

Notiz / Note

Synthese und Struktur von $(R_3P)Ni(1,6\text{-Heptadiin})$ -Komplexen

Bernd Proft, Klaus-Richard Pörschke*, Frank Lutz und Carl Krüger

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung,
Postfach 101353, D-45466 Mülheim a.d. Ruhr

Eingegangen am 26. Oktober 1993

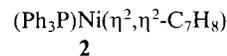
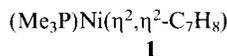
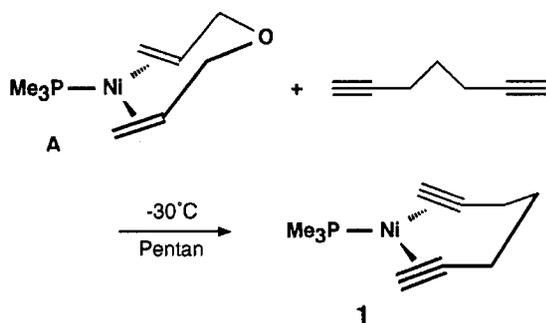
Key Words: 1,6-Diynes / Nickel complexesSynthesis and Structure of $(R_3P)Ni(1,6\text{-Heptadiyne})$ Complexes

Displacement of the alkene ligand in Ligand–Ni(0)(1,6-diene) complexes by 1,6-heptadiyne, the parent 1,6-diyne, affords the complexes $(Me_3P)Ni(\eta^2, \eta^2-C_7H_8)$ (**1**) and $(Ph_3P)Ni(\eta^2, \eta^2-C_7H_8)$ (**2**). According to an X-ray structure analysis of the PMe_3 derivative **1** the nickel atom is ideally trigonal-planar coordinated by the phosphane and both C≡C bonds. The increased stability of the complexes as compared

to Ligand–Ni(HC≡CH)₂ complexes is referred to the strong chelating effect which is special to the 1,6-functionalization. The compounds can be considered to be model complexes for the key intermediates of numerous transition metal-mediated coupling reactions of (substituted and unsubstituted) 1,6-diynes.

Komplexe von Nickel(0) mit Ethin oder 1-Alkinen sind unter dem Gesichtspunkt der Reppe-Chemie von besonderem Interesse. In diesem Zusammenhang haben wir über Verbindungen mit Ethin^[1,2], Propin^[3], Phenylacetylen^[3] und Butadiin^[4] berichtet. Ligand–Ni(0)*bis*(alkin)-Komplexe derartiger Alkine, z.B. L–Ni(HC≡CH)₂ [L = PMe_3 , PEt_3 ^[2], PPh_3 , $P(OPh)_3$ ^[5], $P(OC_6H_3Me_2)_3$ ^[6]], stellen äußerst schwer zugängliche und leicht zersetzliche Verbindungen dar. Bei der Entwicklung geeigneter Vorkomplexe zu ihrer Synthese erkannten wir kürzlich in der 1,6-Stellung der funktionellen Gruppen der Alken-Komplexe Ligand–Nickel(0)-(1,6-Heptadien)^[7] ein wichtiges Stabilisierungsprinzip für trigonal-planare Nickel(0)-Komplexe^[8]. Dieses konnte jetzt auf Alkine übertragen werden, so daß sich analoge Ligand–Nickel(0)-(1,6-Heptadiin)-Komplexe herstellen und strukturell charakterisieren ließen.

Die farblose Pentan-Lösung des Diallylether-Komplexes $(Me_3P)Ni(\eta^2, \eta^2-C_6H_{10}O)$ (**A**)^[5] färbt sich bei Zugabe von 1,6-Heptadiin bei –30°C rot, und bei –78°C scheiden sich rote Nadeln^[9] von **1** (80%) ab. Analog reagiert gelbes $(Ph_3P)Ni(\eta^2, \eta^2-C_7H_{12})$ ^[7] mit 1,6-Heptadiin in Ether bei 0°C zu einer hellbraunen Lösung, und bei –78°C kristallisieren farblose Nadeln^[9] von **2** (72%).



