

Aktivierung von Kohlendioxid an Übergangsmetallzentren: Selektive Cooligomerisation mit Hexin(–3) durch das Katalysatorsystem Acetonitril / Trialkylphosphan / Nickel(0) und Struktur eines Nickel(0)-Komplexes mit side-on gebundenem Acetonitril

Dirk Walther*, Hartmut Schönberg, Eckard Dinjus,
Sektion Chemie, Friedrich-Schiller-Universität 6900 Jena (D.D.R.)

und Joachim Sieler

Sektion Chemie, Karl-Marx-Universität 7010 Leipzig (D.D.R.)
(Eingegangen den 2. April 1987)

Abstract

CO₂ reacts with hexyne(–3) in a catalytic reaction under formation of tetraethyl-2-pyrone, when the catalytic system alkyl₃P/acetonitrile/nickel(0) is used. The selectivity of this homogeneous-catalytic reaction can be increased to values of 96% when phosphanes of high basicity and small cone angle are used.

The investigation of the system Ni(COD)₂/tricyclohexylphosphane/acetonitrile shows that acetonitrile can act as ligand in complexes of nickel(0). A yellow-brown tetranuclear complex was isolated, the structure of which was determined by X-ray diffraction studies. Acetonitrile acts as bridging ligand and is coordinated alkyne-analogously to one nickel center with its triple bond. The free electron pair of the nitrogen atom is bonded to a second nickel atom. Some reaction steps of this selective catalytic reaction are discussed.

This reaction represents the first example of a selective homogeneous-catalytic co-oligomerization between CO₂ and an unsaturated substrate which takes place under C–C linkage with a 3d-transition metal.

Zusammenfassung

CO₂ reagiert mit Hexin(–3) in einer katalytischen Reaktion unter Bildung von Tetraethyl-2-pyron, wenn das katalytische System Alkyl₃P/Acetonitril/Nickel(0) verwendet wird. Die Selektivität dieser homogen-katalytischen Reaktion kann bis auf einen Wert von 96% gesteigert werden, wenn Phosphane hoher Basizität und mit einem kleinen Raumkegelwinkel verwendet werden.

Die Untersuchung des Systems $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{Tricyclohexylphosphan}/\text{Acetonitril}$ zeigt, dass Acetonitril als Ligand am Nickel(0) wirken kann. Es kann ein gelb-brauner tetranuclearer Komplex isoliert werden, dessen Struktur durch Röntgenstrukturanalyse bestimmt wurde. Acetonitril fungiert als Brückenligand und ist alkinanalog mit seiner Dreifachbindung an einem Nickelzentrum gebunden. Das freie Elektronenpaar des Stickstoffatoms ist an einem zweiten Nickelatom koordiniert. Einige Reaktionsschritte dieser selektiven katalytischen Reaktion werden diskutiert.

Diese Reaktion repräsentiert das erste Beispiel für eine selektive homogen-katalytische Cooligomerisation zwischen CO_2 und einem ungesättigtem Substrat, die unter C-C-Verknüpfung mit einem $3d$ -Übergangsmetall verläuft.

Einleitung

Homogen-katalytische Cooligomerisationsreaktionen, bei denen CO_2 und ungesättigte Substrate unter C-C-Verknüpfung reagieren, sind selten. Eine kritische Inspektion bislang bekannter Reaktionen weist ausserdem aus, dass solche Reaktionen meist wenig selektiv verlaufen und die Katalysatoraktivität gering ist, so dass der präparativen oder technischen Nutzung dieser Umsetzungen bisher enge Grenzen gesetzt sind [1].

Ausnahmen bilden zwei Reaktionen mit Palladiumkomplexen als Katalysatoren. So konnten Behr und Keim die Synthese von 2-Ethyliden-6-hepten-5-olid durch Verknüpfung zweier Butadiene mit CO_2 bei einem Umsatz von 50% mit einer Selektivität von 96% durchführen, wenn Triisopropylphosphan als Steuerligand und Acetonitril als Lösungsmittel verwendet werden [2]. Diese Reaktion war 1976 von Inoue als erste homogen-katalytische Umsetzung von CO_2 mit einem ungesättigten Substrat gefunden worden, bei der unter C-C-Verknüpfung ein Cyclocooligomeres gebildet wird [3]. Später wurden die Ausbeuten von Musco durch Variation einzähliger Phosphane als Steuerliganden stark erhöht [4]. In Gegenwart von Oxirane werden Glykolester gebildet [5].

Binger konnte zeigen, dass die katalytische Umsetzung von Methylencyclopropan mit CO_2 (vergl. [6]) zu 3-Methyl-2-buten-4-diolid mit einer Selektivität von 80% verläuft, wenn Triphenylphosphan als Steuerligand eingesetzt wird [7].

