

Journal of Organometallic Chemistry, 436 (1992) 109–119
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 22720

Aktivierung von CO₂ an Übergangsmetallzentren: Zum Ablauf der homogen-katalytischen Bildung von 2-Pyron aus Kohlendioxid und Hex-3-in an Nickel(0)-Fragmenten

Dirk Walther, Gabriele Bräunlich

*Friedrich-Schiller-Universität, Institut für Anorganische und Analytische Chemie,
 O-6900 Jena (Deutschland)*

Rhett Kempe und Joachim Sieler

Fachbereich Chemie der Universität, O-7010 Leipzig (Deutschland)

(Eingegangen den 31. Januar 1992)

Abstract

IR-investigations of the catalytic formation of tetraethyl-2-pyrone from hex-3-yne and CO₂ at (TMED)Ni⁰- or (COD)Ni⁰ centres show that in the first step of this reaction the nickel(0) complex reacts under oxidative coupling with both CO₂ and alkyne to afford the five-membered metallacycle **A**. The alternative route, the oxidative coupling of two alkynes at nickel(0), can be excluded. Complex **A** reacts in a second step with a further molecule alkyne to yield compound **B**, which undergoes a reductive elimination forming the 2-pyrone **C**. The insertion of CO₂ into **A** and the "reductive disproportionation of CO₂ at (TMED)Ni⁰ are deactivation reactions of the catalytic cycle forming the trimeric carbonato complex **D** and the Ni⁰ compound **E** bearing diethylmaleic anhydride. The structure of complex **A** was determined by X-ray analysis.

Zusammenfassung

IR-Untersuchungen der katalytischen Bildung von Tetraethyl-2-pyron aus Hex-3-in und CO₂ an (TMED)Ni⁰- oder (COD)Ni⁰-Zentren zeigen, daß im ersten Schritt dieser Reaktion der Nickel(0)-Komplex unter oxidativer Kopplung von CO₂ und Alkin und Bildung des fünfgliedrigen Metallacyclus **A** reagiert. Der alternative Weg—die oxidative Kopplung zweier Alkinmoleküle an Nickel(0)—kann ausgeschlossen werden. Der Komplex **A** reagiert im zweiten Schritt zur Verbindung **B**, die einer reductiven Eliminierung zum 2-Pyron **C** unterliegt. Die Insertion von CO₂ in **A** und die "reduktive Disproportionierung" von CO₂ an (TMED)Ni⁰ sind Desaktivierungsreaktionen des katalytischer Cyclus, bei denen der trimere Carbonatkomplex **D** und die Nickel(0)-Verbindung **E** mit komplex fixiertem Diethylmaleinsäureanhydrid gebildet werden. Die Struktur des Komplexes wurde durch Röntgenstrukturanalyse bestimmt.

Correspondence to: Dr. D. Walther.

Einleitung

Selektive katalytische C–C-Verknüpfungsreaktionen mit CO_2 als C_1 -Baustein sind selten. Neben den beiden durch Palladiumkomplexe katalysierten Umsetzungen von CO_2 mit Butadien [1] bzw. mit Methylencyclopropan [2] existiert lediglich eine homogen-katalytische Reaktion, die selektiv mit einem $3d$ -Metall gelingt: die Synthese von 2-Pyronen aus CO_2 und Alkinen, die erstmalig von Inoue beschrieben wurde [3] und von uns mittels spezieller Nickel(0)-Katalysatoren zu einer Reaktion mit überraschend hoher Selektivität entwickelt werden konnte [4].

Tsuda hat gezeigt, daß auch Dialkine und funktionalisierte Alkine an Nickel(0)-Komplexen zu 2-Pyronen reagieren [5], ungesättigte Carbonsäuren entstehen aus Alkinen durch elektrochemische Carboxylierung mit Ni^0 -Katalysatoren [6].

Das Defizit an selektiven katalytischen Methoden zur C–C-Verknüpfung organischer Substrate mit CO_2 hat zeitig zu Überlegungen Anlaß gegeben, warum die Bildung von 2-Pyronen am Ni^0 erreicht werden kann, obwohl bekannt ist, daß Alkine mit diesem Katalysatormetall leicht zu Benzolderivaten cyclotrimerisieren. Erstmals wurde aus stöchiometrischen Untersuchungen von Hoberg geschlossen, daß der einleitende Schritt der Bildung von 2-Pyronen die oxidative Kopplung von CO_2 mit Alkin am Ni^0 -Komplex sein kann [7]—eine Reaktion, die auch mit einer Vielzahl anderer ungesättigter Substrate gelingt, also charakteristisch für das System Nickel(0)/ CO_2 /organisches ungesättigtes System ist [8]. Der aus But-2-in und CO_2 gebildete Nickelacyclus reagiert z.B. mit Acetylendicarbonsäureester zum Siebenringchelate, dessen Struktur aufgeklärt wurde und der thermisch oder mit MSA nach *ca.* 2 Wochen Reaktionszeit in *ca.* 20%iger Ausbeute 2-Pyron liefert [7].

