

Mesylmethansulfonsäure, mit *N*-(2-Methyl-1-propenyl)-pyrrolidin bzw. mit 2*H*-Dihydropyran die Vierringsulfone (100) bzw. (101). Die gleichen Verbindungen entstehen, wenn man die Mesylsulfen-Amin-Addukte durch  $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{--CH}_2\text{--SO}_2\text{Cl/NEt}_3$  ersetzt [50].

## VII. Ausblick

56 Jahre nach den ersten Versuchen von Wedekind und Schenk [3] kann ihr Grundkonzept, die Bildung von Sulfenen aus Sulfonylchloriden durch HCl-Eliminierung mit Trialkylamin, als gesichert gelten. Auf den indirekten Beweis für die Existenz der Sulfene durch gezielte Abfangreaktionen ist der direkte Beweis durch die Isolierung eines Sulfens als Trimethylamin-Addukt gefolgt. Nun gilt es, freie Sulfene nachzuweisen und zu isolieren. Erst danach wird es möglich sein, die noch offenen

Fragen zu beantworten: Wie hängt die Lebensdauer freier Sulfene von der Struktur und der Temperatur ab? Wie sind die Bindungsverhältnisse? Warum polymerisieren Sulfene nicht? Bilden auch einfache Sulfene Amin-Addukte?

*Mein Dank gilt meinen Mitarbeitern, den Herren Dr. H. Adolph, D. Bücher, Dr. N. Fischer, Dr. M. Kleemann, S. Mächtle, H.-R. Mohl, K. Rieth, Dr. H. Schempp, F. Schweinsberg, G. Stephan, Dr. E. Tempel und G. Walz, die von 1958 an in Etappen mit mir in Neuland vorgestoßen sind und Wesentliches zur Erschließung dieses Gebietes beigetragen haben, ferner dem Verband der Chemischen Industrie, der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Chemische Werke Hüls A.-G./Marl und der Georg Schumacher GmbH./Haunsheim für die Förderung unserer Arbeit.*

Eingegangen am 20. September 1966 [A 559]

## Nickelkatalysierte Reaktionen von Allylhalogeniden und verwandten Verbindungen

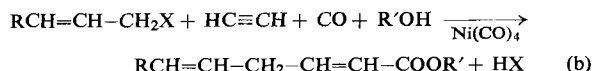
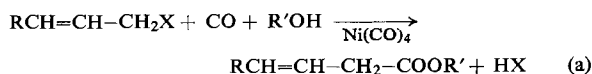
VON G. P. CHIUSOLI UND L. CASSAR [1]

*Allylverbindungen setzen sich mit Kohlenoxid und gegebenenfalls Acetylen unter Tetracarbonylnickel-Katalyse um. Die Reaktionen verlaufen über  $\pi$ -Allylnickelkomplexe. Diese Komplexe treten auch bei Dimerisierungs- und Additionsreaktionen zu aktivierten Olefinen oder zu Ketonen auf. Man kann bei derartigen Reaktionen aliphatische ungesättigte Säuren, Ester, Nitrile, Kohlenwasserstoffe, cycloaliphatische Ketone, Ketosäuren, Ketoester, Diketone, Lactone, Phenole und andere Verbindungen gewinnen.*

### 1. Darstellung ungesättigter Säuren und Ester aus Allylverbindungen, Acetylen und Kohlenoxid

#### a) Reaktion von Allylhalogeniden

In früheren Arbeiten [1,2] beschrieben wir zwei Reaktionen zur Darstellung ungesättigter Säuren oder Ester durch „Carbonylierung“ mit Tetracarbonylnickel als Katalysator:



R = Alkyl, Aryl; H; R' = Alkyl, Aryl, H; X = Cl, Br, J; ein Teil der Wasserstoffatome in der Allylgruppe kann durch Alkylreste ersetzt sein.

[\*] Priv.-Doz. Dr. G. P. Chiusoli und Dr. L. Cassar  
Istituto di Ricerche „G. Donegani“  
Società Montecatini-Edison  
Novara (Italien), Via del Lavoro 4

[1] G. P. Chiusoli, *Angew. Chem.* 72, 74 (1960).

[2] a)–d): G. P. Chiusoli, *Chim. e Ind. (Milano)* 41, 503, 506, 512, 762 (1959); e) G. P. Chiusoli u. S. Merzoni, *ibid.* 43, 259 (1961); f) G. P. Chiusoli, G. Bottaccio u. A. Cameroni, *ibid.* 44, 131 (1962); g) G. P. Chiusoli u. S. Merzoni, *ibid.* 45, 6 (1963); h) G. P. Chiusoli, S. Merzoni u. G. Mondelli, *ibid.* 46, 743 (1964); i) G. P. Chiusoli u. G. Bottaccio, *ibid.* 47, 165 (1965).

Reaktion (a) führt zu  $\beta,\gamma$ -ungesättigten Verbindungen, während (b)  $\alpha,\beta$ ;  $\delta,\epsilon$ -doppeltungesättigte Verbindungen ergibt, die an der  $\alpha,\beta$ -Doppelbindung in *cis*-Form vorliegen.

Reaktion (a) wird bei Zimmertemperatur und 2–3 atm durchgeführt. Höherer Druck unterbindet die Reaktion, wenn nicht gleichzeitig die Temperatur erhöht wird. Niedriger Druck fördert die Dimerisierung der Allylgruppen. Die Ausbeuten liegen meistens nicht über 50 %. Reaktion (b) gelingt am besten bei Zimmertemperatur und unter Atmosphärendruck (bis 80 % Ausbeute). In beiden Fällen ist der Beginn der Reaktion durch eine stark rötliche Färbung gekennzeichnet, die zum Schluß nach grün umschlägt.

Wenn ein sekundäres Halogenid vorliegt, das sich in ein primäres umwandeln kann, so reagiert die Verbindung in Form des primären Halogenids, z. B.  $\text{CH}_3\text{--CHCl--CH=CH}_2$  als  $\text{CH}_3\text{--CH=CH--CH}_2\text{Cl}$  [2a]. Das gleiche gilt für tertiäre Halogenide, die unter den üblichen milden Bedingungen (0–50 °C) selbst nicht reagieren können, sondern sich zuvor in sekundäre Halogenide umlagern.

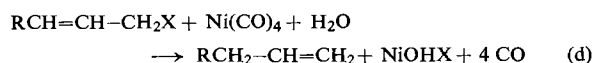
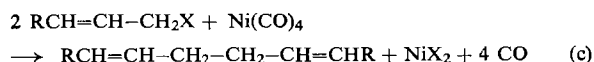
Bei Verwendung inerte Lösungsmittel (z.B. Äther oder aromatische Kohlenwasserstoffe) erhält man Säurehalogenide [2a, 35]. Die Reaktionen (a) und (b) werden

am besten mit einem Überschuß von Tetracarbonylnickel (mehr als 1 mol für 1 mol Allylverbindung) durchgeführt. Auch das Arbeiten in verdünnten Lösungen ist vorteilhaft. In Tabelle 1 sind einige nach Gl. (b) erhaltene Methylester zusammengestellt. Optimale Bedingungen für ihre Synthese wurden nicht untersucht.

Tabelle 1. 2-*cis*-5-Diensäure-methylester  $R''CH=CH-COOCH_3$ , nach Gl. (b) bei 20 °C in Methanol erhalten.

