

SCHEMA 1

Mit geminalen Dihalogeniden ($R''\text{CHCl}_2$) entstehen aus 2 Mol I ungesättigte, cyclische Anhydride (III).

Aktivierte Alkine ($R'''\text{C}\equiv\text{CR}'''$) liefern in Abhängigkeit vom Substituenten R''' offenkettige oder cyclische Produkte (V, VI). Die Entstehung dieser Verbindungen lässt sich durch eine zunächst erfolgende Insertion des Alkins in die Ni-C- σ -Bindung unter Bildung eines Oxanickelacycloheptadiens (IV) erklären, dessen Protonolyse beim Hexafluorbutin ($R''' = \text{CF}_3$) zur Säure (V), beim Acetylendicarbonsäureester ($R''' = \text{CO}_2\text{CH}_3$) durch intramolekulare Cyclisierung zum Lacton (VI) führt.

Einen Zugang zu N-N verbrückten Bicyclen (VII) eröffnet die Umsetzung von I mit aktivierten 1,2-Diazonen, wie am Beispiel der Reaktion mit 4-Phenyl-3H-1,2,4-triazolin-3,5-dion gezeigt wird.

Ob Oxanickelacycloheptadien-Derivaten (IV) eine Bedeutung als Zwischenstufe bei der Ni-katalysierten 2-Pyronsynthese aus Alkinen und Kohlendioxid zukommt [2], sollen weitere Untersuchungen zeigen [3].

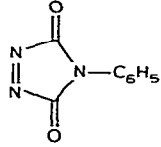
Experimenteller Teil

Darstellung von IIa:

Zu einer Suspension von 1.0 g (3.66 mmol) I [1] in 40 ml Tetrahydrofuran werden unter Rühren bei 20°C 0.46 ml (7.32 mmol) Methyljodid gegeben. Nach 48 Stunden wird das Solvens im Ölpumpenvakuum abdestilliert, der Rückstand mit 20 ml 2N H_2SO_4 hydrolysiert, mit Ether ausgeschüttelt, über Natriumsulfat getrocknet und der Ether abgedampft. Erhalten: 279 mg (2.45 mmol; 67%) 2,3-Dimethyl-2-butensäure (IIa).

TABELLE 1

UMSETZUNGEN VON I MIT ELEKTROPHILEN

| E | Produkt | Temperatur (°C) | Mol- verhältnis (I/E) | Zeit (h) | Ausb. ^a (%) | Fp. (°C) | |
|---|---|--------------------|-----------------------------|-------------|---------------------------|-------------|---------|
| A | CH ₃ J | IIa | 20 | 1/2 | 48 | 67 | 69 [4] |
| B | C ₂ H ₅ Br | IIb | 20 | 1/10 | 48 | 78 | 37 |
| C | C ₆ H ₅ Br | IIc | 50 | 1/8 | 48 | 16 | 111 [5] |
| D | CH ₂ Cl ₂ | IIIa | 20 | 1/∞ | 24 | 80 | 210 |
| E | CH ₃ CHCl ₂ | IIIb | 40 | 1/∞ | 24 | 26 | 190 |
| F | F ₃ CC≡CCF ₃ | V | -55 | 1/10 | 48 | 71 | 76 |
| G | H ₃ CO ₂ CC≡CCO ₂ CH ₃ | VI | -55 | 1/2 | 48 | 72 | 73 |
| H |  | VII | -78 | 1/1 | 48 | 9 | 125 |

^a Bezogen auf I, nicht optimiert.

TABELLE 2

SPEKTROMETRISCHE DATEN DER DARGESTELLTEN VERBINDUNGEN [6]

