

NICKEL(0)-INDUZIERTE C–C-VERKNÜPFUNG ZWISCHEN KOHLENDIOXID UND ALKINEN SOWIE ALKENEN

H. HOBERG *, D. SCHAEFER, G. BURKHART, C. KRÜGER ** und M.J. ROMÃO **

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Postfach 10 13 53, Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a.d. Ruhr (B.R.D.)

(Eingegangen den 9. Dezember 1983)

Summary

CO₂ and alkynes or alkenes undergo a 1/1 coupling in the presence of (Lig)Ni⁰ complexes to give five-membered cyclic nickela complexes of types V and XVII. The influence of temperature and of the ligands upon the regioselectivity of the C–C coupling in the case of monosubstituted olefins is reported, and the significance of these ring systems in preparative chemistry is emphasized. Oxanickelacyclopentenones (V) react with alkynes to form oxanickelacycloheptadienones (XIII). The structure of one of the compounds of this class has been determined by X-ray crystallography. Special features of these novel compounds, which can be readily prepared from CO₂, are discussed together with the probable reaction mechanisms.

Zusammenfassung

(Lig)Ni⁰ Komplexe reagieren mit CO₂ und Alkinen sowie Alkenen im Zuge einer 1/1-Verknüpfung zu Nickela-5-Ringen vom Typ V und XVII. Der Temperatur- und Ligandeneinfluss auf die Regioselektivität der C–C-Kupplung bei Einsatz monosubstituierter Alkene wird aufgezeigt und die Bedeutung dieser Ringsysteme für die präparative Chemie herausgestellt. Oxanickelacyclopentenone (V) reagieren mit Alkinen zu Oxanickelacycloheptadienonen (XIII). Die Strukturzuordnung eines Vertreters dieser Verbindungsklasse erfolgte mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse. Besonderheiten der neuartigen, aus CO₂ leicht zugänglichen Nickela-Ringe sowie mögliche Reaktionsmechanismen werden diskutiert.

Einleitung

Der Einsatz von CO₂ als ein Baustein der C(1)-Chemie gewinnt für die organische Synthese zunehmend an Interesse [1]. In diesem Zusammenhang ist vor allem die

* Korrespondenzautor.

** Röntgenstrukturanalyse.

durch Komplexierung des reaktionsträgen CO_2 an Übergangsmetalle erreichte Aktivierung zu nennen, die neuartige Umsetzungen ermöglicht [2].

Nickel-induzierte Reaktionen nehmen hierbei eine besondere Stellung ein. So sind neben Insertionen des CO_2 in Ni-C- σ -Bindungen [3] auch katalytische Cocyclotrimerisierungen mit Alkinen zu 2-Pyronen bekannt [4].

Darüber hinaus gibt es Umsetzungen, bei denen CO_2 mit ungesättigten Substraten wie Aldehyden [5], Iminen [6], Azoverbindungen [5b], 1,3- [7] und 1,2-Dienen [8] im Sinne einer oxidativen Kupplung zu Nickela-Ringen reagiert.

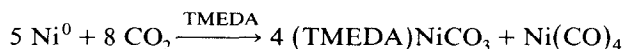
Im Folgenden berichten wir zusammenfassend über unsere Ergebnisse, die bei 1/1 C-C-Verknüpfungen von CO_2 mit Alkinen und Alkenen am $(\text{Lig})\text{Ni}^0$ -System erhalten wurden. Darüber hinaus wird die Bedeutung dieser Kupplungsprodukte sowohl für stöchiometrische Synthesen als auch für Modellreaktionen katalytischer Prozesse diskutiert.

Ergebnisse

Kupplung von CO_2 mit Alkinen

Kohlendioxid zeigt elektrophiles Reaktionsverhalten [9]. Zur Komplexierung an Übergangsmetalle sind daher Metallzentren hoher Elektronendichte besonders geeignet. In Übereinstimmung hiermit werden an $(\text{Lig})\text{Ni}^0$ -Systemen nur dann stabile CO_2 -Komplexe erhalten, wenn stark basische Liganden, wie z.B. Trialkylphosphane, die Elektronen-Donorfähigkeit des Nickels erhöhen [10].

Zweizählige, basische Chelatbildner wie *N,N,N',N'*-Tetramethylethylen-diamin (TMEDA) und 2,2'-Dipyridin (Dipy) induzieren über einen nicht isolierten CO_2 -Ni-Komplex hinaus die reduktive Disproportionierung des CO_2 zu Carbonat und Kohlenmonoxid [11].



Bei Zugabe von Alkinen unterbleibt diese "Disproportionierung", stattdessen werden

TABELLE 1

AUSBEUTE UND EIGENSCHAFTEN DER OXANICKELACYCLOPENTENONE V, DURCH UMSETZUNG VON $(\text{COD})_2\text{Ni}$ (Ia), ALKIN ($\text{RC}\equiv\text{CR}$) (II) UND CO_2 IN ABHÄNGIGKEIT VOM LIGANDEN (Lig) (III)

Komplex	Lig	R	Ausbeute (%)	IR (KBr) $\nu(\text{CO})$ (cm^{-1})	Farbe	Fp. (Zers.) ($^\circ\text{C}$)
Va	Dipy	C_6H_5	48	1630	orange-braun	208
Vb	TMEDA	C_6H_5	42/35 ^a	1630	orange	195
Vc	Dipy	CH_3	87	1630	braun	150
Vd	TMEDA	CH_3	58	1620	gelb-orange	170
Ve	DCPE ^b	CH_3	89	1625	gelb	185
Vf	DCPE	H	60 ^c	1610	ocker	180

^a Dargestellt aus $(\text{TMEDA})\text{Ni}(\text{Tolan})$ (IV) [12]. ^b DCPE = 1,2-Bis(dicyclohexylphosphino)ethan.

^c Dargestellt aus $(\text{CDT})\text{Ni}$ (Ib).

nun aus Ni^0 (I) *, Alkin (II), CO_2 und Ligand (III) im Zuge einer oxidativen Kupplung Oxanickelacyclopentenone vom Typ V gebildet [11a].

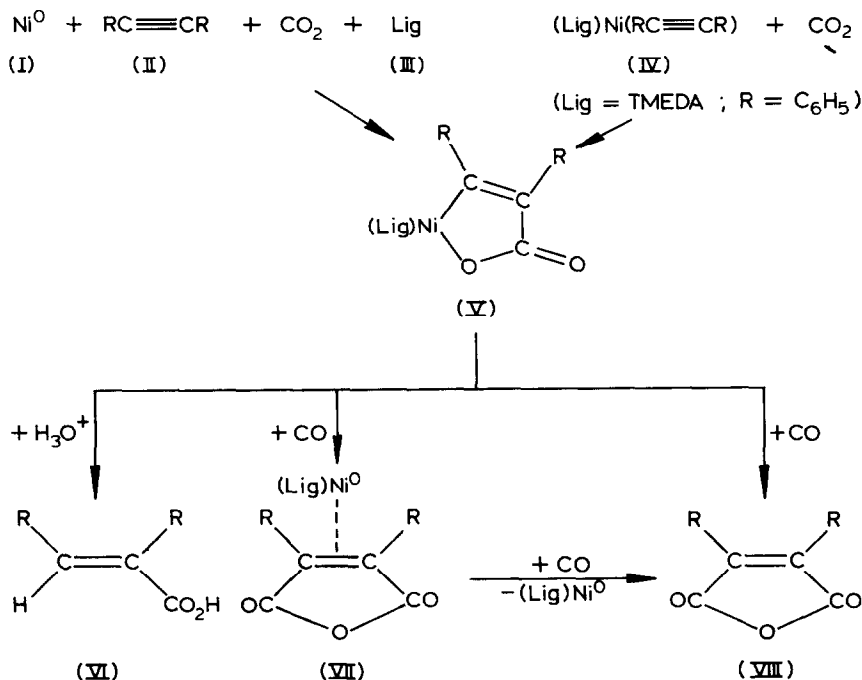
Die bei Einsatz verschiedener Alkine in Abhängigkeit vom Liganden hergestellten Komplexe V sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Darüber hinaus gelingt die Darstellung von Vb auch dann, wenn der isolierte (TMEDA)Ni(Tolan)-Komplex [12] (IV) in THF unmittelbar mit CO_2 umgesetzt wird (Schema 1).

Hervorgehoben sei, dass auch das einfachste Alkin, das Acetylen, mit CO_2 unter C-C-Kupplung reagiert, wenn zur Unterdrückung der Acetylenpolymerisation eine bestimmte Präparationstechnik eingehalten wird (s. Exp. Teil).

Verbindungen vom Typ V sind diamagnetisch. Durch Protonolyse mit verdünnten Mineralsäuren entstehen, wie zu erwarten, ungesättigte Carbonsäuren (VI). Kohlenmonoxid reagiert mit V an der Ni-C- σ -Bindung zunächst unter 1/1-Insertion; durch nachfolgende reduktive Eliminierung werden cyclische Anhydride (VIII) gebildet, die unter bestimmten Bedingungen auch als Ni^0 -Komplexe (VII) z.B. mit Lig = DCPE und R = H kristallin anfallen.

Die durch oxidative Kupplung aus Alkinen und CO_2 erstmals zugänglichen Nickela-5-Ringe (V) sind auf Grund der vorliegenden Ni-C- σ -Bindung zur Umsetzung mit Elektrophilen geeignet und können als Edukte für Synthesen Verwendung finden [13].



