

Neuartige funktionalisierte (η^3 -Allyl)nickelkomplexe: Darstellung, Struktur und ihr Einsatz als Edukt zur C–C-Verknüpfung

H. Hoberg *, G. Heger, C. Krüger ** und Y.-H. Tsay **

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

(Eingegangen den 5. Januar 1988)

Abstract

The σ -carbamoyl-nickel(II) complex $(\text{Et}_2\text{NH})_2\text{Ni}(\text{CONEt}_2)\text{I}$ (I) undergoes an insertion reaction with 1,2-propadiene (II) to form the (η^3 -allyl)nickel(II) complex (III), the molecular structure of which was determined by X-ray crystallography. III undergoes intermolecular C–C coupling in the presence of ammonia. When III is treated with alkenes, e.g. 1,2-propadien (II), 2-bicyclo[2.2.1]hepten (IX) or 3,3-dimethyl-1-cyclopropene (XIV), 1/1 insertion occurs, followed by further reactions, depending upon the particular substrate involved. Several novel nickel complexes were isolated as intermediates in these sequences of reactions. Their structures were determined by X-ray diffraction studies or spectroscopic methods as well as by identification of the carboxylic amides formed on hydrolysis. The mechanisms and special features of these reactions are discussed.

Zusammenfassung

Der σ -Carbamoylnickel(II)komplex $(\text{Et}_2\text{NH})_2\text{Ni}(\text{CONEt}_2)\text{I}$ (I) reagiert mit 1,2-Propadien (II) unter Insertion zur (η^3 -Allyl)nickel(II)-Verbindung (III). Ihr molekularer Aufbau liess sich mit Hilfe der Kristallstrukturanalyse ermitteln. Unter dem Einfluss von Ammoniak wird an III eine intermolekulare C–C-Verknüpfung induziert. Durch Umsetzung von III mit Alkenen, wie z.B. 1,2-Propadien (II), 2-Bicyclo[2.2.1]hepten (IX) oder 3,3-Dimethyl-1-cyclopropen (XIV), erfolgt 1/1 Insertion, worauf sich in Abhängigkeit vom Substrat Folgereaktionen anschliessen. Mehrere neuartige Nickel-Produkt-Komplexe als Zwischenstufen der Reaktionsfolgen wurden isoliert. Ihre Strukturen konnten entweder durch Röntgenbeugung, mit

* Korrespondenzautor.

** Kristallstrukturanalyse.

spektroskopischen Methoden oder darüber hinaus auch noch durch die im Zuge der Protonolyse anfallenden Carbonsäureamide abgesichert werden. Die Mechanismen und Besonderheiten der Reaktionsabläufe werden diskutiert.

Einleitung

Es ist bekannt, dass durch Einwirkung von Kohlenmonoxid auf Nickel(II)-halogenide unter basischen Bedingungen (z.B. in Gegenwart von primären oder sekundären Aminen) im Verlauf einer reduktiven Eliminierung Nickel(0) und Oxalsäurederivate [1] entstehen. Hingegen werden bei Anwesenheit von C–C-Mehrfachbindungssystemen, wie z.B. 1-Alkinen in Abhängigkeit von den Bedingungen entweder in einer Substitutionsreaktion, unter Erhalt der C–C-Dreifachbindung, Alkincarboxamide [2] oder im Verlauf einer Addition Maleinsäure-Derivate erhalten [3]. Beim Einsatz von disubstituierten Alkinen, wie z.B. 2-Butin, wird neben der stöchiometrischen Reaktion zu 1,2-dicarbamoylierten Verbindungen auch in einer katalytischen Umsetzung die Bildung von Amino- γ -Lactonen beobachtet [4]. Angemerkt sei weiterhin, dass mit 1,3-Dienen Diencarboxamide [5] und mit 1,2-Dienen Aminoamide [6] zugänglich sind. Als gemeinsame Zwischenstufe der aufgeführten Reaktionen werden Verbindungen des Typs $L_2Ni(CONEt_2)X$ ($L = Et_2NH$, $X = Cl, Br, I$) postuliert, von denen schon ein Vertreter isoliert und dessen Reaktionsverhalten gegenüber 1,2-Propadien unter Ausbildung einer (η^3 -Allyl)nickel(II)verbindung ermittelt wurde [7]. Wir wollen nun belegen, wie der η^3 -(2-Carbamoyl)allyl-Nickelkomplex weiteren C–C-Verknüpfungen zugänglich ist. Darüber hinaus werden sowohl intermolekulare C–C-Kupplungs- als auch Insertionsreaktionen mit aktivierten C–C-Doppelbindungssystemen beschrieben.

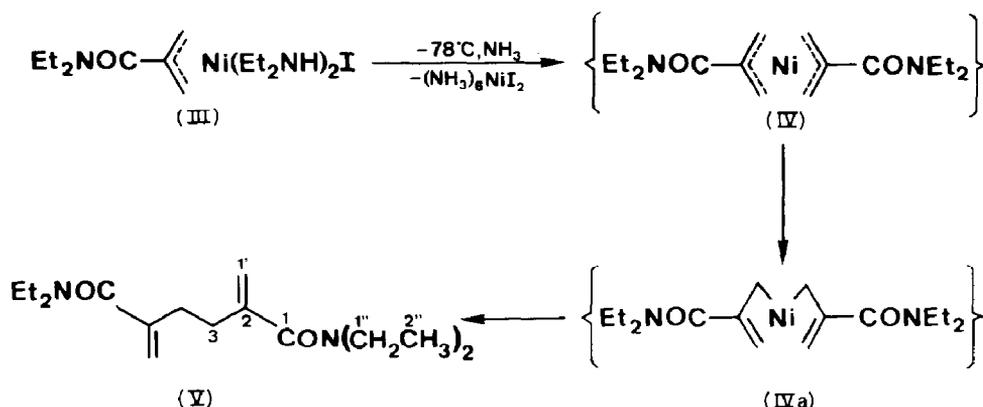
Ergebnisse

Wie bereits gezeigt, entsteht bei der Umsetzung von $(Et_2NH)_2Ni(CONEt_2)I$ (I) mit 1,2-Propadien (II) im Molverhältnis 1/1 Bis-diethylamino- η^3 -(2-carbamoyl)allyl-nickeliodid (III) in 95%iger Ausbeute [7].



Bekannt ist, dass (η^3 -Allyl)nickel(II)halogenide unter dem Einfluss von koordinierenden Solventien, wie z.B. DMF, NH_3 oder H_2O , im Verlauf einer intermolekularen C–C-Verknüpfung zu 1,5-Hexadienen reagieren [8]. Es galt nun zu prüfen, ob der durch einen Carbamoyl-Rest am C(2) des Allyl-Liganden funktionalisierte (η^3 -Allyl)nickel(II)iodid-Komplex (III) das gleiche Reaktionsverhalten zeigt.

Beim Einleiten von Ammoniak in eine Suspension von III in Et_2O bei $-78^\circ C$ erfolgt eine Farbänderung von gelb nach hellrot, wobei gleichzeitig $(NH_3)_6NiI_2$ ausfällt. Eine anschließende Erwärmung auf Raumtemperatur führt zur Nickelabscheidung. Die destillative Auftrennung der Reaktionsmischung liefert Methacrylsäure-*N,N*-diethylamid, *N,N*-Diethyl-3-aminomethacrylsäure-*N',N'*-diethylamid – Verbindungen, die bereits bei der Protonolyse bzw. der Aminolyse von III erhalten wurden [6] – und V, im Molverhältnis von ca. 1/1/1.5. Bei V handelt es sich um das angestrebte C–C-Verknüpfungsprodukt (Ausbeute 35.5%).



Schema 1

Wenn auch die Ausbeute an V noch keinen optimalen Wert erreicht hat, wird doch deutlich, dass sich auch die mit einem Carbamoylrest funktionalisierte η^3 -Allylgruppe in III zur intermolekularen Dimerisationsreaktion unter Bildung des dicarbamoylierten 1,5-Hexadiens V eignet. Für die Bildung von V schlagen wir die Reaktionsfolge gemäss Schema 1 vor, wobei die C-C-Verknüpfung vermutlich nur aus der η^1 -Allylform (IVa) erfolgt.

In diesem Zusammenhang wollten wir feststellen, ob die η^1 -Allylstufe (IIIa) Insertionsreaktionen von C-C-Doppelbindungen zugänglich ist. Substrate mit C-X-Mehrfachbindungssystemen, wie z.B. Aldehyde oder Imine – die sicherlich ein ausgeprägt nukleophiles Verhalten zeigen – schieden von vornherein aus, da Nebenreaktionen mit dem als Ligand am zentralen Nickel fixierten Et_2NH zu erwarten waren. Versuche das Ethen als Reaktionspartner einzusetzen, schlugen fehl. Auch Styrol, ein durch den $-I$ -Effekt aktiviertes Alken, reagiert ebenfalls nicht mit III. Es lag daher nahe, die Reaktivität von III gegenüber weiterem 1,2-Propadien (II) zu ermitteln.