Selective Cyclocooligomerisierungsreaktionen an $3d$ -Übergangsmetallzentren, bei denen CO_2 mit ungesättigten Substraten unter C-C-Verknüpfung reagiert, sind bisher unbekannt, obwohl Inoue gezeigt hat, dass solche Reaktionen prinzipiell möglich sind. So konnten mit Alkinen substituierte Pyrone erhalten werden, wenn Nickel(0) als Zentralatom und spezielle Chelatphosphane als Liganden eingesetzt werden. Allerdings blieben die Selektivitäten (maximal 57%) und Umsatzzahlen (maximal 6) dabei gering [8].

In Gegenwart von Aminen liefern Alkine mit CO_2 unter N-C-Verknüpfung bei Verwendung von Ru-Komplexen Vinylcarbamate [9]. Alkinole können mit CO_2 unter O-C-Verknüpfung entweder zu ungesättigten Estern [10] oder zu cyclischen Carbonaten reagieren [11].

In Fortführung unserer Arbeiten zur Aktivierung von CO_2 an Übergangsmetallzentren berichten wir hier über die erste selektiv verlaufende katalytische Cyclocooligomerisation von CO_2 mit einem ungesättigtem Substrat (Hexin(-3)) an einem $3d$ -Übergangsmetallzentrum, die unter C-C-Verknüpfung verläuft und Tetraethyl-2-pyron liefert.

Tabelle 1

Einfluss unterschiedlicher Liganden auf die Reaktion von $\text{Ni}(\text{COD})_2$ mit CO_2 bzw. $\text{CO}_2/\text{Hexin}(-3)$ ^a

Ligand	CO_2 allein	$\text{CO}_2/\text{Hexin}(-3)$
bipy	stöchiometr. Reduktive Disprop. [15]	stöchiometr. Metallaringschluss
TMED	stöchiometr. Reduktive Disprop. [15]	stöchiometr. Metallaringschluss
1,4-Diazadiene	keine Reaktion	keine Reaktion
1-Azadiene	Zersetzung	Zersetzung
Aryl ₃ P	Zersetzung	Zersetzung
Alkyl ₃ P	Zersetzung	katalytische Cooligomerisation

^a Bedingungen: Startkomplex $\text{Ni}(\text{COD})_2$ 3 mmol, Ligand 3 mmol, Hexin(-3) 20 mmol, T 100 °C, Anfangsdruck CO_2 bei -78 °C 1 MPa, Reaktionsdauer 20 h.

Während aus Tab. 2 und 4 entnommen werden kann, dass basische Liganden R_3P mit kleinen Substituenten die Selektivität der Bildung von Tetraethyl-2-pyron (**2**) erhöhen, zeigt Tab. 3, welchen Einfluss die unterschiedliche Polarität von Lösungsmitteln auf die katalytische Reaktion hat.

Allgemein gilt, dass polare Lösungsmittel die katalytische Cooligomerisation zu Tetraethyl-2-pyron fördern, während in unpolaren Lösungsmitteln die Cyclotri-merisierung von Hexin(-3) die bevorzugte Reaktion ist. Einen besonders grossen Einfluss besitzt offensichtlich Acetonitril, das bei konstant gehaltenen Bedingungen im Hinblick auf Reaktionstemperatur und -zeit die Selektivität der Bildung von Tetraethyl-2-pyron gegenüber Toluol um den Faktor 6 und gegenüber THF um den Faktor 2.5 erhöht, wenn als steuernder Ligand Cy_3P verwendet und in THF/Acetonitril (1/1) als Solvens gearbeitet wird.

Tabelle 4 zeigt dann, wie durch Kombination der Steuereffekte die katalytische Reaktion zu **2** optimiert werden kann. Wenn kleine basische Phosphane als Steuerliganden und Acetonitril/THF-Mischungen als Lösungsmittel verwendet werden, kann man bei einem Gesamtumsatz von nahezu 100% die Selektivität der

Tabelle 2

Zum Einfluss von einzähligen Phosphanliganden auf die katalytische Cooligomerisierung von CO_2 mit Hexin(-3)^a

Ligand	Gesamtausbeute (%)	Ausbeute 2 (%)	Ausbeute 3-4 (%)
Ph_3P	96	5	95
Cy_3P	96	12	88
Ph_2EtP	98	35	65

^a Bedingungen: Startkomplex $\text{Ni}(\text{COD})_2$ (0.8 mmol), Hexin(-3) 45 mmol, CO_2 1 MPa bei -78 °C, Solvens THF (100 ml), Reaktionstemperatur 110 °C, Reaktionszeit 20 h, $\text{R}_3\text{P}/\text{Ni}(\text{COD})_2 = 2/1$. Die Gesamtausbeute (Umsatz) bezieht sich auf eingesetztes Alkin, die Ausbeuten an **2** bzw. **3/4** auf umgesetztes Alkin.

Tabelle 3

Einfluss des Lösungsmittels auf die katalytische Cooligomerisation von CO₂ mit Hexin(-3)^a

Solvens	Umsatz (%)	Ausbeute 2 (%)	Ausbeute 3/4 (%)
Toluen	50	5	95
THF	96	12	88
THF/EF (7/3)	25	5	95
Toluen/AN (3/7)	78	22	78
THF/AN (8/2)	86	24	76
THF/AN (1/1)	96	29	71

^a Bedingungen, s. Tab. 2; Ligand: Cy₃P; EF = Ethylformiat, AN = Acetonitril.