$R''$	K <sub>p</sub> (°C/Torr)	Ausb. (%)
$CH_2=CH-CH_2-$	62–63/28	70
$CH_3-CH=CH-CH_2-$	73–75/20	81
$CH_2=C(CH_3)CH_2-$	62–63/16	80
$CH_3-CH=CH-CH(CH_3)-$	75–78/20	40
$CH_3-C(CH_3)=CH-CH_2-$	85–86/12	35
$CH_3-(CH_2)_2-CH=CH-CH_2-$	69–70/2	62
$CH_3-(CH_2)_4-CH=CH-CH_2-$	68–70/0,4	73
$CH_3-(CH_2)_6-CH=CH-CH_2-$	103–104/1	64
$CH_3-(CH_2)_{14}-CH=CH-CH_2-$	150–156/0,2	48
$CH_3-C(CH_3)_2-CH_2-CH=CH-CH_2-$	97–100/8	55
$H_3COCO-CH=CH-CH_2-$	79–81/1	40
$H_3COCO-CH_2-CH=CH-CH_2-$	126–130/6	32
$H_3COCO-CH=CH-CH_2-CH=CH-CH_2-$	140–141/5	80
$H_3COCO-CH=C(CH_3)-CH_2-$	81–82/1	45
$H_3C-COO-CH_2-CH=CH-CH_2-$	115–117/5	35
$NC-CH_2-CH=CH-CH_2-$	133–134/7	79
2-Cyclopenten-1-yl	92–96/12	50
2-Cyclohexen-1-yl	105–108/12	50
$C_6H_5-CH=CH-CH_2-$	155–160/5	54
$H_3COCO-CH=CH-CH_2-CH=CH-$ $-CH_2-CH=CH-CH_2-CH_2-$	150–155/0,3	19

In nichtkatalytischen Nebenreaktionen wird ein Teil des Tetracarbonylnickels zu Nickelhalogenid umgesetzt, z.B. bei der Dimerisierung (Gl. (c)) oder der Hydrierung (Gl. (d)).



Als Nebenprodukte der Reaktion (b) können sich außerdem Säuren oder Acrylester aus Acetylen und Kohlenoxid bilden. Durch Neutralisieren des freiwerdenden Halogenwasserstoffs wird diese Reaktion jedoch unterbunden.

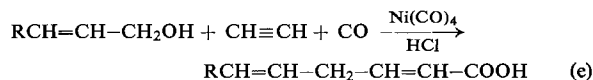
3-Chlor-1-propin (Propargylchlorid) reagiert mit Kohlenoxid, Wasser und Tetracarbonylnickel zu 2,3-Butadiensäure und Itaconsäure; die Ähnlichkeit mit der Reaktion des Allylchlorids ist aber nur formal. Jones und Mitarbeiter deuteten diese Reaktion als eine Variante der Oxosynthese<sup>[3]</sup>.

In Olefinen lassen sich Allylhalogenid-Gruppierungen meistens einfach erzeugen, z.B. durch „substituierende Chlorierung“ mit Chlor. Ein Atom Brom kann mit Bromsuccinimid in die Allylstellung eines Olefins eingeführt werden, während die Substitution eines allylständigen H-Atoms durch eine Hydroxy- oder Acetoxygruppe durch Oxidation mit Luft in Gegenwart von z.B.  $PdCl_2$ <sup>[51]</sup> oder Kobaltacetat<sup>[52]</sup> gelingt. Olefine mit konjugierten Doppelbindungen addieren Halogenwasserstoff unter Bildung von Allylhalogeniden.

[3] E. R. H. Jones, G. H. Witham u. M. C. Whiting, J. chem. Soc. (London) 1957, 4628.

## b) Reaktionen anderer Allylverbindungen

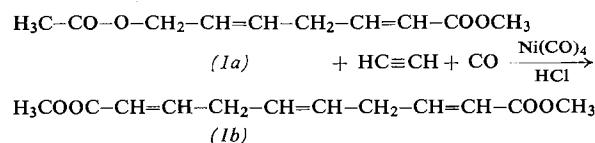
Die Übertragung von Reaktion (b) auf Allylalkohole, -äther und -ester (Gl. (e)) ermöglichte uns ebenfalls die Synthese ungesättigter Säuren und Ester<sup>[2d, 2g]</sup>, z.B.:



( $RCH=CH-CH_2-CH=CH-CO-OCH_2-CH=CHR$  als Nebenprodukt in Wasser/Aceton)

In diesen Fällen arbeitet man in Gegenwart von Chlorwasserstoff in geringerer als der zur Bildung von Allylchloriden benötigten Menge. Die Ausbeuten sind meistens höher ( $\approx 80-85\%$ ) als beim Arbeiten mit Allylchloriden (Gl. (b)), denn dabei verhindert das in der Nebenreaktion (c) gebildete Nickelchlorid das Fortschreiten der Reaktion.

Bei Allylethern gelingt die Reaktion auch in Abwesenheit von Chlorwasserstoff, wenn man höhere Temperaturen ( $\approx 130^\circ C$ ) anwendet, bei denen die Ester und Tetracarbonylnickel unter Bildung von Allylgruppen, Kohlenoxid und Nickelsalzen reagieren<sup>[3a]</sup>. Als Beispiel der Anwendung von Allylethern gilt die Reaktion des 4-Chlor-2-butenylacetats. *cis*-1,4-Dichlor-2-buten, das sich bei der Behandlung mit Tetracarbonylnickel, Kohlenoxid und Acetylen in Methanol vorwiegend zu *cis*-2-Buten neben Butadien zersetzt, reagiert nach Substitution eines Chloratoms durch eine Acetoxy-Gruppe mit Acetylen, Kohlenoxid und Methanol (bei sorgfältiger Neutralisierung des freiwerdenden Chlorwasserstoffs) zu 7-Acetoxy-2,5-heptadiensäure-methylester (1a) (Katalysator  $Ni(CO)_4$ ).



Darüber hinaus ist es möglich, unter Zusatz von Chlorwasserstoff anschließend auch die „Acetoxyallyl“-Gruppe umzusetzen. Man erhält aus (1a) 2,5,8-Decatriensäure-dimethylester (1b), der sich zu Sebacinsäure-dimethylester hydrieren läßt<sup>[4]</sup>. Ein weiteres Beispiel ist die Verwendung von Acrylsäure-allylester an Stelle von Allylhalogeniden. Allylacrylat kann direkt aus zwei Molekülen Acrolein gewonnen werden; läßt man es mit Chlorwasserstoff und Tetracarbonylnickel in Gegenwart von Kohlenoxid, Methanol und Acetylen reagieren, so erhält man Methylacrylat und 2,5-Hexadiensäure-methylester<sup>[5]</sup>.

## c) Katalyse unter Druck

Einen weiteren Fortschritt brachte das Arbeiten unter Acetylen- und Kohlenoxid-Druck. Dadurch wurde es möglich, Katalysatoren zu benutzen, die durch Sekun-

[3a] M. Dubini, G. P. Chiusoli u. F. Montino, Tetrahedron Letters 1963, 1591.

[4] G. P. Chiusoli u. G. Bottaccio, Ital. Pat. 685 450 (1965).

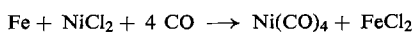
[5] G. P. Chiusoli u. S. Merzoni, Ital. Pat. 665 034 (1964).

därreaktionen kaum zersetzt werden. Unter Verwendung von Salzen wie Nickel-benzolsulfonat und Komplexen, z.B. dem aus Nickelbromid und Acetylaceton, gelang es, 2,5-Diensäuren aus Allylhalogeniden, -alkoholen, -äthern und -estern herzustellen. Unter diesen Bedingungen bilden sich nach *Reppe* Acrylsäureester aus Acetylen und Kohlenoxid [5a]. Diese Reaktion konnten wir jedoch durch Anwendung niedriger Acetylen-Partialdrucke unterbinden [2h, 6].