Lässt man auf III in THF bei 20°C II im Molverhältnis 1/3 einwirken, so erfolgt eine Farbveränderung von hellrot nach dunkelbraun, was auf eine Reaktion hindeutet. Nach Abkühlen scheidet sich ein brauner Feststoff VI ab. Aus der Elementaranalyse geht hervor, dass VI sich offensichtlich aus je einem Moläquivalent II und III zusammensetzt. Die Hydrolyse liefert hierzu eine Bestätigung und erste Hinweise auf die Art der Verknüpfung; es entsteht das Carbonsäureamid VIIa. Bei Einwirkung von CO unter Zusatz von Et_2NH bildet sich, wie zu erwarten, das Aminoamid VIIb; das spricht ebenfalls für die Struktur von VI. Hieraus folgt, dass II mit III im Sinne einer 1/1 C-C-Verknüpfung reagiert hat und somit auch funktionalisierte η^3 -Allyl-Systeme Insertionsreaktionen zugänglich sind.

Die bisher aufgeführten Ergebnisse belegen, dass der (η^3 -Allyl)nickeliodid-Komplex (III) schon bei Raumtemperatur bereitwillig mit II unter 1/1-Verknüpfung zu VI reagiert, wobei erneut eine η^3 -Allylgruppe gebildet wird.

Überraschend ist, dass sich trotz der zur Darstellung von VI aus II und III eingesetzten Moläquivalente (3/1) keine Hinweise auf eine weitere Insertion von II finden. III und VI unterscheiden sich in ihren Strukturen offenbar erheblich, denn wie aus der Elementaranalyse ersichtlich, liegen in III im Gegensatz zu VI zwei Aminliganden vor. Zur Strukturbestimmung konnten NMR-spektroskopische Mes-

Tabelle 1

CO- und NH-Valenzschwingungsbanden im IR (KBr cm^{-1})

Verbindung	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{CO})$
III	3130	1635
VI	3210	1600

sungen nicht herangezogen werden, da III trotz mehrfachen Umkristallisierens immer noch paramagnetische Verunreinigungen enthielt. Den IR-Spektren von III bzw. VI ist aufgrund der Lage der NH-Valenzschwingungsbande zu entnehmen (Tabelle 1), dass das Et_2NH in III vermutlich fester gebunden ist als in VI. Diese Beobachtung steht jedoch im Widerspruch mit der abgestuften Reaktivität $\text{III} > \text{VI}$.

Schliesslich gelang es sowohl von III als auch von VI Einkristalle zu züchten. Aus den Ergebnissen der Kristallstrukturuntersuchung sollte es möglich sein, auf das unterschiedliche Reaktionsverhalten zu schliessen.

Kristallstrukturanalysen

Es handelt sich bei III und VI um die ersten, auch durch Kristallstrukturanalyse charakterisierten (η^3 -Allyl)nickelkomplexe, bei denen zur Stabilisierung keine Phosphane, sondern sekundäre Amine als Liganden fungieren.

So liegt bei III eine pseudo-planar-quadratische Anordnung der Liganden um das Zentralatom vor. Für (η^3 -Allyl)-Verbindungen typisch ist die Bindung $\text{Ni}-\text{C}(2)$ gegenüber den Bindungen $\text{Ni}-\text{C}(1)$ und $\text{Ni}-\text{C}(3)$ um 0.04 \AA verkürzt. Der Winkel zwischen der Ebene $\text{C}(1), \text{C}(2), \text{C}(3)$ und der Ebene, die durch die Carbonylgruppe, $\text{C}(2)$ und $\text{N}(1)$ aufgespannt wird, beträgt 65.2° , so dass zumindest im Kristall Konjugationseffekte wenig begünstigt werden. Durch Eintritt des zweiten Aminliganden in die Koordinationssphäre des Nickels tritt eine Trennung zum ionischen Komplex ein ($\text{Ni}-\text{I} \ 4.713 \text{ \AA}$).

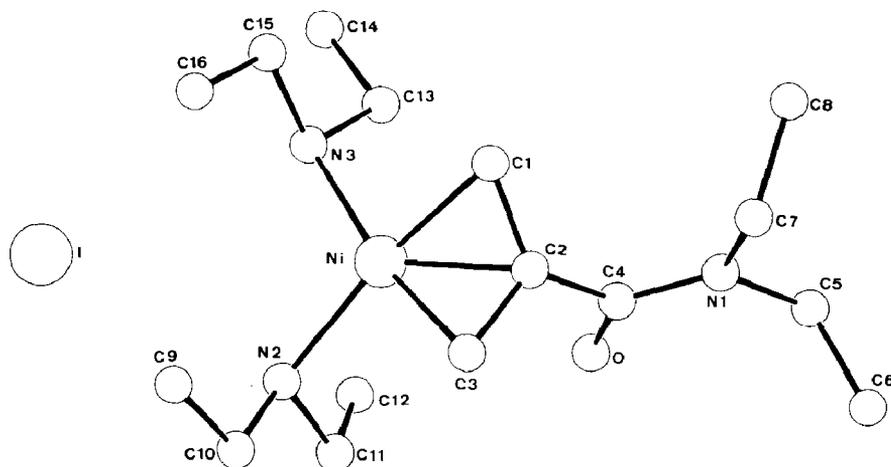


Fig. 1. Kristallstruktur von III.

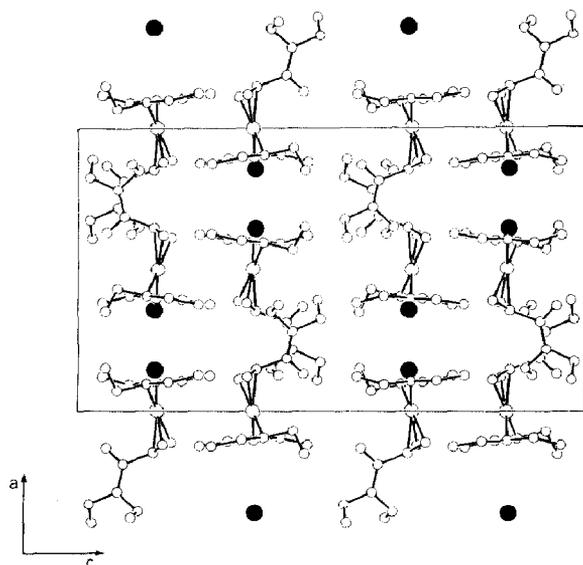


Fig. 2. Elementarzelle von III.

Daten zur Kristallstrukturanalyse von III [9*]

Formel	$C_{16}H_{36}OIN_3Ni$	$Z = 8$
M_r	472.1	Raumgruppe: <i>Pbca</i> (Nr. 61)
a	13.272(3) Å	orthorhombisch
b	13.451(4) Å	$\mu(Mo-K\alpha)$ 23.93 cm^{-1}
c	23.480(4) Å	λ 0.71069 Å
V	4191.7 Å ³	$\sin \theta / \lambda_{max}$ 0.6454
d_c	1.50 $g\ cm^{-3}$	$F(000)$ 1936
Gemessene Refl.:	5239 (+ $h + k + l$)	Graphit-Monochromator
Unabhängige Refl.:	4696	
Beobachtete Refl.:	3632	
verf. Parameter:	343	
R :	0.028	
R_w :	0.031 ($w = 1/\sigma^2(F_0)$)	
EOF:	1.54	
max. Shift/Error:	0.53	
Restelektronendichte ρ :	1.02 $e\text{Å}^{-3}$	
empirische Absorptionskorrektur	max: 1.206 min: 0.771	

Wie bei III nehmen in VI die Liganden eine pseudo-planar-quadratische Anordnung um das Nickelatom ein, wobei nunmehr eine Koordinationsstelle durch ein Iod-Atom besetzt ist (Ni–I 2.521(1) Å). Ein hierdurch induzierter *trans*-Effekt wird an einer gegenüber III deutlich verlängerten Bindung Ni–C(3) erkennbar. Die freie Rotation des voluminösen Restes, bestehend aus der Methylen- und Carbamoylgruppe, um die C(2)–C(4)-Bindung schirmt vermutlich eine fünfte

* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.