SCHEMA 1

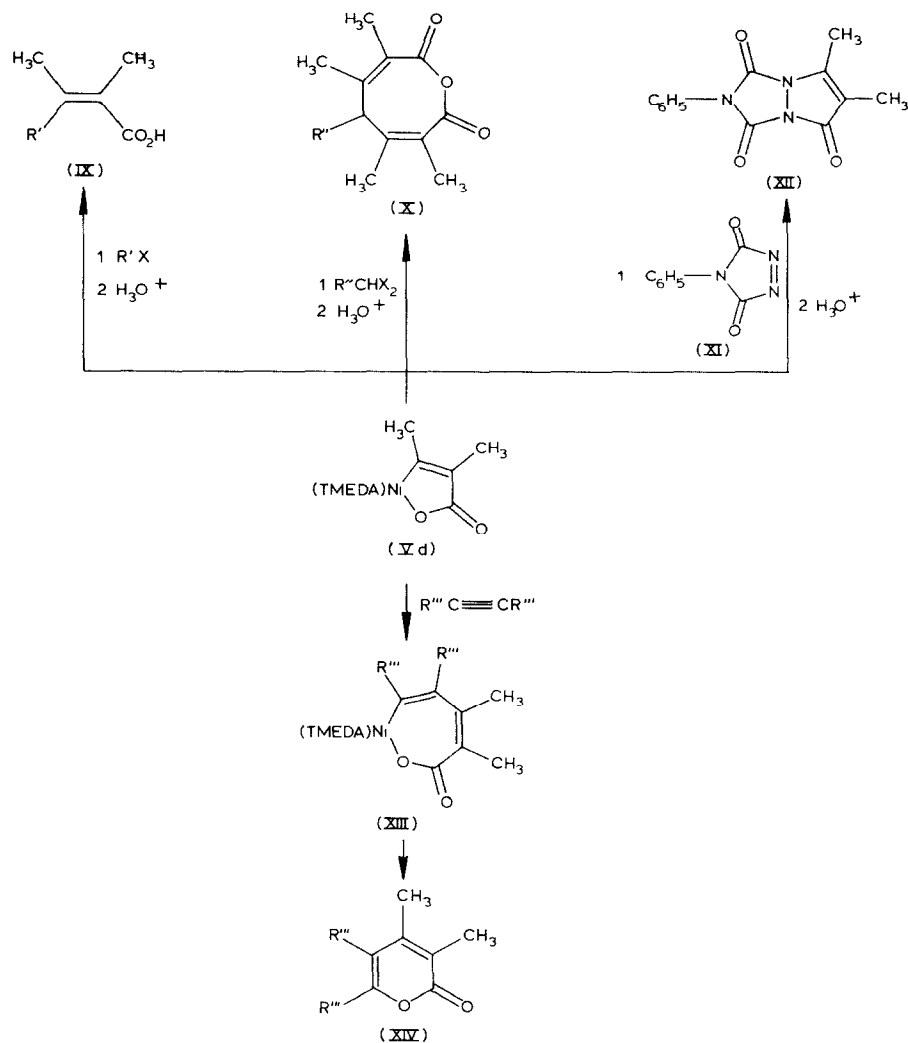
* Ni^0 z.B. $(\text{COD})_2\text{Ni}$, mit COD = 1,5-Cyclooctadien (Ia) oder $(\text{CDT})\text{Ni}$, mit CDT = all *trans*-1,5,9-Cyclododecatrien (Ib).

So liefert Vd mit Alkyl- und Arylhalogeniden $R'X$ ($R' = CH_3, C_2H_5, C_6H_5$; $X = I, Br$) und anschliessender Protonolyse α, β -ungesättigte Carbonsäuren (IX), wobei die Einführung des R' -Restes stereospezifisch *cis* zur Carboxylgruppe erfolgt.

Geminale Dihalogenide $R''CHX_2$ ($R'' = CH_3, H$; $X = Cl$) reagieren mit Vd im Sinne einer 1/2-Umsetzung und liefern zweifach ungesättigte, achtegliedrige, cyclische Anhydride (X). Der Einsatz des Triazolindions (XI) erschliesst auf einfachem Wege den Zugang zu bicyclischen Pyrazolonderivaten (XII) (Schema 2).

Die Strukturbestimmung von IX, X und XII erfolgte mit Hilfe der IR-, 1H -NMR, ^{13}C -NMR- und Massenspektroskopie [13].

Bekannt ist, dass Alkene oder Alkine in Metall-C- σ -Bindungen insertieren können. Entsprechende Umsetzungen sind auch mit Verbindungen vom Typ V möglich. Die Insertion eines Alkins, d.h. der Übergang des fünfgliedrigen Ringes V in ein isolierbares siebengliedriges Ringsystem XIII gelingt jedoch nur dann, wenn be-



SCHEMA 2

sonders aktivierte Substrate ($R'''C\equiv CR'''$ mit $R''' = CO_2CH_3$ oder CF_3) eingesetzt werden. Die Nickela-7-Ringe XIII liefern beim Erwärmen oder durch Einwirkung von Maleinsäureanhydrid im Zuge einer reduktiven Eliminierung 2-Pyrone (XIV) (Schema 2).

Über die Darstellung von Komplexen dieses Typs, sowie ihre Bedeutung als Intermediat der nickelkatalysierten $[2 + 2 + 2']$ -Cycloaddition von Alkinen mit CO_2 zu 2-Pyronen wurde von uns bereits ausführlich berichtet [14].

Die Struktur des neuartigen Nickela-7-Ringes XIII mit $R''' = CO_2CH_3$ wurde röntgenographisch bestimmt.

Röntgenstrukturanalyse von XIII *

Die Molekülstruktur des Oxanickelacycloheptadienones XIII ist zusammen mit der Numerierung in Fig. 1 dargestellt. In Tab. 2 sind die experimentellen Daten der Röntgenstrukturanalyse zusammengefasst; Tabelle 3 gibt intramolekulare Abstände und Winkel an. In Tabelle 4 befinden sich die gefundenen Atomkoordinaten.

Die Koordination des Nickel-Zentralatoms ist annähernd quadratisch planar ($+0.03 \text{ \AA}$), wobei zwei Koordinationsstellen durch den TMEDA-Liganden besetzt sind. Die Atome C(1) und O(1) des siebengliedrigen Ringsystems besetzen die zwei verbleibenden Positionen. Die Winkel Lig–Ni–Lig (s. Tab. 3) zeigen an, dass das System geringfügig von der idealen Geometrie abweicht. Der Nickela-heptadien-Ring

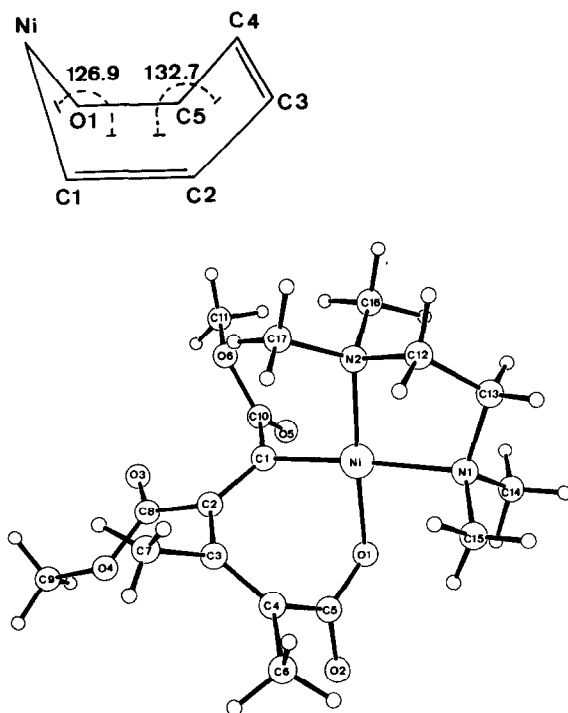


Fig. 1. Molekülstruktur des Oxanickelacycloheptadienones XIII mit der Atomnumerierung.

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D7514-Eggenstein-Leopoldshafen 2 unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50659 des Autors und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.

TABELLE 2

KRISTALLDATEN VON XIII

Formel: $C_{17}H_{28}N_2O_6Ni$

Mol.Gew.: 415.13

Raumgruppe $P2_1/c$ a 12.3175(6) Å b 12.8536(5) Å c 13.7439(4) Å β 103.715(2)° V 2113.96 Å³ Z 4 d_{ber} 1.3042 g cm⁻³ $\mu(\text{Cu-K}\alpha)$ 15.703 cm⁻¹

Lösungsmethode: Schweratommethode

Gesamtzahl der Reflexe: 4329, davon 620 unbeobachtet ($I \leq 2\sigma I$)

Verfeinerte Parameter: 235

Positionen von 22 H-Atomen gefunden; Positionen von 6 H-Atomen an C(6) und C(9) CH-Gruppen berechnet

 R = 0.04134 R_w = 0.06024Restelektronendichte: 0.52 e Å⁻³

liegt in einer Wannen-Konformation vor, deren Faltung durch die drei Ebenen Ni C(1) O(1), C(1) C(2) O(1) O(5) (± 0.02 Å) und C(2) C(3) C(4) C(5) (± 0.02 Å) bestimmt ist.

Im siebengliedrigen Ring sind die Kohlenstoffatome C(1), C(2), C(3) und C(4) exakt trigonal planar hybridisiert, wobei alternierende kurze (C(1)–C(2); C(3)–C(4)) und längere (C(2)–C(3); C(4)–C(5)) Bindungen beobachtet werden. Entsprechend der Faltung des Ringes lassen diese Werte nicht auf eine Konjugation des Dien-Systems schließen. Die an C(1) und an C(2) gebundenen planaren (± 0.03 Å)

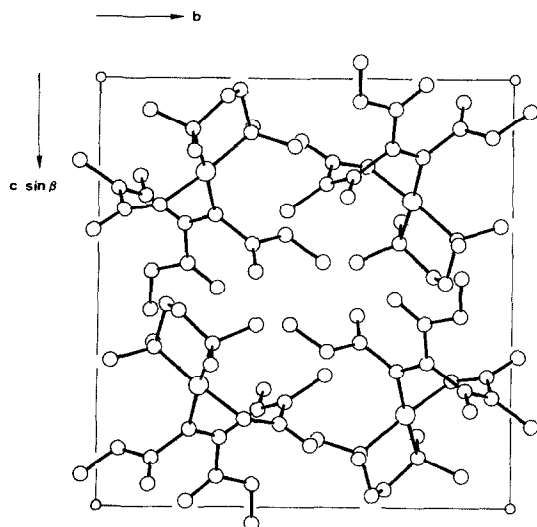
Fig. 2. Packung der Moleküle projiziert entlang der x -Achse.