Bildung von Tetraethyl-2-pyron auf 96% erhöhen, wie für das katalytische System Et₃P/Acetonitril/Ni⁰ in Tab. 4 gezeigt wird. Damit sind die für eine effektive katalytische Synthese von **2** notwendigen Bedingungen ermittelt. Die systematische Variation der Reaktionstemperaturen bzw. der Ligandkonzentrationen führt nicht zu besseren katalytischen Systemen.

Mit dieser Reaktion ist es erstmalig gelungen, ein 2-Pyron sehr selektiv auf homogen-katalytischem Wege herzustellen; bemerkenswert dabei ist, dass die katalytische Umsetzung an einem 3d-Übergangsmetallzentrum erfolgt, während bislang für selektive Cycloooligomerisationsreaktionen von CO₂ mit einem ungesättigten Substrat Edelmetallkatalysatoren notwendig waren, wenn C-C-Verknüpfungen realisiert werden sollten.

2-Pyrone sind von erheblichem Interesse, weil sie als Naturstoffe auch interessante biologische Eigenschaften besitzen [17]. Auch andere disubstituierte Alkine können unter analogen Bedingungen zu 2-Pyronen reagieren, sofern alkylsubstituierte Verbindungen eingesetzt werden. Monosubstituierte Alkine liefern zwei isomere 2-Pyrone im Molverhältnis von etwa 1/1, während Acetylen als Hauptprodukt Polyacetylen neben etwa 10% 2-Pyron bildet.

Tabelle 4

Optimierung der katalytischen Cooligomerisation von CO₂ mit Hexin(-3)^a

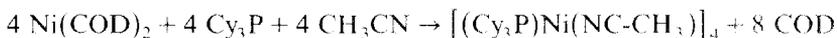
Ligand	Umsatz (%)	Ausbeute 2 (%)	Ausbeute 3/4 (%)	χ_i	RKW (%)
Cy ₃ P	96	29	71	0.3	170
Ph ₂ EtP	95	75	25	10.6	136
PhMe ₂ P	98	92	8	9.2	122
Et ₃ P	100	96	4	5.6	132

^a Solvens: THF/Acetonitril (1/1) 100 ml, Startkomplex: Ni(COD)₂ (0.8 mmol), Ligand (1.6 mmol), 3-Hexin 45–89 mmol, Reaktionstemperatur 110 °C, Reaktionszeit 16 h, CO₂-Anfangsdruck bei -50 °C 1 Mpa. χ_i : Inkrement für den elektronischen Einfluss von R nach Tolman, RKW: Raumkegelwinkel (sterischer Parameter von R).

Acetonitril als Ligand in Nickel(0)-Komplexen

Welche Ursachen die selektivitätserhöhende Wirkung von Acetonitril auf homogen-katalytische Reaktionen des CO_2 hat, ist ganz allgemein wenig bekannt. Für palladiumkatalysierte Umsetzungen wird eine direkte Komplexbildung zwischen Palladium und Acetonitril angenommen [2]. Daneben kann Acetonitril als polares Solvens auch ladungskontrollierte Reaktionen fördern und möglicherweise CO_2 über die intermediäre Bildung von Acetonitril- CO_2 -Addukten zusätzlich aktivieren.

Eine Untersuchung der Reaktion zwischen Tricyclohexylphosphan (Cy_3P) und $\text{Ni}(\text{COD})_2$ in Acetonitril/THF-Mischungen, die als Medium der katalytischen Cyclocooligomerisation eingesetzt wurden, zeigt, dass Acetonitril in diesem System tatsächlich als effektiver Ligand wirken kann, wobei sich in ca. 70%iger Ausbeute der tetranucleare Komplex **5** bildet, dessen Struktur durch Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt wurde:



5 bildet gelb-braune Kristalle, die luftempfindlich und in THF und Benzen unlöslich sind. Figur 1 zeigt, dass Acetonitril einerseits alkinanalog am Nickel(0)-Zentrum gebunden ist, andererseits durch koordinative Bindung seines freien Elektronenpaares am Stickstoffatom zu einem zweiten Nickelatom zwei Zentralatome miteinander verknüpft. Auf diese Weise resultiert eine tetramere Struktur. (ORTEP-Darstellung, Fig. 2).

Tabelle 5 zeigt relevante Bindungslängen, während in Tab. 6 die Atomkoordinaten wiedergegeben sind. Erwartungsgemäss ist die Dreifachbindung der CN-Gruppe erheblich aufgeweitet, was durch starke π -back-donation in das antibindende Orbital der CN-Bindung erklärt werden kann. Zwischen den Nickelzentralatomen bestehen keine bindenden Wechselwirkungen.