Tabelle 2

Bindungsabstände (Å) und Bindungswinkel (°) von III

Ni–N(2)	2.002(3)	C(3)–Ni–C(2)	41.4(1)
Ni–N(3)	1.995(3)	C(3)–Ni–C(1)	73.1(1)
Ni–C(1)	2.016(3)	C(3)–Ni–N(3)	167.5(1)
Ni–C(2)	1.976(3)	C(3)–Ni–N(2)	94.3(1)
Ni–C(3)	2.016(3)	C(2)–Ni–C(1)	41.7(1)
O–C(4)	1.236(4)	C(2)–Ni–N(3)	129.9(1)
N(1)–C(4)	1.351(4)	C(2)–Ni–N(2)	128.4(1)
N(1)–C(5)	1.476(4)	C(1)–Ni–N(3)	94.9(1)
N(1)–C(7)	1.468(4)	C(1)–Ni–N(2)	167.2(1)
N(2)–C(10)	1.494(4)	N(3)–Ni–N(2)	97.5(1)
N(2)–C(11)	1.495(4)	C(7)–N1–C(5)	116.6(2)
N(3)–C(13)	1.504(4)	C(7)–N1–C(4)	124.1(3)
N(3)–C(15)	1.494(4)	C(5)–N(1)–C(4)	119.1(3)
C(1)–C(2)	1.422(4)	C(11)–N(2)–C(10)	108.9(2)
C(2)–C(3)	1.412(4)	C(11)–N(2)–Ni	112.2(2)
C(2)–C(4)	1.515(4)	C(10)–N(2)–Ni	116.8(2)
C(5)–C(6)	1.526(5)	C(15)–N(3)–C(13)	111.0(2)
C(7)–C(8)	1.523(5)	C(15)–N(3)–Ni	115.1(2)
C(9)–C(10)	1.517(5)	C(13)–N(3)–Ni	111.6(2)
C(11)–C(12)	1.513(5)	C(2)–C(1)–Ni	67.6(2)
C(13)–C(14)	1.522(5)	C(4)–C(2)–C(3)	117.9(3)
C(15)–C(16)	1.511(5)	C(4)–C(2)–C(1)	124.3(3)
		C(4)–C(2)–Ni	115.5(2)
		C(3)–C(2)–C(1)	115.9(3)
		C(3)–C(2)–Ni	70.8(2)
		C(1)–C(2)–Ni	70.7(2)
		C(2)–C(3)–Ni	67.8(2)
		C(2)–C(4)–N(1)	117.2(3)
		C(2)–C(4)–O	119.1(3)
		N(1)–C(4)–O	123.7(3)
		C(6)–C(5)–N(1)	112.0(3)
		C(8)–C(7)–N(1)	113.1(3)
		C(9)–C(10)–N(2)	112.5(3)
		C(12)–C(11)–N(2)	112.5(3)
		C(14)–C(13)–N(3)	114.5(3)
		C(16)–C(15)–N(3)	112.0(3)

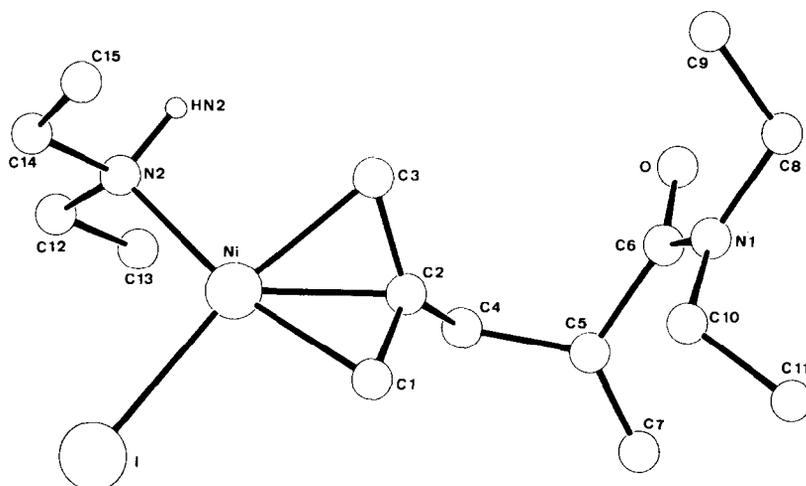


Fig. 3. Kristallstruktur von VI.

Daten zur Kristallstrukturanalyse von VI [9*]

Formel	$C_{15}H_{29}OINiN_2$	$Z = 4$	
M_r	439.0	Raumgruppe: $P2_1/n$ (Nr. 14)	
a	12.733(2) Å	monoklin	
b	8.079(1) Å	μ (Mo- K_α)	25.27 cm^{-1}
c	19.388(2) Å	λ	0.71069 Å
β	97.06(1)°	$\sin \theta / \lambda_{max}$	0.6463
V	1979.4 Å ³	$F(000)$	888
d_c	1.47 $g\ cm^{-3}$	Graphit-Monochromator	
Gemessene Refl.:	4936 ($\pm h + k + l$)		
Unabhängige Refl.:	4487		
Beobachtete Refl.:	2936		
verf. Parameter:	181		
R :	0.054		
R_w :	0.060 ($w = 1/\sigma^2(F_o)$)		
EOF:	2.90		
max. Shift/Error:	0.42		
Restelektronendichte ρ :	0.72 $e\text{Å}^{-3}$		
empirische Absorptionskorrektur max:	1.575 min: 0.319		

Koordinationsstelle am Zentralatom ab. Ein zweites Diethylamin kann deshalb nicht in die Nähe des Metallatoms gelangen.

C-C-Verknüpfungsreaktionen

Nachdem die Strukturen der Komplexe III und VI vorlagen, beide enthalten eine (η^3 -Allyl)nickel-Gruppe am zentralen Nickelatom, schien es von Interesse festzustellen, ob VI unter verschärften Bedingungen nicht doch mit II unter Insertion reagieren würde.

Eine Umsetzung von VI mit II (Molverhältnis 1/3) in THF bei 60 °C führt nach der Protonolyse zu einem Produktgemisch, in dem mit Hilfe der GC/MS-Kopplung die Verbindung VIII mit dem Molekülpeak m/z 221 nachgewiesen wurde. Dies belegt, dass eine Insertion von II in VI stattgefunden hat. Auf eine Isolierung und Charakterisierung zur Strukturabsicherung wurde verzichtet, denn bereits dieses Ergebnis macht deutlich, dass VI bei 60 °C das gleiche Reaktionsverhalten zeigt wie III unter milderen Bedingungen (20 °C). Offensichtlich entsteht unter den drastischeren Bedingungen aus VI eine dem Kationenkomplex III ähnliche, reaktive Spezies.

Da III eine ausgeprägtere Reaktivität zeigt als VI, erschien es lohnenswert, seine Additionsfähigkeit gegenüber anderen C-C-Doppelbindungssystemen zu testen. Nach den vorliegenden Erfahrungen boten sich hierfür besonders die durch Ringspannung aktivierten Alkene, wie 2-Bicyclo[2.2.1]hepten (IX) und 3,3-Dimethyl-1-cyclopropan (XIV) an.

Zunächst wurde III mit IX (Molverhältnis 1/5) bei 20 °C in THF umgesetzt. Die hydrolytische Aufarbeitung ergab wiederum ein Produktgemisch, in dem durch GC/MS-Kopplung eine Verbindung mit dem Molekülpeak m/z 235 nachweisbar war, ein Hinweis auf eine 1/1-Verknüpfung von III mit IX. Nach einer Reihe von Versuchen wurde schliesslich bei 45 °C (Molverhältnis III/IX 1/5) in THF eine Ausbeutesteigerung erreicht. Nach Hydrolyse und säulenchromatographischer Trennung liessen sich zwei Hauptkomponenten isolieren. Die Massenspektrometrie

Tabelle 3

Atomkoordinaten und thermische Parameter von III ($U_{eq} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* \bar{a}_i \cdot \bar{a}_j$)

Atom	x	y	z	U_{eq}
I	0.1436(1)	0.0151(1)	0.1511(1)	0.019
Ni	0.4984(1)	0.0049(1)	0.1563(1)	0.015
O	0.6306(2)	-0.0743(2)	0.0572(1)	0.034
N(1)	0.7820(2)	-0.0034(2)	0.0789(1)	0.018
N(2)	0.3971(2)	-0.1053(2)	0.1542(1)	0.019
N(3)	0.4055(2)	0.1155(2)	0.1354(1)	0.017
C(1)	0.6195(2)	0.0932(2)	0.1676(2)	0.022
C(2)	0.6465(2)	-0.0041(2)	0.1495(1)	0.019
C(3)	0.6114(2)	-0.0828(2)	0.1839(2)	0.020
C(4)	0.6858(2)	-0.0291(2)	0.0907(1)	0.019
C(5)	0.8259(2)	-0.0328(3)	0.0237(1)	0.023
C(6)	0.8904(3)	-0.1263(3)	0.0287(2)	0.040
C(7)	0.8505(2)	0.0434(2)	0.1199(1)	0.020
C(8)	0.8735(3)	0.1516(3)	0.1058(2)	0.030
C(9)	0.3757(3)	-0.1156(3)	0.2600(2)	0.028
C(10)	0.3930(3)	-0.1722(2)	0.2050(2)	0.024
C(11)	0.4064(3)	-0.1675(2)	0.1018(2)	0.024
C(12)	0.3807(3)	-0.1105(3)	0.0482(2)	0.028
C(13)	0.4289(2)	0.1563(2)	0.0773(1)	0.021
C(14)	0.3502(3)	0.2278(3)	0.0540(2)	0.028
C(15)	0.3980(3)	0.1971(2)	0.1783(2)	0.021
C(16)	0.3743(3)	0.1580(3)	0.2371(2)	0.026
HN(2)	0.347(3)	-0.084(3)	0.154(2)	0.032
HN(3)	0.348(2)	0.088(2)	0.134(1)	0.009
H(1a)	0.629(2)	0.150(3)	0.143(1)	0.026
H(1b)	0.614(3)	0.104(3)	0.212(2)	0.039
H(3a)	0.607(3)	-0.070(3)	0.224(2)	0.030
H(3b)	0.616(2)	-0.150(3)	0.170(1)	0.021
H(5a)	0.769(2)	-0.044(2)	-0.005(1)	0.017
H(5b)	0.867(3)	0.018(2)	0.008(2)	0.022
H(6a)	0.952(3)	-0.119(3)	0.056(2)	0.039
H(6b)	0.924(3)	-0.140(3)	-0.008(2)	0.036
H(6c)	0.847(3)	-0.188(3)	0.042(2)	0.052
H(7a)	0.914(2)	0.006(2)	0.122(1)	0.017
H(7b)	0.824(2)	0.034(2)	0.156(1)	0.004
H(8a)	0.933(3)	0.177(3)	0.135(2)	0.041
H(8b)	0.910(3)	0.158(3)	0.068(2)	0.046