1 und **2** verpuffen heftig bei 20 bzw. 50°C. Die THF-Lösungen färben sich bei 20°C langsam braun, und es scheidet sich ein braunes Polymeres ab; ein definierter Produkt-Komplex ist nicht isolierbar. Im Massenspektrum (10°C) von **1** beobachtet man das Molekül-Ion $m/z = 226$ (97%), das unter Phosphan-Freisetzung zum Basis-Ion $[Ni(C_7H_8)]^+$ (150) fragmentiert (**2** ist nicht unzersetzt verdampfbar). Der Grund für die höhere thermische Stabilität der 1,6-Heptadiin-Derivate im Vergleich zu L–Ni(HC≡CH)₂-Komplexen [Zers. für L = PMe_3 : –60°C; PPh_3 : 0°C] ist darin zu sehen, daß die substituierten C≡C-Bindungen weniger reaktionsfähig sind als Ethin und daß ihre Trimethylen-Verbrückung einen starken Chelateffekt hervorruft. Das IR-Spektrum (KBr, –70°C) von **1** zeigt ≡C–H- und C≡C-Streckschwingungsbanden des 1,6-Heptadiin-Liganden bei den Wellenzahlen 3146 (schwach) und 3120 cm^{-1} bzw. 1846 (schwach) und 1823 cm^{-1} . Die Aufspaltung der Banden wird auf eine interne Kopplung der genannten Alkin-Schwingungen im Komplex zurückgeführt. **2** weist ein diesbezüglich ähnliches IR-Spektrum auf.

Im ¹H-NMR-Spektrum von **1** erhält man für den 1,6-Heptadiin-Liganden^[10] drei Signale bei $\delta = 5.52$ [³J(PH) = 28 Hz, ≡CH], 2.61 (≡CCH_aH_b–) und 1.70 (–CH_aH_b–). Die ³J(PH)-Kopplung der acetylenischen Protonen ist angesichts der *quasi-cis*-Stellung der Alkin-CH-Gruppen zu Phosphor unerwartet groß^[11]. Das Fehlen einer Aufspaltung der CH_aH_b-Signale (H_a, H_b wären bei starrer Ringkonformation in unterschiedlicher chemischer Umgebung) zeigt, daß die Energiebarriere eines Ringkonformationsaustauschs in Lösung niedrig ist. Im ¹³C-NMR-Spektrum liefert der 1,6-Heptadiin-Ligand von **1** vier Signale, von denen das Signal der ≡CH-Gruppen ($\delta = 86.0$) die Kopplung ¹J(CH) = 224 Hz aufweist, die gegenüber der des freien Alkins um ca. 20 Hz verringert ist. Der Wert entspricht denen der Komplexe L–Ni(HC≡CH)₂ und ist mit einer relativ geringen Umhybridisierung sp→sp² der Alkin-C-

Atome vereinbar. Analoge ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren beobachtet man für **2**. Die Spektren lassen auf einen trigonal-planaren Nickel(0)-Komplex schließen, dessen Koordinationsstellen vom Phosphor-Liganden und den Dreifachbindungen des chelatisierenden 1,6-Heptadiin-Liganden eingenommen werden.

Zur näheren Bestimmung der Bindungsverhältnisse der $\text{L-Ni}(0)(1,6\text{-Heptadiin})$ -Komplexe wurde von **1** als einfachstem Vertreter ($\text{L} = \text{PMe}_3$) eine Einkristall-Strukturanalyse^[12] durchgeführt; die Molekülstruktur ist in Abb. 1 dargestellt. In **1** ist das Nickel-Atom von dem Phosphor-Atom und den $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindungen des 1,6-Diins exakt trigonal-planar umgeben. Neben den Dreifachbindungs-C-Atomen C4, C5, C9, C10 liegen auch die benachbarten Methylen-C-Atome C6 und C8 in der Koordinationsebene des Nickels; das mittlere Methylen-C-Atom C7 ist aus der Komplexebene 0.69(2) Å hervorgehoben. Der von den Mittelpunkten der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindungen (D1, D2) am Nickel eingeschlossene Winkel D1-Ni-D2 beträgt 125° . Der Abstand Ni-P 2.156(1) Å entspricht Erfahrungswerten (2.16–2.18 Å); der Abstand des Nickels zu den Dreifachbindungs-C-Atomen beträgt 1.931(2) Å (gemittelt) und ist größer als der im *Bis*(phosphan)nickel(0)-Komplex $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{HC}\equiv\text{CH})$ (1.88 Å)^[11]. Die $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindungslängen betragen 1.241(3) Å (gemittelt) und stimmen mit der Ethin- $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindungslänge in $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{HC}\equiv\text{CH})$ (1.24 Å)^[11] überein; die Bindungen sind gegenüber einer unkomplexierten $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung (Ethin: 1.18 Å^[13]) wenig aufgeweitet.