TABELLE 3

AUSGEWÄHLTE BINDUNGSABSTÄNDE (Å) UND BINDUNGSWINKEL (°) VON XIII

Ni–C(1)	1.903(2)	N(1)–C(14)	1.480(4)
Ni–O(1)	1.867(2)	N(1)–C(15)	1.478(4)
Ni–N(1)	2.015(2)	C(5)–O(2)	1.239(3)
Ni–N(2)	1.951(2)	C(4)–C(6)	1.509(4)
C(1)–C(2)	1.345(3)	C(3)–C(7)	1.513(4)
C(2)–C(3)	1.497(3)	C(2)–C(8)	1.485(4)
C(3)–C(4)	1.338(3)	C(8)–O(3)	1.204(4)
C(4)–C(5)	1.505(3)	C(8)–O(4)	1.330(3)
C(5)–O(1)	1.288(3)	C(9)–O(4)	1.445(5)
N(2)–C(12)	1.501(3)	C(1)–C(10)	1.479(3)
N(2)–C(16)	1.493(3)	C(10)–O(5)	1.213(3)
N(2)–C(17)	1.479(4)	C(10)–O(6)	1.339(3)
C(12)–C(13)	1.494(4)	O(6)–C(11)	1.436(3)
N(1)–C(13)	1.484(3)		
C(1)–Ni–O(1)	86.8(1)	C(1)–C(2)–C(3)	121.5(2)
C(1)–Ni–N(2)	96.9(1)	C(1)–C(2)–C(8)	120.3(2)
C(1)–Ni–N(1)	175.0(1)	C(3)–C(2)–C(8)	118.1(2)
O(1)–Ni–N(2)	175.8(1)	C(2)–C(3)–C(4)	121.1(2)
O(1)–Ni–N(1)	88.7(1)	C(2)–C(3)–C(7)	116.0(2)
N(2)–Ni–N(1)	87.7(1)	C(4)–C(3)–C(7)	122.8(2)
C(15)–N(1)–C(14)	109.6(2)	C(3)–C(4)–C(5)	121.9(2)
C(15)–N(1)–C(13)	111.1(2)	C(5)–C(4)–C(6)	114.5(2)
C(15)–N(1)–Ni	110.1(2)	C(6)–C(4)–C(3)	123.4(2)
C(14)–N(1)–C(13)	108.9(2)	C(4)–C(5)–O(1)	119.8(2)
C(14)–N(1)–Ni	110.3(2)	C(4)–C(5)–O(2)	118.2(2)
C(13)–N(1)–Ni	106.8(2)	O(2)–C(5)–O(1)	122.0(2)
C(17)–N(2)–C(16)	109.2(2)	C(2)–C(8)–O(3)	125.8(3)
C(17)–N(2)–C(12)	107.2(2)	O(3)–C(8)–O(4)	121.5(3)
C(17)–N(2)–Ni	113.6(2)	C(2)–C(8)–O(4)	112.5(2)
C(16)–N(2)–C(12)	109.6(2)	C(8)–O(4)–C(9)	116.6(2)
C(16)–N(2)–Ni	112.0(2)	C(1)–C(10)–O(6)	112.7(2)
C(12)–N(2)–Ni	105.0(2)	C(1)–C(10)–O(5)	124.8(2)
Ni–O(1)–C(5)	122.2(1)	O(5)–C(10)–O(6)	122.2(2)
Ni–C(1)–C(2)	119.7(2)	C(10)–O(6)–C(11)	116.4(2)
Ni–C(1)–C(10)	118.0(2)	N(2)–C(12)–C(13)	108.8(2)
C(10)–C(1)–C(2)	121.5(2)	C(12)–C(13)–N(1)	107.7(2)

Carbomethoxygruppen weisen vom Metall weg und bilden miteinander einen Interplanarwinkel von 89.5°.

Die Länge der Metall–Kohlenstoff- σ -Bindung C(1)–Ni (1.903(2) Å) entspricht der Summe der kovalenten Radien einer Ni–C_{sp²}-Bindung, für die etwa 1.87–1.90 Å zu erwarten wäre, wenn man als normale Bindungslänge für eine Ni–C_{sp³} (1.97–2.0 Å) in Betracht nimmt. Die Ni–O-Bindungslänge (1.867(2) Å) ist mit bekannten Ni–O Abständen in quadratisch planaren Nickel-Komplexen (1.84; 1.86 Å) vergleichbar [5a,15]. Der Abstand C(5)–O(1) (1.288(3) Å) ist typisch für eine Carboxylatgruppe.

Das Gerüst des TMED-Liganden zeigt gestaffelte Konformation (Torsionswinkel N(1), C(13), C(12), N(2) 54°). Die Ni–N Abstände sind unterschiedlich (1.951(2) und 2.015(2) Å), wobei der Abstand Ni–N(2) durch einen *trans*-Effekt des Atoms O(1) deutlich verkürzt ist [5a,16].

TABELLE 4

ATOMKOORDINATEN MIT STANDARDABWEICHUNGEN ($\times 10^4$)

Atom	x	y	z
Ni	1466(1)	2550(1)	2171(1)
N(1)	15(2)	2239(2)	1179(2)
N(2)	1719(2)	3640(2)	1263(1)
O(1)	1165(1)	1454(1)	2959(1)
O(2)	1494(2)	-143(1)	3551(1)
O(3)	4688(2)	2853(2)	4875(2)
O(4)	5114(2)	1261(2)	4481(2)
O(5)	2258(2)	3765(2)	4486(2)
O(6)	3416(1)	4480(1)	3646(1)
C(1)	2784(2)	2786(2)	3194(2)
C(2)	3587(2)	2055(2)	3390(2)
C(3)	3549(2)	1122(2)	2730(2)
C(4)	2675(2)	473(2)	2555(2)
C(5)	1727(2)	600(2)	3063(2)
C(6)	2605(3)	-491(2)	1916(2)
C(7)	4531(2)	986(3)	2258(2)
C(8)	4514(2)	2130(2)	4302(2)
C(9)	6012(3)	1247(3)	5373(3)
C(10)	2803(2)	3691(2)	3862(2)
C(11)	3497(3)	5384(2)	4272(2)
C(12)	980(3)	3360(2)	264(2)
C(13)	-145(2)	3067(2)	405(2)
C(14)	-925(2)	2276(2)	1677(3)
C(15)	64(3)	1201(2)	731(2)
C(16)	1406(3)	4690(2)	1573(2)
C(17)	2879(3)	3673(3)	1140(2)
H(6A)	2623	-281	1218
H(6B)	3227	-964	2199
H(6C)	1868	-847	1894
H(7A)	5187	1362	2662
H(7B)	4712	363	2282
H(7C)	4320	1091	1611
H(9A)	6553	1815	5350
H(9B)	5691	1355	5981
H(9C)	6399	560	5440
H(11A)	3834	5175	4862
H(11B)	3684	5905	3890
H(11C)	2748	5682	4340
H(12A)	949	3987	-164
H(12B)	1359	2672	-59
H(13A)	-555	3710	709
H(13B)	-623	2793	-223
H(14A)	-1643	2151	1211
H(14B)	-866	1673	2326
H(14C)	-945	2940	1929
H(15A)	237	679	1219
H(15B)	-578	1046	198
H(15C)	751	1179	409
H(16A)	1989	4955	2281
H(16B)	1388	5225	1041
H(16C)	485	4682	1652
H(17A)	3438	3847	1804
H(17B)	3044	2992	909
H(17C)	2849	4112	549

Figur 2 zeigt die Packung der Moleküle projiziert entlang der x -Achse. Die kürzesten intermolekularen Abstände für nichtwasserstoff-Atome (3.34–3.39 Å) werden zwischen den Atomen O(2) und O(5) und den Atomen C(12), C(13) und C(14) beobachtet.

Kupplung von CO₂ mit Ethylen und symmetrisch disubstituierten Alkenen

Intermediate der Ni⁰-katalysierten [2 + 2 + 2]-Cycloaddition von Alkinen mit CO₂ zu 2-Pyronen konnten in Form der Nickela-5- (V) bzw. -7-Ringe (XIII) isoliert und charakterisiert werden [11a,14].

Entsprechende C–C-Verknüpfungsreaktionen mit Alkenen waren bisher nicht bekannt.

1/1-Kupplungen mit CO₂ könnten somit als Basisreaktionen stöchiometrischer und möglicher katalytischer Alken-CO₂-Umsetzungen gelten.

Norbornen, Bicyclo[2,2,1]hepten, (XVa), von dem bekannt ist, dass es auf Grund seiner Ringspannung sowohl über gute Komplexierungseigenschaften an Übergangsmetalle [17] als auch eine ausgeprägte Insertionsbereitschaft bei Reaktionen mit Metall–C- σ -Systemen verfügt [18], erwies sich hier als besonders geeignet.

So entsteht bei Umsetzung der Ni⁰-Komplexe (Ia) oder (Ib) in Gegenwart der Liganden Dipy bzw. DCPE mit Norbornen und CO₂ ein Oxanickelacyclopentan, wobei die Ausbildung des Nickela-5-Ringes in *exo*-Position erfolgt [19].

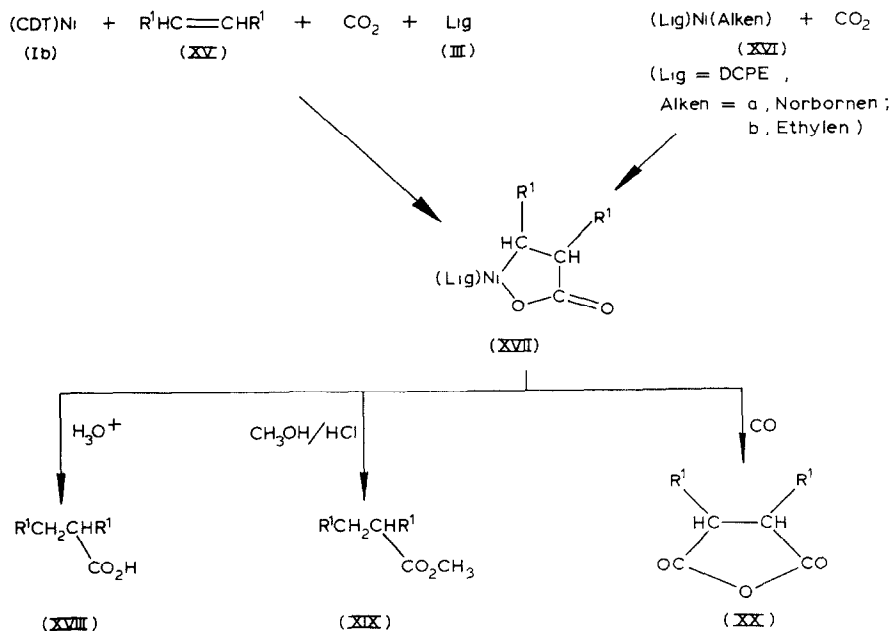
Auch nichtaktivierte Alkene wie Ethylen (XVb) oder 3-Hexen (XVc) reagieren dann im Sinne einer 1/1-Kupplung, wenn geeignete Bedingungen eingehalten werden:

- (a) Einsatz des 16e-Komplexes (CDT)Ni (Ib) an Stelle des 18e-Komplexes (COD)₂Ni (Ia), sowohl beim Ethylen als auch 3-Hexen;
- (b) Verwendung des Chelatbildners DCPE sowohl beim Ethylen als auch 3-Hexen;
- (c) Einsatz des Liganden Dipy nur beim Ethylen und nur dann, wenn der Ligand und CO₂ jeweils in stöchiometrischen Mengen zugesetzt werden;
- (d) kein TMEDA, da sonst auch bei einer Temperatur von $T < -10^{\circ}\text{C}$ die angestrebte C–C-Kupplung von der reduktiven Disproportionierung des CO₂ stark überlagert ist.

