

Ringöffnende Carbonylierung des Spiro[2.4]hepta-4,6-dien-Systems mit Tetracarbonylnickel

Peter Eilbracht*, Ulrich Mayser und Gerhard Tiedtke

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Technischen Hochschule Darmstadt,
Petersenstr. 22, D-6100 Darmstadt

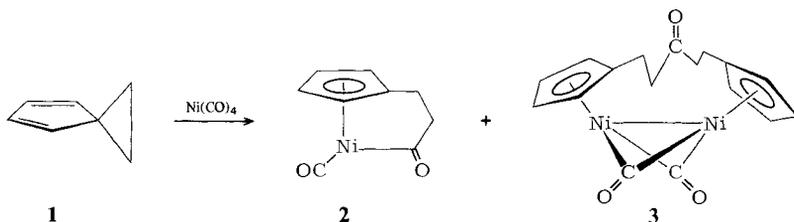
Eingegangen am 12. Juli 1979

Die durch $\text{Ni}(\text{CO})_4$ induzierte Öffnung des Dreiringes in Spiro[2.4]hepta-4,6-dien (**1**) wird durch Methyl- und Vinylsubstituenten dirigiert. Während eine Methylgruppe in 1-Position die Öffnung der benachbarten Dreiring-CC-Bindung hemmt, wird diese bei Anwesenheit einer Vinylgruppe bevorzugt geöffnet. Neben überbrückten σ -Alkyl- oder σ -Acyl- π -cyclopentadienyl-Komplexen **2**, **5**, **6**, **9** und **10** werden auch zweikernige Systeme **3** und **7** mit einem μ -[1,5-Di(1- η -cyclopentadienyl)-3-pentanone]-Liganden gebildet. Der Aufbau dieses Liganden durch carbonylierende Kupplung zweier ringgeöffneter Spiroheptadien-Einheiten verläuft über die Anlagerung eines Spiroheptadiens an den Acylkomplex **2** und über das Nickelocenophanon **14**.

Ring Opening and Carbonylation of the Spiro[2.4]hepta-4,6-diene System with Tetracarbonylnickel

$\text{Ni}(\text{CO})_4$ -induced opening of the three-membered ring in spiro[2.4]hepta-4,6-diene (**1**) is directed by methyl and vinyl substituents. While a methyl group in 1-position hinders the opening of the adjacent three-membered ring CC bond, a vinyl group enhances the opening of this bond. Besides bridged σ -alkyl- and σ -acyl- π -cyclopentadienyl complexes **2**, **5**, **6**, **9**, and **10**, dinuclear systems **3** and **7** are also formed, containing a μ -[1,5-di(1- η -cyclopentadienyl)-3-pentanone] ligand. Formation of this ligand by carbonylation and coupling of two spiroheptadiene units occurs by coordination of a spiroheptadiene molecule to the acyl complex **2** via the nickelocenophanon **14**.

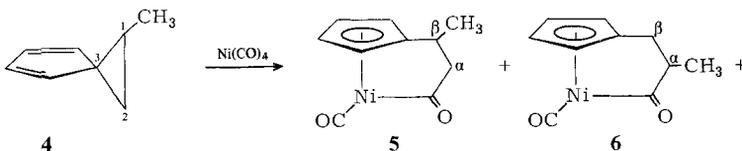
Geminal dialkylsubstituierte Cyclopentadiene reagieren mit Übergangsmetallcarbonylen unter Spaltung einer CC-Einfachbindung zu π -Cyclopentadienyl-Komplexen^{1,2}. Die Umsetzung von Spiro[2.4]hepta-4,6-dien (**1**) mit Tetracarbonylnickel führt zum einkernigen, überbrückten Cyclopentadienylacyl-Komplex **2** und zum zweikernigen System **3**³. In der vorliegenden Arbeit berichten wir über weitergehende Untersuchungen



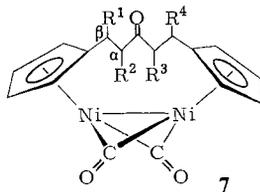
zu dieser Umwandlung, in denen der Einfluß von Substituenten in 1-Stellung des Spiroheptadiensystems auf die Ringöffnung und die Bildungsweise des zweikernigen Systems **3** geklärt werden sollte.

Umsetzung von 1-Methylspiro[2.4]hepta-4,6-dien (**4**) mit $\text{Ni}(\text{CO})_4$

Die Einführung einer Methylgruppe in 1-Stellung des Spiroheptadiensystems bewirkt im Vergleich zum unsubstituierten Grundkörper eine Reaktivitätsverminderung. Die isomeren Acylkomplexe **5** und **6** werden mit 4% und die isomeren zweikernigen Systeme **7** mit 36% Ausbeute isoliert. Der Anteil an zweikernigen Produkten gegenüber den einkernigen ist mit 9:1 deutlich höher als bei der entsprechenden Umsetzung des Grundkörpers (2.5:1).



	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
7a	CH ₃	H	H	CH ₃
b	CH ₃	H	CH ₃	H
c	H	CH ₃	CH ₃	H



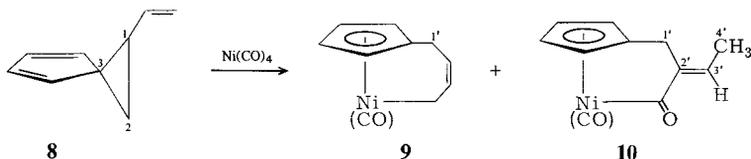
Die Isomeren **5** und **6** können säulenchromatographisch getrennt und rein isoliert werden. Sie fallen im Verhältnis 3:1 an. Die Konstitutionen ergeben sich aus den analytischen und spektroskopischen Daten und Vergleich mit dem unsubstituierten Homologen **2**³). Die Stellung der Methylgruppe in der Brücke folgt aufgrund der unterschiedlichen chemischen Verschiebung der α - und β -Methylenprotonen. Im Einklang hiermit stehen auch Experimente mit Verschiebungsreagenzien $[\text{Eu}(\text{fod})_3]$, die bei diesen Systemen nur bei Anwesenheit einer Acylgruppe, nicht jedoch bei endständigen Carbonyl-Liganden ansprechen. Danach werden die Signale der α -Protonen stärker verschoben als die der von der Acylgruppe weiter entfernten β -Protonen.