Ziel der folgenden Untersuchungen war es, mit Hilfe spektroskopischer Messungen (IR, MS, daneben GC und HPLC), sowie durch Isolierung und strukturelle Charakterisierung metallorganischer Zwischen- und Endprodukte Informationen zum Ablauf einer katalytischen Reaktion und deren Desaktivierung zu gewinnen. Dabei kam dem Problem, in welchem Teilschritt der Reaktion CO_2 eingreift, besondere Bedeutung zu. Als steuernde Liganden wurden TMED (Tetramethylethyldiamin) und COD (Cycloocta-1,5-dien) gewählt, die die Pyronbildung aus CO_2 und Hex-3-in am Nickel(0) so langsam katalysieren, daß der Verlauf der Umsetzung bei Normaldruck bequem messend verfolgt werden kann.

IR-spektroskopische Untersuchungen im System CO_2 / Hex-3-in / (TMED) Ni^0

Figur 1 zeigt den zeitlichen Verlauf der Reaktion zwischen CO_2 und Hex-3-in am Komplexrumpf (TMED) Ni^0 in THF-Lösung anhand der IR-Spektren.

Im Bereich der CO-Valenzschwingungen treten successive neue Banden auf, deren Intensität sich in Abhängigkeit von der Zeit ganz unterschiedlich ändert. Im ersten Schritt bildet sich die Spezies **A**, die bei 1644 cm^{-1} absorbiert. Aus **A** entsteht **B**, das im IR-Spektrum eine CO-Valenzschwingungsbande bei 1626 cm^{-1} aufweist. Die Bildung einer dritten Spezies **C** ist anschließend durch den Aufbau einer weiteren Bande bei 1710 cm^{-1} zu erkennen. Diese Bande wird im Verlauf der Reaktion zunehmend intensitätsstärker, und zwar auf Kosten von **B** bzw. **A**, so daß daraus auf die Sequenz **A** → **B** → **C** geschlossen werden kann.

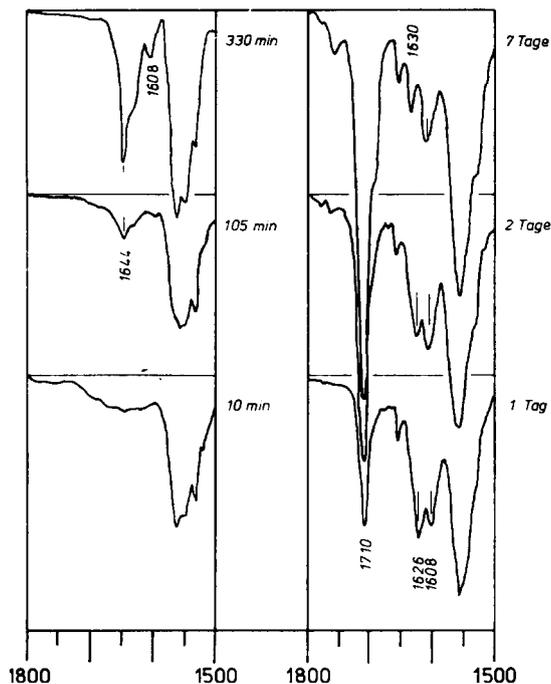


Fig. 1. IR-Spektren im Bereich der CO-Valenzschwingungen im System $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{TMED}/\text{Hex-3-in}/\text{CO}_2$ (Lösungsmittel: THF). (Es sind die Differenzspektren zwischen dem Spektrum zur Reaktionszeit 0 und den angegebenen Reaktionszeiten wiedergegeben).

Figur 2 zeigt anhand der Extinktions-Zeitkurve die Entstehung bzw. Umwandlung von A, B, C in ihrer gegenseitigen Abhängigkeit. GC/MS-Messungen und Vergleich mit einer authentischen Probe weisen C als das Produkt der 1:2-Cyclo-