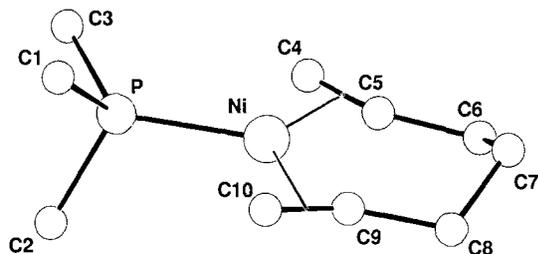


Abb. 1. Struktur von $(\text{Me}_3\text{P})\text{Ni}(\eta^2, \eta^2\text{-C}_7\text{H}_8)$ (**1**) im Kristall. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [$^\circ$]: Ni–P 2.156(1), C4–C5 1.243(3), C5–C6 1.481(3), C6–C7 1.528(3), C7–C8 1.514(3), C8–C9 1.487(3), C9–C10 1.239(3); Ni–C4–C5 71.8(1), Ni–C10–C9 72.1(1), C4–C5–C6 156.5(2), C8–C9–C10 157.2(2), $(\text{C}_4, \text{C}_5, \text{C}_6, \text{C}_8, \text{C}_9, \text{C}_{10}) / (\text{C}_6, \text{C}_7, \text{C}_8)$ 53.4(4), $(\text{Ni}, \text{C}_4, \text{C}_5, \text{C}_9, \text{C}_{10}) / (\text{Ni}, \text{P}, \text{C}_2)$ 106.2(4)

Setzt man die 1,6-Heptadiin-Komplexe zu 1,6-Heptadien-Derivaten in Relation, so stimmt für **1** der Winkel D1–Ni–D2 mit dem analogen Winkel von $(\text{Ph}_3\text{P})\text{Ni}(\eta^2, \eta^2\text{-C}_7\text{H}_{12})$ (125.9°)^[7] überein. Hieraus läßt sich für den 1,6-Heptadiin-Liganden in $\text{L-Ni}(\eta^2, \eta^2\text{-C}_7\text{H}_8)$ -Komplexen eine ebenso spannungsarme Chelat-Koordination^[14] wie für den 1,6-Heptadien-Liganden in $\text{L-Ni}(\eta^2, \eta^2\text{-C}_7\text{H}_{12})$ -Komplexen ableiten; dieser Befund ist an einem Modell leicht verifizierbar. Durch die quasi spannungsfreie Koordination von 1,6-Heptadiin wie 1,6-Heptadien am $\text{L-Ni}(0)$ -Rumpf kommt der (stabilisierende) Chelateffekt voll zum tragen. Der Ni–C-Abstand in **1** ist deutlich kürzer als in $(\text{Ph}_3\text{P})\text{Ni}(\eta^2, \eta^2\text{-C}_7\text{H}_{12})$ (2.01 Å). Hierin spiegelt sich die bereits aus der Synthese von **1** und **2** aus den 1,6-Dien-Vorläuferkomplexen zu erkennende festere Komplexierung der 1,6-Heptadiin-Dreifachbindungen im Vergleich zu 1,6-Dien-Doppelbindungen wider. **1** und **2** erscheinen uns als wichtige Modell-Komplexe für zahlreiche Übergangsmetall-vermittelte 1,6-Heptadiin-Umsetzungen^[15,16].

Wir danken Herrn Dr. K. Seevogel für die IR-Spektren.