Beispielsweise wandelt sich Allylalkohol in Methanol (bei 15 °C mit 8 atm C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> und 38 atm CO gesättigt) bei 170 °C in 4 Std. in 2,5-Hexadiensäure-methylester um (16 % Umwandlung). Die Verbindung ist teilweise zu 3,5- und 2,4-Hexadiensäure-methylester isomerisiert. Die Ausbeute beträgt etwa 80 %, wenn Methylallyläther und Diallyläther im Kreislauf zurückgeführt werden.

#### d) Neue Katalysatoren

Noch vorteilhafter scheint unser neues Verfahren zu sein, bei dem feinverteiltes Nickel und Thioharnstoff, oder Eisenpulver, Nickelchlorid und Thioharnstoff als Katalysatoren verwendet werden [2e, 2h]. Diese Systeme ermöglichen es, bei Zimmertemperatur oder sogar darunter (–30 °C mit Raney-Nickel/Thioharnstoff) und bei Atmosphärendruck ohne Anwendung von Tetracarbonylnickel zu arbeiten. Die neuen Systeme eignen sich gut zur Darstellung von Estern nach Gl. (b); die Anwendung von Tetracarbonylnickel sei dagegen zur Synthese von Säuren nach Gl. (b) mit R' = H empfohlen. Das Tetracarbonylnickel kann vorteilhaft aus Kohlenoxid, Eisenpulver, Nickelchlorid und Sulfiden in Wasser hergestellt werden [2e, 2h, 7];



## 2. Eigenschaften der 2,5-Diensäuren und ihrer Ester

### a) Isomerisierung

Die nach Gl. (b) entstehenden 2,5-Diensäuren und ihre Ester liegen an der  $\alpha,\beta$ -Doppelbindung in *cis*-Form vor. Durch Behandlung mit kalten Alkalien lagern sich die Verbindungen zuerst in die weniger beständigen und dann in die beständigeren Diensäuren bzw. ihre Ester um [8]. (Bei Produkten mit gerader Kette sind die 3,5-Isomeren die weniger beständigen und die 2,4-Isomeren die beständigeren Verbindungen.) Dies stimmt mit dem Prinzip überein, nach dem bei kinetisch kontrollierten Reaktionen das am wenigsten beständige Produkt als erstes anfällt [8a].

Tautomerie-Untersuchungen an diesen durch die Carboxy- oder Alkoxycarbonylgruppe aktivierten „Fünfkohlenstoffsystemen“ ermöglichten uns die Isolierung von 3,5- und 2,4-Diensäure-Derivaten. Einige davon, wie die Sorbinsäure (2,4-Hexadiensäure), sind wichtige Handelsprodukte.

Längeres Behandeln der 2,5-Diensäureester mit überschüssigem Ammoniak führt zu tautomeren Amiden, meistens den 3,5-Diensäureamiden [9]. Die 2,5-Diensäureamide erhält man am besten durch vorsichtige Umsetzung der 2,5-Diensäureester mit Thionylchlorid und Ammoniak [9a]. Aus den 3,5- und 2,4-Diensäure-Derivaten kann man Diels-Alder-Addukte mit Maleinsäureanhydrid gewinnen; die Addukte mit 3,5-Diensäuren bilden sich bereits beim Mischen der Komponenten.

2,5-Dien-Verbindungen, die an der  $\alpha,\beta$ -Doppelbindung in *cis*-Form vorliegen, konnten wir durch Behandeln mit Sulfidradikalen, die aus Thiolen gewonnen wurden,

Tabelle 2. Eigenschaften *cis-trans*-isomerer 2,5-Diensäure-methylester [10]; UV- und IR-Absorptionen der 3,5- und 2,4-Derivate siehe [8, 50].

Methylester der	Kp (°C/Torr)	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	$\lambda_{\text{max}}$ [a] (m $\mu$ )	log $\epsilon$	Charakteristische IR-Frequenzen (cm <sup>-1</sup> )		
					Valenzschwingungen $\text{>C=O}$	$\text{—C=C—}$	Deformationsschwingungen $\text{H—C=C—}$
2- <i>cis</i> -5-Hexadiensäure	62–63/28	1,4483	205	4,12	1730	1652 1630 (Vinyl)	818 995, 915 (Vinyl)
2- <i>trans</i> -5-Hexadiensäure	72–73/28	1,4510	206	4,16	1722	1655 1640 (Vinyl)	985 995, 915 (Vinyl)
2- <i>cis</i> -5- <i>trans</i> -Heptadiensäure	73–75/20	1,4558	203	4,13	1730	1648	819 968
2- <i>trans</i> -5- <i>trans</i> -Heptadiensäure	83–84/20	1,4575	203,5	4,18	1723	1655	985 968
5-Methyl-2- <i>cis</i> -5-hexadiensäure	62–63/16	1,4529	203	4,12	1722	1650 1641 (Vinyliden)	812 890 (Vinyliden)
5-Methyl-2- <i>trans</i> -5-hexadiensäure	70–72/16	1,4550	203,5	4,16	1722	1657 1641 (Vinyliden)	980 894 (Vinyliden)

[a] in n-Hexan.

[5a] W. Reppe: Neue Entwicklungen der Chemie des Acetylen und Kohlenoxyds. Springer, Berlin 1949; Liebigs Ann. Chem. 582, 1 (1953).

[6] G. P. Chiusoli u. S. Merzoni, Ital. Pat. 675616 (1964); Ital. Pat.-Anm. 34997/63 (Mailand).

[7] G. P. Chiusoli u. G. Mondelli, Brit. Pat. 983221 (1965).

[8] G. P. Chiusoli u. S. Merzoni, Chim. e Ind. (Milano) 43, 256 (1961).

[8a] C. K. Ingold: Structure and Mechanism in Organic Chemistry. Cornell, New York 1953, S. 565.

[9] G. P. Chiusoli, Angew. Chem. 72, 750 (1960).

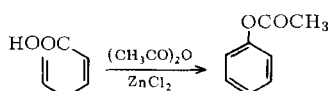
[9a] G. Agnès, unveröffentlichte Ergebnisse.

in die *trans*-Form überführen<sup>[10]</sup>. In Tabelle 2 sind die Eigenschaften einiger *cis-trans*-isomerer Diensäure-methylester zusammengestellt.

### b) Cyclisierung

*cis*- oder *trans*-Diensäuren und ihre Ester können durch Erwärmen im Sauren oder Alkalischen, vorzugsweise in Essigsäureanhydrid, zu Phenolen cyclisiert werden<sup>[11]</sup>. Auch bei der Synthese nach Gl. (b) aus Allylhalogeniden, Acetylen und Kohlenoxid entstehen meistens sehr geringe Mengen an Phenolen.

Bringt man 2-*cis*-5-Hexadiensäure ohne Lösungsmittel mit Zink- oder Aluminiumchlorid oder anderen bei der Friedel-Crafts-Reaktion angewendeten Chloriden zusammen, so tritt eine heftige, schwer zu beherrschende Reaktion ein, die zu kleineren Mengen Phenol führt. In Essigsäureanhydrid ist die Reaktion gemäßiger, und man erreicht fast quantitative Ausbeuten an Phenol (als Acetat).

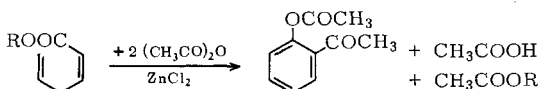


3,5-Hexadiensäure reagiert analog, 2,4-Hexadiensäure setzt sich jedoch nicht um. Ähnlich entsteht wohl das bemerkenswert reine *m*-Kresolacetat aus 5-Methyl-2-*cis*-5-hexadiensäure.