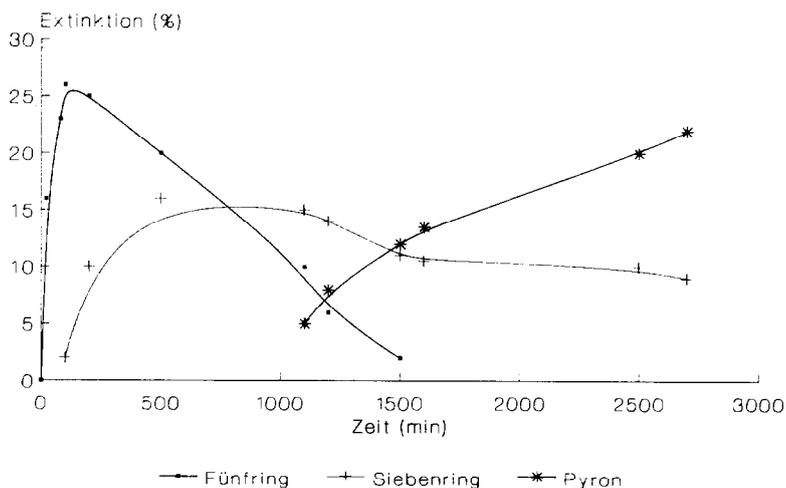


Fig. 2. IR-Extinktions-Zeit-Kurve zum Aufbau und zur Umwandlung von A (Fünfring), B (Siebenring) und C (2-Pyron).

Tabelle 1

Kristalldaten für A

Formel	$C_{13}H_{26}N_2O_2Ni$	Diffraktometer	STADI 4 (Firma Stoe)
Molmasse	301.0	$2\theta_{max}$ (°)	45
Kristallsystem	monoklin	scan/Art	ω / θ
Raumgruppe	$P2_1 / c$	<i>hkl</i> -Bereich	$\pm 6, 14, 18$
Zellparameter	a 6.002(1) Å	Reflexe	gemessen 2182
	b 13.897(2) Å		beobachtet 1319 ($I > 2\sigma_1$)
	c 17.731(3) Å	Verfeinerung	anisotrop Ni, C, N, O
	β 92.23(1)°		isotrop H
Zellvolumen (Å ³)	1477.7	Zahl der Parameter	164
Z	4	<i>R</i> -Werte	$R = 0.061, R_w = 0.039$
d_{ber} (g cm ⁻³)	1.35	max. Restelektronen-	
μ (Mo- K_α) (cm ⁻¹)	13.1	dichte (e Å ³)	0.5
Kristallgröße (mm)	0.3 × 0.2 × 0.2	Absorptionskorrektur	Φ -scan, 6 Reflexe

Tabelle 2

Atomkoordinaten von A

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Ni1	0.1783(1)	0.1750(1)	0.3034(1)
O1	0.3380(8)	0.2695(4)	0.2551(3)
O2	0.5420(8)	0.3999(4)	0.2747(3)
N1	0.0187(9)	0.0599(4)	0.3401(3)
N2	0.0439(9)	0.1434(4)	0.2007(3)
C1	0.4405(10)	0.3321(6)	0.3007(4)
C2	0.4154(10)	0.3120(5)	0.3807(4)
C3	0.2924(10)	0.2345(5)	0.3963(4)
C4	0.5166(11)	0.3852(5)	0.4355(4)
C5	0.7703(12)	0.3763(6)	0.4439(5)
C6	0.2493(11)	0.2092(5)	0.4777(4)
C7	0.4428(11)	0.1633(6)	0.5221(4)
C8	-0.0350(12)	0.0008(5)	0.2697(4)
C9	-0.1217(11)	0.0657(5)	0.2089(4)
C10	0.2223(11)	0.1106(5)	0.1501(4)
C11	-0.0670(12)	0.2279(5)	0.1633(4)
C12	-0.1891(11)	0.0870(6)	0.3755(4)
C13	0.1508(12)	0.0029(5)	0.3926(4)

Tabelle 3

Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°) für A

Ni(1)–O(1)	1.855(5)	C(2)–C(4)	1.52(1)
Ni(1)–C(3)	1.944(7)	C(3)–C(6)	1.52(1)
Ni(1)–N(1)	1.987(6)	C(4)–C(5)	1.525(8)
Ni(1)–N(2)	2.010(5)	C(6)–C(7)	1.520(9)
C(1)–O(1)	1.322(9)	N(1)–C(8)	1.518(9)
C(1)–O(2)	1.224(9)	N(2)–C(9)	1.480(9)
C(1)–C(2)	1.46(1)	C(8)–C(9)	1.48(1)
C(2)–C(3)	1.341(9)		
O(1)–Ni(1)–C(3)	85.4(3)	N(1)–Ni(1)–N(2)	86.5(2)
Ni(1)–C(3)–C(2)	110.2(5)	Ni(1)–N(1)–C(8)	104.8(4)
C(3)–C(2)–C(1)	115.6(6)	N(1)–C(8)–C(9)	109.0(5)
C(2)–C(1)–O(1)	114.0(6)	C(8)–C(9)–N(2)	107.2(5)
C(1)–O(1)–Ni(1)	114.8(5)	C(9)–N(2)–Ni(1)	108.5(4)