Während für Benzonitril eine Koordination der Hetero- π -Bindung nicht überraschend ist, weil diese Verbindung eine relativ hohe π -Acidität besitzt [18], wurde eine Koordination der Dreifachbindung des Acetonitrils erstmalig 1986 von Wilkinson in der Verbindung $\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{acetonitril})$ gefunden [19].

Für die katalytische Cooligomerisation von CO_2 mit ungesättigten Substraten kommt der Verbindung **5** insofern Bedeutung zu, weil damit gezeigt wurde, dass

(Fortsetzung s. S. 385)

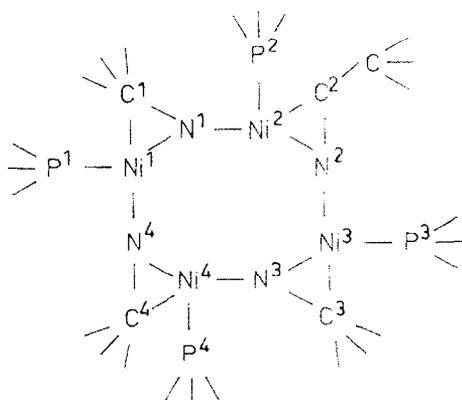


Fig. 1. Strukturprinzip und Atombezeichnung für die Verbindung **5** $[(\text{Cy}_3\text{P})\text{Ni}(\text{NCCH}_3)]_4$.

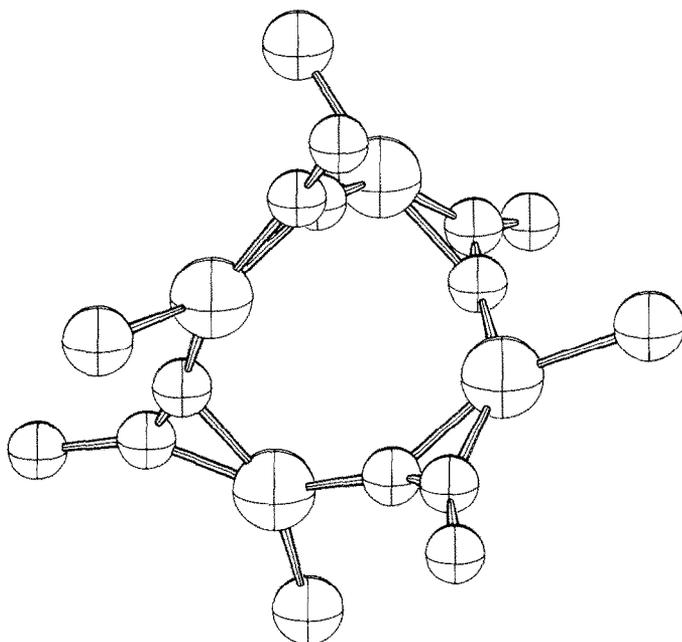


Fig. 2. ORTEP-Zeichnung der Molekülstruktur von Verbindung 5.

Tabelle 5

Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) für die Verbindung $[(C_6H_{11})_3PNi(NCCH_3)]_4$

Ni(1)–N(1)	1.937(7)	Ni(2)–N(2)	1.947(8)
Ni(1)–N(4)	1.883(9)	Ni(2)–N(1)	1.923(7)
Ni(1)–C(1)	1.867(10)	Ni(2)–C(2)	1.876(9)
Ni(1)–P(1)	2.162(4)	Ni(2)–P(2)	2.144(4)
C(1)–N(1)	1.20(1)	C(2)–N(2)	1.18(1)
Ni(3)–N(3)	1.898(7)	Ni(4)–N(4)	1.946(7)
Ni(3)–N(2)	1.934(8)	Ni(4)–N(3)	1.923(8)
Ni(3)–C(3)	1.851(10)	Ni(4)–C(4)	1.854(8)
Ni(3)–P(3)	2.176(4)	Ni(4)–P(4)	2.155(4)
C(3)–N(3)	1.22(2)	C(4)–N(4)	1.25(1)
<hr/>			
N(1)–Ni(1)–N(4)	105.6(3)		
N(1)–Ni(2)–N(2)	111.9(3)		
N(2)–Ni(3)–N(3)	105.8(3)		
N(3)–Ni(4)–N(4)	107.3(4)		
Ni(1)–N(1)–Ni(2)	122.7(4)		
Ni(2)–N(2)–Ni(3)	128.6(4)		
Ni(3)–N(3)–Ni(4)	120.0(4)		
Ni(4)–N(4)–Ni(1)	132.4(4)		
C(5)–C(1)–N(1)	137.0(9)		
C(6)–C(2)–N(2)	138.0(9)		
C(7)–C(3)–N(3)	135.5(9)		
C(8)–C(4)–N(4)	136.1(9)		