267

Tabelle 2

Bindungsabstände (Å) und Bindungswinkel (°) von III

Ni-N(2)	2.002(3)	C(3)-Ni-C(2)	41.4(1)
Ni-N(3)	1.995(3)	C(3)-Ni-C(1)	73.1(1)
Ni-C(1)	2.016(3)	C(3)-Ni-N(3)	167.5(1)
Ni-C(2)	1.976(3)	C(3)-Ni-N(2)	94.3(1)
Ni-C(3)	2.016(3)	C(2)-Ni-C(1)	41.7(1)
O-C(4)	1.236(4)	C(2)-Ni-N(3)	129.9(1)
N(1)-C(4)	1.351(4)	C(2)-Ni-N(2)	128.4(1)
N(1)-C(5)	1.476(4)	C(1)-Ni-N(3)	94.9(1)
N(1)-C(7)	1.468(4)	C(1)-Ni-N(2)	167.2(1)
N(2)-C(10)	1.494(4)	N(3)-Ni-N(2)	97.5(1)
N(2)-C(11)	1.495(4)	C(7)-N1-C(5)	116.6(2)
N(3)-C(13)	1.504(4)	C(7)-N1-C(4)	124.1(3)
N(3)-C(15)	1.494(4)	C(5)-N(1)-C(4)	119.1(3)

Tabelle 3 (Fortsetzung)

Atom	x	y	z	U_{eq}
H(14c)	0.355(2)	0.288(3)	0.073(2)	0.022
H(15a)	0.343(3)	0.241(3)	0.165(2)	0.041
H(15b)	0.465(2)	0.237(2)	0.178(1)	0.022
H(16a)	0.359(3)	0.218(3)	0.265(2)	0.033
H(16b)	0.430(3)	0.116(3)	0.254(1)	0.031
H(16c)	0.320(3)	0.112(3)	0.236(2)	0.029

lieferte die Molekülpeaks m/z 233 und m/z 235. Die Strukturzuordnungen erfolgten unter Einsatz der NMR-Spektroskopie. Entgegen der Erwartung erweist sich jedoch das Amid mit m/z 235 nicht als die angestrebte Verbindung Xa, sondern als der Trizyklus XIII, bei dem *cis/trans*-Isomerie durch die Stellung der Carbamoylgruppe vorliegt (Verhältnis *cis/trans* ca. 1/3). Bei der Verbindung XII mit m/z 233 handelt es sich ebenfalls um ein trizyklisches System, das im Vergleich zu XIII jedoch eine C-C-Doppelbindung enthält. Sowohl XII als auch XIII bestehen aus einem Norbornangerüst mit *exo*-annelliertem Fünfring. Offenbar leiten sich beide von der gleichen Nickel-Zwischenstufe XI ab.

Die Umsetzung von III mit IX lässt sich folgendermassen formulieren (Schema 3): Die C-C-Verknüpfung wird durch den Einschub von IX in die (η^1 -Allyl)-Form des Nickelkomplexes IIIa eingeleitet und ergibt X. Eine sich anschliessende intramolekulare Insertion der C-C-Doppelbindung in die NiC- σ -Bindung von X führt zum energetisch begünstigten Fünfring und liefert das trizyklische System XI. Während durch Hydrolyse von XI der gesättigte Trizyklus XIII entsteht, führt eine β -H-Eliminierung (Abspaltung von HNiI) unmittelbar zu XII. Bisher wurde gezeigt,

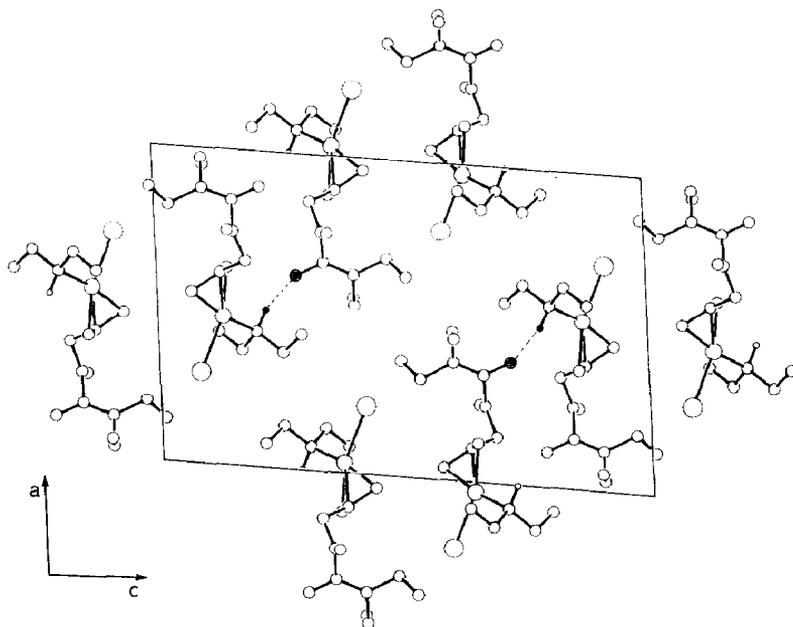
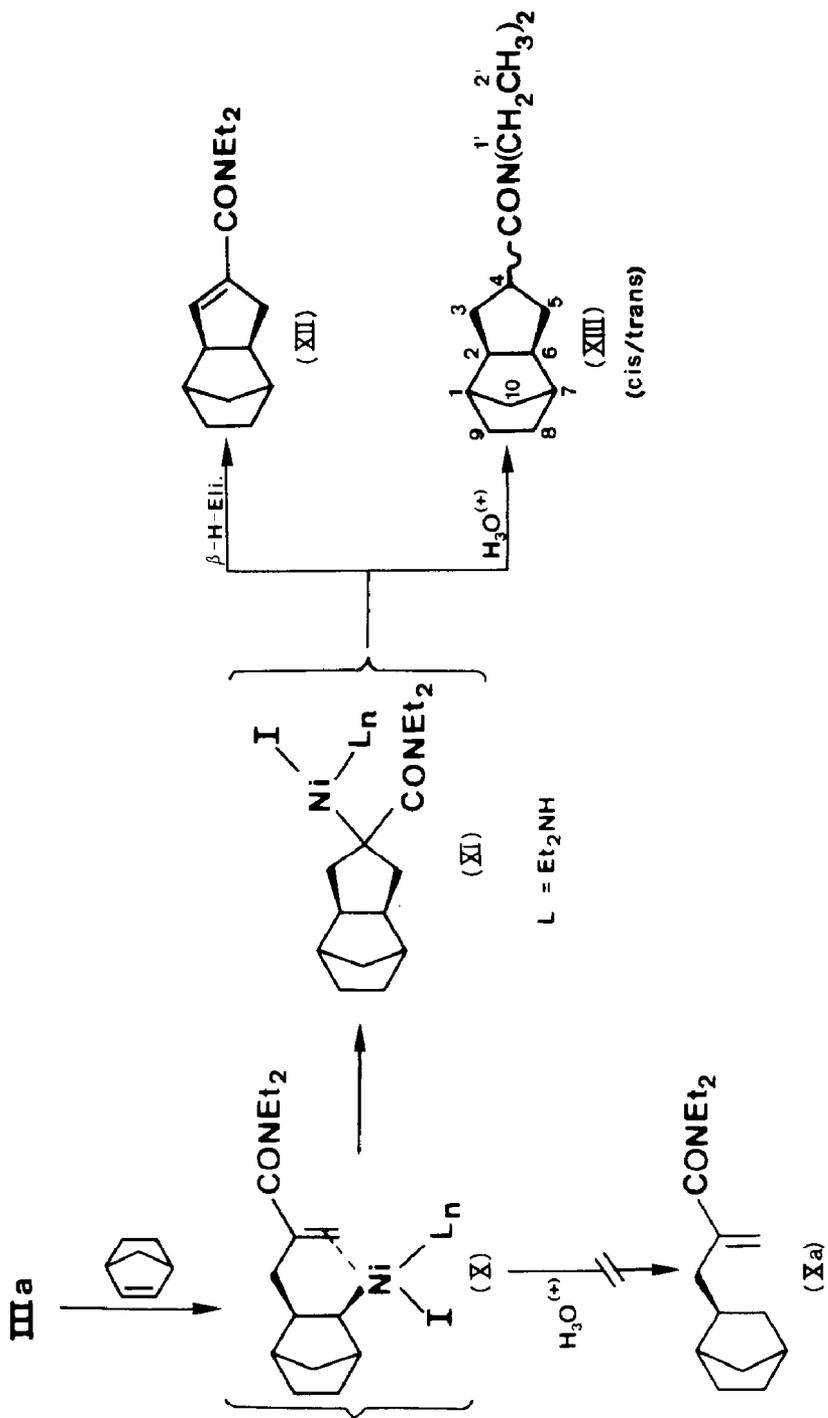
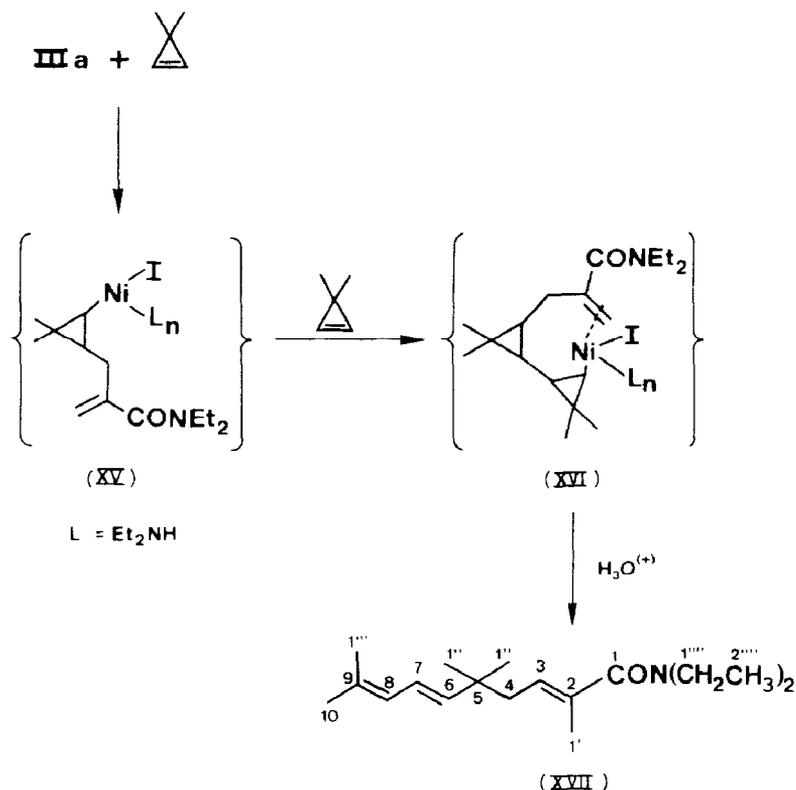