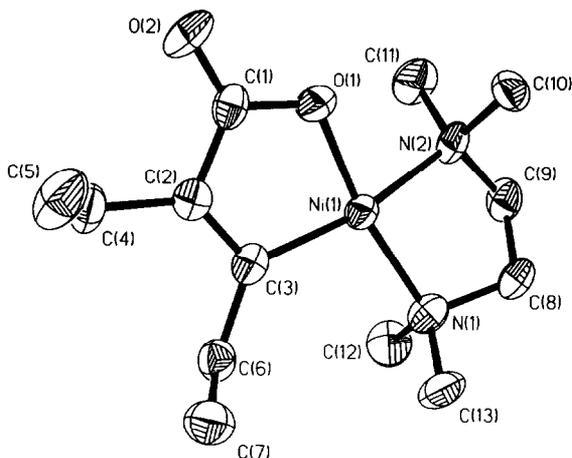


Fig. 3. Molekülstruktur des Metallcyclohexan A.

cooligomerisation von CO_2 mit Hex-3-in aus. Mit der Bildung von C ist der katalytische Cyclohexan geschlossen.

Stoppt man den Ablauf der Reaktion $\text{A} \rightarrow \text{B} \rightarrow \text{C}$ im Konzentrationsmaximum von A durch Kühlen der Reaktionsmischung auf -30°C , kristallisiert eine orange-farbene Verbindung aus, die durch IR-Spektrenvergleich mit dem Reaktionsgemisch als Spezies A identifiziert werden konnte. Die Struktur von Verbindung A wurde durch Kristallstrukturanalyse bestimmt.

Röntgenstrukturanalyse des *N,N,N',N'*-Tetramethylethylendiamin-3,4-diethyl-1-oxa-2-nickelacyclohexan-3-on (Verbindung A)

Kristalldaten von A sind in Tab. 1, Atomparameter in Tab. 2 zusammengestellt. Tabelle 3 enthält ausgewählte Bindungsabstände und -winkel.

Figur 3 zeigt die Molekülstruktur. Danach liegt das Produkt der oxidativen Kopplung von CO_2 mit Hex-3-in am Komplexrumpf (TMED)Ni vor. Die Koordinationsgeometrie des Nickel(II)-Zentralatoms ist nahezu planar. Ein Vergleich mit der Struktur eines Oxanickelacyclohexanons [9], das katalytisch inaktiv ist und ebenfalls planares Nickel(II) enthält, zeigt, daß in Verbindung A der Ni-C-Abstand etwas größer ist. Berücksichtigt man, daß in A das C-Atom sp^2 -hybridisiert ist und daher an sich eine um ca. 7 pm kürzere Ni-C-Bindung als die im Vergleichskomplex aufweisen sollte, wird deutlich, daß in A diese Bindung untypisch lang ist. Dieser Befund und die höhere Ringspannung in A (Bindungswinkel $\text{O}(1)\text{-Ni-C}(3) = 85.3(3)^\circ$ gegenüber 87.0° im zum Vergleich herangezogenen Oxanickelacyclohexanon) könnte die höhere Reaktivität von A erklären, während der Vergleichskomplex nicht katalytisch aktiv ist.

Diskussion

IR-Messungen und Röntgenstrukturanalyse erlauben es, den ersten Schritt der 2-Pyronbildung als Metallaringschlußreaktion von CO_2 und Alkin am (TMED)Ni⁰-

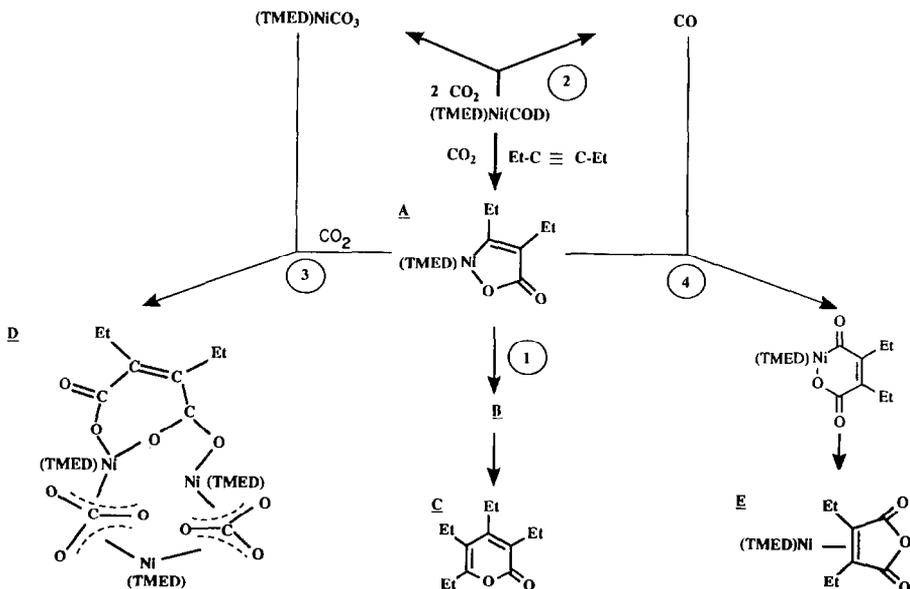


Fig. 4. Ablauf der Umwandlungsreaktion von CO_2 und Hex-3-in im System $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{TMED}/\text{CO}_2/\text{Hex-3-in}$ in THF. (Die umrandeten Verbindungen A, C, D und E wurden in reiner Form isoliert).