Tabelle 6

Atomkoordinaten für Verbindung 5 mit Standardabweichungen

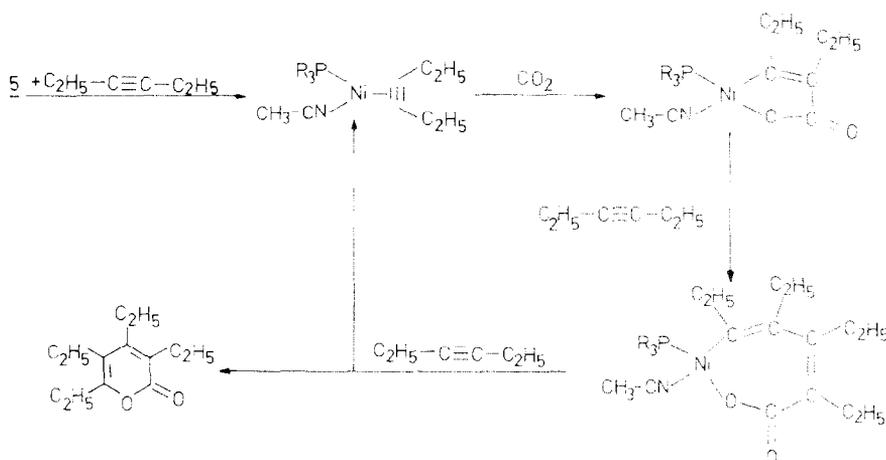
Atom	x	y	z
Ni(1)	1083(1)	4716(1)	7632(1)
Ni(2)	3150(1)	5630(1)	8211(1)
Ni(3)	2607(1)	3267(1)	6808(1)
Ni(4)	1199(1)	2626(1)	7892(1)
P(1)	-214(2)	4170(2)	7203(2)
P(2)	3741(2)	7161(2)	9047(2)
P(3)	3563(2)	3722(2)	6125(2)
P(4)	1147(2)	1321(2)	8137(2)
N(1)	2286(4)	5669(6)	7690(4)
N(2)	3201(4)	4349(6)	7740(4)
N(3)	1485(4)	2398(6)	6941(4)
N(4)	1015(5)	3826(6)	8130(5)
C(1)	1861(6)	5873(8)	7376(6)
C(2)	3644(5)	4840(7)	8311(5)
C(3)	1566(6)	2095(7)	6316(7)
C(4)	1014(6)	3523(8)	8648(7)
C(5)	2012(6)	6545(8)	7078(7)
C(6)	4192(6)	4710(8)	8817(6)
C(7)	992(8)	1212(9)	5633(6)
C(8)	908(8)	3865(10)	9448(6)
C(9)	-1045(7)	3126(9)	7549(7)
C(10)	-1956(7)	2494(11)	7222(8)
C(11)	-2453(8)	1579(10)	7509(8)
C(12)	-2332(8)	2038(11)	8390(9)
C(13)	-1402(9)	2682(11)	8729(8)
C(14)	-905(7)	3624(9)	8404(7)
C(15)	-526(6)	3439(8)	6204(6)
C(16)	75(8)	4200(9)	5821(6)
C(17)	-148(8)	3668(11)	4968(7)
C(18)	-91(8)	2626(12)	4793(7)
C(19)	-706(9)	1821(12)	5165(6)
C(20)	-427(8)	2443(9)	6015(6)
C(21)	-411(5)	5311(10)	7308(6)
C(22)	-1259(7)	5073(11)	6970(8)
C(23)	-1163(7)	6222(11)	7072(7)
C(24)	-934(7)	6911(13)	7890(9)
C(25)	-150(7)	7091(11)	8186(9)
C(26)	-226(7)	5963(11)	8129(8)
C(27)	4175(6)	7203(8)	9925(5)
C(28)	4621(8)	8273(9)	10542(6)
C(29)	5080(9)	8151(10)	11160(7)
C(30)	4397(10)	7260(12)	11440(8)
C(31)	3871(8)	6220(10)	10828(6)
C(32)	3468(7)	6338(9)	10194(6)
C(33)	4719(6)	8156(8)	8803(6)
C(34)	5360(6)	7754(8)	8670(6)
C(35)	6151(7)	8500(10)	8406(7)
C(36)	5899(7)	8638(9)	7727(7)
C(37)	5275(8)	9072(9)	7857(7)
C(38)	4468(7)	8271(8)	8088(6)
C(39)	3110(6)	7844(7)	9218(6)
C(40)	3569(6)	9026(8)	9655(7)
C(41)	2965(7)	9475(9)	9562(7)

Tabelle 6 (Fortsetzung)