Die Nickela-Verbindungen vom Typ XVII sind auch durch Umsetzung der jeweiligen (Lig)Ni(Alken)-Komplexe (XVI) mit CO₂ zugänglich (Schema 3). So entstehen aus (DCPE)Ni(Norbornen) (XVIa) bzw. (DCPE)Ni(Ethylen) (XVIb) die Oxanickelacyclopentanone XVIIa' und XVIIb'. Hervorgehoben sei, dass nicht nur zwei-, sondern auch bestimmte einzählige Liganden sowohl die C–C-Kupplung induzieren als auch den entstehenden Nickela-5-Ring (XVII) stabilisieren können. Als Beispiel sei das basische, sterisch anspruchsvolle Tricyclohexylphosphan (TCP) (θ 170°) [20] genannt, das durch Umsetzung mit (CDT)Ni (Ib), Norbornen und CO₂ den Komplex XVIIa'' liefert. Diese Darstellung gelingt darüber hinaus auch durch Reaktion von: (a) (TCP)₂Ni(CO₂) [10] mit Norbornen und (b) (TCP)₂Ni(Norbornen) [21] mit CO₂ in Toluol.

In Tabelle 5 sind die aus Ni⁰ (I), Alkenen (XV), CO₂ und Ligand (III) hergestellten Oxanickelacyclopentanone (XVII) * zusammengefasst.

* Die Darstellung dieses Typs von Komplexen gelingt auch durch oxidative Addition cyclischer Anhydride [22] oder α,β -ungesättigter Carbonsäuren [23] an Ni⁰.



SCHEMA 3

Verbindungen vom Typ XVII liefern analog den Kupplungsprodukten aus Alkinen und CO_2 bei der Protonolyse gesättigte Carbonsäuren (XVIII) und mit methanolischer HCl die entsprechenden Methylester (XIX). Durch Einwirken von CO auf XVII werden cyclische Anhydride (XX) gebildet (Schema 3).

Kupplung von CO_2 mit monosubstituierten Alkenen

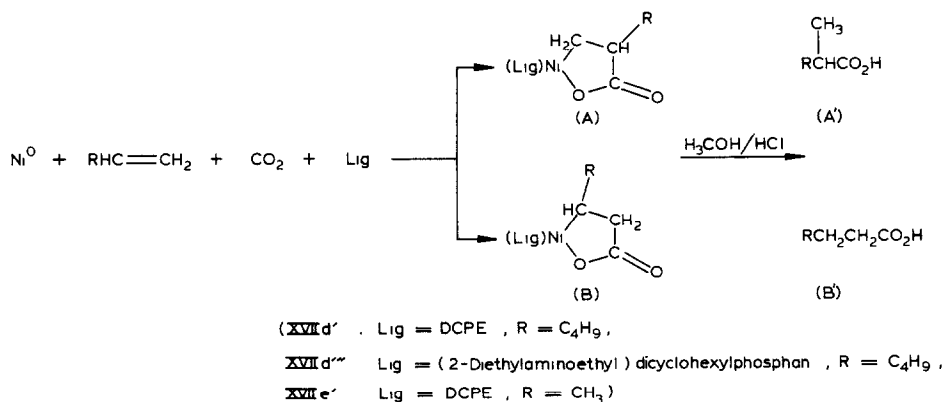
Monosubstituierte Alkene zeigen im Vergleich zum Ethylen oder aktivierten, disubstituierten Alkenen ein geringeres Komplexierungsvermögen an Übergangsmetalle [24].

TABELLE 5

AUSBEUTEN UND EIGENSCHAFTEN DER OXANICKELACYCLOPENTANONE (XVII) DIE BEI DER UMSETZUNG VON $(\text{CDT})\text{Ni}$ (Ia) MIT ALKEN $(\text{R}^1\text{HC}=\text{CHR}^1)$ (XV) UND CO_2 ENTSTEHEN IN ABHÄNGIGKEIT VOM LIGANDEN (III)

Komplex	Alken	Lig (III)	Ausbeute (%)	IR (KBr) $\nu(\text{CO}) (\text{cm}^{-1})$	Farbe	Fp. (Zer.) (°C)
XVIIa	Norbornen (XVa)	Dipy	93 ^a	1625	rot	235
XVIIa'	Norbornen (XVa)	DCPE	80 ^a	1630	gelb	160
XVIIa''	Norbornen (XVa)	TCP	— ^b	1565	gelb	— ^b
XVIIb	Ethylen (XVb)	Dipy ^c	85	1635	rot	228
XVIIb'	Ethylen (XVb)	DCPE	50	1620	gelbgrün	170
XVIIc'	3-Hexen (XVc)	DCPE	30	1630	gelbgrün	165

^a Dargestellt aus $(\text{COD})_2\text{Ni}$ (Ia). ^b Nicht bestimmt, da nicht analysenrein; Charakterisierung aufgrund des IR-Spektrums und des Protonolyseproduktes (ca. 35% *exo*-Norbornancarbonsäure). ^c Paramagnetisch (μ 1.78 BM bei 22°C); alle anderen Verbindungen sind diamagnetisch.



SCHEMA 4

Aus diesem Grunde wurde zur Realisierung der C–C-Verknüpfung von $\text{RCH}=\text{CH}_2$ mit CO_2 nur der 16e-Komplex $(\text{CDT})\text{Ni}$ (Ib) in Gegenwart des Chelatbildners DCPE eingesetzt.

Monosubstituierte Alkene sollten mit CO_2 und Ni^0 grundsätzlich zwei isomere Kupplungsprodukte gemäss A ($\text{Ni} \rightarrow \text{C}(1)$) und B ($\text{Ni} \rightarrow \text{C}(2)$) liefern (Schema 4).

Da Metall–C_{prim.}-stabiler als Metall–C_{sek.}-Bindungen sind, sollte eine bevorzugte Bildung von A erwartet werden. Zur Überprüfung wurde die Regioselektivität der C–C-Verknüpfung zwischen CO_2 und 1-Hexen sowie Propen an $(\text{Lig})\text{Ni}^0$ untersucht.

Aus 1-Hexen ($\text{R} = \text{C}_4\text{H}_9$) entstehen bei 20°C in Toluol A und B im Molverhältnis von ca. 4/1 (bestimmt anhand des durch Umsetzung mit methanolischer HCl erhaltenen Gemisches der Ester A' bzw. B').

Wie zu erwarten dominiert das Isomere A. Gesamtausbeute A + B: 45%; gelb-grün; Fp. 164°C (Zers.); IR (KBr): $\nu(\text{CO})$ 1630 cm^{-1} ; diamagnetisch (XVII d').

Wird die Umsetzung bei 60°C durchgeführt, so erhöht sich der Isomerenanteil von A gegenüber dem von B auf ca. 25/1. Überraschend ist, dass dieses Isomerenverhältnis sich auch dann einstellt, wenn das bei 20°C erhaltene Komplexbgemisch ($\text{A/B} = 4/1$) nachträglich in Toluol auf 60°C (unter Zugabe von 1-Hexen und CO_2 , 40 h) erwärmt wird.

Eine entsprechende Temperaturabhängigkeit der Isomerenverteilung A/B ist auch beim Propen ($\text{R} = \text{CH}_3$) zu beobachten (Gesamtausbeute: 35%; gelb-grün; Fp. 165°C (Zers.); IR (KBr): $\nu(\text{CO})$ 1630 cm^{-1} ; diamagnetisch (XVII e').

Die Beeinflussung der Regioselektivität bei der C–C-Verknüpfung in Abhängigkeit von der Temperatur ist durch die Reversibilität des C–C-Kupplungsschrittes erklärbar. Hierdurch kommt es zur bevorzugten Bildung des thermodynamisch stabileren Isomeren A gegenüber B (Stabilität $\text{Ni}-\text{C}_{\text{prim.}} > \text{Ni}-\text{C}_{\text{sek.}}$).

Bekanntermassen lassen sich übergangsmetallinduzierte Reaktionen durch Ligandenvariation sowohl in der Selektivität als auch Elektivität beeinflussen. Als Ursache werden sterische und elektronische Einflüsse der Liganden angenommen [25].

Wir fanden, dass die Regioselektivität der C–C-Verknüpfung monosubstituierter Alkene mit CO_2 ebenfalls durch Veränderung der Liganden variierbar ist.

Der Chelatbildner (2-Diethylaminoethyl)dicyclohexylphosphan [26], $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{P}(\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11})_2$ (XXI) erwies sich als besonders geeignet.

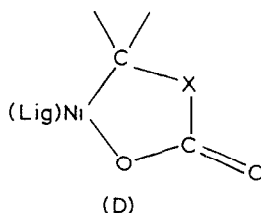
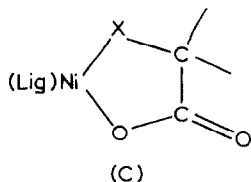
So reagiert (CDT)Ni (Ib) mit 1-Hexen und CO_2 unter Zusatz von XXI bei 20°C in Toluol zu einem Komplexgemisch, in dem A und B nun in einem Molverhältnis von 1/3 (!) vorliegen.

Gesamtausbeute: 42%; gelb-grün; Fp. 140°C (Zers.); IR (KBr): $\nu(\text{CO})$ 1630, 1655 cm^{-1} paramagnetisch (μ 1.32 BM bei -60°C) XVIIId''.

Nachträgliches Erwärmen des Gemisches auf 60°C bewirkt jetzt keine Änderung der Isomerenverteilung. Dieses unerwartete Ergebnis bedeutet, dass bei Einsatz von XXI zum einen die C–C-Kupplung nicht mehr reversibel ist, zum anderen der primäre C–C-Verknüpfungsschritt offenbar einer ladungskontrollierten Reaktion der Edukte unterliegt.