Das Gemisch der isomeren zweikernigen Komplexe **7a**–**c** konnte säulenchromatographisch teilweise aufgetrennt werden. Die Isomeren **7a** und **c** ließen sich rein isolieren, während das vermutlich ebenfalls gebildete Isomere **7b** nicht von den beiden anderen getrennt und unterschieden werden konnte. Die Konstitutionszuordnung beruht wiederum auf analytischen und spektroskopischen Daten sowie dem Vergleich mit dem unsubstituierten Grundkörper **3**³). Die Stellung der Methylgruppen kann auch hier durch Verschiebungsreagenzien ermittelt werden. Die der Keton-Carbonylgruppe benachbarten α -Methylprotonen-Signale werden stärker verschoben als die in β -Stellung. Die Verteilung der Methylgruppen auf die α - und β -Positionen der C₅-Kette unterscheidet sich mit 1:1.5 (im primär erhaltenen Isomerengemisch) deutlich von der für die überbrückten Acylkomplexe **6** und **5** (1:3).

Insgesamt weisen die beobachteten Isomerenverhältnisse auf eine deutliche Bevorzugung der Öffnung der der Methylgruppe gegenüberliegenden C2 – C3-Bindung des Spiroheptadiendreirings hin. Dieser Orientierungseffekt ist im einkernigen System deutlich stärker ausgeprägt als im zweikernigen Produkt und bestätigt den schon früher³⁾ am unsubstituierten Spiroheptadien **1** gezogenen Schluß, daß die Bildung der zweikernigen Systeme nicht auf eine einfache Verknüpfung zweier Acylsysteme **2** zurückgeführt werden kann und demnach ein weiterer Ringöffnungsschritt bei der Bildung des 1,5-Dicyclopentadienyl-3-pentanon-Liganden beteiligt sein sollte (siehe weiter unten).

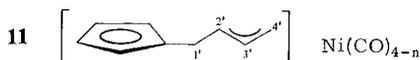
Umsetzung von 1-Vinylspiro[2.4]hepta-4,6-dien (**8**) mit Ni(CO)₄

Ersetzt man die Methylgruppe in 1-Position des Spiroheptadiensystems durch eine Vinylgruppe, so gelangt man zu entgegengesetzten Orientierungseffekten. Aus der Umsetzung von 1-Vinylspiroheptadien **8** mit Tetracarbonylnickel⁴⁾ konnten zwei Produkte isoliert werden, der überbrückte σ -Allylkomplex **9** und der überbrückte Acylkomplex **10** mit einer Ethyliden-Gruppe in 2'-Position der Aliphatenkette. Zweikernige Produkte analog **3** oder **7** konnten nicht isoliert werden. Allerdings kann nach den experimentellen Beobachtungen die Bildung labiler Produkte dieses Typs nicht ausgeschlossen werden.



Die Stellung der Doppelbindungen in **9** und **10** ergibt sich durch Vergleich der chemischen Verschiebungen der Methylenprotonen in 1'-Stellung untereinander und mit der des unsubstituierten Acylkomplexes **2**. Die Z-Anordnung der C₄-Kette in **10** wird durch die relativ stärkere Verschiebung des C3'-H-Signals im Vergleich zur 4'-Methylgruppe mit Eu(fod)₃ wahrscheinlich gemacht. Das Verschiebungsreagens spricht nur bei **10** an, nicht jedoch beim σ -Allylkomplex **9**, der keine Acylgruppe enthält (vgl. oben).

9 und **10** lassen auf eine bevorzugte Öffnung der der Vinylgruppe benachbarten C1 – C3-Bindung schließen. Damit ist eine dem Methylspiroheptadien **4** entgegengesetzte Orientierung zu verzeichnen. Der Grund hierfür dürfte in der begünstigten Bildung des Allylsystems **11** liegen. Ähnliche Orientierungseffekte und analoge Produkte sind auch mit Metallcarbonylen des Molybdäns, Wolframs und Eisens beobachtet worden^{2,5)}.



Zur Bildung des 1,5-Dicyclopentadienyl-3-pentanon-Liganden

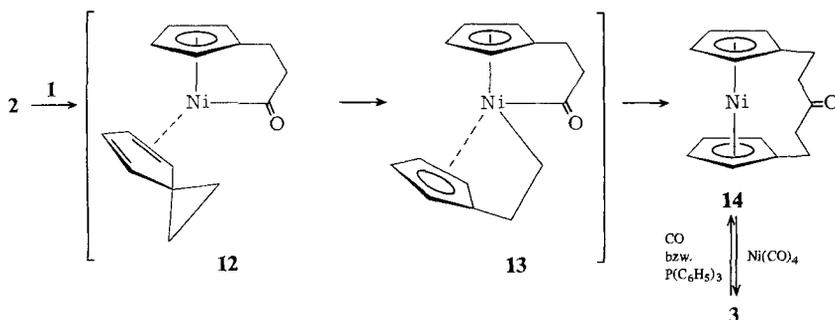
Während die Bildung der einkernigen Produkte bei der Umsetzung von Tetracarbonylnickel mit Spiroheptadien **1** und seinen substituierten Derivaten **4** und **8** plausibel erklärt werden kann, gibt es bisher keine eindeutige Interpretation für die Verknüpfung

zweier Spiroheptadien-Einheiten unter CO-Einschiebung zu den zweikernigen Systemen **3** und **7**.