Fig. 4. Elementarzelle von VI.



Schema 3



Schema 4

wie III mit II bzw. IX zunächst unter 1/1 Insertion reagiert, worauf sich bei der Umsetzung mit IX eine intramolekulare Zyklisierung anschliesst. Eine neue Variante ergab sich bei Einwirkung von 3,3-Dimethyl-1-cyclopropen (XIV) auf III.

Auch hier wird die Reaktion durch eine 1/1 C-C-Verknüpfung gestartet, worauf sich eine Reaktion mit einem weiterem Moläquivalent XIV anschliesst. Die Protonolyse führt schliesslich zum isolierten 2(*E*),6(*E*),8-Decatriencarbonsäureamid XVII. Eine Ausbeute von 40.3% an XVII wird erreicht, wenn XIV mit III in THF (Molverhältnis 3/1) bei 45°C zur Reaktion gebracht wird. Die Strukturzuordnung erfolgte durch die Kombination von MS-, IR-, ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie.

Die der Bildung von XVII zugrunde liegende Ringöffnung des Cyclopropylsystems XVI verläuft nicht unerwartet, denn sie wurde bereits von Binger et al. beim Erwärmen von Cotrimeren aus XIV und Methylacrylat beobachtet [10]. In Anlehnung daran schlagen wir folgenden Mechanismus vor (Schema 4): Die Reaktion wird durch eine 1/1 C-C-Verknüpfung von III mit XIV zu XV eingeleitet. Der Zwischenkomplex XV nimmt ein weiteres Moläquivalent XIV auf, woraus der Komplex XVI entstehen kann. Es bleibt jedoch offen, ob die Umlagerungen der in XVI aufgeführten Dreiringe schon im Nickel-Komplex oder erst bei der Protonolyse erfolgen. Im Zuge der hydrolytischen Aufarbeitung wird XVII isoliert.

Die vorliegenden Ergebnisse lassen erkennen, dass sich auch funktionalisierte η^3 (Allyl)-nickelkomplexe als Edukte zur C-C-Verknüpfung mit Alkenen eignen. Dies ist jedoch nach den bisherigen Erfahrungen nur möglich, wenn gespannte Olefine zum Einsatz gelangen. Weitere Untersuchungen müssen zeigen, ob sich

Tabelle 4

Bindungsabstände (Å) und Bindungswinkel (°) von VI

I-Ni	2.521(1)	C(3)-Ni-C(2)	40.7(2)
Ni-N(2)	1.984(5)	C(3)-Ni-C(1)	71.8(3)
Ni-C(1)	1.995(6)	C(3)-Ni-N(2)	96.6(2)
Ni-C(2)	1.975(6)	C(3)-Ni-I	162.8(2)
Ni-C(3)	2.044(6)	C(2)-Ni-C(1)	40.9(3)
O-C(6)	1.245(8)	C(2)-Ni-N(2)	129.1(2)
N(1)-C(6)	1.346(8)	C(2)-Ni-I	129.3(2)
N(1)-C(8)	1.46(1)	C(1)-Ni-N(2)	168.4(2)
N(1)-C(10)	1.480(8)	C(1)-Ni-I	93.0(2)
N(2)-C(12)	1.472(9)	N(2)-Ni-I	98.5(1)
N(2)-C(14)	1.47(1)	C(10)-N(1)-C(8)	116.8(5)
C(1)-C(2)	1.386(9)	C(10)-N(1)-C(6)	123.8(5)
C(2)-C(3)	1.400(9)	C(8)-N(1)-C(6)	119.2(5)
C(2)-C(4)	1.526(8)	C(14)-N(2)-C(12)	108.2(5)
C(4)-C(5)	1.506(8)	C(14)-N(2)-Ni	114.9(5)
C(5)-C(6)	1.500(8)	C(12)-N(2)-Ni	114.2(5)
C(5)-C(7)	1.308(9)	C(2)-C(1)-Ni	68.8(4)
C(8)-C(9)	1.50(2)	C(4)-C(2)-C(3)	121.9(5)
C(10)-C(11)	1.50(1)	C(4)-C(2)-C(1)	121.0(5)
C(12)-C(13)	1.48(1)	C(4)-C(2)-Ni	120.4(4)
C(14)-C(15)	1.40(1)	C(3)-C(2)-C(1)	116.5(5)
		C(3)-C(2)-Ni	72.3(3)
		C(1)-C(2)-Ni	70.3(4)
		C(2)-C(3)-Ni	67.0(3)
		C(5)-C(4)-C(2)	110.2(5)
		C(7)-C(5)-C(6)	120.8(6)
		C(7)-C(5)-C(4)	123.8(6)
		C(6)-C(5)-C(4)	115.1(5)
		C(5)-C(6)-N(1)	119.7(5)
		C(5)-C(6)-O	118.7(6)
		N(1)-C(6)-O	121.7(5)
		C(9)-C(8)-N(1)	113.3(7)
		C(11)-C(10)-N(1)	111.9(6)
		C(13)-C(12)-N(2)	111.0(6)
		C(15)-C(14)-N(2)	114.0(7)

durch Variation der Liganden an III auch C-C-Verknüpfungen mit weniger reaktiven Alkenen realisieren lassen.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden in ausgeheizten Apparaturen unter Argon als Schutzgas durchgeführt. Die Schmelzpunkte wurden in Kapillarröhrchen mit einer Büchi-Schmelzpunktapparatur ermittelt und sind nicht korrigiert. IR-Spektren: Nicolet 7199 FT-IR; Massenspektren: Finnigan MAT 311a (70 eV); ¹H-NMR-Spektren: Bruker WP 80 bei 200 MHz und Bruker WH 400 bei 400 MHz; ¹³C-NMR-Spektren: Bruker WH 400 bei 75 MHz; Röntgenstrukturanalysen: Nonius-CAD 4 Einkristalldiffraktometer. Die Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium der Firma Dornis & Kolbe, Mülheim a.d. Ruhr, durchgeführt.