Fragment zu identifizieren. Diese relativ schnelle Reaktion ist offensichtlich auch die Ursache für die recht hohe Selektivität der Cyclo-cooligomerisation, die im untersuchten System zu 72% zum 2-Pyron führt, während 28% des eingesetzten Hex-3-ins zu cyclischen Trimeren des Alkins reagieren—and zwar nicht zum Benzolderivat, sondern zu den zwei Fünfringtrimeren Pentaethyl-5-(1-propeny)-cyclopenta-1,3-dien und Pentaethyl-5-(allyl)-cyclopenta-1,3-dien, wie aus GC/MS-Messungen und Vergleich mit authentischen Proben hervorgeht [3].

Aus dem Metallacyclus **A** bildet sich **B**, das durch Insertion eines Hex-3-ins in die reaktive Ni-C-Bindung von **A** entstanden sein muß: Zusätzlicher Beleg dafür ist der IR-spektroskopische Befund, wonach aus **B** das 2-Pyron **C** entsteht. Danach ist **B** also der Chelatsiebenring, der infolge seiner hohen Reaktivität allerdings nicht isoliert werden konnte.

Gegen Ende der Umsetzung, wenn die Lösung an Alkin verarmt, kristallisieren zwei weitere metallorganische Substanzen — die Verbindungen **D** und **E** aus — die nach Ausweis der Röntgenstrukturanalysen dieser Verbindungen Desaktivierungsprodukte des Katalysators darstellen, und über die gesondert berichtet werden wird.

D ist ein Dreikernkomplex, dessen Bildung durch Reaktion zweier Moleküle CO_2 am Nickel(0)-Zentrum eingeleitet wird, **E** entsteht durch Insertion von dabei gebildetem CO mit dem Metallacyclus **A** und nachfolgende reduktive Eliminierung des cyclischen Anhydrids aus dem intermediär gebildeten Acylkomplex. Figur 4 gibt die insgesamt ablaufenden Vorgänge wieder und zeigt die Strukturen von **D** und **E**.

Mit dem isolierten Metallacyclus **A** lassen sich wesentliche Teilschritte der in Fig. 4 gezeigten Reaktionsfolge auch stöchiometrisch nachvollziehen.

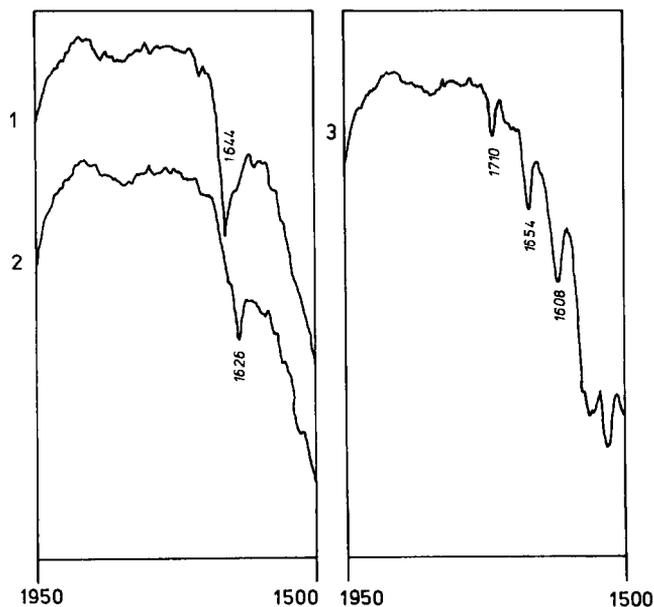


Fig. 5. Stöchiometrische Umsetzung des Metallacyclus A mit Hex-3-in und nachfolgend CO_2 (Kurve 1: reine Verbindung A in THF; Kurve 2: Bildung von B nach Hexinzugabe; Kurve 3: Entstehung des Pyrons C nach Einleiten von CO_2).

So reagiert A mit Hex-3-in zum Siebenringchelate B, aus dem sich nach Zugabe von CO_2 das Pyron C bildet, wie Fig. 5 durch Vergleich der IR-Spektren belegt. Daneben tritt auch eine Bande bei 1608 cm^{-1} auf, die bislang nicht zweifelsfrei zugeordnet werden kann. Eine mögliche Interpretation ist, daß sie durch das Produkt der CO_2 -Insertion in B hervorgerufen wird, also wie D ein Dicarboxylat darstellt.