Monosubstituierte Alkene, $\text{RHC}=\text{CH}_2$, mit $\text{R} = \text{Alkyl}$, zeigen am C(1) nukleophiles [27], das C-Atom des CO_2 hingegen elektrophiles [9] Verhalten. Hieraus ist verständlich, dass bei einer irreversiblen Alken– CO_2 -Verknüpfung vom Standpunkt der elektronischen Eduktwechselwirkung aus vorwiegend, wie in Gegenwart von XXI gefunden, das Isomere B gebildet werden sollte.

In Übereinstimmung damit erfolgt die Kupplung von CO_2 mit Aldehyden [5], Iminen [6] oder 1,2-Dienen [8] nicht gemäss C sondern gemäss D.



(Aldehyde , $\text{X} = \text{O}$;
 Imine , $\text{X} = \text{NR}$;
 1,2-Diene , $\text{X} = \text{C}=\text{CR}_2$)

Warum die C–C-Verknüpfung bei Einsatz von $\text{Lig} = \text{XXI}$ irreversibel ist, kann vorläufig nicht erklärt werden.

Auf Grund der magnetischen Messungen von XVIIId' (diamagnetisch) und XVIIId'' (paramagnetisch) ist zu folgern, dass die beiden Komplexe offenbar unterschiedliche Geometrien aufweisen. Ob sich aus diesen Befunden und der ermittelten Reversibilität bzw. Irreversibilität eine Korrelation ergibt, müssen weitere Untersuchungen zeigen.

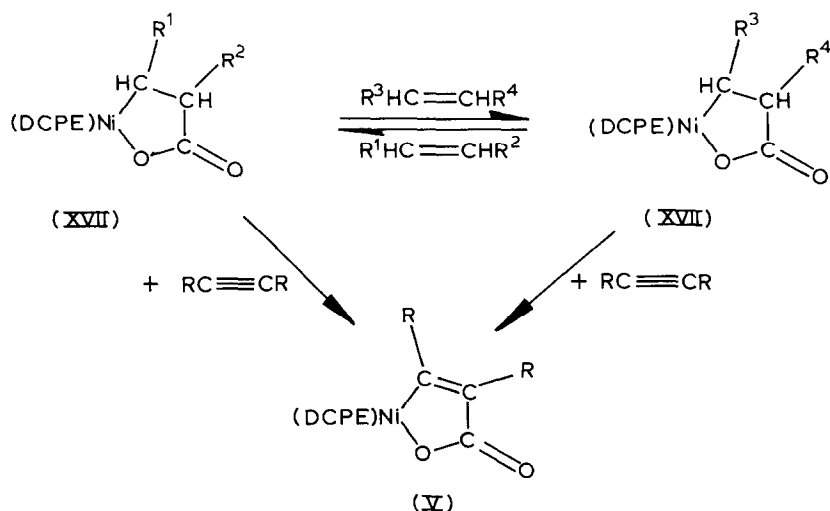
Zur Reversibilität der C–C-Verknüpfung

Wie am Beispiel der monosubstituierten Alkene 1-Hexen und Propen gezeigt, ist der C–C-Kupplungsschritt für $\text{Lig} = \text{DCPE}$ reversibel [28].

In Übereinstimmung hiermit lässt sich das in XVII verknüpfte Alken gezielt gegen andere Alkene oder Alkine austauschen (Schema 5).

Hierzu wird der jeweilige Nickela-5-Ring in Toluol suspendiert, nach Zugabe der ungesättigten Substrate in CO_2 -Atmosphäre (1 bar) 40 h auf 60°C erwärmt und die Austauschrate nach Veresterung mit $\text{CH}_3\text{OH}/\text{HCl}$ gaschromatographisch ermittelt. In Tabelle 6 sind die erhaltenen Ergebnisse zusammengestellt.

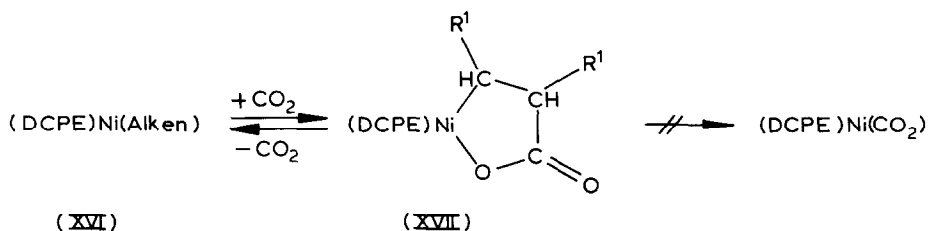
Die Reversibilität der C–C-Verknüpfung zeigt sich auch beim Erwärmen der Komplexe XVIIa' und VIIb' unter Zugabe von Norbornen bzw. Ethylen in Toluol



SCHEMA 5

auf ca. 60°C . Unter CO_2 -Entwicklung entstehen die entsprechenden (Lig)Ni(Alken)-Komplexe unmittelbar in kristalliner Form.

Andererseits ist z.B. die Verdrängung des leichtflüchtigen Ethylens aus XVIIb' auch mit einem Überschuss an CO_2 nicht möglich; der Nickela-5-Ring bleibt erhalten.



Die bevorzugte Abspaltung von CO_2 aus den Nickela-5-Ringen spiegelt sich auch in den Massenspektren wieder. So liefert z.B. der Komplex XVIIb' keinen Molekülpeak (M^+) m/z 552, sondern m/z 508 ($M^+ - \text{CO}_2$).

Diskussion

(Lig)Ni⁰-Systeme reagieren unter 1/1-Kupplung mit Alkinen sowie Alkenen und CO_2 zu Nickela-5-Ringen.

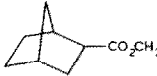
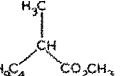
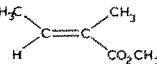
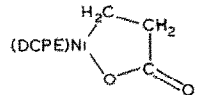
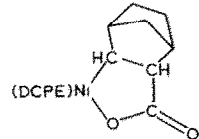
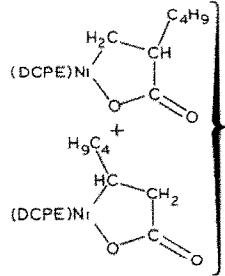
Der C–C-Verknüpfungsschritt ist unter bestimmten Bedingungen reversibel, wobei CO_2 bevorzugt abgespalten wird.

In Anbetracht dieser Befunde favorisieren wir auf Grund des "Prinzips der mikroskopischen Reversibilität" für die Ausbildung der Nickela-5-Ringe eine Reaktionsfolge gemäss A, bei der die C–C-Kupplung durch eine Alken- und nicht eine CO_2 -Komplexierung (B) eingeleitet wird.

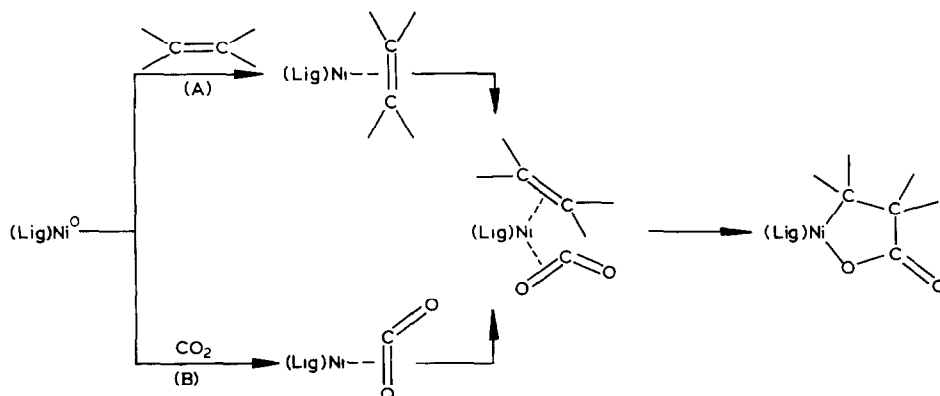
TABELLE 6

AUSTAUSCHRATEN BEI UMSETZUNGEN DER NICKELA-5-RINGE (XVII) MIT ALKENEN BZW. ALKIN (MOLVERHÄLTNIS XVII/ALKEN BZW. ALKEN = 1/10) (in Toluol unter CO₂ (1 bar): 60°C; 40 h; ermittelt an Methylestern)

216

Edukte			Produkte (%)				
Nickela-5-Ring	Alken	Alkin	$\text{H}_3\text{CCH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$			$\text{H}_3\text{C}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$	
	Norbornen	—	"	35	—	—	—
—	—	2-Butin	"	—	—	—	25
	1-Hexen	—	—	45	15	<1	—
—	—	2-Butin	—	<1	—	—	30
	Norbornen	—	—	15	40	6	—
	—	2-Butin	—	—	30	<1	20

" Nicht bestimmt.



Eine Klärung dieser Problemstellung kann möglicherweise durch kinetische und spektroskopische Messungen herbeigeführt werden.

Die aus Alkinen und CO_2 leicht zugänglichen Oxanickelacyclopentenone vom Typ V stellen potentielle Intermediate [14] der Nickel⁰-katalysierten 2-Pyronsynthese [4] dar. Entsprechende übergangsmetallkatalysierte Reaktionen mit Alkenen sind bisher nur am Palladium mit 1,3- [29], 1,2-Dienen [30] und Methylencyclopropanen [31] beschrieben worden.

Die vorliegenden Ergebnisse zeigen, dass auch nichtaktivierte Alkene wie z.B. Ethylen oder Propen mit CO_2 an $(\text{Lig})\text{Ni}^0$ -Systemen 1/1-Kupplungsprodukte ergeben.

Dieser Befund regt zu einer verstärkten Suche nach übergangsmetallkatalysierten Alken/ CO_2 -Cooligomerisierungen an. Erste Hinweise für eine δ -Lactonsynthese liegen vor [32].

Nickela-5-Ringe vom Typ XVII stellen darüber hinaus Modell-Komplexe für eine mögliche Synthese α,β -ungesättigter Carbonsäuren dar, wie sie unlängst bei Einsatz von 1,3-Dienen schon realisiert wurde [7a].