| Verbindung | M.S. (70 eV) <i>m/e</i> (<i>M</i> ⁺) | ¹ H-NMR (Solvens/ TMS _{int}) δ (ppm) | ¹³ C-NMR (¹ H-Breitband- entkoppelt); (Solvens/ TMS _{int}) δ (ppm) |
|------------|--|---|---|
| IIa | 114 | (CCl ₄): 1.87 (s, 6H); ^a 2.12 (s, 3H); 12.37 (s, 1H) | |
| IIb | 128 | (CCl ₄): 1.07 (t, 3H, <i>J</i> ^a 7.5 Hz); 2.50 (q, 2H, <i>J</i> 7.5 Hz); 12.07 (s, 1H) | |
| IIc | 176 | (CCl ₄): 1.98 (s, 3H); ^a 2.08 (s, 3H); 7.1 (m, 5H); 11.27 (s, 1H) | |
| IIIa | 194 | (THF- <i>d</i>): 1.6 (m, 6H); ^b 1.8 (m, 6H); 3.76 (s, 2H) | THF- <i>d</i>): 18.37; 16.33; ^c 40.82; 125.85; 144.02; 170.69 |
| IIIb | 208 | (THF- <i>d</i>): 1.20 (d, 3H, ^a <i>J</i> 7 Hz); 1.80 (s, 6H); 1.87 (s, 6H); 5.15 (q, 1H, <i>J</i> 7 Hz) | (THF- <i>d</i>): 16.63; 16.68; ^c 17.58; 41.58; 125.29; 145.81; 170.92 |
| V | 262 | (CHCl ₃ - <i>d</i>): 1.96 (s, ^b 6H); 5.7 (m, 1H); 8.46 (s, 1H) | |
| VI | 242 | (CHCl ₃ - <i>d</i>): 1.81 (q, ^b 3H, <i>J</i> 1 Hz); 1.95 (q, 3H, <i>J</i> 1 Hz); 2.64 (d, 1H, <i>J</i> 16 Hz); 3.33 (d, <i>J</i> 16 Hz); 3.65 (s, 3H); 3.75 (s, 3H) | (THF- <i>d</i>): 8.77; 11.02; ^c 39.37; 51.95; 53.20; 86.82; 125.98; 156.36; 168.92; 169.13 |
| VII | 257 | (CH ₃ COCH ₃ - <i>d</i>): 1.95 ^a (s, 3H); 2.63 (s, 3H); 7.48 (s, 5H) | (CH ₃ COCH ₃ - <i>d</i>): 6.57; ^d 11.32; 113.3; 127.49; 129.56; 129.90; 131.97; 144.49; 146.37; 161.45 |

NMR-Geräte: ^a Varian EM-360 A (60 MHz); ^b Bruker WF 80 FT (80 MHz). ^c Varian XL-100 FT (100 MHz). ^d Bruker WH 400 FT (400 MHz).

Die übrigen in der Tabelle 1 aufgeführten Beispiele werden analog durchgeführt, bei C und D wird jedoch das gem. Dihalogenid als Solvens eingesetzt. Bei F–H erfolgt die Vermischung der Komponenten bei der in der Tab. 1 aufgeführten Temperatur, danach wird das Reaktionsgemisch innerhalb von 24 h auf Raumtemperatur erwärmt, weitere 24 h gerührt, der entstandene Komplex abfiltriert, mit Diethylether gewaschen und wie beschrieben hydrolysiert und aufgearbeitet. Erhalten (IVb): 1.38 g (3.33 mmol; 91%) Fp.: 165°C (Zers.). Analyse: Gef.: C, 49.46; H, 6.51; N, 6.82; Ni, 14.15. $C_{17}H_{28}N_2NiO_6$ (415.1) ber.: C, 49.19; H, 6.8; N, 6.75; Ni, 14.14%.

Reinigung der Hydrolyserückstände: A,B durch Sublimation (0.2 Torr, 80°C); C durch Chromatographie an Kieselgel 60 (Elutionsmittel: Toluol/Diethylether 1/1); E,H durch Digerieren mit –30°C kaltem Diethylether.

Literatur

- 1 G. Burkhart u. H. Hoberg, *Angew. Chem.*, 94 (1982) im Druck, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) in press.
- 2 Y. Inoue, Y. Itoh u. H. Hashimoto, *Chem. Lett.*, (1978) 633.
- 3 H. Hoberg u. D. Schaefer, in Vorbereitung.
- 4 W.H. Perkin, *Transactions Chem. Soc.*, LXIX (1896) 1479, dort Fp.: 70–71°C.
- 5 L.M. Jackman u. J.W. Lown, *J. Chem. Soc.*, (1962) 3776, dort Fp.: 112–113°C.
- 6 Wir danken Dr. R. Mynott und G. Schroth für die Auswertung der NMR-Messungen.