Tabelle 5

Atomkoordinaten und thermische Parameter von VI ($U_{eq} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* \bar{a}_i \cdot \bar{a}_j$)

Atom	x	y	z	U_{eq}
I	0.2870(1)	0.1549(1)	0.0844(1)	0.086
Ni	0.4683(1)	0.0528(1)	0.1328(1)	0.053
O	0.8867(3)	0.2271(7)	0.2167(2)	0.078
N(1)	0.8727(4)	0.2316(7)	0.0993(3)	0.065
N(2)	0.4248(4)	-0.1119(7)	0.1997(3)	0.062
C(1)	0.5408(5)	0.1982(8)	0.0703(3)	0.067
C(2)	0.6077(4)	0.1576(7)	0.1298(3)	0.053
C(3)	0.6247(4)	-0.0113(8)	0.1429(3)	0.058
C(4)	0.6476(4)	0.2897(8)	0.1829(3)	0.058
C(5)	0.7418(5)	0.3778(8)	0.1603(3)	0.057
C(6)	0.8392(4)	0.2734(8)	0.1601(3)	0.057
C(7)	0.7446(5)	0.5370(9)	0.1485(4)	0.083
C(8)	0.9670(6)	0.129(1)	0.0998(4)	0.104
C(9)	0.9444(9)	-0.052(1)	0.1018(5)	0.141
C(10)	0.8137(5)	0.2694(9)	0.0306(3)	0.071
C(11)	0.8677(6)	0.399(1)	-0.0073(4)	0.100
C(12)	0.3657(6)	-0.041(1)	0.2533(4)	0.095
C(13)	0.4261(7)	0.094(1)	0.2912(4)	0.118
C(14)	0.3647(6)	-0.254(1)	0.1679(5)	0.093
C(15)	0.4186(8)	-0.345(1)	0.1217(7)	0.134
HN(2)	0.4979	-0.1514	0.2201	0.050
H(1a)	0.5414	0.1252	0.0201	0.050
H(1b)	0.5143	0.3124	0.0610	0.050
H(3a)	0.6574	-0.0632	0.1948	0.050
H(3b)	0.6049	-0.0927	0.1047	0.050
H(4a)	0.6689	0.2360	0.2287	0.050
H(4b)	0.5900	0.3714	0.1867	0.050
H(7a)	0.8156	0.5861	0.1310	0.050
H(7b)	0.6813	0.5958	0.1397	0.050
H(8a)	1.0056	0.1659	0.0568	0.050
H(8b)	1.0164	0.1356	0.1465	0.050
H(9a)	0.9115	-0.0802	0.1444	0.050
H(9b)	0.8952	-0.0843	0.0596	0.050
H(9c)	1.0123	-0.1164	0.1021	0.050
H(10a)	0.7375	0.2975	0.0438	0.050
H(10b)	0.8130	0.1516	-0.0009	0.050
H(11a)	0.9400	0.3806	-0.0162	0.050
H(11b)	0.8679	0.5080	0.0200	0.050
H(11c)	0.8244	0.4221	-0.0542	0.050
H(12a)	0.2923	0.0108	0.2208	0.050
H(12b)	0.3372	-0.1274	0.2928	0.050
H(13a)	0.4945	0.0497	0.3138	0.050
H(13b)	0.4390	0.1829	0.2573	0.050
H(13c)	0.3836	0.1393	0.3267	0.050
H(14a)	0.2984	-0.2049	0.1415	0.050
H(14b)	0.3487	-0.3355	0.2061	0.050
H(15a)	0.4340	-0.2686	0.0827	0.050
H(15b)	0.4865	-0.3869	0.1460	0.050
H(15c)	0.3735	-0.4376	0.1019	0.050

(a) Darstellung des Ausgangskomplexes III

1.87 g (4.33 mmol) $(\text{Et}_2\text{NH})_2\text{Ni}(\text{CONEt}_2)\text{I}$ (I) werden bei Raumtemperatur in einem Lösungsmittelgemisch von $\text{Et}_2\text{NH}/\text{Et}_2\text{O}$ (1/1) suspendiert. Es folgt nach kurzem Evakuieren des Gefäßes das Einleiten von 104 ml (4.33 mmol) 1,2-Propanadien (II). Nach etwa 2 h hellt sich die Lösung auf, und ein leuchtend gelber Feststoff fällt aus. Dieser wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Anschliessend kristallisiert man mehrmals aus $\text{THF}/\text{Et}_2\text{O}/\text{Et}_2\text{NH}$ (30/10/1) um. Der erhaltene Feststoff sollte bei -18°C aufbewahrt werden, da er sich bei Raumtemperatur langsam unter Abgabe von Et_2NH zersetzt.

Erhalten: 1.94 g (4.10 mmol, 94.7% d. Th.) III. Fp.: 92°C (Zers.). IR (KBr): 3130 $\nu(\text{NH})$, 1635 $\nu(\text{C}=\text{O})$, 1540 cm^{-1} $\nu(\text{C}(\text{Allyl}))$.

(b) Dimerisation an III unter Einwirkung von Ammoniak

In eine Suspension von 8.9 g (22 mmol) III in 50 ml Et_2O wird bei -78°C im Laufe von zwei Stunden gasförmiges Ammoniak eingeleitet. In der Kälte fallen nach und nach 4.04 g (9.80 mmol) graublaues $(\text{NH}_3)_6\text{NiI}_2$ aus, das bei -78°C abfiltriert wird. Man befreit das gelbe Filtrat bei 10^{-6} bar vom Lösungsmittel, wobei eine Nickelabscheidung zu beobachten ist. Zurück bleibt ein gelbes Öl, das im Vakuum destilliert wird.

1. Fraktion ($20-30^\circ\text{C}$): 0.33 g (2.36 mmol) Methacrylsäure-*N,N*-diethylamid
2. Fraktion ($50-52^\circ\text{C}$): 0.48 g (2.27 mmol) *N,N*-Diethyl-3-aminomethacrylsäure-*N'N'*-diethylamid
3. Fraktion ($>160^\circ\text{C}$): 0.97 g (3.48 mmol, 35.5% d. Th.) 2,4-Dimethylenadipinsäure-*N,N,N',N'*-tetraethylamid (V)

Elementaranalyse: Gef.: C, 60.50; H, 9.98; N, 9.93. $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2$ (280.4) ber.: C, 60.53; H, 10.06; N, 9.99%. MS (70 eV): m/z 280 ($[M]^+$, 1%); 208 ($[M - \text{Et}_2\text{N}]^+$, 20); 180 ($[M - \text{CONEt}_2]^+$, 25); 140 ($[M/2]^+$, 100); 126 ($[M/2 - \text{CH}_2]^+$, 35); 100 ($[\text{CONEt}_2]^+$, 20); 72 ($[\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}]^+$, 100). IR (kapillar): 3080 $\nu(\text{CH})$; 1640 $\nu(\text{C}=\text{C})$; 1635 cm^{-1} $\nu(\text{C}=\text{O})$. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 297 K, 200 MHz): δ 5.17 (s, 2H, H(1')); 5.07 (s, 2H, H(1'')); 3.40 (q, 8H, H(1'')); 2.48 (s, 4H, H(3)); 1.19 ppm (t, 12H, H(2'')).

(c) Umsetzung von III mit II zu VI

Nach Lösen von 3.84 g (9.62 mmol) III in 60 ml $\text{THF}/\text{Et}_2\text{O}$ (2/1) werden bei Raumtemperatur 250 ml (10.18 mmol) II eingeleitet und einen Tag lang gerührt. Aus der Lösung kristallisiert nach mehreren Tagen bei -18°C im Eisschrank ein brauner Feststoff aus, der abfiltriert und im Vakuum getrocknet wird.

Erhalten: 1.75 g (4.00 mmol, 41.4% d. Th.) VI. Fp.: $93-95^\circ\text{C}$ (Zers.).

Elementaranalyse: Gef.: C, 39.70; H, 6.62; N, 6.10; Ni, 12.85; I, 27.94. $\text{C}_{15}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{ONi}$ (439.0) ber.: C, 41.04; H, 6.66; N, 6.38; Ni, 13.37; I, 28.91%. IR (KBr): 3210 $\nu(\text{NH})$; 1640 $\nu(\text{C}=\text{C})$; 1605 $\nu(\text{C}=\text{O})$; 915 cm^{-1} $\delta(\text{C}=\text{C})$. $^1\text{H-NMR}$ (Toluol-*d* 243 K, 400 MHz): δ 4.87 (s, 1H, H(1')); 4.79 (s, 1H, H(1')); 3.59 (d, 1H, H(4), $^2J - 14.0$ Hz); 3.28 (m, 1H, H(1'''), $^2J - 13.6$ Hz); 3.09 (d, 1H, H(4)); 3.01 (m, 1H, H(1'''), $^2J - 14.5$ Hz); 3.00 (s, 1H, $H_a(1)$); 2.96 (m, 1H, H(1'')); 2.86 (s, 1H, $H_a(3)$); 2.76 (m, 1H, H(1''), $^3J(\text{H}(2'''))$ 7.2 Hz); 2.56 (s, 1H, verbr.); 2.35 (m, 2H, verbr.); 1.93 (m, 2H, verbr.); 1.63 (s, 2H, $H_s(1)$, $H_s(2)$); 1.35 (t, 3H, H(2'')); 1.33 (t, 3H, H(2'')); 0.97 (t, 3H, H(2'''), $^3J(\text{H}(1'''))$ 7.0 Hz); 0.66 ppm (t, 3H, H(2''')).