$\omega$ -Alkyl-hexadiensäure-Derivate reagieren unter diesen Bedingungen nicht zu Phenolen, wohl aber  $\omega$ -Carboxy-Derivate. Beispielsweise kann man Salicylsäure aus 2,5- oder 3,5-Heptadiendisäure gewinnen (als Acetat; mit  $\text{ZnCl}_2$  in Essigsäureanhydrid).

Für die  $\omega$ -alkyl-substituierten Verbindungen hat sich das System Natriumacetat/Essigsäureanhydrid als geeignet erwiesen. Auf diesem Weg ist es möglich, 2,5- oder 3,5-Heptadiensäure mit optimalen Ausbeuten zu *o*-Kresol sowie 2,5,8- oder 3,5,7-Decatriensäure zu 1,5-Dihydroxynaphthalin zu cyclisieren (jeweils als Acetat; Katalysator: Zinkchlorid).

Bei 2,5-Diensäureestern verläuft die Reaktion in Essigsäureanhydrid bis zur *o*-Acetylierung des Kerns<sup>[12]</sup>.



2,5-Diensäurechloride reagieren in Gegenwart feinverteilter Metalle, z.B. Eisen oder Palladium, in Lösungsmitteln wie Benzol zu Phenolen<sup>[12]</sup>. So erhält man aus 2,5-Hexadiensäurechlorid mit Palladium in siedendem Benzol Phenol und HCl.

### 3. Substituierende Hydrierung

Allylhalogenide, die elektronenanziehende Substituenten wie  $\text{COOCH}_3$ , CN oder  $\text{CONH}_2$  an den Allyl-Kohlenstoffatomen<sup>[\*]</sup> tragen, reagieren in wäßrig-alkoholischen Lösungen nicht mit Kohlenoxid, sondern tau-

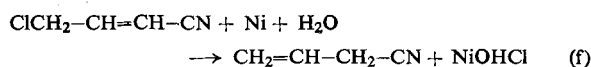
[10] G. P. Chiusoli, G. Agnès, C. A. Ceselli u. S. Merzoni, Chim. e Ind. (Milano) 46, 21 (1964).

[11] G. P. Chiusoli u. G. Agnès, Chim. e Ind. (Milano) 46, 25 (1964).

[12] G. P. Chiusoli u. G. Agnès, Chim. e Ind. (Milano) 46, 548 (1964).

[\*] Unter „Allyl-Kohlenstoffatomen“ sollen C-1, C-2 und C-3 verstanden werden ( $^{-1}\text{CH}_2\text{--}^2\text{CH}\text{--}^3\text{CH}_2$ ).

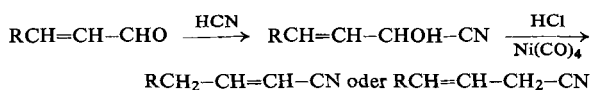
schen das Halogenatom gegen ein Wasserstoffatom des Lösungsmittels aus<sup>[2f]</sup>. Durch Allylumlagerung erhält man überwiegend das unbeständigere der beiden Tautomeren. Ein Beispiel ist Reaktion (f).



Die Ausbeuten an  $\text{CH}_2\text{=CH--CH}_2\text{--CN}$  sind fast quantitativ, und die Reaktion verläuft rasch. Das Gleichgewicht zwischen den beiden Tautomeren stellt sich schneller ein, wenn die Allyl-Kohlenstoffatome Alkylsubstituenten tragen.

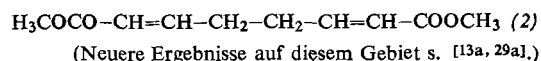
Aus 2-Chlor-4-phenyl-3-butenitril erhält man praktisch 100 %  $\text{C}_6\text{H}_5\text{--CH=CH--CH}_2\text{--CN}$ .

Es ist gleichgültig, ob das Halogen an C-1 oder C-3 der Allylgruppe gebunden ist:  $\text{CH}_2\text{=CH--CH(Cl)CN}$  und  $\text{ClCH}_2\text{--CH=CH--CN}$  (in Gl. (f)) liefern das gleiche Produkt. Dadurch besteht die Möglichkeit der folgenden Reaktion:



### 4. Dimerisierung

Allylhalogenide bilden in Alkoholen durch Reaktion mit Tetracarbonylnickel lineare Dimere. Aus Allylhalogeniden mit elektronenanziehenden Substituenten erhält man in wäßrigem Alkohol aber keine Dimeren, weil dabei das Halogen- gegen ein Wasserstoffatom ausgetauscht wird; in Benzol, Äther usw. kann man die Dimeren aber in guten Ausbeuten gewinnen. Unabhängig von der sterischen Natur des Allylhalogenids liegt das Endprodukt je nach Art des elektronenanziehenden Substituenten vorwiegend in *cis,cis*- und *cis,trans*- oder in *trans,trans*- und *cis-trans*-Form vor<sup>[13]</sup>. Auf diese Weise erhält man aus 4-Chlor-2-butenitril und Tetracarbonylnickel beim Kochen in Diäthyläther etwa 64 % *cis,cis*- und etwa 30 % *cis,trans*-2,6-Octadiendinitril, während aus 4-Chlor-2-butenitril-methylester etwa 38 % *trans,trans*- und etwa 62 % *cis,trans*-2,6-Octadiendisäure-dimethylester (2) entsteht.



### 5. Gewinnung substituierter cyclischer Ketone und substituierter Phenole

Während Allylhalogenide mit elektronenanziehenden Substituenten in Benzol, Äther usw. durch Reaktion mit Tetracarbonylnickel hauptsächlich Dimere bilden und kaum Kohlenoxid aufnehmen, lassen sie sich in

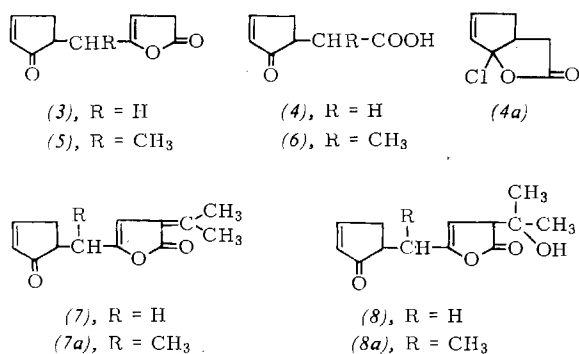
[13] G. P. Chiusoli u. G. Cornetti, Chim. e Ind. (Milano) 45, 404 (1963).

[13a] E. J. Corey u. M. F. Semmelhack, Tetrahedron Letters 1966, 6237.

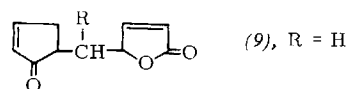
aliphatischen, alicyclischen oder aromatischen Ketonen (Wassergehalt < 1 %) sowie auch (weniger gut) in Estern direkt carbonylieren, wenn auch mit niedrigen Ausbeuten ( $\approx 30\text{--}40\%$  unter CO-Druck bei  $100^\circ\text{C}$ ). Als Nebenreaktion wird u.a. die Dimerisierung beobachtet<sup>[14]</sup>. Bei der Umsetzung mit Kohlenoxid und Acetylen ( $40\text{--}50\%$  Ausbeute an Diensäuren) bilden sich außerdem cyclische Verbindungen. Nitrile wie 4-Chlor-3-butenitril werden in Ketonen oder Estern in Gegenwart von  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  nur zu  $8\text{--}10\%$  mit Acetylen und Kohlenoxid zu 6-Cyan-2,5-hexadiensäure umgesetzt; hauptsächlich bildet sich 1,8-Dicyan-2,6-octadien.