Atom	x	y	z
C(42)	2134(7)	8870(10)	9850(7)
C(43)	1645(7)	7612(11)	9450(8)
C(44)	2304(5)	7222(8)	9510(6)
C(45)	4647(6)	4672(8)	6662(5)
C(46)	4911(6)	4104(9)	7060(6)
C(47)	5768(7)	5009(10)	7649(7)
C(48)	6492(7)	5598(12)	7240(8)
C(49)	6213(7)	6114(9)	6841(6)
C(50)	5368(6)	5250(9)	6255(6)
C(51)	3445(6)	4497(8)	5605(5)
C(52)	2545(6)	3814(10)	5140(7)
C(53)	2379(7)	4436(13)	4745(8)
C(54)	2481(7)	5481(11)	5252(9)
C(55)	3393(8)	6169(11)	5709(8)
C(56)	3558(6)	5527(9)	6130(7)
C(57)	3616(7)	2662(8)	5420(6)
C(58)	4133(6)	2885(8)	4844(6)
C(59)	4197(10)	1959(12)	4318(7)
C(60)	3572(9)	906(13)	4241(9)
C(61)	3049(8)	652(11)	4838(7)
C(62)	3039(8)	1623(9)	532(9)
C(63)	1387(6)	1605(7)	9143(5)
C(64)	2293(7)	2578(10)	9469(6)
C(65)	2352(10)	2925(10)	10291(7)
C(66)	2225(9)	2033(12)	10543(9)
C(67)	1359(9)	1047(10)	10214(7)
C(68)	1268(8)	642(9)	9350(6)
C(69)	47(6)	155(7)	7872(6)
C(70)	-575(6)	487(9)	8281(7)
C(71)	-1506(7)	446(9)	7997(7)
C(72)	-1797(8)	-796(11)	7190(9)
C(73)	-1157(8)	-1126(10)	6738(8)
C(74)	-224(6)	-198(8)	7033(6)
C(75)	1743(6)	730(8)	7613(6)
C(76)	1556(6)	-389(8)	7581(7)
C(77)	1988(8)	-794(11)	7019(8)
C(78)	2945(6)	-79(12)	7214(8)
C(79)	3206(5)	1100(12)	7249(8)
C(80)	2731(5)	1517(11)	7822(7)

Acetonitril tatsächlich an einem katalytisch aktivem Metallzentrum koordinieren kann.

Der genaue Ablauf der selektiven 2-Pyronbildung ist noch unbekannt, doch liegt die Annahme nahe, dass bei der Katalysatorformierung Zwischenstufen des Typs **5** gebildet werden. Durch Verdrängung des Acetonitrils aus seiner alkinanalogen Bindung bei Einwirkung von Hexin könnte dann die Komplexverbindung $(R_3P)(\text{Acetonitril})Ni(\text{alkin})$ gebildet werden (Schema 1). Wenn R_3P basisch genug ist, besitzt der Komplexrumpf die passenden elektronischen Eigenschaften, um eine Metallaringschlussreaktion mit CO_2 zu ermöglichen und die Selbstkopplung zweier Alkine zu diskriminieren, so wie das für den basische Komplexrumpf $(N-N)Ni$ in



Schema 1

einer Vielzahl von Fällen nachgewiesen wurde [12–16]. Für Hexin als Substrat modelliert die Verbindung **1** diesen Reaktionsschritt (vergl. [15]).

Schema 1 kann damit plausibel erklären, warum 2-Pyrone selektiv gebildet werden können. Die Funktion des Acetonitrils besteht danach in einer Feineinstellung elektronischer und sterischer Eigenschaften am Zentralatom Nickel(0), die die oxidative Kopplung von CO_2 und Alkin ermöglicht. Die nachfolgende Umsetzung mit einem weiteren Alkin unter Insertion in die Ni–C-Bindung und anschließende reduktive Eliminierung des organischen Produkts kann dann zum 2-Pyron **2** führen. Für den Ablauf dieses Schrittes hat Hoberg durch stöchiometrischen Umsatz eines Metallacyclus mit Acetylen-carbonsäuredimethylester Belege gefunden [15].

Experimentelles

Alle Operationen wurden unter Argon in getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt.

Synthese von **1**

10 mmol (3.2 g) 2,2'-Bipyridin-cyclooctadien(1,5)-nickel(0) und 25 mmol Hexin(–3) in 50 ml THF werden bei $-20^\circ C$ mit gereinigtem CO_2 bis zur Sättigung der Lösung versetzt. Nach 24 h Reaktion bei Raumtemperatur hat sich eine tiefrote Lösung gebildet, aus der die Verbindung **1** auskristallisiert ist. Nach der Filtration wird mit Ether gewaschen und i.V. getrocknet.

Ausbeute 65%, rote, mikrokristalline Verbindung, schwer löslich in Ether, THF und Benzen, luftempfindlich, diamagnetisch, Gef.: C, 60.2; H, 5.5; N, 8.34; Ni, 17.8; $C_{17}H_{18}N_2NiO_2$ (314.09) ber.: C, 59.86; H, 5.31; N, 8.22; Ni, 17.21%. IR (Nujol) 1608 cm^{-1} (C=O).

Synthese von **5**

7.35 mmol (2.06 g) Bis(cyclooctadien)-nickel(0) $Ni(COD)_2$ und 10.94 mmol (2.95 g) Tricyclohexylphosphan werden in 130 ml THF gelöst. Nach 15 Min werden 40 ml

Acetonitril hinzugefügt. Falls geringe Mengen eines Niederschlages vorhanden sind, wird filtriert und anschliessend bei Raumtemperatur etwa 24 h stehen gelassen. Grosse derbe braun-gelbe Kristalle können danach durch Filtration gewonnen werden. Nach dem Waschen mit Ether wird i.V. getrocknet. Eine zweite Fraktion kann als mikrokristallines Pulver aus der Mutterlauge durch Kühlen bei -30°C gewonnen werden.