Außerdem setzt sich das Nickelalacton A mit CO unter Bildung von E um, wie Fig. 6 ausweist. Da CO im Überschuß eingesetzt wurde, bildet sich daneben auch ein Nickelcarbonylkomplex, der am Aufbau einer CO-Bande bei 1880 cm^{-1} zu erkennen ist.

Die Frage, ob der alternative Reaktionsweg zu 2-Pyronen, der durch oxidative Kopplung zweier Alkine mit nachfolgender CO_2 -Insertion eingeleitet wird, im katalytischen System ebenfalls eine Rolle spielt, kann durch folgende Untersuchungen ausgeschlossen werden:

Läßt man Hex-3-in allein mit $(\text{TMED})\text{Ni}^0$ reagieren, bildet sich in einer seit Reppe wohlbekannten Umsetzung Hexaethylbenzol als Hauptprodukt einer langsamen katalytischen Umsetzung. Führt man jedoch die Reaktion nicht bis zum vollständigen Hexinumsatz, sondern leitet nach ca. 48 h Reaktionszeit CO_2 in die Reaktionsmischung ein, können neben dem Benzolderivat die bereits erwähnten Fünfringtrimeren nachgewiesen werden, die offenbar immer dann entstehen, wenn CO_2 zugegen ist, aber letztlich nicht in die Reaktion eingreift [3]. 2-Pyron konnte bei dieser Art der Reaktionsführung nicht beobachtet werden, d.h. wenn im ersten Schritt zwei Alkine am Nickel(0)-Zentrum koppeln, wird kein 2-Pyron durch nachfolgende Umsetzung mit CO_2 gebildet.

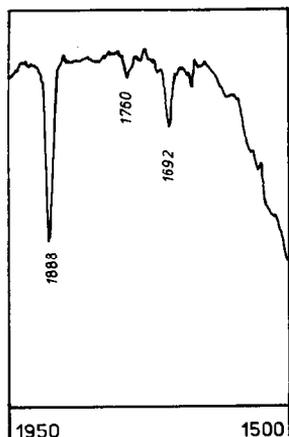


Fig. 6. Reaktion von A mit einem CO₂-Überschuß unter Bildung von E und einem Carbonylnickel-Komplex.

Das System Ni(COD)₂/Hex-3-in/CO₂

Auch am Komplexrumpf (COD)Ni läßt sich die Bildung von Tetraethyl-2-pyron durch Reaktion von Hex-3-in mit CO₂ beobachten. Im IR-Spektrum lassen sich in ähnlicher Weise, wie am Komplexfragment (TMED)Ni beschrieben, carbonylgruppenhaltige Spezies A', B' und C (Tetraethyl-2-pyron) bei 1622, 1652 und 1710 cm⁻¹ nachweisen, die in dieser Reihenfolge entstehen (Fig. 7). Die Umsetzung ist allerdings etwa fünfmal langsamer als mit TMED als Steuerliganden, sie ist aber auch selektiver: Hex-3-in wird zu 92.5% in 2-Pyron und lediglich zu 7.5% in die bereits beschriebenen cyclischen Fünfringtrimeren umgewandelt. Nebenreaktionen, die unter Disproportionierung des CO₂ verlaufen, konnten in diesem System nicht beobachtet werden.

Die Untersuchungen belegen, daß katalytische Aktivierungsreaktionen des CO₂ schon bei Raumtemperatur und Normaldruck als recht selektive Reaktionen ablaufen können. Sie zeigen auch, daß die oxidative Kopplung von CO₂ und Alkin der entscheidende Schritt ist, der den katalytischen Zyklus einleitet (vergl. [7]), während die oxidative Kopplung zweier Alkine und die nachfolgende Einwirkung von CO₂ nicht zum 2-Pyron führt.

Experimentelles

Alle Untersuchungen wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in sorgfältig von Sauerstoff und Wasser befreiten Lösungsmitteln durchgeführt.

Die IR-Messungen erfolgten mit Hilfe eines Spekord M 80 (Carl Zeiss Jena) und sind als Differenzspektren aufgenommen worden. Die GC/MS-Messungen wurden am GC Siemens Sichromat, bzw. mittels Finnigan Mat mit IDT vorgenommen.