Cyclische Verbindungen erhält man als Hauptprodukt, wenn man an den Allylkohlenstoffatomen unsubstituierte oder alkylsubstituierte Allylhalogenide in inerten Lösungsmitteln wie Ketonen, Estern oder Äthern mit Acetylen und Kohlenoxid umsetzt. Die Bildung geradkettiger Säuren (wie sie beim Arbeiten in wäßrigen oder alkoholischen Lösungen entstehen) tritt dagegen zurück<sup>[15,16]</sup>. Die anfangs gebildeten Säurehalogenide cyclisieren leicht.

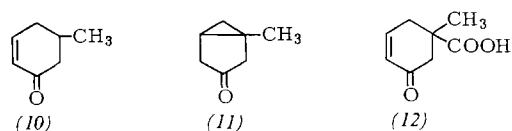
Im einfachsten Fall (Allylchlorid) entstehen mit Kohlenoxid und Acetylen in feuchtem Aceton ( $0,5\%$  Wasser) die Verbindungen (3) (zu (9) isomerisierbar) und (4) neben (26a) und Phenol. Die Säure (4) liegt überwiegend in Form des chlorierten Lactons (4a) vor. Produkte wie (7) und (8) sind ebenfalls anwesend.



Liegt der Wassergehalt des Lösungsmittels unter  $0,1\%$ , so erhält man vorwiegend diese letztgenannten Verbindungen, die einer Folgereaktion mit dem Lösungsmittel entstammen<sup>[16]</sup>.

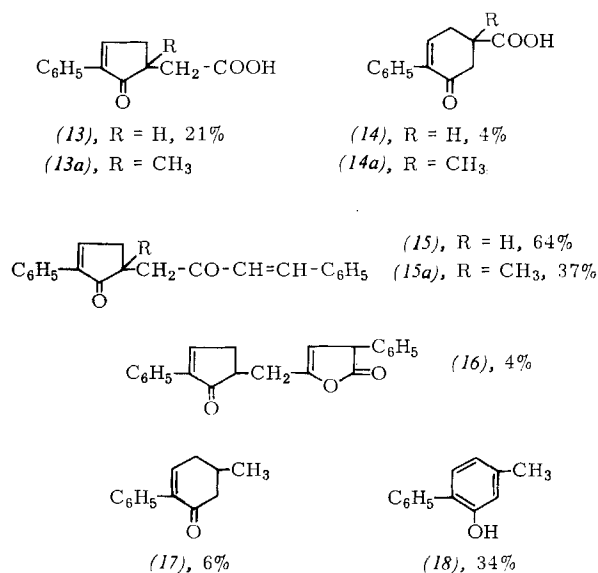


Crotylchlorid bildet in Aceton überwiegend (5) und (6), während aus Methallylchlorid hauptsächlich *m*-Kresol neben den cyclischen Verbindungen (10)–(12) entsteht<sup>[16b]</sup>.



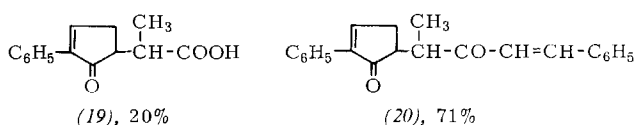
Wenn man in Diäthyläther oder dessen Homologen arbeitet, sind die Hauptprodukte der Umsetzung von Allylchlorid mit Kohlenoxid und Acetylen (in Gegenwart von  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ) *trans*-1-(2-Oxo-3-cyclopentenyl)-3,6-heptadien-2-on (24a)<sup>[16a]</sup> und die Säure (4). Unter den vielen Nebenprodukten interessiert das Keton (24b). Äthylacetat liegt in seiner Wirkung zwischen Aceton und Diäthyläther.

Die Beständigkeit des Komplexes aus Nickelverbindung und Alkin nimmt vom Acetylen zu seinen höheren Homologen zu, und die Anwendung wasserfreier Ketone ist z.B. bei Phenylacetylen nicht mehr nötig. (In wasserhaltigen Lösungsmitteln treten weniger Nebenreaktionen auf.) Aus Phenylacetylen, Tetracarbonylnickel, Kohlenoxid und Allylchlorid werden in Aceton/Wasser (4:1) z.B. die Verbindungen (13)–(16) erhalten<sup>[17,21]</sup> [(13), Fp =  $110\text{--}111^\circ\text{C}$ ; (15), Fp =  $104$  bis  $105^\circ\text{C}$ ]. Methallylchlorid statt Allylchlorid liefert die



Die Ausbeute an (13) ist auf carbonyliertes Allylchlorid bezogen. (13a) und (14a) entstehen in zusammen 13 % Ausbeute.

Produkte (13a), (14a), (15a), (17) und (18) [(14a), Fp =  $180\text{--}181^\circ\text{C}$ ; (15a), Fp =  $127\text{--}128^\circ\text{C}$ ; (17), Fp =  $38\text{--}40^\circ\text{C}$ ]. Bei der analogen Umsetzung mit Crotylchlorid wurden (19) und (20) isoliert [(19), Fp =  $130\text{--}131^\circ\text{C}$ ; (20), Fp =  $95\text{--}96^\circ\text{C}$ ].



[14] L. Cassar u. G. P. Chiusoli, Ital. Pat.-Anm. 54547/64 (Mailand).

[15] L. Cassar u. G. P. Chiusoli, Ital. Pat.-Anm. 2758/65, 5845/65 (Mailand).

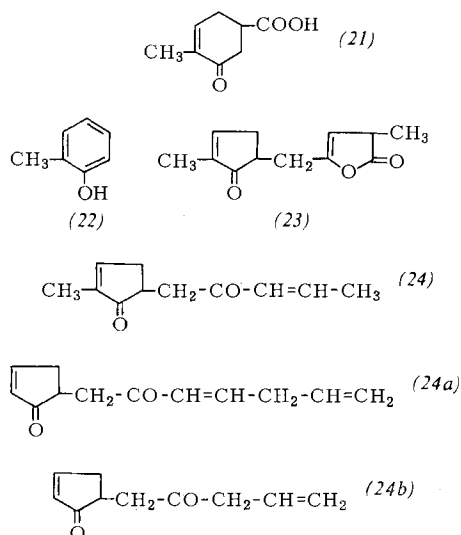
[16] L. Cassar u. G. P. Chiusoli, Tetrahedron Letters 1965, 3295.

[16a] L. Cassar, G. P. Chiusoli u. M. Fodà, Tetrahedron Letters, im Druck.

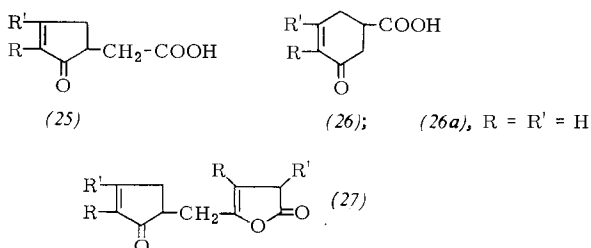
[16b] L. Cassar u. G. P. Chiusoli, Chim. e Ind. (Milano) 48, 323 (1966).

[17] G. P. Chiusoli, G. Bottaccio u. C. Venturello, Tetrahedron Letters 1965, 2875; Chim. e Ind. (Milano) 48, 107 (1966).