(d) Protonolyse von VI

1.65 g (3.80 mmol) VI werden mit 15 ml 2N H₂SO₄ unter Ar hydrolysiert. Man schüttelt mit Ether/Chloroform (2/1) aus, vereint die organischen Phasen, wäscht mit 10%iger NaHCO₃-Lösung und trocknet über MgSO₄. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Destillation des Rückstandes im Vakuum erhält man ein gelbes Öl (Kp.: 59–61 °C/1 × 10⁻³ bar).

Erhalten: 0.52 g (2.9 mmol, 76.3% d. Th.) 4-Methyl-2-methylen-4-pentensäure-*N,N*-diethylamid (VIIa)

Elementaranalyse: Gef.: C, 72.58; H, 10.27; N, 7.69. C₁₁H₁₉NO (181.3) ber.: C, 72.88; H, 10.56; N, 7.73%. MS (70 eV): *m/z* 181 ([*M*]⁺, 30%); 166 ([*M* - CH₃]⁺, 20); 140 ([*M* - C₂H₃N]⁺, 25); 100 ([CONEt₂]⁺, 25); 81 ([*M* - CONEt₂]⁺, 100); 72 ([Et₂N]⁺, 80). IR (kapillar): 3080 ν(CH), 1640 ν(C=C), 1620 ν(C=O), 890 cm⁻¹ δ(H₂C=C). ¹H-NMR (CDCl₃, 297 K, 200 MHz): δ 5.15 (m, 1H, H(1′)); 5.10 (m, 1H, H(1′′)); 4.85 (m, 1H, H(1′′′)); 4.79 (m, 1H, H(1′′′)); 3.39 (q, 4H, H(1′′′′)); 3.00 (s, 2H, H(3)); 1.76 (s, 3H, H(5)); 1.15 ppm (t, 6H, H(2′′′′)).

(e) Aminolyse von VI unter CO-Atmosphäre

3.01 g (5.90 mmol) VI werden in einem Lösungsmittelgemisch aus THF/Et₂O (2/1) gelöst. Nach Zugabe von 2.8 ml Et₂NH nimmt der Ansatz innerhalb von 6 h 570 ml (23.69 mmol) CO auf. Dabei verfärbt sich die Lösung von dunkelrot nach hellgelb, und 1.25 g Et₂NH₂I fallen aus. Die flüchtigen Bestandteile {**Vorsicht:** Ni(CO)₄ !} lassen sich durch Anlegen eines Vakuums (25 × 10⁻³ bar) entfernen. Nach der Hydrolyse mit 2N H₂SO₄ wird mit festem NaHCO₃ ein pH-Wert von 8 eingestellt und mit Et₂O/CHCl₃ (2/1) ausgeschüttelt. Die organische Phase wird über MgSO₄ getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels destilliert man im Vakuum.

Erhalten: 1.10 g gelbes Öl (4.37 mmol, 73.6% d. Th.) VIIb. Kp.: 72–73 °C/1 × 10⁻³ bar. Die Gaschromatogramme, Massen- und ¹H-NMR-Spektren sind identisch mit denen der Vergleichssubstanz [6].

(f) Reaktion von VI mit II

In einen 100 ml-V4A-Autoklaven (Eigenbau MPI, Mülheim) werden zu einer Lösung von 2.18 g (4.98 mmol) VI in 25 ml THF/Et₂NH (24/1) 360 ml (14.92 mmol) II gegeben. Dann wird auf 60 °C erwärmt und drei Tage gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt wie unter (d) beschrieben. Man erhält 1.23 g eines gelben Öls, das gaschromatographisch analysiert wurde.

GC-Bedingungen: Säulentyp, 15 m OV-1 Vinyl; Säulentemperatur, 80–280 °C; Trägergas, 3.0 bar He. Ausbeute an VIII: 0.35 g (1.56 mmol, 31% d. Th.). MS (70 eV): *m/z* (221 ([*M*]⁺, 45%); 206 ([*M* - CH₃]⁺, 40); 149 ([*M* - Et₂N]⁺, 20); 121 ([*M* - CONEt₂]⁺, 60); 100 ([CONEt₂]⁺, 68); 72 ([Et₂N]⁺, 100).

(g) Umsetzung von III mit 2-Bicyclo[2.2.1]hepten (IX)

Nach Lösen von 5.12 g (10.9 mmol) III in 70 ml THF werden 2 ml Et₂NH und 6.4 ml (54.38 mmol) IX zupipettiert (Reaktionsbedingungen: bei 45 °C 2 Tage rühren). Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum und Hydrolyse des verbleibenden Rückstands mit 2N NaOH extrahiert man die wässrige Phase zweimal mit Et₂O und einmal mit CHCl₃. Nach Trocknen der organischen Phase über MgSO₄ wird nach Entfernen des Et₂O/CHCl₃-Gemisches der ölige Rückstand im Hochvakuum (< 10⁻⁵ bar) bei 160 °C destilliert.

Es folgt eine säulenchromatographische Trennung (stationäre Phase: Kieselgel 60, Korngröße 0.040–0.063 mm [230–400 mesh ASTM] der Firma Merck; Laufmittel: Et₂O/Hexan (1/1)).

1. *Fraktion*: 1.64 g hellgelbes Öl (6.98 mmol, 64% d. Th.) *cis/trans*-Tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan-4-carbonsäure-*N,N*-diethylamid (XIII) (*cis/trans*-Verhältnis 1/3).

Gaschromatographische Trennung des cis/trans-Gemisches XIII. Gerät: Gerstel AMPG-60/1; Säulentyp: Volaspher A4, 60–80 mesh, Belegung mit 20% CW 20M, Länge 8 m, Ø 14 mm; Säulentemperatur: 220 °C; Trägergas: 0.75 l/min N₂.

Elementaranalyse: Gef.: C, 76.48; H, 10.56; N, 5.93. C₁₅H₂₅NO (235.4) ber.: C, 76.55; H, 10.71; N, 5.95%. MS (70 eV): *m/z* 235 ([*M*]⁺, 20%); 135 ([*M* – CONEt₂]⁺, 20); 128 ([CH₃CH₂C(=O)NEt₂]⁺, 100); 100 ([CONEt₂]⁺, 40); 72 ([Et₂N]⁺, 20); 67 ([C₅H₇]⁺, 20). IR (kapillar): 1640 cm⁻¹ ν(C=O).

¹H-NMR von *cis*-XIII (CDCl₃, 300 K, 200 MHz): δ 3.34 (q, 4H, H(1′)); 2.99 (m, 1H, H(4)); 1.94–2.20 (m, 4H, verbr.); 1.93 (s, 2H, H(1), H(7)); 1.00–1.45 (m, 7H, verbr.); 1.17 (t, 3H, H(2′)); 1.08 (t, 3H, H(2′)); 0.94 ppm (d, 1H, H(10)).

¹³C-NMR von *cis*-XIII (CDCl₃, 300 K, 75 MHz): δ 175.70 (s, 1C, CO); 48.31 (d, 2C, C(2), C(6), *J*(CH) 138 Hz); 42.54 (d, 1C, C(4), *J*(CH) 130 Hz); 41.78 (t, 1C, C(1′), *J*(CH) 136 Hz); 41.23 (d, 2C, C(1), C(7), *J*(CH) 140 Hz); 39.83 (t, 1C, C(1′), *J*(CH) 138 Hz); 36.72 (t, 2C, C(3), C(5), *J*(CH) 129 Hz); 32.58 (t, 1C, C(10), *J*(CH) 132 Hz); 28.55 (t, 2C, C(8), C(9), *J*(CH) 131 Hz, C(9)); 14.53 (q, 1C, C(2′), *J*(CH) 126 Hz); 13.06 ppm (q, 1C, C(2′), *J*(CH) 126 Hz).

¹H-NMR von *trans*-XIII (CDCl₃, 300 K, 200 MHz): δ 3.37 (q, 2H, H(1′)); 3.33 (q, 2H, H(1′)); 2.55 (m, 1H, H(4)); 2.00 (m, 2H, H(1), H(7)); 1.75–1.99 (m, 4H, verbr.); 1.25–1.60 (m, 5H, verbr.); 1.17 (t, 3H, H(2′)); 1.10 (t, 3H, H(2′)); 1.00–1.23 (m, 2H, verbr.); 0.94 ppm (d, 1H, H(10)).

¹³C-NMR von *trans*-XIII (CDCl₃, 297 K, 75 MHz): δ 174.12 (s, 1C, CO); 47.83 (d, 2C, C(2), C(6)); 42.35 (d, 1C, C(4), *J*(CH) 128 Hz); 41.73 (t, 1C, C(1′), *J*(CH) 135 Hz); 40.42 (d, 2C, C(1), C(7)); 40.21 (t, 1C, C(1′), *J*(CH) 138 Hz); 36.55 (t, 2C, C(3), C(5), *J*(CH) 130 Hz); 32.05 (t, 1C, C(10), *J*(CH) 132 Hz); 28.55 (t, 2C, C(8), C(9), *J*(CH) 130 Hz); 14.99 (q, 1C, C(2′), *J*(CH) 126 Hz); 13.18 ppm (q, 1C, C(2′), *J*(CH) 126 Hz).