Experimenteller Teil

1: Zu der farblosen Lösung von 2.00 g (8.58 mmol) $(\text{Me}_3\text{P})\text{Ni}(\eta^2, \eta^2\text{-C}_6\text{H}_{10})$ (**A**)^[5] in 10 ml Pentan werden bei -30°C 0.79 g

(8.58 mmol) 1,6-Heptadiin in 5 ml Pentan gegeben, wobei sich die Lösung rot färbt. Beim Abkühlen auf -78°C fallen rote, nadelförmige Kristalle aus, die man mittels Kapillarheber von der Mutterlauge befreit, zweimal mit kaltem Pentan wäscht und bei -30°C im Ölpumpenvakuum trocknet. Ausb. 1.56 g (80%); Schmp. (Zers.) 20°C . – IR (KBr, -70°C): $\tilde{\nu} = 3146\text{ cm}^{-1}$ (schwach), 3120 ($\nu, \text{C-H}$), 1846 (schwach), 1823 ($\nu, \text{C}\equiv\text{C}$). – MS (70 eV, 10°C), m/z (%): 226 (97) $[\text{M}]^+$, 150 (100) $[\text{Ni}(\text{C}_7\text{H}_8)]^+$. – $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, -30°C , TMS): $\delta = 5.52$ [$^3J(\text{PH}) = 28.0\text{ Hz}$, 2H, $\equiv\text{CH}$], 2.61 (4H, $\equiv\text{CCH}_2-$), 1.70 (2H, $-\text{CH}_2-$), Alkin; 1.38 (9H, PCH_3). – $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, -30°C , TMS): $\delta = 113.1$ [$^2J(\text{PC}) = 15.2\text{ Hz}$, $\equiv\text{C-}$], 86.0 [2C, $^1J(\text{CH}) = 224$, $^2J(\text{PC}) = 13.4\text{ Hz}$, $\equiv\text{CH}$], 29.95 [1C, $^4J(\text{PC}) = 11.5\text{ Hz}$, $-\text{CH}_2-$], 18.9 [2C, $^3J(\text{PC}) < 1\text{ Hz}$, $\equiv\text{C-CH}_2-$], Alkin, bemerkenswerterweise ist $^3J(\text{PC}) \ll ^2J(\text{PC})$, $^4J(\text{PC})$; 18.2 (3C, PCH_3). – $^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, -30°C , wäßrige H_3PO_4): $\delta = -3.7$. – $^{10}\text{C}_1\text{H}_{17}\text{NiP}$ (226.9): ber. C 52.93, H 7.55, Ni 25.87, P 13.65; gef. C 53.40, H 7.61, Ni 25.42, P 13.40.

Kristallographische Daten von 1: Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{NiP}$, Molmasse 226.9 g/mol; Kristallgröße $0.26 \times 0.34 \times 0.20\text{ mm}$; $a = 10.997(2)$, $b = 11.022(2)$, $c = 9.076(1)\text{ Å}$, $\alpha, \beta, \gamma = 90^\circ$, $V = 1100.1\text{ Å}^3$, $\rho_{\text{ber}} = 1.37\text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 18.64\text{ cm}^{-1}$, $F(000) = 480\text{ e}$, $Z = 4$, Kristallsystem orthorhombisch, Raumgruppe $P2_12_12_1$ (Nr. 19), Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, $\lambda = 0.71069\text{ Å}$, Meßmethode $\omega - 2\theta$, 5291 gemessene Reflexe ($+h, \pm k, \pm l$), $[(\sin\theta)/\lambda]_{\text{max}} = 0.65\text{ Å}^{-1}$, 2514 unabhängige und 2444 beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$], 178 verfeinerte Parameter, Schweratom-Methode, H-Positionen berechnet, $R = 0.021$, $R_w = 0.027$ [$w = 1/\sigma^2(F_o)$], $R_{\text{av}} = 0.04$, maximale Restelektronendichte 1.19 e Å^{-3} .