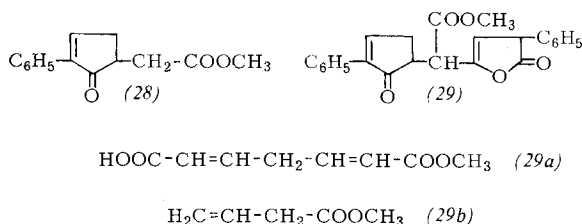
Propin statt Phenylacetylen und Allylchlorid liefern die Verbindungen (21)–(24).



Aus Alkylacetylenverbindungen ( $R, R' = \text{Alkyl}$  oder  $H$ ;  $RR' = \text{Alkyl}$ ) bilden sich also vorwiegend die Verbindungen (25) bis (27).

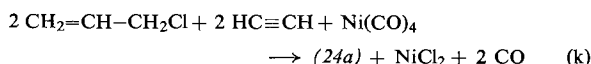
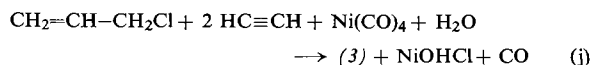
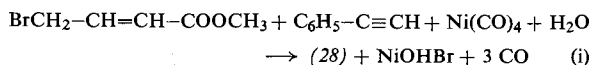
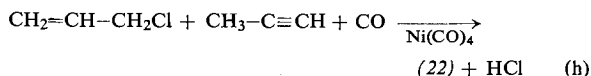
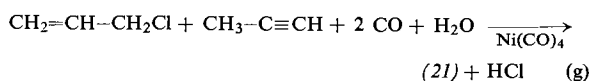


In inerten Lösungsmitteln, z.B. Aceton, lassen sich auch Allylderivate mit elektronenanziehenden Substituenten umsetzen. Aus 4-Bromcrotonsäure-methylester, Phenylacetylen, Kohlenoxid und Tetracarbonylnickel entstehen (28) und (29).



Stöchiometrisch sind die Umsetzungen zu den Verbindungen (3)–(29) ziemlich komplex. Bei der Bildung von Säuren oder Estern (Gl. (g)) sowie Phenolen

(Gl. (h)) wirkt Tetracarbonylnickel katalytisch, bei den übrigen Reaktionen aber stöchiometrisch (Gl. (i), (j) und (k)).



Gleichung (h) ist zwar als katalytischer Vorgang formuliert, doch liegt der Nickelverbrauch bei Zimmertemperatur dem einer stöchiometrischen Reaktion näher. Diese Tatsache ist auf die Bildung eines Nickelkomplexes mit  $H$  und  $Cl$  zurückzuführen, die hier nicht als  $HCl$  freigesetzt werden, sondern andere anwesende Stoffe hydrieren, wie die Bildung von Cyclohexenonen zeigt. Die hier besprochenen Produkte sind in den Tabellen 3, 4 und 5 zusammengestellt.

Tabelle 3. Carbonylierungsprodukte des Allylbromids bei der Reaktion mit Acetylen oder Phenylacetylen, Kohlenoxid und Tetracarbonylnickel bei 20 °C in Abhängigkeit vom Lösungsmittel.

Lösungsmittel	Produkte mit $\text{HC}\equiv\text{CH}$
Aceton (0,1 % $\text{H}_2\text{O}$ )	(7); wenig (8), (4), (3), Phenol, 2,5-Hexadiensäure und (26a)
Aceton (0,5 % $\text{H}_2\text{O}$ )	(3); wenig (7), (4), Phenol, 2,5-Hexadiensäure und (26a)
Äthyläther (0,1 % $\text{H}_2\text{O}$ )	(24a) und (4); wenig (24b), (3) u. (26a)
Äthylacetat (0,1 % $\text{H}_2\text{O}$ )	(3) und (24a); wenig (24b) und (4)
	Produkte mit $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}\equiv\text{CH}$
Aceton/ $\text{H}_2\text{O}$ (20 % $\text{H}_2\text{O}$ )	(15) und (13); wenig (14) und (16)

Tabelle 4. Carbonylierungsprodukte von Allylverbindungen bei der Reaktion mit Acetylen, Kohlenoxid und Tetracarbonylnickel bei 20 °C in Abhängigkeit von der Struktur der Allylverbindung.

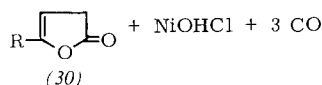
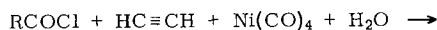
Allylverbindung	Produkte mit $\text{HC}\equiv\text{CH}$ in Aceton (0,1 % $\text{H}_2\text{O}$ )	Produkte mit $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}\equiv\text{CH}$ in Aceton/ $\text{H}_2\text{O}$ (20 % $\text{H}_2\text{O}$ )
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$	(7); wenig (8), (4), (3), Phenol, 2,5-Hexadiensäure und (26a)	(15) und (13); wenig (14) und (16)
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$	(7a); wenig (5), (6) und 2,5-Heptadiensäure	(20) und (19)
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{Cl}$	m-Kresol; wenig (10), (11), (12) und 5-Methyl-2,5-hexadiensäure (29a) und Methylester von (4); wenig Methylester von (26a)	(15a), (18) und (13a); wenig (14a) und (17) (28); wenig (29)

Tabelle 5. Carbonylierungs-, Dimerisierungs- und Hydrierungsprodukte von 4-Bromcrotonsäure-methylester bei der Reaktion mit Acetylen, Kohlenoxid und Tetracarbonylnickel bei 20 °C in Abhängigkeit vom Lösungsmittel.

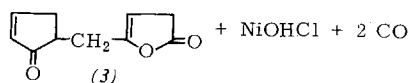
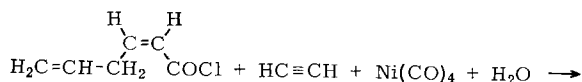
Lösungsmittel (0,1 % $\text{H}_2\text{O}$ )	Produkte
Aceton	(29a) und Methylester von (4); wenig (29b), (2) und Methylester von (26a)
Äthyläther	(2); wenig (29b) und (29a)
Äthylacetat	(29a), (2) und Methylester von (4); wenig (29b) und Methylester von (26a)
Acetonitril	(2), wenig (29b) und (29a)

## 6. Carbonylierung von Acylhalogeniden zu Lactonen und zu Cyclopentenonderivaten

Unter den gleichen Bedingungen wie Allylhalogenide reagieren Säurehalogenide mit Acetylen und Kohlenoxid unter Bildung von Lactonen (30) [17a]. Als Lösungsmittel dienen Ketone; Ester sind weniger geeignet.

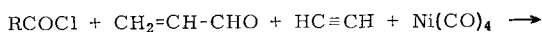


Interessant ist das Verhalten von 2,5-Hexadiensäurechlorid (und -bromid). Das *cis*-Isomere cyclisiert in Aceton bei 20 °C zu (3) [16a, 17a], das *trans*-Isomere reagiert „normal“ zu (30) mit  $\text{R} = \text{trans-CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$ .



2-*cis*-5-Hexadiensäurechlorid und sein Komplex mit Nickel bilden sich direkt aus Allylchlorid, Acetylen und Tetracarbonylnickel, wie Heck in Äther spektroskopisch nachgewiesen hat [35] und wie auch auf Grund der teilweisen Hydrolyse des Reaktionsgemisches zu Hexadiensäure anzunehmen ist. 2-*cis*-Hexadiensäurechlorid cyclisiert leicht, vorwiegend zu (3), und kann nur in Spuren isoliert werden.

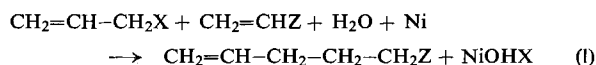
Läßt man ein Halogenid einer organischen Säure in Gegenwart eines  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyds mit Kohlenoxid, Acetylen und Tetracarbonylnickel reagieren, so erhält man Ester des Oxocyclopentenyliden-methanols oder des Oxocyclopentenylmethanols, je nachdem, ob Wasserstoff abgegeben oder aufgenommen wird. Mit Acrolein z.B. bilden sich (31a) und (31b) [17a].