Siehe zum Vergleich der ¹³C-NMR-Daten [11].

2. *Fraktion*: 0.61 g hellgelbes Öl (2.26 mmol, 24.3% d. Th.) Tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]dec-3-en-4-carbonsäure-*N,N*-diethylamid (XII).

Elementaranalyse: Gef.: C, 76.67; H, 9.49; N, 5.94. C₁₅H₂₃NO (233.4) ber.: C, 77.21; H, 9.93; N, 6.00%. MS (70 eV): *m/z* 233 ([*M*]⁺, 55%); 161 ([*M* – Et₂N]⁺, 100); 139 ([*M* – Nor]⁺, 80); 133 ([*M* – CONEt₂]⁺, 10); 100 ([CONEt₂]⁺, 50); 93 ([C₇H₉]⁺, 80); 72 ([Et₂N]⁺, 30); 67 ([C₅H₇]⁺, 30). IR-Spektrum (kapillar): 3040 ν(HC=), 1650 ν(C=C), 1615 ν(C=O), 810 cm⁻¹ δ(HC=C).

¹H-NMR (CDCl₃, 300 K, 200 MHz): δ 5.56 (q, 1H, H(3), ³*J*(H(2)) 2.3 Hz, ⁴*J*(H(5)) 2.2 Hz); 3.38 (q, 4H, H(1′)); 2.89 (m, 1H, H(5), ²*J*(H(5)) –17.7 Hz), ⁴*J*(H(3)) 2.1 Hz); 2.69 (m, 1H, H(2), ³*J*(H(1)) 0.8 Hz, ⁴*J*(H(5)) 1.3 Hz, ⁴*J*(H(5)) 3.8 Hz); 2.19 (m, 1H, H(5)); 2.11–2.25 (m, 1H, verbr.); 2.08 (s, 1H, H(1)); 2.00 (s, 1H, H(7)); 1.30–1.61 (m, 3H, verbr.); 1.15 (t, 6H, H(2′)); 1.00–1.30 ppm (m, 3H, verbr.).

¹³C-NMR (CDCl₃, 297 K, 75 MHz): δ 169.39 (s, 1C, CO); 140.44 (s, 1C, C(4)); 131.92 (d, 1C, C(3)); 56.67 (d, 1C, C(2), *J*(CH) 136 Hz); 44.10 (d, 1C, C(6) *J*(CH) 136 Hz); 43.23 (d, 1C, C(7), *J*(CH) 140 Hz); 41.79 (t, 1C, C(5), *J*(CH) 130 Hz); 42.4 (verbr., 1C, C(1′)); 40.69 (d, 1C, C(1), *J*(CH) 140 Hz); 39.5 (verbr., 1C, C(1′)); 32.40 (t, 1C, C(10), *J*(CH) 133 Hz); 29.06 (t, 1C, C(8), *J*(CH) 132 Hz); 28.68 (t, 1C,

C(9), $J(\text{CH})$ 130 Hz); 13.9 ppm (verbr., 2C, C(2')).

Die entsprechenden Stammverbindungen wurden schon auf anderem Weg synthetisiert [12].

(h) Umsetzung mit 3,3-Dimethyl-1-cyclopropen (XIV)

4.28 g (9.08 mmol) von III werden bei 0 °C in 60 ml THF gelöst, mit 2 ml Et₂NH und 2.5 ml (27.57 mmol) XIV versetzt und in einen 200 ml V4A-Stahlautoklaven (Eigenbau MPI, Mülheim) gefüllt. Es wird auf 45 °C erwärmt (Reaktionszeit 2 Tage). Die flüchtigen Bestandteile lassen sich durch Anlegen eines Vakuums entfernen. Weitere Aufarbeitung wie bei (d).

Erhalten: 1.02 g oranges Öl (3.66 mmol, 40.3% d. Th.) 2,5,9-Tetramethyl-2(*E*),6(*E*),8-decatriencarbonsäure-*N,N*-diethylamid (XVII). Die Reinigung des Produktes erfolgte mit Hilfe der präparativen Gaschromatographie. Gerät: Gerstel AMPG-60/1; Säulentyp: Volaspher A4, 60–80 mesh, Belegung mit 20% CW 20M; Länge, 6 m, \varnothing 14 mm; Säulentemperatur: 210 °C; Trägergas: 0.75 l/min N₂.

Elementaranalyse: Gef.: C, 76.84; H, 10.93; N, 4.73. C₁₈H₃₁NO (277.5) ber.: C, 77.92; H, 11.26; N, 5.05%. IR (kapillar); 1625 $\nu(\text{C}=\text{O})$; 1380, 1365 $\delta(\text{CH}_3)$; 990, 965 cm^{-1} $\delta(\text{HC}=\text{C})$. Raman (Glaskapillare): 1660 cm^{-1} $\nu(\text{C}=\text{C})$. MS (70 eV): m/z 277 ([*M*]⁺, 5%); 155 ([C₉H₁₇NO]⁺, 25); 140 ([C₈H₁₄NO]⁺, 15); 123 ([C₉H₁₅]⁺, 100).

¹H-NMR (CDCl₃, 300 K, 200 MHz): δ 6.14 (q, 1H, H(7)); 5.78 (d, 1H, H(8)); 5.53 (s, 1H, H(6)); 5.49 (m, 1H, H(3)); 3.35 (q, 4H, H(1'''')); 2.11 (d, 2H, H(4), H...); 1.82 (d, 3H, H(1')); 1.76 (d, 3H, H(10)); 1.74 (d, 3H, H(1''')); 1.12 (t, 6H, H(2'''')); 1.06 ppm (s, 6H, H(1'')).

¹³C-NMR (CDCl₃, 297 K, 75 MHz): δ 173.53 (s, CO); 140.95 (d, 1C, C(6), $J(\text{CH})$ 148 Hz); 133.54 (s, 1C, C(9)); 133.27 (s, 1C, C(2)); 126.36 (d, 1C, C(7), $J(\text{CH})$ 152 Hz); 125.32 (d, 1C, C(3), $J(\text{CH})$ 150 Hz); 123.04 (d, 1C, C(8), $J(\text{CH})$ 147 Hz); 40.93 (t, 1C, C(4), $J(\text{CH})$ 127 Hz); 40.8 (verbr., 2C, C(1'''')); 37.07 (s, 1C, C(5), $J(\text{CH})$ 148 Hz); 27.45 (q, 2C, C(1'')); 25.90 (q, 1C, C(10), $J(\text{CH})$ 125 Hz); 18.28 (q, 1C, C(1'''), $J(\text{CH})$ 126 Hz); 14.72 (q(d), 1C, C(1'), $J(\text{CH})$ 128 Hz); 13.6 ppm (verbr., 2C, C(2''''), $J(\text{CH})$ 128 Hz).

Literatur

- 1 (a) H. Hoberg und H.J. Riegel, *J. Organomet. Chem.*, 236 (1982) C53; (b) H. Hoberg, F.J. Fañanás und H.J. Riegel, *J. Organomet. Chem.*, 254 (1983) 267.
- 2 H. Hoberg und H.J. Riegel, *J. Organomet. Chem.*, 241 (1983) 245.
- 3 F.J. Fañanás und H. Hoberg, *J. Organomet. Chem.*, 277 (1984) 135.
- 4 H. Hoberg und F.J. Fañanás, *J. Organomet. Chem.*, 262 (1984) C24.
- 5 H.J. Riegel und H. Hoberg, *J. Organomet. Chem.*, 260 (1984) 121.
- 6 F.J. Fañanás und H. Hoberg, *J. Organomet. Chem.*, 275 (1984) 249.
- 7 H. Hoberg und F.J. Fañanás, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 320. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 325.
- 8 (a) P.W. Jolly und G. Wilke, in P.M. Maitlis, F.G.A. Stone und R. West (Hrsg.), *The Organic Chemistry of Nickel*, Vol. 1, *Organometallic Chemistry*, Academic Press, New York, 1974, S.337; (b) U. Birkenstock, Dissertation RWTH Aachen 1966, S.32.
- 9 Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52685, der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.
- 10 P. Binger, A. Brinkmann und P. Wiedemann, *Chem. Ber.*, 119 (1986) 3089.
- 11 (a) K. Nakagawa, S. Iwase, Y. Ishii, S. Hamanaka und M. Ogawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 50 (1977) 2391; (b) Y. Ishii, T. Noda, M. Kawahara und M. Ogawa, *Org. Magn. Reson.*, 22 (1984) 416.
- 12 (a) K. Alder, F.H. Flock, A. Hausweiler und R. Roeber, *Chem. Ber.*, 87 (1954) 1752; (b) D. Peters, *J. Chem. Soc.*, (1961) 1037; (c) C.A. Cohen, L.A. Mikesha und F. Knoth Jr., *Standard Oil Devel. Co.*, US Pat. 2,688,627 (1954); *Chem. Abstr.*, 49 (1955) 12541c.