Kontrollversuche^{2,3)} hatten gezeigt, daß die Acylverbindung **2** unter den Reaktionsbedingungen in siedendem Hexan weder thermisch noch unter der Einwirkung von Tetracarbonylnickel in das zweikernige System **3** umgewandelt wird. **2** ist selbst bei 140°C längere Zeit stabil. Demnach kann das zweikernige System **3** nicht durch Verknüpfung zweier Moleküle **2** entstanden sein. Hieraus kann – wie aus den oben beschriebenen Orientierungseffekten an 1-Methylspiroheptadien **4** – auf einen weiteren, unabhängigen Ringöffnungsschritt geschlossen werden, der nicht mit der Bildung des Acylkomplexes **2** zusammenhängt. Das Produktverhältnis von **2** zu **3** sollte sich durch Variation der Reaktionsbedingungen ändern lassen. Dies erlaubt möglicherweise Rückschlüsse auf die beteiligten Reaktionsschritte.

In verschiedenen Lösungsmitteln konnten nur geringfügige Verschiebungen der Produktverteilung von **2** und **3** beobachtet werden. In siedendem Hexan, Cyclohexan und Toluol wird nahezu das gleiche Verhältnis **2:3** = 0.4 zugunsten des zweikernigen Systems **3** beobachtet. In siedendem Dioxan wird die Bildung von **3** weiter gefördert (**2:3** ≈ 0.2). Führt man die Umsetzung unter CO-Atmosphäre oder geringem CO-Druck (10 bar) durch, so wird die Produktbildung insgesamt zurückgedrängt und das Produktverhältnis zugunsten des Acylkomplexes **2** verschoben (**2:3** ≈ 3).

Diese Befunde lassen darauf schließen, daß die zum zweikernigen System **3** führenden Ringöffnungsschritte durch CO stärker behindert bzw. ein koordinationsfähiges Lösungsmittel (Dioxan) stärker gefördert werden als die Bildung des einkernigen Acylkomplexes **2**. Demnach muß für die Bildung von **3** fester gebundenes Kohlenmonoxid verdrängt werden als für die Bildung von **2**.



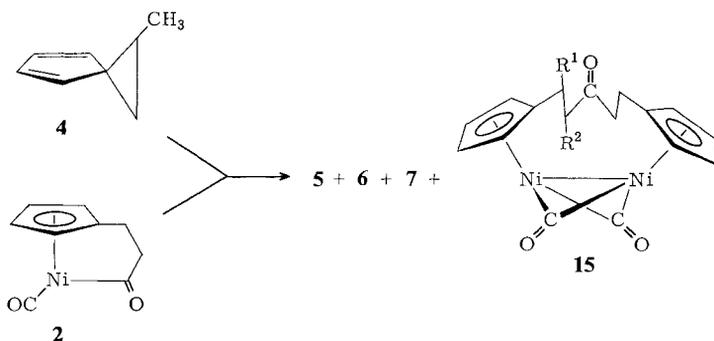
Ein solcher Effekt ließe sich erklären, wenn der Aufbau des Oxopentamethylendicyclopentadienyl-Systems in **3** innerhalb eines einkernigen Nickelkomplexes abläuft. Ein denkbarer Weg hierfür wird durch den Austausch eines endständigen CO-Liganden in **2** gegen Spiroheptadien **1** eingeleitet. Der resultierende Olefinkomplex **12** wandelt sich unter Öffnung des Dreiringes in ein Acyl-Alkyl-System **13** um (die Cyclopentadienyl-Liganden können nicht gleichzeitig als η^5 -Liganden fungieren, ein Cyclopentadienylsystem ist möglicherweise nur η^1 - oder η^3 -gebunden). Dieses stabilisiert sich dann durch reduktive Eliminierung zum Nickelocenophanon **14**. Das Metallocen **14** läßt sich durch Einwirkung von Triphenylphosphan oder noch besser unter CO-Druck aus dem Zweikernsystem **3** darstellen. Unter den Reaktionsbedingungen kann es jedoch nicht nachgewiesen werden, da es im Gemisch mit den anderen Nickelkomplexen nur schwer zu isolie-

ren ist und in siedendem Hexan durch Tetracarbonylnickel sofort in das zweikernige System **3**, dem beobachteten Reaktionsprodukt, umgewandelt wird. Dieser letztere Schritt war bereits verifiziert worden³⁾.

Es blieb daher zu prüfen, ob das Nickelocenophan **14** tatsächlich durch Anlagerung von Spiroheptadien **1** an den Acylkomplex **2** gebildet wird. Ein Kontrollversuch zeigte, daß das thermisch ungewöhnlich stabile **2** tatsächlich in Anwesenheit von **1** umgesetzt wird, doch führte der Versuch weitgehend nur zu Zersetzungsprodukten und nur in geringen Mengen (<1%) zu **14**. Auch bei analogen Umsetzungen in siedendem Cyclohexan oder bei 120°C im Autoklaven (Hexan, N₂) stieg die Ausbeute des isolierten Produkts nicht über 2%.

Wenn das Metallophen **14** ein Zwischenprodukt auf dem Weg zu **3** ist, steht dieses Ergebnis in scheinbarem Widerspruch zu der fast 50proz. Ausbeute an zweikernigem Komplex **3** bei der Umsetzung von Spiroheptadien **1** mit Tetracarbonylnickel. Kontrollversuche hatten jedoch gezeigt, daß **14** in siedendem Hexan in Gegenwart des Acylkomplexes **2** zu unlöslichen gelbbraunen Produkten zersetzt wird. Unter den Reaktionsbedingungen wird **14** jedoch durch Ni(CO)₄ abgefangen und in den wesentlich stabileren zweikernigen Komplex **3** übergeführt. Im Einklang hiermit steht auch die früher³⁾ erwähnte Beobachtung, daß die Ausbeute an **3** durch Steigerung der eingesetzten Ni(CO)₄-Menge erhöht wird, ohne daß gleichzeitig die Ausbeute an **2** sinkt.