## 7. Reaktionen mit aktivierten Olefinen

Wir haben gesehen, daß eine von der Allylgruppe eingeleitete Addition durch Aufnahme oder Abgabe von Wasserstoff beendet werden kann. Das ist meistens festzustellen, wenn C-1 der Allylgruppe einen elektronenanziehenden Substituenten trägt. Diese Tatsache ist auch bei der Addition derartiger Allylverbindungen an aktivierte Olefine wie Acrylnitril oder Methylacrylat festzustellen (Gl. (I)).

[17a] L. Cassar u. G. P. Chiusoli, Tetrahedron Letters 1966, 2805.



Die Reaktion verläuft in Äthanol bei etwa 40 °C [18]. Mit Tetracarbonylnickel als Katalysator liefert die Reaktion in Lösungsmitteln wie Benzol [19] eine Mischung von Verbindungen, die durch Wasserstoffaufnahme oder -abgabe entstanden sind. Man kann die Verbindungen durch Destillation des Rohproduktes ohne Wasserzusatz isolieren.

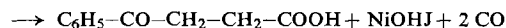
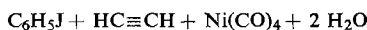
Aus Allylbromid und Methylacrylat gewinnt man z.B. 5-Hexensäure- und 2-*trans*-5-Hexadiensäure-methylester. (Das Syntheseprodukt nach Gl. (b) aus Acetylen liegt in *cis*-Form vor.) Die beiden Produkte entstehen in wechselnden Mengenverhältnissen, was darauf hinweist, daß sie sich unabhängig voneinander bilden.

Acrylnitril liefert mit Allylhalogenid und Tetracarbonylnickel einen Nickelkomplex [19a], der mit Wasser oder mit Säuren 5-Hexennitril ergibt. Bei der Pyrolyse bildet sich dagegen eine Mischung, die 2-*trans*-5-Hexadiennitril neben 5-Hexennitril sowie anderen linearen Isomeren des Hexadiennitrils enthält.

## 8. Carbonylierung anderer organischer Halogenverbindungen

### a) Umsetzungen aromatischer Jodderivate

Unter den sehr milden Bedingungen, bei denen man mit Tetracarbonylnickel arbeitet, reagieren die anderen aliphatischen Halogenide und selbst Benzylchlorid nicht. Es ist dagegen möglich, Jodbenzol sowie andere aromatische Jodderivate oberhalb 100 °C mit Tetracarbonylnickel und Acetylen unter Bildung von  $\gamma$ -Ketosäuren oder ihren Estern [21] umzusetzen [20], die als Hydrolyse-



produkte  $\beta,\gamma$ -ungesättigter  $\gamma$ -Lactone oder als Hydrierungsprodukte  $\alpha,\beta$ -ungesättigter  $\gamma$ -Ketosäuren oder -ester angesehen werden können.  $\alpha,\beta$ -Ungesättigte  $\gamma$ -Ketosäuren oder -ester werden unter den Reaktionsbedingungen zwar hydriert, nehmen aber wegen der Anwesenheit elektronenanziehender Substituenten kein CO auf.

### b) Verwandte Reaktionen mit anderen Katalysatoren

Mit dem Kobaltcarbonyl-Anion als Katalysator können auch gesättigte Halogenverbindungen mit Kohlenoxid umgesetzt werden [22]. Bei Systemen aus Acylkobaltcarbonylen und Alkinen in einem inerten Lösungsmittel

[18] G. P. Chiusoli, Chim. e Ind. (Milano) 43, 365 (1963).

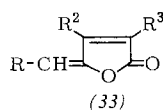
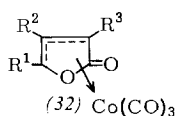
[19] M. Dubini, F. Montino u. G. P. Chiusoli, Chim. e Ind. (Milano) 47, 839 (1965).

[19a] M. Dubini u. F. Montino, J. organometallic Chem. 6, 188 (1966).

[20] N. L. Bauld, Tetrahedron Letters 1963, 1841.

[21] G. P. Chiusoli, S. Merzoni u. G. Mondelli, Tetrahedron Letters 1964, 2777.

[22] R. F. Heck u. S. D. Breslow, J. Amer. chem. Soc. 85, 2779 (1963).



gelang Heck die Synthese ungesättigter Lactonkomplexe wie (32).

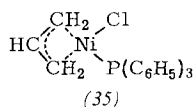
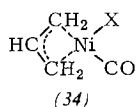
Wenn  $\text{R}^1$  eine aktivierte  $\text{CH}_2$ -Gruppe enthält, führt die Zugabe einer Base zum Verlust eines Protons und anschließend zur katalytischen Bildung eines Diens (33).

Eine stöchiometrische Synthese von  $\gamma$ -Ketosäuren mit dem Kobaltcarbonyl-Anion in wasserhaltigen Lösungsmitteln, z.B. Aceton, konnten auch wir erreichen<sup>[21]</sup>. Allylhalogenide können mit Kohlenoxid auch unter Palladiumchlorid-Katalyse umgesetzt werden<sup>[23–28]</sup>. Parshall verwendete einen Platin-Komplex<sup>[29]</sup>. Ein zusammenfassender Bericht über Allylnickel-Komplexe wurde von Wilke<sup>[29a]</sup> veröffentlicht; weitere Übersichten siehe<sup>[29b–29e]</sup>.

## 9. Untersuchungen über den Reaktionsverlauf

### a) Natur und Bildung des katalytisch wirksamen Zwischenproduktes

Wir<sup>[1]</sup> formulierten den Reaktionsverlauf zunächst (für  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{X}$ ) über einen Komplex  $[\text{C}_3\text{H}_5\text{CO}-\text{Ni}(\text{CO})_3]^+\text{X}^-$ <sup>[2a, 30]</sup>. Nach der Isolierung von Allylkomplexen anderer Übergangsmetalle<sup>[54, 55]</sup> schlugen wir in Analogie zu  $\pi$ -Allylkobalt- oder -mangancarbonylen die Struktur (34) für den Komplex vor ( $\text{X} = \text{Halogen}$ )<sup>[2e]</sup>. Die Isolierung des Komplexes (35) führte Heck, Chien und Breslow<sup>[31]</sup> zur gleichen Hypo-



[23] J. Tsuji, J. Kiji u. M. Morikawa, Tetrahedron Letters 1963, 1063, 1811.

[24] J. Tsuji, J. Kiji u. S. Hosaka, Tetrahedron Letters 1964, 605.

[25] J. Tsuji, J. Kiji, S. Inamura u. M. Morikawa, J. Amer. chem. Soc. 86, 4350 (1964).

[26] J. Tsuji, I. Inamura u. J. Kiji, J. Amer. chem. Soc. 86, 4491 (1964).

[27] W. T. Dent, R. Long u. G. H. Whitfield, J. chem. Soc. (London) 1964, 1588.

[28] R. Long u. G. H. Whitfield, J. chem. Soc. (London) 1964, 1852.

[29] G. W. Parshall, Z. Naturforsch. 18b, 772 (1963).

[29a] G. Wilke et al., Angew. Chem. 78, 157 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 151 (1966).

[29b] G. N. Schrauzer, Advances organometallic Chem. 2, 11 (1964).

[29c] M. L. H. Green u. P. L. I. Nagy, Advances organometallic Chem. 2, 325 (1964).