2: Zu der gelben Lösung von 350 mg (0.84 mmol) $(\text{Ph}_3\text{P})\text{Ni}(\eta^2, \eta^2\text{-C}_7\text{H}_{12})$ ^[7] in 5 ml Ether werden bei -30°C 0.10 ml (0.87 mmol) 1,6-Heptadiin pipettiert. Die Lösung wird kurzzeitig auf 0°C erwärmt, wobei sie sich hellbraun färbt. Beim erneuten Abkühlen auf -78°C fallen feine farblose nadelförmige Kristalle aus, die wie **1** isoliert werden. Ausb. 250 mg (72%); Schmp. (Zers.) 50°C . – IR (KBr, -60°C): $\tilde{\nu} = 3153\text{ cm}^{-1}$ (schwach), 3142 ($\nu, \text{C-H}$), 1852 (schwach), 1829 ($\nu, \text{C}\equiv\text{C}$). – $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, -30°C , TMS): $\delta = 5.00$ [$^3J(\text{PH}) = 25.2\text{ Hz}$, 2H, $\equiv\text{CH}$], 2.70 (4H, $\equiv\text{CCH}_2-$), 1.80 (2H, $-\text{CH}_2-$), Alkin; 7.41 (15H, PPh). – $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, -30°C , TMS): $\delta = 112.3$ [$^2J(\text{PC}) = 15.2\text{ Hz}$, 2C, $\equiv\text{C-}$], 88.1 [2C, $^1J(\text{CH}) = 227$, $^2J(\text{PC}) = 12.4\text{ Hz}$, $\equiv\text{CH}$], 29.55 [1C, $^4J(\text{PC}) = 9.6\text{ Hz}$, $-\text{CH}_2-$], 18.8 [2C, $^3J(\text{PC}) < 1\text{ Hz}$, $\equiv\text{C-CH}_2-$], Alkin; 137.2 (s, 3C, C_{ipso}), 134.6 (d, 6C, C_{ortho}), 130.0 (d, 3C, C_{para}), 128.9 (d, 6C, C_{meta} , Ph). – $^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, -30°C , wäßrige H_3PO_4): $\delta = 49.3$. – $^{10}\text{C}_{25}\text{H}_{23}\text{NiP}$ (413.1): ber. C 72.68, H 5.61, Ni 14.21, P 7.50; gef. C 71.92, H 5.76, Ni 14.59, P 7.67.

[1] K.-R. Pörschke, Y.-H. Tsay, C. Krüger, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 334; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 323; K.-R. Pörschke, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 1321; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 1288.

[2] K.-R. Pörschke, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5691.

[3] K.-R. Pörschke, R. Mynott, K. Angermund, C. Krüger, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1985**, *40*, 199.

[4] W. Bonrath, K.-R. Pörschke, G. Wilke, K. Angermund, C. Krüger, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 853; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 833.

[5] B. Proft, Dissertation, Universität Düsseldorf, **1993**.

[6] S. Michaelis, Dissertation, Universität Bochum, **1991**.

[7] B. Proft, K.-R. Pörschke, F. Lutz, C. Krüger, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2667.

[8] Dieses Prinzip ist auch auf trigonal-planare Palladium(0)-^[8a] und Platin(0)-Komplexe^[8b] anwendbar: ^[8a] J. Krause, Dissertation, Universität Düsseldorf, **1993**. – ^[8b] K.-J. Haack, geplante Dissertation.