Zur weiteren Klärung diente ein Kreuzungsexperiment: Bei der Umsetzung des 1-Methylspiroheptadiens **4** mit Ni(CO)₄ wurden äquimolare Mengen unsubstituierter Acylkomplexes **2** zugegeben. Wenn der oben postulierte Reaktionsweg zutrifft und die Kupplung zweier Spiroheptadieneinheiten über einen Acylkomplex verläuft, sollten neben den zweikernigen Komplexen **7** mit jeweils zwei Methylgruppen auch die isomeren Systeme **15** mit nur einer Methylgruppe gebildet werden.

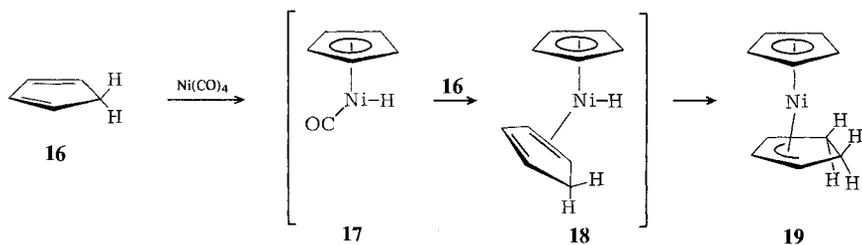


Diese Erwartung wird experimentell bestätigt. Es läßt sich ein Monomethylkomplex **15** isolieren. Dagegen kann die gleichzeitige Bildung des unsubstituierten Grundkörpers **3** und damit die Verknüpfung zweier Acylkomplexe **2** zu **3** unter den Reaktionsbedingungen ausgeschlossen werden.

Versuche zur Verallgemeinerung des Reaktionsprinzips

Die carbonylierende Kupplung des Spiroheptadien-Systems über das Nickelocenophan **14** unterscheidet sich von der entsprechenden Umsetzung von Cyclopentadien **16** mit Tetracarbonylnickel⁶⁾. Während bei dieser Umsetzung das abgespaltene H-Atom vermutlich über ein Nickelhy-

drid **17** auf die zweite Cyclopentadien-Einheit in **18** übertragen wird und zum η^5 -Cyclopentadienyl- η^3 -cyclopentenyl-Komplex **19** führt, wird bei der oben beschriebenen Umsetzung unter Kupplung eines Alkyl- und eines Acyl-Restes das Nickelocensystem **14** gebildet. Die hier beobachtete Anlagerung und Umwandlung einer Spiroheptadien-Einheit an das Acylsystem **2** sollte sich auch auf andere Cyclopentadiene, z. B. Spiro[4.4]nona-1,3-dien, 5,5-Dimethylcyclopentadien und Cyclopentadien selbst übertragen lassen. Die beiden erstgenannten Kohlenwasserstoffe reagieren nicht mit Tetracarbonylnickel allein³⁾, bilden dagegen mit dem Acylkomplex **2** in Gegenwart von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ rote, sehr empfindliche Komplexe, deren Konstitution nicht eindeutig aufgeklärt werden konnte. Die Massenspektren sprechen für ein Gemisch einkerniger Nickelkomplexe mit Cyclopentadienyl-Liganden in verschiedenen Hydrierungsstufen. Mit Cyclopentadien selbst wurde überraschenderweise keine Umsetzung beobachtet.



Setzt man statt des Nickelacyl-Komplexes **2** den analogen Eisenacylkomplex **20**¹⁾ oder die überbrückten Molybdän-alkyl-Verbindungen **21** ($n = 2,4$)¹⁾ in entsprechender Weise mit Spiroheptadien **1** um, so kann keine Umwandlung dieser Systeme beobachtet werden⁷⁾. Die beobachtete höhere Reaktivität des Nickelacylkomplexes **2** dürfte auf eine im Vergleich zu **20** und **21** leichtere Austauschbarkeit des verbliebenen endständigen Carbonyl-Liganden zurückzuführen sein.



Wir danken Herrn Prof. Dr. K. Hafner für die freundliche Unterstützung dieser Arbeit, der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn-Bad Godesberg, für eine Sachbeihilfe und der BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen, für das zur Verfügung gestellte Tetracarbonylnickel.

Experimenteller Teil

Die eingesetzten Kohlenwasserstoffe **1**⁸⁾, **4**⁹⁾, **8**¹⁰⁾, Spiro[4.4]nona-1,3-dien^{8a,11)} und 5,5-Dimethyl-1,3-cyclopentadien^{12,2)} wurden nach den Literaturvorschriften dargestellt. – Alle Umsetzungen und Aufarbeitungen wurden unter Reinststickstoff oder Argon durchgeführt. – Chromatographische Trennung: Aluminiumoxid der Firma Macherey, Nagel Co., Düren (B = basisch, I–IV = Aktivitätsstufe). – Schmelzpunkte: Heiztischmikroskop der Firma Reichert, Wien, nicht korrigiert. – IR-Spektren: 125 Perkin-Elmer Infrarot-Gitterspektrophotometer. – UV-Spektren: DK2 Beckman Spektralphotometer. – NMR-Spektren: A60A Varian NMR-

Spektrometer und XL 100 Varian (TMS als innerer Standard bei $\delta = 0.00$). – MS: Varian 311 A Massenspektrometer mit Datensystem SS 100 (Direkteinlaß, EI = Elektronenimpact, FI = Feldionisation).