Cycloco-oligomerisation von Hex-3-in mit CO₂ am Komplexrumpf (TMED)Ni⁰

Zu einer Lösung von 1.415 g (5.14 mmol) Ni(COD)₂ und 1 ml (10 mmol) Hex-3-in in einem Gemisch aus 6.5 ml TMED und 20 ml THF wird bei -10°C

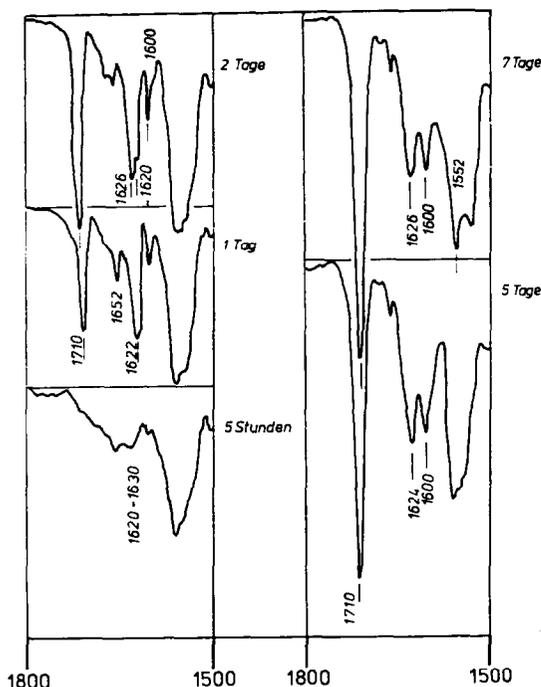


Fig. 7. IR-Spektren im Bereich der CO-Valenzschwingungen im System $\text{Ni}(\text{CoD})_2/\text{Hex-3-in}/\text{CO}_2$ (Lösungsmittel THF).

CO_2 eingeleitet, bis die Lösung gesättigt ist. Nach etwa 10 min wird die auf Raumtemperatur gebrachte Probe in eine IR-Küvette (KBr, Schichtdicke = 0.117 mm) überführt und vermessen. Während der Reaktionszeit läßt man die Probe bei gleichbleibendem CO_2 -Druck stehen. Diese Messungen werden im Abstand von 2 h wiederholt, wobei jeweils die Originallösung verwendet wird.

Zur Untersuchung der organischen Produkte wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt, anschließend werden 10 ml n-Hexan zugegeben, zuletzt wird die Mischung über eine kurze Säule mit Kieselgur zur Entfernung des nickelhaltigen Rückstands filtriert. Anschließend eluiert man mit 100 ml Hexan, engt i.V. ein und bestimmt durch GC/MS das Verhältnis der Cyclooligomeren.

Tetraethyl-2-pyron (72%) $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_2$ MS: $m/e = 208 (M^+)$, $180 (M^+ - \text{CO})$ IR (reine Substanz): $1712 (\gamma(\text{CO}))$, $1632 (\gamma(\text{C}=\text{C}))$, $1552 (\gamma(\text{C}=\text{C}))$. IR (THF): 1710 , 1630 cm^{-1} . Pentaethyl-5-(1-propenyl)-cyclopenta-1,3-dien und Pentaethyl-5-(allyl)-cyclopenta-1,3-dien (28%) $\text{C}_{18}\text{H}_{30}$ ($M^+ 246$, $M^+ - \text{C}_2\text{H}_5 217$), IR-Vergleich, NMR: [3].

Katalyse am Komplexrumpf (COD)Ni

Zu einer Lösung von 1.19 g (4.3 mmol) $\text{Ni}(\text{COD})_2$ in 70 ml THF werden 4.5 ml (45 mmol) Hex-3-in gegeben. Anschließend wird CO_2 bei -30°C bis zur Sättigung eingeleitet. In analoger Weise wie für die Katalyse mit (TMED)Ni beschrieben, werden die IR-Spektren bei Raumtemperatur vermessen. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemischs nach 4 Tagen ergibt 92.5% Tetraethyl-2-pyron und 7.5% an

cyclischen Fünfringtrimeren. IR- und GC/MS-Resultate sind identisch mit den oben erhaltenen Ergebnissen.

Isolierung der Verbindungen A, D und E

Die Reaktionsmischung in TMED wird nach *ca.* 8 h Reaktionszeit bei -30°C 3 Tage aufbewahrt. Das ausgefallene Kristallgemisch wird filtriert, mit Ether gewaschen, i.V. getrocknet und aufgrund der unterschiedlichen Farben der Kristalle getrennt. Mitunter benötigt die Kristallisation der Verbindung E längere Zeit.

Zur Züchtung besonders geeigneter Einkristalle von A werden 1.26 g (4.58 mmol) $\text{Ni}(\text{COD})_2$ in einem Gemisch von 10 ml TMED und 40 ml THF suspendiert. Nach Zugabe von 0.5 ml (5 mmol) Hex-3-in wird die Mischung noch 10 min geschüttelt. Anschließend leitet man bei -30°C CO_2 in die klare Lösung bis zur Sättigung ein, erwärmt langsam auf Raumtemperatur, kühlt nach 1h auf -78°C und läßt die Mischung dann bei -30°C stehen. Nach *ca.* 2 h beginnt die Kristallisation von A. Nach 24 h wird filtriert, mit THF/Ether (1/1) gewaschen und i.V. getrocknet.