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Luftausschluss in ausgeheizten Apparaturen unter Argon durchgeführt. Zur Aufnahme der IR-Spektren diente ein Nicolet 7199 FT-IR-Gerät; Massenspektren: Finnigan MAT CH 5 (70 eV). Die Elementaranalysen wurden im Mikroanalytischen Laboratorium der Firma Dornis & Kolbe, Mülheim-Ruhr, durchgeführt. ^{13}C -NMR: Bruker WM 300 FT (300 MHz, ^1H -Breitbandentkoppelt); Lösungsmittel CDCl_3 ; TMS als interner Standard (Temp. -30°C).

Darstellung von Va

Eine Suspension von 2.44 g (8.87 mmol) $(\text{COD})_2\text{Ni}$ (Ia) [33], 1.58 g (8.88 mmol) Tolan und 2.07 g (13.27 mmol) Dipy in 50 ml THF wird bei -60°C mit CO_2 gesättigt, innerhalb 24 h auf Raumtemperatur erwärmt und unter CO_2 -Atmosphäre (1 bar) weitere 24 h gerührt, der entstandene Feststoff abfiltriert, mit Diethylether gewaschen und getrocknet.

Erhalten: 1.85 g (4.25 mmol, 48%) Va; Fp. 208°C (Zers.); orangebraun. Analyse Gef.: C, 68.90; H, 3.96; N, 6.29; Ni, 13.42. $\text{C}_{25}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{NiO}_2$ (436.1) ber.: C, 68.85; H, 3.93; N, 6.42; Ni, 13.46%. IR (KBr): $\nu(\text{CO})$ 1630 cm^{-1} .

Darstellung von Vb

Ausführung wie zur Darstellung von Va beschrieben. Eingesetzt: 2.40 g (8.73 mmol) $(\text{COD})_2\text{Ni}$ (Ia), 1.55 g (8.73 mmol) Tolan, 5.06 g (43.6 mmol) TMEDA, 50 ml THF; Erhalten: 1.46 g (3.67 mmol, 42%) Vb; Fp. 195°C (Zers.); orange; Analyse Gef.: C, 63.83; H, 6.83; N, 7.39; Ni, 15.23. $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{NiO}_2$ (397.2) ber.: C, 63.50; H, 6.60; N, 7.05; Ni, 14.78%. IR (KBr): $\nu(\text{CO})$ 1630 cm^{-1} .

Darstellung von Vb aus $(\text{TMEDA})\text{Ni}(\text{Tolan})$ [12]. Zu 1.0 g (2.83 mmol) $(\text{TMEDA})\text{Ni}(\text{Tolan})$ (IV) in 40 ml THF wird CO_2 bei -60°C bis zur Sättigung eingeleitet, auf Raumtemperatur erwärmt, 48 h unter CO_2 -Atmosphäre gerührt, der entstandene Komplex abfiltriert, mit Diethylether gewaschen und getrocknet.

Erhalten: 0.39 g (0.99 mmol; 35%) Vb.

Darstellung von Vc

Ausführung wie zur Darstellung von Va beschrieben. Eingesetzt: 2.94 g (10.7 mmol) $(\text{COD})_2\text{Ni}$ (Ia), 2.70 g (17.3 mmol) Dipy, 1.16 g (21.5 mmol) 2-Butin, 40 ml THF.

Erhalten: 2.91 g (9.31 mmol; 87%) Vc; Fp. 150°C (Zers.); braun; Analyse Gef.: C, 57.40; H, 5.07; N, 8.78; Ni, 18.36. $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{NiO}_2$ (313.0) ber.: C, 18.76; H, 4.51; N, 8.95; Ni, 18.76%. IR (KBr) $\nu(\text{CO})$ 1630 cm^{-1} .

Darstellung von Vd

Ausführung wie zur Darstellung von Va beschrieben. Eingesetzt: 2.0 g (7.27 mmol) $(\text{COD})_2\text{Ni}$ (Ia), 2.15 g (39.8 mmol) 2-Butin, 4.22 g (36.38 mmol) TMEDA, 40 ml THF.

Erhalten: 1.15 g (4.21 mmol; 58%) Vd; Fp. 170°C (Zers.); gelborange; Analyse Gef.: C, 48.54; H, 7.88; N, 10.22; Ni, 21.52; $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{NiO}_2$ (273.0) ber.: C, 48.39; H, 8.12; N, 10.26; Ni, 21.50%. IR (KBr) $\nu(\text{CO})$ 1620 cm^{-1} .

Darstellung von Ve

Ausführung wie zur Darstellung von Va beschrieben. Eingesetzt: 2.50 g (9.09 mmol) $(\text{COD})_2\text{Ni}$ (Ia), 2.70 g (50.0 mmol) 2-Butin, 4.22 g (10.0 mmol) DCPE, 70 ml THF. Zur Isolierung von Ve wird nach Zugabe von 150 ml Pentan der gelbe Feststoff abfiltriert, mit Pentan gewaschen und getrocknet.

Erhalten: 4.69 g (8.09 mmol; 89%) Ve; Fp. 185°C (Zers.); gelb; Analyse Gef.: C, 63.81; H, 9.24; Ni, 10.31; P, 10.91; $\text{C}_{31}\text{H}_{54}\text{NiO}_2\text{P}_2$ (579.4) ber.: C, 64.26; H, 9.39; Ni, 10.13; P, 10.69%. IR (KBr) $\nu(\text{CO})$ 1625 cm^{-1} .

Darstellung von Vf

1.60 g (7.25 mmol) $(\text{CDT})\text{Ni}$ (Ib) [33] und 6.12 g (14.5 mmol) DCPE werden in einem 1 l Kolben zunächst bei -15°C in 40 ml THF suspendiert und mit CO_2 gesättigt. In die CO_2 -Gasphase lässt man nun aus einem Vorratsgefäß Acetylen eindiffundieren (geringe Polymerenbildung aufgrund kleiner Acetylenkonzentration). Nach 4 Tagen Reaktionszeit wird das Lösungsmittel bis auf ca. 20 ml eingengt, der nach Zugabe von 150 ml Pentan ausgefallene Komplex abfiltriert, in CHCl_3 gelöst, mit Pentan erneut ausgefällt, abfiltriert und getrocknet.

Erhalten: 2.40 g (4.35 mmol; 60%) Vf; Fp. 180°C (Zers.); ocker; Analyse Gef.: C, 62.90; H, 9.36; Ni, 10.26; P, 11.31. $\text{C}_{29}\text{H}_{50}\text{NiO}_2\text{P}_2$ (551.4) ber.: C, 63.17; H, 9.14; Ni, 10.65; P, 11.23%. IR (KBr) $\nu(\text{CO})$ 1610 cm^{-1} . ^{13}C -NMR δ (ppm) 186.26 (C=O); 161.23 (Ni-C=); 139.03 (=C).

Protonolyse von Vd (typische Arbeitsvorschrift)

1.0 g (3.66 mmol) Vd werden mit 20 ml 2 N H_2SO_4 versetzt und 24 h gerührt, das Hydrolysat mit Diethylether ausgeschüttelt, die Etherphase über MgSO_4 getrocknet und eingengt. Der Rückstand wird durch Sublimation (100°C; 2×10^{-4} bar) gereinigt.

Erhalten: 0.275 g (2.75 mmol; 75%) 2-Methyl-2-butensäure (IR-Vergleich); In Tabelle 7 sind die in entsprechender Weise erhaltenen Protonolyseprodukte der übrigen Nickela-5-Ringe zusammengefasst.

Umsetzung von Vf mit methanolischer HCl

Zu 1.20 g (2.18 mmol) Vf werden bei -20°C 5 ml Methanol und anschliessend 5 ml einer 10 N methanolischen HCl-Lösung gegeben. Nach 24 h wird mit NaHCO_3 neutralisiert, die flüchtigen Komponenten im Vakuum (2×10^{-4} bar) abdestilliert und gaschromatographisch analysiert.

Erhalten: 0.132 g (1.53 mmol; 70%) Acrylsäuremethylester.

Umsetzung von Vd mit CO (typische Arbeitsvorschrift)

Eine Suspension von 0.63 g (2.31 mmol) Vd in 30 ml Ether wird bei Raumtemperatur mit CO (1 bar) versetzt. Es entsteht eine klare Reaktionslösung; insgesamt werden 278 ml (ca. 11.6 mmol) CO aufgenommen. Die Lösung wird auf -78°C abgekühlt, die ausgeschiedenen Kristalle abfiltriert und getrocknet.

Erhalten: 0.167 g (1.33 mmol; 57%) Dimethylmaleinsäureanhydrid (IR-Vergleich).

Umsetzung von Vf mit CO

Eine Lösung von 1.0 g (1.81 mmol) Vf in 40 ml THF wird bei Raumtemperatur mit CO (1 bar) versetzt; insgesamt werden 53 ml (ca. 2.2 mmol) CO aufgenommen. Nach Abdestillieren des Solvens im Vakuum (2×10^{-4} bar) und Zugabe von 100 ml Pentan wird der ausgefallene Feststoff abfiltriert und getrocknet.

Erhalten: 0.74 g (1.28 mmol; 70%) (DCPE)Ni(Maleinsäureanhydrid) (IR-Vergleich).

Die Umsetzung von Vd mit Alkyl- bzw. Arylhalogeniden, geminalen Dihalogeniden und dem Triazolindion XI (vergl. Schema 2) ist in Lit. 13, die Darstellung der Nickela-7-Ringe XIII in Lit. 14 beschrieben. Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von XIII mit $\text{R}''' = \text{CO}_2\text{CH}_3$ wurden durch Umkristallisieren des entsprechenden Oxanickelacycloheptadienons aus Acetonitril erhalten.

Darstellung von XVIIa

Eine Suspension von 2.0 g (7.27 mmol) $(\text{COD})_2\text{Ni}$, 1.70 g (10.9 mmol) Dipy und 1.37 g (14.54 mmol) Norbornen werden in 50 ml THF bei -60°C mit CO_2 gesättigt,

TABELLE 7

α , β -UNGESÄTTIGTE CARBONSÄUREN, DURCH PROTONOLYSE DER NICKELA-RINGE (V)

	Hydrolysat (%)
Va	2-Phenylzimtsäure 92
Vb	2-Phenylzimtsäure 95
Vc	2-Methyl-2-butensäure 63
Ve	2-Methyl-2-butensäure 70 ^a

^a Protonolysiert mit halbkonzentrierter Chlorwasserstoffsäure.

innerhalb 24 h auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 72 h unter CO_2 -Atmosphäre (1 bar) gerührt. Der entstandene dunkelrote Feststoff wird abfiltriert, mit THF und Diethylether gewaschen und am Hochvakuum getrocknet.