1. *Umsetzung von 1-Methylspiro[2.4]hepta-4,6-dien (4) mit Ni(CO)₄*: Ein Gemisch von 10.62 g (0.10 mol) **4** und 26 ml (34.2 g, 0.20 mol) Ni(CO)₄ in 900 ml absol. Hexan wurde unter Stickstoff zunächst bei 40°C (2h) und anschließend bei 80°C (24h, Badtemp.) gerührt. Nachdem man die dunkelrote Reaktionslösung von schwarzen Feststoffen an der Kolbenwand dekantiert hatte, engte man ein und erhielt ein dunkelrotes, öliges Produktgemisch. Dieses wurde durch Chromatographie an Al₂O₃ (B IV) mit Hexan/Ether (5:1) aufgetrennt, und man erhielt aus der ersten hellgelben Zone 0.17 g (1%) **6** als orangefarbene Kristalle vom Schmp. 24°C, aus der zweiten gelben Zone 0.70 g (3%) **5** als orangefarbenes Öl und aus einer dritten roten Zone 7.36 g (36%) der isomeren zweikernigen Komplexe **7** als schwarzrote Kristalle. In diesem Gemisch sind α - und β -ständige Methylgruppen laut NMR-Integration wie 1:1.5 verteilt [¹H-60-MHz-NMR (C₆D₆): α -CH₃ $\delta = 0.93$, β -CH₃ 0.87, Zuordnung durch Eu(fod)₃-Experimentel]. Das Gemisch **7** ließ sich durch erneute Chromatographie an Al₂O₃ (B IV) mit Hexan/Ether (10:1) weiter auftrennen, und man erhielt bei drei Fraktionsschnitten aus der ersten Fraktion 2.80 g (14%) **7a** als dunkelrote Nadelbüschel (155°C, Zers.), und aus der letzten Fraktion 0.45 g (2%) **7c** als rotschwarze Kristalle vom Schmp. 184–189°C. Die mittlere Fraktion ergab 2.35 g (11%) eines Kristallpulvers vom Schmp. 78–81°C, das die Isomeren **7a**, **c** und/oder **7b** enthält. In diesem Gemisch sind die Methylgruppen laut NMR mit 1:1.9 auf die α - und die β -Stellung verteilt.

Carbonyl[1-5- η -(1-methyl-3-oxopropyl)cyclopentadien-1,3'-diyl]nickel (5): MS (EI, 70 eV): $m/e = 220$ (M⁺, ⁵⁸Ni, 5%), 192, 164, 162, 150, 138, 136, 124 (100%), 106, 91, 58. – UV (n-Hexan): λ_{\max} (log ϵ) = 394 (3.7), 289 (4.1), 228 nm (4.1). – IR (n-Hexan): CO 2060, 1710 cm⁻¹. – ¹H-100-MHz-NMR (C₆D₆): $\delta = 0.80$ (d, 7 Hz, 3H), 1.88 (mc, 1H), 3.02 (dd, 5/14 Hz, 1H), 3.40 (dd, 7/14 Hz, 1H), 4.7–4.9 (m, 2H), 5.3–5.45 (m, 1H), 5.5–5.65 (m, 1H).

C₁₀H₁₀NiO₂ (220.9) Ber. C 54.37 H 4.56 **5**: Gef. C 54.48 H 4.48

6: Gef. C 54.42 H 4.47

Carbonyl[1-5- η -(2-methyl-3-oxopropyl)cyclopentadien-1,3'-diyl]nickel (6): MS (EI, 70 eV): $m/e = 220$ (M⁺, ⁵⁸Ni, 14%), 192, 164, 138, 136, 124 (100%), 91, 58. – UV (n-Hexan): λ_{\max} (log ϵ) = 393 (3.7), 289 (4.1), 229 nm (4.1). – IR (n-Hexan): CO 2060, 1725 cm⁻¹. – ¹H-100-MHz-NMR (C₆D₆): $\delta = 0.84$ (d, 6.5 Hz, 3H), 1.20 (dd, 11.5/12.5 Hz, 1H), 1.47 (dd, 8/12.5 Hz, 1H), 3.3–3.7 (m, 1H), 4.6–4.75 (m, 1H), 4.85–5.0 (m, 1H), 5.3–5.5 (m, 2H).

Di- μ -carbonyl- μ -[2,6-di(1-5- η -cyclopentadienyl)-4-heptanon]-dinickel(Ni–Ni) (7a): MS (EI, 70 eV): $m/e = 412$ (M⁺, ⁵⁸Ni, 3%), 384, 356, 328, 326, 313, 298, 286, 264, 236, 222, 208, usw., 91 (100%), 58. – IR (n-Hexan): CO 1895, 1852, 1720 cm⁻¹. – UV (n-Hexan): λ_{\max} (log ϵ) = 502 (3.4), 367 (3.6), 312 (3.7), 296, s (3.7), 245, s (3.6), 224 nm, s (3.8) (ϵ -Werte wegen partieller Zersetzung ungenau). – ¹H-60-MHz-NMR (C₆D₆): $\delta = 0.87$ (d, 7 Hz, 6H), 1.86 (dd, 11/2 Hz, 2H), 2.53 (dd, 17/11 Hz, 2H), 2.9–3.5 (m, 2H), 4.85–5.0 (m, 2H), 5.1–5.3 (m, 6H).

C₁₉H₂₀Ni₂O₃ (413.8) Ber. C 55.15 H 4.87 **7a**: Gef. C 54.88 H 5.14

7b: Gef. C 55.43 H 4.85

Di- μ -carbonyl- μ -[1,5-di(1-5- η -cyclopentadienyl)-2,4-dimethyl-3-pentanon]-dinickel(Ni–Ni) (7c): MS (70 eV, EI): $m/e = 412$ (M⁺, ⁵⁸Ni, 7%), 384, 356, 328, 326, 313, 298, 286, 264, 236, 222, 208, usw., 91 (100%), 58. – UV (n-Hexan): λ_{\max} (log ϵ) = 503 (3.6), 363 (4.1), 307 (4.1), 292 (4.2), 244, s (4.1), 226 nm, s (4.2). – IR (n-Hexan): CO 1895, 1855, 1720 cm⁻¹. – ¹H-60-MHz-NMR (C₆D₆): $\delta = 0.94$ (d, 6.5 Hz, 6H), 1.8–3.2 (m, 6H), 5.0–5.35 (m, 8H).