Ausbeute 0.5 g (36%) *N,N,N',N'*-Tetramethylethylendiamin-2,3-diethyl-oxanickela-cyclopent-2-enon (Verbindung A). Gef.: Ni, 19.2. $\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{NiO}_2$ (Mol. gew. 301.1) ber.: Ni, 19.5%. IR (THF) 1644 cm^{-1} , (Nujol) 1616 cm^{-1} ($\nu(\text{CO})$), FAB-MS: $m/e = 301 (M^+)$.

Umsetzung von Verbindung A mit Hex-3-in und CO_2

0.3 g (1 mmol) von A werden in 10 ml THF gelöst. Nachdem das IR-Spektrum dieser Lösung vermessen wurde, werden 0.1 ml (1 mmol) Hex-3-in zugegeben, und die Lösung wird erneut IR-spektroskopisch vermessen. Nach *ca.* 30 min wird CO_2 eingeleitet und wiederum das IR-Spektrum aufgenommen (Fig. 5).

Reaktion von TMED / Ni (COD)₂ mit Hex-3-in

1.233 g (4.5 mmol) $\text{Ni}(\text{COD})_2$ werden mit 9 ml (90 mmol) Hex-3-in in 55 ml THF und 25 ml TMED umgesetzt. Nach drei Tagen wird bei -30°C CO_2 bis zur Sättigung eingeleitet. Danach wird die Lösung noch weitere 48 h bei Raumtemperatur gehalten. IR-spektroskopisch kann kein 2-Pyron nachgewiesen werden, Hexaethylbenzol und cyclische Fünfringtrimeren sind im Verhältnis 1/2 entstanden (GC/MS).

Röntgenstrukturanalyse von A

Alle Berechnungen wurden mit den Programmen SHELXS-86 und SHELX-76 durchgeführt [10]. Weitere Informationen zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2 angefordert werden.

Dank

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für großzügige finanzielle Unterstützung.

Literatur

- 1 A. Behr, K.-D. Juszack und W. Keim, *Synthesis*, 7 (1983) 576; A. Behr und K.-D. Juszack, *J. Organomet. Chem.*, 255 (1983) 263; A. Behr, R. He, K.-D. Juszack, C. Krüger und Y.H. Tsay, *Chem. Ber.*, 119 (1986) 991; A. Musco, C. Perego und V. Tartari, *Inorg. Chim. Acta*, 28 (1978) 147; A. Musco, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, (1980) 693; P. Braunstein, D. Matt und D. Nobel, *J. Am. Chem. Soc.*, 110 (1988) 3207.
- 2 Y. Inoue, T. Hibi, M. Sazake und H. Hashimoto, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1979) 982; P. Binger und H.-J. Weintz, *Chem. Ber.*, 117 (1984) 654.
- 3 Y. Inoue, Y. Itoh und H. Hashimoto, *Chem. Lett.*, (1978) 633; Y. Inoue, Y. Itoh, H. Kazama und H. Hashimoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 53 (1980) 3329.
- 4 D. Walther, H. Schönberg, E. Dinjus und J. Sieler, *J. Organomet. Chem.*, 334 (1987) 377.
- 5 T. Tsuda, R. Suniya und T. Saegusa, *Synth. Commun.* 17 (1987) 147; T. Tsuda, R.S. Morikawa, T. Suniya und T. Saegusa, *J. Org. Chem.*, 55 (1990) 2978; T. Tsuda, K. Kunisada, N. Nagahama, S. Morikawa und T. Saegusa, *Synth. Commun.*, 19 (1989) 1575.
- 6 S. Derien, E. Dunach und J. Perichon, *J. Am. Chem. Soc.*, 113 (1991) 8447 (und dort. zit. Lit.).
- 7 H. Hoberg und D. Schäfer, *J. Organomet. Chem.*, 238 (1982) 383; H. Hoberg, D. Schäfer, G. Burkhardt, C. Krüger und M.J. Romao, *J. Organomet. Chem.*, 266 (1984) 203.
- 8 Reviews: D. Walther, *Coord. Chem. Rev.*, 79 (1987) 135; P. Braunstein, D. Matt und D. Nobel, *Chem. Rev.*, 88 (1988) 747; A. Behr, *Angew. Chem.*, 100 (1988) 681; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 27 (1988) 661; H. Hoberg, in M. Aresta und G. Forti, *Carbon Dioxide as a Source of Carbon*, NATO AS; Series, Ser. C, Math. Phys. Sci., Vol. 206, Reidel, Dordrecht, 1987, S. 275–293.
- 9 H. Hoberg, Y. Peres, C. Krüger und Y.-H. Tsay, *Angew. Chem.*, 99 (1987) 799.
- 10 G.M. Sheldrick, *SHELX-76*, Program for Crystal Structure Determination, Cambridge 1976, *SHELX-86*, Göttingen 1986.