Erhalten: 2.39 g (6.77 mmol; 93%) XVIIa ; Fp. 235°C (Zers.) rot; Analyse Gef.: C, 60.09; H, 5.10; N, 8.41; Ni, 16.98. $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{NiO}_2$ (353.1) ber.: C, 61.24; H, 5.14; N, 7.93; Ni, 16.63%. IR (KBr) $\nu(\text{CO})$ 1625 cm^{-1} .

Darstellung von XVIIa'

Durch Umsetzung von $(\text{COD})_2\text{Ni}$ mit DCPE, Norbornen und CO_2 . Ausführung wie zur Darstellung von XVIIa beschrieben. Eingesetzt: 2.50 g (9.09 mmol) $(\text{COD})_2\text{Ni}$ (Ia), 7.67 g (18.18 mmol) DCPE, 1.70 g (18.18 mmol) Norbornen in 50 ml Toluol.

Zur Isolierung des Komplexes wird das Lösungsmittel bis auf ca. 10 ml eingeeengt, nach Zugabe von 100 ml Pentan der ausgefallene Feststoff abfiltriert und getrocknet.

Erhalten: 4.49 g (7.27 mmol; 80%) XVIIa' ; Fp. 160°C (Zers.) gelb; Analyse Gef.: C, 66.45; H, 9.49; Ni, 9.38; P, 9.71. $\text{C}_{34}\text{H}_{56}\text{NiO}_2\text{P}_2$ (617.5) ber.: C, 66.13; H, 9.14; Ni, 9.51; P, 10.03%. IR (KBr) $\nu(\text{CO})$ 1630 cm^{-1} . MS: m/z 574 ($M^+ - \text{CO}_2$); 480 ((DCPE)Ni).

Durch Umsetzung von $(\text{DCPE})\text{Ni}(\text{Norbornen})$ mit CO_2 . Zu 1.50 g (2.61 mmol) $(\text{DCPE})\text{Ni}(\text{Norbornen})$ [34] in 30 ml Toluol werden bei Raumtemperatur 70 ml (ca. 2.9 mmol) CO_2 gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 5 Tage gerührt, anschliessend das Toluol bis auf ca. 10 ml eingeeengt, der nach Zugabe von 100 ml Pentan ausgefallene Komplex abfiltriert und getrocknet.

Erhalten: 1.08 g (1.75 mmol; 67%) XVIIa' .

Darstellung von XVIIa'' und Protonolyse

Durch Umsetzung von $(\text{CDT})\text{Ni}$ (Ib) mit TCP, Norbornen und CO_2 . Zu 1.0 g (4.53 mmol) $(\text{CDT})\text{Ni}$ (Ib) in 40 ml THF werden bei -60°C 2.54 g (9.07 mmol) TCP, 0.85 g (9.04 mmol) Norbornen und 120 ml (ca. 5 mmol) CO_2 gegeben. Das Reaktionsgemisch wird bei Raumtemperatur 5 Tage gerührt, anschliessend im Vakuum (2×10^{-4} bar) bis zur Trockne eingeeengt, (IR (KBr) $\nu(\text{CO})$ 1565 cm^{-1}) der Rückstand mit halbkonzentrierter HCl protonolysiert, mit Diethylether ausgeschüttelt, die Etherphase über MgSO_4 getrocknet, eingeeengt und der Rückstand durch Sublimation (80°C ; 2×10^{-4} bar) gereinigt.

Erhalten: 0.222 g (1.59 mmol; 35%) *exo*-Norbornan-2-carbonsäure [19] (IR-Vergleich).

Durch Umsetzung von $(\text{TCP})_2\text{Ni}(\text{CO}_2)$ mit Norbornen. 1.50 g (2.26 mmol) $(\text{TCP})_2\text{Ni}(\text{CO}_2)$ [10] werden in 30 ml Toluol bei Raumtemperatur mit 0.43 g (4.57 mmol) Norbornen versetzt und nach 5 Tagen wie zuvor beschrieben protonolysiert und aufgearbeitet.

Erhalten: 0.117 g (0.84 mmol; 37%) *exo*-Norbornan-2-carbonsäure [19] (IR-Vergleich).

Durch Umsetzung von $(\text{TCP})_2\text{Ni}(\text{Norbornen})$ mit CO_2 . 1.60 g (2.24 mmol) $(\text{TCP})_2\text{Ni}(\text{Norbornen})$ [21] werden in 30 ml Toluol mit 55 ml (ca. 2.3 mmol) CO_2 versetzt, bei Raumtemperatur 5 Tage gerührt und wie oben beschrieben protonolysiert und aufgearbeitet.

Erhalten: 0.031 g (0.22 mmol; 10%) *exo*-Norbornan-2-carbonsäure [19] (IR-Vergleich).

Darstellung von XVIIb

Durchführung wie zur Darstellung von XVIIa beschrieben. Eingesetzt: 1.0 g (4.53 mmol) (CDT)Ni (Ib), 0.71 g (4.55 mmol) Dipy, 540 ml (ca. 22.5 mmol) Ethylen, 108 ml (ca. 4.5 mmol) CO₂, 50 ml THF.

Erhalten: 1.11 g (3.87 mmol; 85%) XVIIb; Fp. 228°C (Zers.) rot; Analyse Gef.: C, 53.51; H, 4.44; N, 10.13; Ni, 21.42. C₁₃H₁₂N₂NiO₂ (287.0) ber.: C, 54.41; H, 4.21; N, 9.76; Ni, 20.46%. IR (KBr) $\nu(\text{CO})$ 1635 cm⁻¹.

Darstellung von XVIIb'

Durch Umsetzung von (CDT)Ni (Ib) mit DCPE, Ethylen und CO₂. Zu einer Suspension von 1.0 g (4.53 mmol) (CDT)Ni (Ib) in 50 ml Toluol werden bei -78°C 1.91 g (4.53 mmol) DCPE, 540 ml (ca. 22.5 mmol) Ethylen und 108 ml (ca. 4.5 mmol) CO₂ gegeben. Das Reaktionsgemisch wird auf Raumtemperatur erwärmt und 7 Tage gerührt. Nach Abdestillieren des Toluols im Vakuum (2×10^{-4} bar) bis auf ca. 5 ml und Zugabe von 100 ml Pentan wird XVIIb' als schwerlöslicher Niederschlag abfiltriert und getrocknet.

Erhalten: 1.25 g (2.26 mmol; 50%) XVIIb'; Fp. 170°C (Zers.) gelbgrün; Analyse Gef.: C, 62.94; H, 9.66; Ni, 10.46; P, 11.22. C₂₉H₅₂NiO₂P₂ (553.4) ber.: C, 62.94; H, 9.47; Ni, 10.61; P, 11.19%. IR (KBr) $\nu(\text{CO})$ 1620 cm⁻¹. MS: m/z 508 ($M^+ - \text{CO}_2$); 480 ((DCPE)Ni). ¹³C-NMR δ (ppm): 192.20 (C=O); 37.15 (C); 12.18 (Ni-C).

Durch Umsetzung von (DCPE)Ni(Ethylen) [35] mit CO₂. Durchführung wie zur Darstellung von XVIIa' aus (DCPE)Ni(Norbornen) beschrieben.

Eingesetzt: 0.79 g (1.55 mmol) (DCPE)Ni(Ethylen), 41 ml (ca. 1.7 mmol) CO₂, 30 ml Toluol.

Erhalten: 0.82 g (1.48 mmol; 95%) XVIIb'.

Darstellung von VIIc'

Durchführung wie zur Darstellung von XVIIb' beschrieben. Eingesetzt: 1.70 g (7.70 mmol) (CDT)Ni (Ib), 3.25 g (7.70 mmol) DCPE, 3.23 g (38.5 mmol) 3-Hexen, 185 ml (ca. 7.7 mmol) CO₂, 50 ml Toluol.

Erhalten: 1.41 g (2.31 mmol; 30%) VIIc'; Fp. 165°C (Zers.) gelbgrün; Analyse Gef.: C, 64.34; H, 9.86; Ni, 9.36; P, 9.75. C₃₃H₆₀NiO₂P₂ (609.5) ber.: C, 65.03; H, 9.92; Ni, 9.63; P, 10.16%. IR (KBr) $\nu(\text{CO})$ 1630 cm⁻¹.

Darstellung von VIIId'

Durchführung wie zur Darstellung von XVIIb' beschrieben. Eingesetzt: 1.4 g (6.34 mmol) (CDT)Ni (Ib), 2.68 g (6.35 mmol) DCPE, 2.66 g (31.7 mmol) 1-Hexen, 152 ml (ca. 6.3 mmol) CO₂, 40 ml Toluol.

Erhalten: 1.74 g (2.85 mmol; 45%) VIIId'; Fp. 164°C (Zers.) gelbgrün; Analyse Gef.: C, 65.35; H, 10.19; Ni, 9.46; P, 9.98. C₃₃H₆₀NiO₂P₂ (609.5) ber.: C, 65.03; H, 9.92; Ni, 9.63; P, 10.16%. IR (KBr) $\nu(\text{CO})$ 1630 cm⁻¹.

Darstellung von VIIId'''

Durchführung wie zur Darstellung von XVIIb' beschrieben. Eingesetzt: 1.50 g (6.80 mmol) (CDT)Ni (Ib), 2.02 g (6.80 mmol) (2-Diethylaminoethyl)dicyclohexylphosphan [26], 2.66 g (31.7 mmol) 1-Hexen, 163 ml (ca. 6.8 mmol) CO₂, 40 ml Toluol.

Erhalten: 1.38 g (2.85 mmol; 42%) VIIId'''; Fp. 140°C (Zers.) gelbgrün; Analyse

Gef.: N, 2.75; Ni, 12.18; P, 6.22. $C_{25}H_{48}NNiO_2P$ (484.3) ber.: N, 2.89; Ni, 12.12; P, 6.40%. IR (KBr) $\nu(CO)$ 1630, 1655 cm^{-1} .

Darstellung von XVIIe'

Ausführung wie zur Darstellung von XVIIb' beschrieben. Eingesetzt: 1.60 g (7.25 mmol) (CDT)Ni (Ib), 3.06 g (7.25 mmol) DCPE, 871 ml (ca. 36.3 mmol) Propen, 174 ml (ca. 7.3 mmol) CO_2 , 50 ml Toluol.