- [9] Der unerwartete Farbunterschied zwischen **1** und **2**, insbesondere die rote Farbe von **1**, sind noch nicht erklärt.
- [10] Freies 1,6-Heptadiin: IR (KBr): $\nu(\equiv C-H) = 3298\text{ cm}^{-1}$, $\nu(C\equiv C) = 2119$. – NMR: $\delta(H) = 2.21$ (2H, $\equiv CH$), 2.27 (4H, $\equiv CCH_2-$), 1.67 (2H, $-CH_2-$); $\delta(C) = 83.6$ (2C, $\equiv C-$), 69.9 [$^1J(CH) = 247.5\text{ Hz}$, 2C, $\equiv CH$], 28.6 (1C, $-CH_2-$), 17.9 (2C, $\equiv CCH_2-$).
- [11] In den 1H -NMR-Spektren der Komplexe $L-Ni(HC\equiv CH)_2$ [$L = PMe_3, PEt_3$, $PPh_3, P(OPh)_3$, $P(OC_6H_3Me_2)_3$] beobachtet man für die Ethin-Signale bei niedrigem Feld (δ ca. 7.0) eine kleine Kopplung $^3J(PH)$ ca. 2–8 Hz und für die Ethin-Signale bei höherem Feld (δ ca. 5.8) eine größere Kopplung $^3J(PH)$ ca. 27–35 Hz. Der Vergleich mit den 1,6-Heptadiin-Komplexen **1** und **2** legt nahe, daß die Signale bei höherem Feld mit der größeren Kopplung $^3J(PH)$ von den „äußeren“ Ethin-Protonen hervorgerufen werden, so daß die bei tieferem Feld liegenden Signale mit der kleineren Kopplung den „inneren“ Ethin-Protonen zuzuschreiben wären. Somit kann anhand von **1**, **2** eine Zuordnung der 1H -Ethin-Signale in $L-Ni(HC\equiv CH)_2$ -Komplexen getroffen werden.
- [12] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58121, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [13] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1987**, S1.
- [14] Für das in **1** an Nickel(0) chelatgebundene 1,6-Heptadiin ergibt sich – im Vergleich zum 1,6-Heptadien-Komplex $(Ph_3P)Ni(\eta^2, \eta^2-C_7H_{12})$ – bei gleichem Winkel $D1-Ni-D2$ und kürzeren Bindungen $Ni-C$ eine geringere „Spannweite“ des 1,6-Diins ($D1-D2$ 3.25 Å) als für das 1,6-Dien (3.37 Å). Diese „Spannweite“ des quasi *spannungsfrei* chelatisierend koordinierten 1,6-Diins stimmt zufällig mit dem Wert des chelatgebundenen 1,5-Hexadiens in $\{(Me_2C_6H_3O)_3P\}Ni(\eta^2, \eta^2-C_6H_{10})$ (3.25 Å) in dessen gleichfalls C_5 -symmetrischer, aber *gespannter* Bindungsform überein^[6].
- [15] Ausgewählte 1,6-Heptadiin-Reaktionen: ^[15a] Cyclotrimerisierung [Reppe-Katalysator $(Ph_3P)_2Ni(CO)_2$, 80°C] zu 1,3-Di-5-indanylpropan (20–25%) sowie Polymerenbildung; E. C. Colthup, L. S. Meriwether, *J. Org. Chem.* **1961**, 26, 5169. – ^[15b] Stöchiometrische Umsetzung mit $(CO)_5Cr=C(OMe)(Me)$ (70°C, 6 h) zu 6-Methyl-5-indanol; W. D. Wulff, R. W. Kaesler, G. A. Peterson, P.-C. Tang, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 1060; Y.-C. Xu, W. D. Wulff, *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 3263. – ^[15c] $CpCo(CO)_2$ -katalysierte Cooligomerisation mit Nitrilen zu anellierten Pyridinen und mit Isocyanaten zu 2,5,6,7-Tetrahydro-2-pyridin-3-onen; A. Naiman, K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem.* **1977**, 89, 758; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, 16, 708; R. A. Earl, K. P. C. Vollhardt, *J. Org. Chem.* **1984**, 49, 4786. – ^[15d] Cyclisierung mit CO und MeOH (Pd/C-KI-Katalysatorgemisch) zu einem Fünfring mit zwei benachbarten *exo*- $=CH(CO_2Me)$ -Gruppen; G. P. Chiusoli, M. Costa, P. Pergreffi, S. Reverberi, G. Salerno, *Gazz. Chim. Ital.* **1985**, 115, 691. – ^[15e] Ein- und zweifache Hydrocyanierung und Hydrierung $\{[Ni(CN)_4]^{2-}/KCN/NaBH_4/H_2O$ -Katalysator} zu 2-Methylheptannitril bzw. 2,6-Dimethylheptandinitril; T. Funabiki, H. Sato, N. Tanaka, Y. Yamazaki, S. Yoshida, *J. Mol. Catalysis* **1990**, 62, 157. – ^[15f] Cooligomerisation mit CO_2 [Ni(0)-Katalysatoren] zu monomolekularen und polymeren 2-Pyronen; T. Tsuda, S. Morikawa, T. Saegusa, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 9; T. Tsuda, K. Maruta, Y. Kitaike, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 1498. – ^[15g] $Ru_3(CO)_{12}$ -katalysierte Cyclisierung mit 2CO (140°C, 20 h) zu einem Catechol-Derivat; N. Chatani, Y. Fukumoto, T. Ida, S. Murai, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 11614.
- [16] Nickel(0)-vermittelte Cyclisierungsreaktionen von substituierten 1,6-Diinen (Review): K. Tamao, K. Kobayashi, Y. Ito, *Synlett* **1992**, 539.

[357/93]