Die Gesamtausbeute kann bis zu ca. 70% betragen. Gef.: N, 3.63; Ni, 15.0; P, 7.98; $\text{C}_{80}\text{H}_{144}\text{N}_4\text{Ni}_4\text{P}_4$ (1520.5) ber.: N, 3.65; Ni, 15.3; P, 8.05%. IR (Nujol) 1766 ($\text{C}\equiv\text{N}$).

Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P1$ mit folgenden kristallographischen Parametern: a 18.248(9), b 15.319(7), c 19.778(9) Å, α 107.74(5), β 89.78(7), γ = 118.93(6)°, V 4539 Å³, D_c = 1.11 g cm⁻³, Z = 8.

Die Röntgenstrukturdaten wurden mit einem Syntex-P2₁-Diffraktometer gesammelt, die Bestrahlung erfolgte mit monochromatischer Mo- K_{α} -Strahlung. Die dreidimensionalen Daten (16932 Reflexionen mit $2\theta \leq 60^{\circ}$) wurden mittels ω - 2θ -Scan-Technik gemessen. Unter Verwendung der Lehmann-Larsen-Profilmethode [20] wurden integrierte Intensitätswerte berechnet. 11640 Reflexionen mit $I \leq 3(I)$ wurden für die Strukturbestimmung und Verfeinerung verwendet.

Eine Korrektur für Lorentz- und Polarisierungseffekte, nicht aber für Absorptionseffekte wurde durchgeführt. Die Lagen der Nickel- und Phosphoratome wurden durch direkte Methoden (MULTAN 80) [21] berechnet, die Lagen der Kohlenstoff- und Stickstoffatome durch nachfolgende Elektronendichteberechnungen. Positions- und thermische Parameter wurden anschliessend durch verschiedene Cyclen der block-diagonal least-squares Verfeinerung bestimmt. Die abschliessende Verfeinerung enthält die anisotropen Temperaturfaktoren für alle Atome. Der resultierende R -Wert betrug 0.089 für $R = (\sum \|F_o| - |F_c| \| / \sum |F_o|)$.

Katalytische Umsetzungen

Die in Tab. 2–4 angegebenen Mengen Bis(cyclooctadien)-nickel(0), $\text{Ni}(\text{COD})_2$, werden in Schlenkgefässen im angegebenen Lösungsmittel gelöst bzw. suspendiert. Danach wird der in einem kleinen Glasrohr eingewogene Ligand hinzugefügt und durch Zerschlagen des Glasröhrs im Schlenkgefäss gelöst. Bei Verwendung von THF/Acetonitril-Mischungen werden zunächst Ni-Komplex und Ligand in THF gelöst, erst danach wird Acetonitril hinzugefügt. Nach dem Kühlen auf -78°C wird Hexin(-3) zugegeben. Die gekühlte Lösung wird nunmehr in einen auf -78°C abgekühlten 250-ml-Stahlautoklaven unter Luftausschluss eingefüllt, und in die kalte Lösung wird gereinigtes CO_2 bis zu einem Druck von 1 MPa eingeleitet. Der Autoklav wird nunmehr unter Rühren der Reaktionsmischung 20 h auf 110°C erhitzt. Das abgekühlte Reaktionsgemisch wird nach vorsichtigem Ablassen des überschüssigen CO_2 in einen Reaktionskolben überführt, dann wird das Solvens i.V. entfernt.

Das zurückbleibende gelbe Öl wird in 100 ml Toluol gelöst und auf einer 20 cm langen Chromatographiesäule, die mit Al_2O_3 (neutral) beschickt ist, gereinigt. Eluationsmittel ist Toluol/Chloroform (1/1). Der metallhaltige Rückstand verbleibt auf der Säule, die organischen Produkte werden durch Eluieren gewonnen und anschliessend gaschromatographisch untersucht.

Tetraethyl-2-pyron (2) [8]. IR (CCl_4) 1700ss ($\text{C}=\text{O}$), 1630s ($\text{C}=\text{C}$), 1550m cm⁻¹; MS: 208 (M^+), 180, 165, 151.