2. *Umsetzung von 1-Vinylspiro[2.4]hepta-4,6-dien (8) mit Ni(CO)₄*: Eine Lösung von 6.0 g (50 mmol) **8** in 200 ml Hexan wurde unter Stickstoff mit 6.5 ml (8.5 g, 50 mmol) Ni(CO)₄ ver-

setzt. Nach 1 h Rühren bei Raumtemp. wurde die nunmehr gelbliche Reaktionslösung langsam zum Sieden erhitzt. Nach 4 h wurde das sich von orange-gelb nach tiefgelb verändernde Gemisch abgekühlt, das Lösungsmittel und nichtumgesetzte Ausgangsmaterialien wurden in eine Kühlfalle überkondensiert und das verbliebene Reaktionsgemisch an Al_2O_3 (B IV) mit Hexan/Ether (4:1) chromatographiert. Eine Auftrennung in drei Zonen war zu beobachten.

Aus der ersten grüngelben Zone ließen sich nach Einengen und Destillieren des Rückstands (Kugelrohrföfen $80^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr) 2.5 g (25 %) **9** als dunkelrotes Öl gewinnen, das sich bei Raumtemp. langsam zu tiefroten Produkten zersetzt, bei -70°C jedoch unbegrenzt haltbar ist.

Die zweite rote Zone ergab nach Einengen des Eluats ein sehr empfindliches, tiefrotes Öl, das sich auch unter Stickstoff schnell zersetzte [IR (Film): $\text{CO } 2010, 1880, 1830, 1630 \text{ cm}^{-1}$, MS (FI): $m/e = 414 ((\text{C}_9\text{H}_{12})_2\text{Ni}_2(\text{CO})_2)$].

Die dritte orange-gelbe Zone ergab nach Einengen des Eluats und Umkristallisieren aus Hexan bei -70°C 0.55 g (5 %) des Acylkomplexes **10** als orange-gelbe Nadeln von Schmp. 41°C . Die Mutterlauge enthielt geringe Mengen weiterer Produkte (NMR), die jedoch nicht rein isoliert werden konnten.

[1-5- η -(2-Butenyl)cyclopentadien-1,4-diy]carbonylnickel (**9**): MS (EI, 70 eV): $m/e = 204 (\text{M}^+, {}^{58}\text{Ni}, 10\%)$, 176 (100 %), 174. – IR (Film): $\text{CO } 2010 \text{ cm}^{-1}$. – UV (n-Hexan): $\lambda_{\text{max}} = 528, 385, 300, 244$ (s) (nm). – ^1H -100-MHz-NMR (C_6D_6): $\delta = 2.24$ (m, 2H), 2.44 (m, 2H), 5.02 (m, 4H), 5.68 (m, 1H), 5.92 (m, 1H).

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{NiO}$ (204.9) Ber. C 58.62 H 4.92 Gef. C 58.46 H 4.95

Carbonyl[1-5- η -(2-ethyliden-3-oxopropyl)cyclopentadien-1,3'-diyl]nickel (**10**): MS (EI, 70 eV): $m/e = 232 (\text{M}^+, {}^{58}\text{Ni}, 26\%)$, 204, 176, 174 (100 %). – IR (KBr): $\text{CO } 2040, 1675, 1605 \text{ cm}^{-1}$. – UV (n-Hexan): $\lambda_{\text{max}} = 286, 306$ (s), 397 nm. – ^1H -60-MHz-NMR (C_6D_6): $\delta = 1.19$ (dt, 7.0/1.5 Hz, 3H), 2.33 (mc, 2H), 4.83 (\approx t, 2.5 Hz, 2H), 5.48 (\approx t, 2.5 Hz, 2H), 5.7 (m, 1H).

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{NiO}_2$ (232.9) Ber. C 56.73 H 4.33 Gef. C 56.97 H 4.33

3. *Thermisches Verhalten des Acylkomplexes 2*: Eine Lösung von 0.50 g (2.5 mmol) **2** in 200 ml Tetralin wurde unter Stickstoff auf 140°C erhitzt. Nach 4 h konnte weder die Bildung eines neuen Produktes (DC) noch die von Zersetzungsprodukten beobachtet werden. Erst bei weiterem einstündigem Erhitzen auf 160°C traten braunflockige Zersetzungsprodukte auf. Durch chromatographische Aufarbeitung der Reaktionslösung (Al_2O_3 , B IV, Hexan/Ether 10:1) wurden 0.47 g (94 %) des Ausgangsmaterials **2** zurückgewonnen.

4. *Verhalten des Acylkomplexes 2 gegenüber $\text{Ni}(\text{CO})_4$* : Eine Lösung von 0.50 g (2.5 mmol) **2** und 8.5 g (6.5 ml, 50 mmol) $\text{Ni}(\text{CO})_4$ in 200 ml Hexan wurde 6 h zum Sieden erhitzt. Anschließend filtrierte man die Lösung vom schwarzen Niederschlag ab, engte ein und chromatographierte den Rückstand an Al_2O_3 (B IV) mit Hexan/Ether (4:1). Aus dem Eluat der gelben Zone ließen sich 0.49 g (98 %) **2** zurückgewinnen.

5. *Umsetzung von Spiro[2.4]hepta-4,6-dien (1) mit $\text{Ni}(\text{CO})_4$ in verschiedenen Lösungsmitteln*: Eine Lösung von 9.2 g (0.10 mmol) **1** und 26 ml (34.0 g, 0.20 mol) $\text{Ni}(\text{CO})_4$ in 500 ml a) Hexan³⁾ b) Cyclohexan, c) Toluol, d) Dioxan und e) Cyclohexan wurde 6 h zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen und Abziehen des nichtumgesetzten $\text{Ni}(\text{CO})_4$ wurde filtriert. Nach zweimaligem Auswaschen der Rückstände mit je 100 ml Lösungsmittel wurden die vereinigten Filtrate zur Trockne eingeeengt (b–e) und die Rückstände mit Hexan aufgenommen. Beim Abkühlen der Lösungen auf -70°C kristallisierte der größte Teil des zweikernigen Komplexes **3** aus. Die Mutterlauge wurden eingeeengt und der verbleibende Rückstand an Al_2O_3 (B IV) mit Hexan/Ether (4:1) chromatographiert. Die erste gelbe Zone enthielt den Acylkomplex **2** und aus dem Eluat der zweiten Zone ließ sich weiterer zweikerniger Komplex nach der angegebenen Arbeitsweise³⁾ isolieren.

