *t*-Butylgruppen zu erklären.

Schliesslich handelt es sich bei dem beschriebenen Komplex um eine thermisch und gegenüber protischen Reagentien unerwartet stabile  $\sigma$ -Alkenoyl- bzw.  $\sigma$ -Alkenyl-Nickelverbindung, die in dieser Form ohne zusätzliche, stabilisierende Liganden bisher unbekannt war.

## Experimentelles

Darstellung des Alkenyl- $\pi$ -Allylnickelkomplexes (1/1'): Di-t-butylacetylen (0,1 mol) wird unter Argon in 50 ml Methanol (ohne Entgasen eingesetzt) mit 17 ml (0,15 mol) Nickeltriacetylaceton und 20 ml konzentrierter Salzsäure bei 60 °C Badtemperatur unter Magnetührung umgesetzt. Nach weniger als einer Stunde färbt sich die Lösung intensiv rot; kurze Zeit später beginnt Feststoff auszufallen. Nach 1,75 bis 2,5 Stunden wird die Reaktion abgebrochen, 30 ml Pentan zugegeben und mit unumgesetztem Nickeltriacetylaceton bis 60 °C Kopf-temperatur abdestilliert. Nach Abkühlen auf 0 °C wird unter Schutzgas filtriert, mit wenig kaltem Methanol/Wasser (10:3 Vol.) nachgewaschen und auf der Fritte erst im Wasserstrahlvakuum, dann 4 Stunden bei weniger als 0,1 torr und gelegentlichem Abfächeln mit einem Föhn getrocknet. Ausbeute 11 g (42%). Durch Einengen des Filtrats auf weniger als 50 ml können weitere 3 - 5 g, allerdings unreinen Materials, gewonnen werden.

Darstellung des Di-t-butylacetylens: Die Synthese erfolgte ausgehend von t-Butyl-methylketon nach teilweise modifizierten Literaturvorschriften [28 - 30].

## Danksagung

Die hier beschriebenen Arbeiten wurden finanziell vom Landesamt für Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen unterstützt. Wir danken Herrn Dr. H. Maisch, Aachen, für die Aufnahme des Massenspektrums, Herrn Dr. E. Müller, Aachen, für die Berechnung der Isotopenverteilung und Herrn Dr. Gossen für das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum.

## Literatur

- 1 A. Mullen, in J. Falbe (ed.), *New Syntheses with Carbon Monoxide*, Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 1980, S. 243.
- 2 I. Wender und P. Pino (eds.), *Organic Synthesis via Metal Carbonyls*, Vol. 2, Wiley, New York, 1977.
- 3 P. W. Jolly und G. Wilke, *The Organic Chemistry of Nickel*, Vol. 2, Academic Press, New York, London, 1975.
- 4 (a) R. F. Heck, *J. Am. Chem. Soc.*, **85** (1963) 2013.  
(b) C. W. Bird und E. M. Briggs, *J. Chem. Soc., C* (1967) 1265.
- 5 D. R. Fahey, *Organometal. Chem. Rev. A*, **7** (1972) 245.
- 6 P. W. Jolly und G. Wilke, *The Organic Chemistry of Nickel*, Vol. 1, Academic Press, New York, London, 1974.
- 7 R. F. Heck, *Adv. Organometall. Chem.*, **4** (1966) 243; in [2], S. 273.
- 8 M. L. H. Green und T. Saito, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1969) 208.
- 9 J. Chatt und B. L. Shaw, *Chem. Ind. (London)*, (1959) 675; *idem*, *J. Chem. Soc.*, (1960) 1718.
- 10 H.-F. Klein, *Angew. Chem.*, **85** (1973) 403; *ibid.*, *Int. Ed. Engl.*, **12** (1973) 402.

- 11 H.-F. Klein, *Angew. Chem.*, 92 (1980) 362; *ibid.*, *Int. Ed. Engl.*, 19 (1980) 362.
- 12 D. W. McBride, E. Dudek und F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc.*, (1964) 1752.
- 13 J. Ashley-Smith, M. Green und F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. (A)*, (1969) 3019.
- 14 D. R. Fahey, *J. Am. Chem. Soc.*, 92 (1970) 402.
- 15 (a) L. Cassar und R. Giarrusso, *Gazz. Chim. Ital.*, 103 (1973) 793.  
(b) D. R. Fahey und J. E. Mahan, *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1977) 2501.
- 16 H.-F. Klein, unveröffentlicht; mitgeteilt in [11].
- 17 T. Yamamoto, T. Kohara und R. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 54 (1981) 2161.
- 18 B. Fell, W. Seide und F. Asinger, *Tetrahedron Lett.*, (1968) 1003.
- 19 W. Best, B. Fell und G. Schmitt, *Chem. Ber.*, 109 (1976) 2914.
- 20 B. Fell, H.-U. Hög, in Vorbereitung; Teil der *Dissertation* von H.-U. Hög, RWTH Aachen, 1980.
- 21 R. A. Friedel, I. Wender, S. L. Shufler und H. W. Sternberg, *J. Am. Chem. Soc.*, 77 (1955) 3951.
- 22 C. A. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.*, 92 (1970) 2953.
- 23 G. Wilke, H. Schott und P. Heimbach, *Angew. Chem.*, 79 (1967) 62; *ibid.*, *Int. Ed. Engl.*, 6 (1967) 92.
- 24 J. Chatt und J. H. Davidson, *J. Chem. Soc.*, (1964) 2433.
- 25 C. Reichardt, *Angew. Chem.*, 91 (1979) 119; *ibid.*, *Int. Ed. Engl.*, 18 (1979) 98.
- 26 H.-F. Klein und H. H. Karsch, *Chem. Ber.*, 106 (1973) 1433, 2438.
- 27 Y. Toshikatsu, T. Okano und S. Otsuka, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1976) 993.
- 28 P. D. Bartlett und L. J. Rosen, *J. Am. Chem. Soc.*, 64 (1942) 543.
- 29 J. J. Kocienski, *J. Org. Chem.*, 39 (1974) 3285.
- 30 G. F. Hennion und T. F. Banigan, *J. Am. Chem. Soc.*, 68 (1946) 1202.