Erhalten: 1.44 g (2.54 mmol; 35%) XVIIe'; Fp. 165°C (Zers.) gelbgrün; Analyse Gef.: C, 63.36; H, 9.61; Ni, 9.81; P, 10.35. $C_{30}H_{54}NiO_2P_2$ (567.4) ber.: C, 63.51; H, 9.59; Ni, 10.35; P, 10.92%. IR (KBr) $\nu(CO)$ 1630 cm^{-1} .

Protonolyse von XVIIa (typische Arbeitsvorschrift)

1.0 g (2.83 mmol) XVIIa wird mit 20 ml konzentrierter Salzsäure versetzt und ca. 2 h gerührt. Anschliessend wird nach Zugabe von 50 ml Wasser die wässrige Phase mit Diethylether extrahiert, die Etherphase über Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel abgedampft und der Rückstand durch Sublimation (80°C, 2×10^{-4} bar) gereinigt.

Erhalten: 0.377 g (2.69 mmol, 95%) *exo*-Norboman-2-carbonsäure [19]. (IR-Vergleich).

Umsetzung von XVIIb' mit methanolischer HCl (typische Arbeitsvorschrift)

1.20 g (2.17 mmol) XVIIb' werden bei $-78^\circ C$ mit 10 ml einer 10N methanolischen HCl-Lösung versetzt, innerhalb 24 h auf Raumtemperatur erwärmt, mit $NaHCO_3$ neutralisiert, die flüchtigen Komponenten im Vakuum (2×10^{-4} bar) abdestilliert und gaschromatographisch analysiert.

Erhalten: 0.124 g (1.41 mmol; 65%) Propionsäuremethylester.

Umsetzung von XVIIb' mit CO (typische Arbeitsvorschrift)

1.40 g (2.53 mmol) XVIIb' werden bei Raumtemperatur in 40 ml THF gelöst und mit CO (1 bar) versetzt; insgesamt werden 180 ml (ca. 7.5 mmol) CO aufgenommen. Das Solvens wird abdestilliert und der Rückstand sublimiert (120°C, 2×10^{-4} bar).

Erhalten: 0.20 g (2.0 mmol; 80%) Bernsteinsäureanhydrid (IR-Vergleich).

Umsetzung von XVIIa' mit 2-Butin (typische Arbeitsvorschrift)

1.0 g (1.62 mmol) XVIIa' werden mit 0.87 g (16.1 mmol) 2-Butin in 30 ml Toluol versetzt und unter CO_2 -Atmosphäre (1 bar) 40 h auf 60°C erwärmt, anschliessend das Lösungsmittel bis zur Trockne eingengt, der Rückstand mit 5 ml einer 10N methanolischen HCl-Lösung bei $-78^\circ C$ versetzt, auf Raumtemperatur erwärmt und 24 h gerührt. Nach Zugabe von 20 ml H_2O wird die wässrige Phase ausgeethert, die Etherphase mit gesättigter $NaHCO_3$ -Lösung geschüttelt, neutral gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet, eingengt, das Estergemisch im Vakuum (2×10^{-4} bar) destilliert und gaschromatographisch analysiert.

Erhalten: 0.056 g (0.49 mmol; 30%) 2-Methyl-2-butensäuremethylester; Norbornancarbonsäuremethylester < 1%.

Darstellung von (DCPE)Ni(Ethylen) aus XVIIb' durch CO_2 -Abspaltung

1.50 g (2.71 mmol) XVIIb' werden in 30 ml Toluol suspendiert und unter Ethylen-Atmosphäre (1 bar) 48 h auf 60°C erwärmt, wobei es zu einer CO_2 -

Gasentwicklung kommt (Nachweis durch Reaktion mit Barytwasser). Das Reaktionsgemisch wird anschliessend filtriert, der Feststoff verworfen, die Mutterlauge bis zur Trockne eingengt. (DCPE)Ni(Ethylen) fällt als Rückstand an.

Erhalten: 1.17 g (2.30 mmol; 85%) (DCPE)Ni(Ethylen), (IR-Vergleich).

Darstellung von (DCPE)Ni(Norbornen) aus XVIIa' durch CO₂-Abspaltung

1.60 g (2.59 mmol) XVIIa' werden in 30 ml Toluol suspendiert und nach Zugabe von 2.40 g (25.9 mmol) Norbornen 48 h auf 60–80°C erwärmt. Das dabei entstehende CO₂ wird durch Reaktion mit Barytwasser nachgewiesen. Nach Einengen der Reaktionslösung im Vakuum (2×10^{-4} bar) fällt der Norbornen-Komplex als Rückstand an.

Erhalten: 1.29 g (2.25 mmol; 87%) (DCPE)Ni(Norbornen) (IR-Vergleich).

Literatur

- 1 S. Inoue und N. Yamazaki, *Organic and Bio-organic Chemistry of Carbon Dioxide*, Kodansha, Tokyo, Japan (1982).
- 2 R.P.A. Sneed in G. Wilkinson, F.G.A. Stone und E.W. Abel (Hrsgb.) *Comprehensive Organometallic Chemistry* Bd. 8 (1982) S.225 Oxford, New York, Pergamon Press, 1982.
- 3 (a) T. Yamamoto und A. Yamamoto, *Chem. Lett.*, (1978) 615; T. Tsuda, Y. Chujo und T. Saegusa, *Synth. Comm.*, 9 (1979) 427; P.W. Jolly, S. Stobbe, G. Wilke, R. Goddard, C. Krüger, J.C. Sekutowski und Y.-H. Tsay, *Angew. Chem.*, 90 (1978) 144; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 17 (1978) 124; (b) Dissertation S. Stobbe, Ruhr-Universität Bochum 1979.
- 4 Y. Inoue, Y. Itoh, H. Kazama und H. Hashimoto, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 53 (1980) 3329.
- 5 (a) J. Kaiser, J. Sieler, U. Braun, L. Golic, E. Dinjus und D. Walther, *J. Organomet. Chem.*, 224 (1982) 81 und dort weitere Literatur; (b) Diplomarbeit K. Sümmermann, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn 1982.
- 6 D. Walther, E. Dinjus, J. Sieler, J. Kaiser, O. Lindqvist und L. Anderson, *J. Organomet. Chem.*, 240 (1982) 289 und dort weitere Literatur (vergl. auch Lit. 5b).
- 7 (a) H. Hoberg und D. Schaefer, *J. Organomet. Chem.*, 255 (1983) C15; (b) D. Walther, E. Dinjus, J. Sieler, N.N. Thanh, W. Schade und I. Leban, *Z. Naturforsch. B*, 38 (1983) 835 und dort weitere Lit.
- 8 H. Hoberg und B.W. Oster, in Vorbereitung.
- 9 M.E. Volpin und I.S. Kolomnikov, *Organometal. React.*, 5 (1975) 313.
- 10 M. Aresta, C.F. Nobile, V.G. Albano, E. Forni und M. Manassero, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1975) 636; M. Aresta und C.F. Nobile, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1977) 708.
- 11 (a) G. Burkhart und H. Hoberg, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 75; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) 76; *Angew. Chem. Suppl.*, (1982) 147; (b) siehe Lit. 3b.
- 12 D. Walther, *Z. Chem.*, 20 (1980) 268.
- 13 H. Hoberg, D. Schaefer und G. Burkhart, *J. Organomet. Chem.*, 228 (1982) C21.
- 14 H. Hoberg und D. Schaefer, *J. Organomet. Chem.*, 238 (1982) 383.
- 15 M.D. Glick, R.L. Lintvedt, T.J. Anderson und J.L. Mack, *Inorg. Chem.*, 15 (1976) 2258.
- 16 H. Hoberg, V. Götz und C. Krüger, *J. Organomet. Chem.*, 169 (1979) 219.
- 17 P.W. Jolly und G. Wilke, *The Organic Chemistry of Nickel* Vol 1, Kap. 5, S. 247, Academic Press, New York 1974.
- 18 R. Schimpf und P. Heimbach, *Chem. Ber.*, 103 (1970) 2122.
- 19 H. Hoberg und D. Schaefer, *J. Organomet. Chem.*, 236 (1982) C28.
- 20 C.A. Tolman, *Chem. Rev.*, 77 (1977) 314.
- 21 Dissertation K. Jonas, Ruhr-Universität Bochum 1968.
- 22 E. Uhlig, G. Fehske und B. Nestler, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 465 (1980) 151.
- 23 T. Yamamoto, K. Igarashi, S. Komiya und A. Yamamoto, *J. Amer. Chem. Soc.*, 102 (1980) 7448.
- 24 C.A. Tolman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96 (1974) 2780.
- 25 C.A. Tolman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92 (1970) 2956; P. Heimbach und H. Schenkluhn, *Topics in Current Chem.*, 92 (1980) 45; vergl. auch Lit. 20.
- 26 K. Isseleib und R. Rieschel, *Chem. Ber.*, 98 (1965) 2086.
- 27 L.F. Fieser und M. Fieser, *Organische Chemie*, S. 160; Verlag Chemie, Weinheim, 1976.

- 28 Die Kupplungsreaktion von CO_2 mit Heteroolefinen ist ebenfalls reversibel. D. Walther, E. Dinjus und V. Herzog, *Z. Chem.*, 22 (1982) 303.
- 29 Y. Inoue, Y. Sasaki und H. Hashimoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 51 (1978) 2375; A. Musco, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I.* (1980) 693; A. Behr und K.D. Juszak, *J. Organomet. Chem.*, 255 (1983) 263.
- 30 A. Dohring und P.W. Jolly, *Tetrahedron Letters*, 21 (1980) 3021
- 31 Y. Inoue, T. Hibi, M. Satake und H. Hashimoto, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1979) 982; P. Binger und H.J. Weintz, *Chem. Ber.*, im Druck
- 32 H. Hoberg und D. Schaefer, in Vorbereitung.
- 33 B. Bogdanović, M. Kroner und G. Wilke, *Liebigs Ann. Chem.*, 150 (1966) 1.
- 34 Darstellung erfolgt analog zur Herstellung von $(\text{DCPE})\text{Ni}(\text{Ethylen})$, ausgehend von Norbornen an Stelle des Ethylens; vergl. Lit. 35.
- 35 K. Jonas, *J. Organomet. Chem.*, 78 (1974) 273.