Ausbeuten:

- a) Hexan: 3.9 g (19%) **2**, 9.6 g (50%) **3**
 b) Cyclohexan: 3.1 g (15%) **2**, 7.7 g (40%) **3**
 c) Toluol: 3.3 g (16%) **2**, 7.5 g (39%) **3**
 d) Dioxan: 2.5 g (12%) **2**, 10.0 g (52%) **3**
 e) Cyclohexen: 3.1 g (15%) **2**, 8.6 g (45%) **3**

6. *Umsetzung von 1 mit Ni(CO)₄ unter CO-Druck:* In einem 1-l-Autoklaven wurden unter Rühren je 4.60 g (50 mmol) **1** mit 13.0 ml (17.0 g, 100 mmol) Ni(CO)₄ in 500 ml Hexan unter verschiedenen Bedingungen umgesetzt:

- a) 1 bar CO, 50°C, 2h
 b) 1 bar CO, 120°C, 20h
 c) 10 bar CO, 100°C, 20h
 d) 10 bar CO, 140°C, 20h
 e) 10 bar N₂, 140°C, 20h

Anschließend wurde die Reaktionslösung von braunen unlöslichen Zersetzungsprodukten filtriert und auf -70°C abgekühlt. Das auskristallisierte Nickelocenophanon **14** wurde abfiltriert, das Filtrat eingengt und in der üblichen Weise³⁾ chromatographisch aufgearbeitet. a) ergab keine Umsetzung, d) e) starke Zersetzung.

Ausbeuten:

	14	2	3
b)	0.28 g (4%)	0.60 g (6%)	0.23 g (2%)
c)	0.25 g (4%)	0.50 g (5%)	0.15 g (2%)

7. *Umsetzung des Acylkomplexes 2 mit Spiroheptadien 1*

a) *In siedendem Hexan:* Eine Lösung von 0.50 g (2.5 mmol) **2** und 0.92 g (10 mmol) **1** in 100 ml Hexan wurde unter Stickstoff 6h zum starken Sieden erhitzt. Anschließend filtrierte man von bräunlichen Zersetzungsprodukten ab und engte das Filtrat zur Hälfte ein. Bei -70°C kristallisierten geringe Mengen (<1%) **14** als grüne Nadeln aus. Die Mutterlauge enthielt Ausgangsmaterial.

b) *Bei 120°C im Autoklaven:* In einem 500-ml-Autoklaven wurde eine Lösung von 2.06 g (10 mmol) **2** mit 1.84 g (20 mmol) **1** in 250 ml Hexan unter Stickstoffatmosphäre 16h bei 120°C gerührt. Nach der oben angegebenen Aufarbeitungsweise ließen sich neben Zersetzungsprodukten und Ausgangsmaterial 50 mg (2%) **14** isolieren.

8. *Umsetzung des zweikernigen Komplexes 3 mit CO zum Nickelocenophanon 14:* In einem 1-l-Autoklaven wurde die Lösung von 1.15 g (3.0 mmol) **3** in 500 ml Hexan 3h unter 10 bar CO-Druck bei 80°C gerührt. Anschließend wurde filtriert, eingengt und auf -70°C abgekühlt. Man erhielt 0.55 g (68%) **14**³⁾ als tiefgrüne Nadeln (IR, MS).

9. *Verhalten des Nickelocenophanons 14 in siedendem Hexan in Abwesenheit und in Anwesenheit des Acylkomplexes 2:* In einem Testversuch wurde jeweils a) eine Lösung von **14** in Hexan und b) eine äquimolare Lösung von **14** und **2** in Hexan unter Stickstoff zum Sieden erhitzt. Während bei a) auch nach mehreren Stunden keine Veränderung zu bemerken war, schieden sich bei b) schon nach kurzer Zeit gelbbraune Produkte ab. Das Nickelocenophan ließ sich aus dieser Lösung nicht zurückgewinnen (Einengen und Abkühlen auf -70°C).

10. *Umsetzung des 1-Methylspiroheptadiens 4 mit Ni(CO)₄ in Gegenwart des Acylkomplexes 2*: Eine Lösung von 0.30 g (2.5 mmol) **4** und 0.50 g (2.5 mmol) **2** in 200 ml Hexan wurde mit 7.0 ml (9.0 g, 55 mmol) Ni(CO)₄ versetzt und 6 h zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das nichtumgesetzte Ni(CO)₄ abgezogen und die Reaktionslösung eingengt. Den Rückstand chromatographierte man an Al₂O₃ (B IV) mit Hexan/Ether (10:1). Die beiden vorlaufenden gelben Zonen enthielten die isomeren Acylkomplexe **5** und **6** bzw. nicht umgesetztes **2**. Aus den nachfolgenden, nur teilweise aufgetrennten roten Zonen ließen sich nach mehrfachem Chromatographieren ein Monomethylkomplex **15** (50 mg, 10%) von den Dimethylkomplexen **7** (40 mg, 8%) abtrennen. Die Bildung des unsubstituierten zweikernigen Komplexes **3** ließ sich ausschließen (DC).

*Di- μ -carbonyl- μ -[1,5-di(1-5- η -cyclopentadienyl)-3-hexanon]- bzw. - μ -[1,5-di(1-5- η -cyclopentadienyl)-2-methyl-3-pentanone]-dinickel(Ni-Ni) (**15a** und **b**): MS (70 eV, EI): m/e = 398 (M⁺, ⁵⁸Ni, 6%), 370, 342, 314, 312, 300, 298, 286, 284, usw., 150, 136, 124, 107, 105, 91, 79, 77, 58 (100%).*

Im ¹H-NMR-Spektrum (C₆D₆) einer weiter gereinigten Probe war lediglich ein Methylsignal (β) zu erkennen: δ = 0.85 (d, 7 Hz, 3H), 1.7–3.5 (m, 6H), 4.85–5.30 (m, 4H).