*Pentaethyl-5,1-(propenyl)-1,3-cyclopentadien (3) [8]. IR (CCl₄) 1460, 965 cm⁻¹ (*trans*-C=C); MS: 246 (*M*⁺), 217, 189, 161.*

Literatur

- 1 S. Inoue und N. Yamazaki, *Organic and Bio-organic Chemistry of Carbon Dioxide*, Kodansha, Tokyo, 1982. A. Behr in W. Keim (Hrsg), *Catalysis in C₁-Chemistry*, Dordrecht, Boston, Lancaster, 1983, S. 169-208. D. Walther, E. Dinjus und J. Sieler, *Z. Chem.*, 23 (1983) 237.
- 2 A. Behr, K.-D. Juszak und W. Keim, *Synthesis*, 7 (1983) 576; A. Behr und K.-D. Juszak, *J. Organomet. Chem.*, 255 (1983) 263; A. Behr, R. He, K.-D. Juszak, C. Krüger und Y.-H. Tsay, *Chem. Ber.*, 119 (1986) 991.
- 3 Y. Sasaki, Y. Inoue und H. Hashimoto, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1976) 605; Y. Inoue, Y. Sasaki und H. Hashimoto, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 51 (1978) 2375.
- 4 A. Musco, C. Perego und V. Tartari, *Inorg. Chim. Acta*, 28 (1978) 147; A. Musco, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, (1980) 693.
- 5 A. Behr und U. Kanne, *J. Organomet. Chem.*, 309 (1986) 215.
- 6 Y. Inoue, T. Hibi, M. Satake und H. Hashimoto, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1979) 982.
- 7 P. Binger und H.-J. Weintz, *Chem. Ber.*, 117 (1984) 654.
- 8 Y. Inoue, Y. Itoh und H. Hashimoto, *Chem. Lett.*, (1978) 633; Y. Inoue, Y. Itoh, H. Kazama und H. Hashimoto, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 53 (1980) 3329.
- 9 Y. Sasaki und P.H. Dixneuf, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1986) 790; Y. Sasaki und H.P. Dixneuf, *J. Org. Chem.*, 52 (1987) 314.
- 10 Y. Sasaki, *Tetrahedron Lett.*, 27 (1986) 1573.
- 11 K. Schneider und W. Bert, *Ger. Offen DE 3,433,403* (1986), *Chem. Abstr.*, 105 (1986) 115047 z.
- 12 D. Walther und E. Dinjus, *Z. Chem.*, 21 (1981) 415. D. Walther, E. Dinjus, J. Sieler, J. Kaiser, O. Lindqvist und L. Anderson, *J. Organomet. Chem.*, 240 (1982) 289. D. Walther, E. Dinjus und V. Herzog, *Z. Chem.*, 23 (1983) 188.
- 13 E. Dinjus, J. Kaiser, J. Sieler und D. Walther, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 483 (1981) 63; J. Kaiser, J. Sieler, U. Braun, L. Golic, E. Dinjus und D. Walther, *J. Organomet. Chem.*, 224 (1982) 81.
- 14 D. Walther und E. Dinjus, *Z. Chem.*, 22 (1982) 228; D. Walther, E. Dinjus, J. Sieler, N.N. Thanh, W. Schade und L. Anderson, *Z. Naturforsch. B*, 38 (1983) 835. E. Dinjus und D. Walther, *Z. Chem.*, 23 (1983) 303; H. Hoberg und D. Schaefer, *J. Organomet. Chem.*, 255 (1983) C15. H. Hoberg, D. Schaefer und B.W. Oster, *J. Organomet. Chem.*, 266 (1984) 313.
- 15 G. Burkhart und H. Hoberg, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 75. H. Hoberg, D. Schaefer und G. Burkhart, *J. Organomet. Chem.*, 228 (1982) C21; H. Hoberg, D. Schaefer, G. Burkhart, C. Krueger und M.J. Romão, *J. Organomet. Chem.*, 266 (1984) 203.
- 16 H. Hoberg und D. Schaefer, *J. Organomet. Chem.*, 238 (1982) 383; H. Hoberg und D. Schaefer, *J. Organomet. Chem.*, 251 (1983) C51; D. Walther, E. Dinjus, J. Sieler, L. Anderson und O. Lindqvist, *J. Organomet. Chem.*, 276 (1984) 99; A. Behr und G. Thelen, *C₁ Mol. Chem.*, 2 (1984) 137; A. Behr und U. Kanne, *J. Organomet. Chem.*, 317 (1986) C41; D. Walther, E. Dinjus und J. Sieler, *Z. Chem.*, 23 (1983) 237; H. Hoberg, Y. Peres und A. Milchereit, *J. Organomet. Chem.*, 307 (1986) C38; H. Hoberg, Y. Peres und A. Milchereit, *J. Organomet. Chem.*, 307 (1986) C41; H. Hoberg und B.W. Oster, *J. Organomet. Chem.*, 266 (1984) 321.
- 17 W.B. Mors, M.T. Magalhaes und O.R. Gottlieb, *Fortschr. Chem. Org. Naturstoffe*, 20 (1962) 132.
- 18 J.W. Bassi, C. Benedicenti, M. Calcarerna und G. Rucci, *J. Organomet. Chem.*, 117 (1976) 285.
- 19 T.C. Wright, G. Wilkinson, M. Motevalli und M.B. Hursthouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1986) 2017.
- 20 M.S. Lehmann und F.K. Larsen, *Acta Cryst. A*, 30 (1974) 580.
- 21 P. Main, M.M. Woolfson und G. Germain, *MULTAN: A Computer Program for the automatic Solution of Crystal Structures*, Department of Physics, University of York, York, 1976.