11. *Umsetzung des Acylkomplexes 2 mit Spiro[4.4]nona-1,3-dien*: Eine Lösung von 1.10 g (5.0 mmol) **2** und 1.00 g (8.0 mmol) Spiroonadien in 250 ml Hexan wurde mit 13.0 ml (17.0 g, 0.10 mol) Ni(CO)₄ versetzt und 6 h auf Rückflußtemp. erhitzt. Anschließend filtrierte man schwarze, unlösliche Niederschläge ab, zog das nichtumgesetzte Ni(CO)₄ ab und chromatographierte an Al₂O₃ (B IV) mit Hexan/Ether (4:1). Aus einer ersten roten Zone erhielt man nach Entfernen des Lösungsmittels 0.40 g eines sehr empfindlichen roten Öls [IR (Film): CO 1720 cm⁻¹. – MS (FI): m/e = 302 (5%), 300 (4), 298 (3) und 240 (100). – UV (n-Hexan): λ_{\max} = 255, 320, 374, 497 nm]. Aus der zweiten gelben Zone wurden 0.80 g (73%) **2** zurückgewonnen. Eine dritte, rote Zone enthielt 10 mg eines sehr empfindlichen roten Öls, das nicht weiter charakterisiert werden konnte.

12. *Umsetzung von 5,5-Dimethylcyclopentadien mit Ni(CO)₄*: Eine Mischung von 0.47 (5.0 mmol) Dimethylcyclopentadien und 1.71 g (1.3 ml, 10 mmol) Ni(CO)₄ in 25 ml absol. Hexan wurde unter Stickstoff zunächst 1 h bei 40°C, dann 6 h bei 70°C gerührt. Nach Abkühlen und Abfiltrieren von schwarzen, metallischen Abscheidungen erhielt man eine klare Lösung, aus der sich kein metallorganisches Produkt isolieren ließ.

13. *Umsetzung des Acylkomplexes 2 mit 5,5-Dimethylcyclopentadien*: Eine Lösung von 0.75 g (3.5 mmol) **2** und 0.25 g (9.0 mmol) 5,5-Dimethylcyclopentadien in 250 ml Hexan wurde mit 9.0 g (7.0 ml, 55 mmol) Ni(CO)₄ versetzt und 6 h zum Sieden erhitzt. Anschließend filtrierte man, zog das nichtumgesetzte Ni(CO)₄ ab und engte das Filtrat ein. Den Rückstand chromatographierte man an Al₂O₃ (B IV) mit Hexan/Ether (4:1). Aus der ersten, roten Zone ließen sich 50 mg eines sehr empfindlichen roten Öls gewinnen [MS(EI, 70 eV): m/e = 246 (4%), 96 (100). – UV (n-Hexan): λ_{\max} = 268, 318, 367 und 502 nm]. Aus dem Eluat der zweiten, gelben Zone ließen sich 0.60 g (80%) Ausgangsmaterial zurückgewinnen.

14. *Umsetzung des Acylkomplexes 2 mit Cyclopentadien*: Eine Lösung von 0.60 g (3.0 mmol) **2** und 10.0 g (15 mmol) 1,3-Cyclopentadien in 300 ml Hexan wurde 4 h zum Sieden erhitzt. Anschließend Aufarbeitung wie in den voranstehenden Versuchen ergab 0.56 g (93%) **2**.

Literatur

- 1) P. Eilbracht, Chem. Ber. **109**, 1429 (1976).
- 2) P. Eilbracht, Habilitationsschrift, Techn. Hochschule Darmstadt 1978.
- 3) P. Eilbracht, Chem. Ber. **109**, 3136 (1976).
- 4) P. Eilbracht, J. Organomet. Chem. **120**, C 37 (1976).
- 5) P. Eilbracht, P. Dahler, U. Mayser und E. Henkes, Chem. Ber. **113**, 1033 (1980).
- 6) E. O. Fischer und H. Werner, Chem. Ber. **92**, 1423 (1959), und Tetrahedron Lett. **1961**, 17.
- 7) P. Eilbracht, G. Tiedtke und E. Henkes, unveröffentlichte Versuche.
- 8) ^{8a)} K. Alder, H. J. Ache und F. H. Flock, Chem. Ber. **93**, 1888 (1960). – ^{8b)} C. F. Wilcox jr. und R. R. Craig, J. Am. Chem. Soc. **83**, 3866 (1961).
- 9) F. Meyer, P. Haynes, S. McLean und A. G. Harrison, Can. J. Chem. **43**, 211 (1965).
- 10) ^{10a)} D. Schönleber, Chem. Ber. **102**, 1789 (1969). – ^{10b)} T. J. Katz, N. Acton und G. Martin, J. Am. Chem. Soc. **95**, 2934 (1973). – ^{10c)} M. F. Semmelhack, J. S. Foos und S. Katz, ebenda **95**, 7325 (1973).
- 11) ^{11a)} D. J. Cram und B. L. Van Durem, J. Am. Chem. Soc. **77**, 3576 (1955). – ^{11b)} B. F. Hal-lam und P. L. Pauson, J. Chem. Soc. **1958**, 646. – ^{11c)} E. O. Fischer und H. Werner, Chem. Ber. **93**, 2075 (1960).
- 12) ^{12a)} C. F. Wilcox jr. und M. Mesirov, J. Org. Chem. **25**, 1841 (1960). – ^{12b)} R. S. Rouse und W. E. Tyler, ebenda **26**, 3525 (1961). – ^{12c)} C. F. Wilcox jr. und G. C. Whitney, ebenda **32**, 2933 (1967).

[242/79]