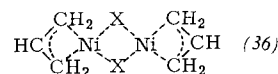
[29d] R. F. Heck, Advances Chem. Ser. 49, 181 (1965).

[29e] R. Pettit, Ann. Rep. New York Acad. Science 125, 89 (1965).

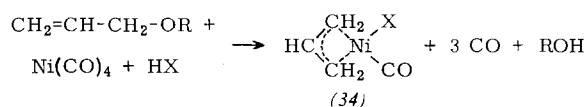
[30] G. P. Chiusoli, Gazz. chim. ital. 89, 1332 (1959).

[31] R. F. Heck, J. C. W. Chien u. D. S. Breslow, Chem. and Ind. 1961, 986.

these. Fischer und Bürger, die Dimere (36) isoliert hatten<sup>[32]</sup> ( $\text{X} = \text{Halogen}$ ), nahmen an, daß derartige Verbindungen als Katalysatoren wirken<sup>[33]</sup>.

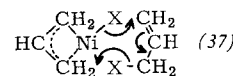


Zwischenprodukte wie (34) und (35) könnten die Carbonylierung von Allylchlorid zu 3-Butensäuremethylester in Methanol<sup>[34]</sup> und die Bildung des 3-Butensäurechlorids in Äther erklären, ebenso die Entstehung der 2,5-Hexadiensäurederivate in Gegenwart von Acetylen<sup>[35]</sup>. Das Zwischenprodukt (34) dürfte sich aus Alkoholen, Allylthern oder -estern sowie Halogenwasserstoff wie folgt bilden<sup>[2e]</sup>:



Es ist anzunehmen, daß das aus Eisen, Nickelhalogenid und Thioharnstoff und das aus Nickelpulver und Thioharnstoff entstehende katalytische System in Gegenwart des Allylhalogenids einen ähnlichen Komplex ergibt. Thioharnstoff begünstigt die Reduktion des Nickelhalogenids und ermöglicht die Bildung eines  $\pi$ -Allylkomplexes.

Es war zunächst nicht bekannt, ob die Allylgruppe – unter den üblichen Bedingungen – in der  $\pi$ - oder der  $\sigma$ -Form reagiert. Unsere Untersuchungen mit  $^{14}\text{C}$ -markiertem Allylbromid ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Br}$ , markiert an C-1) ergaben, daß die Allylgruppe bei der Reaktion mit Tetracarbonylnickel stets eine Allylumlagerung erleidet, die aber nicht auf die schnelle Gleichgewichtseinstellung der  $\sigma$ -Formen vor der Reaktion zurückzuführen ist (bei der Reaktion von Allylacetat mit Acetylen und Kohlenoxid in Methanol z.B. konnte Allylacetat mit nur 10 % [ $3\text{-}^{14}\text{C}$ ] zurückgewonnen werden). Daraus kann man schließen, daß die Reaktion über einen  $\pi$ -Allylkomplex abläuft. Monohalogennickelkomplexe können nach einer unabhängigen Reaktion wie in (37) Allylhalogenide isomerisieren<sup>[3a]</sup>. Die Isolierung von Nickelacetat und Hexadiensäuremethylester bei der Reaktion von



Allylacetat mit Acetylen und Kohlenoxid mit  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  als Katalysator zeigt unter anderem, daß das Nickel die  $-\text{CH}_2-\text{O}-$ Bindung spaltet, wie es Bauld ebenfalls bei der Dimerisierung von Allylestern mit Tetracarbonylnickel feststellte<sup>[36]</sup>.

[32] E. O. Fischer u. G. Bürger, Z. Naturforsch. 16b, 77 (1961); Chem. Ber. 94, 2409 (1961).

[33] E. O. Fischer u. G. Bürger, Z. Naturforsch. 17b, 434 (1962).

[34] G. P. Chiusoli u. S. Merzoni, Z. Naturforsch. 17b, 850 (1962).

[35] R. F. Heck, J. Amer. chem. Soc. 85, 2013 (1963).

[36] N. L. Bauld, Tetrahedron Letters 1962, 859.

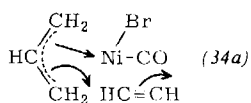


## b) Reaktion von Allylverbindungen mit Acetylen und Kohlenoxid oder mit anderen Verbindungen

In Benzol gelöstes ( $^{14}\text{C}$ -markiertes)  $\pi$ -Allylnickelbromid polymerisiert Acetylen; wir konnten kein Produkt isolieren, das aus einem mol Allylbromid und einem mol Acetylen entstanden war. Obwohl das Polymere markierte Allylgruppen enthält, kann man nicht entscheiden, ob der erste Schritt in der Anlagerung der Allylgruppe an Acetylen oder in der Dimerisierung zweier Allylgruppen zu 1,5-Hexadien besteht, das dann mit Acetylen reagiert. (Markierte Allylgruppen wurden auch im Copolymerisat von Acetylen mit 1,5-Hexadien nachgewiesen [19].)

Ist Kohlenoxid anwesend, erhält man nach Behandlung mit Wasser 2,5-Hexadiensäure.

Ein derartiges Verhalten läßt annehmen, daß sich zunächst CO und Acetylen an das  $\pi$ -Allylnickelbromid anlagern. Danach reagieren die koordinativ gebundenen Bestandteile wie in (34a) angegeben ist.



Ähnlich soll die Anlagerung von Halogeniden und CO an olefinische Liganden bei Palladiumchlorid [23] verlaufen [37]. Statt CO und  $\text{C}_2\text{H}_2$  können aktivierte Olefine wie Methacrylat und Acrylnitril mit  $\pi$ -Allylnickelbromid reagieren [19]. Auch die selektive Bildung von Dimerisierungsprodukten kann durch die Reaktion des  $\pi$ -Allylnickelbromids mit einem Molekül Allylhalogenid erklärt werden [13, 13a].

## c) Bildung von Säuren und Estern

Die Acylnickelverbindung, die sich durch Addition der Allylgruppe an die nickelgebundene Carbonylgruppe (mit oder ohne Einführung von Acetylen) gebildet hat, wird von Wasser oder Alkoholen in Halogenwasserstoff und Säure bzw. Ester gespalten.

Es ist möglich, daß die Reaktion in zwei Stufen verläuft: einer Halogenaddition unter Bildung des Säurehalogenids und der Hydrolyse oder Alkoholyse. Wir wiesen in Benzol die Bildung der Säurechloride durch deren Isolierung nach [2a]. Heck konnte im IR-Spektrum in Äthergelösten dimeren  $\pi$ -Allylnickelhalogenids in Gegenwart von Kohlenoxid bzw. Kohlenoxid und Acetylen 3-Butensäurechlorid bzw. 2,5-Hexadiensäurechlorid nachweisen [35]. Ungewiß blieb aber, ob sich als erste Reaktionsprodukte in Wasser oder Alkohol ebenfalls Säurehalogenide bilden. Wir haben versucht, die Frage unter Anwendung der Reppeschen Synthese [5a] von Acrylverbindungen aus Alkinen und Kohlenoxid zu klären, wobei eine derartige Acylverbindung gespalten wird. Solche Synthesen können mit Essigsäure [38] statt mit Halogenwasserstoff glatt durchgeführt werden; es war also die Bildung eines Säureanhydrids zu erwarten, das auf Grund seiner höheren Beständigkeit auch in alkoholischer Lösung nachzuweisen sein sollte.

[37] A. J. Chalk, Tetrahedron Letters 1964, 2627.

[38] E. R. H. Jones, T. O. Shen u. M. C. Whiting, J. chem. Soc. (London) 1950, 280; 1951, 48, 763, 766.

Wir erwärmten 1-Octin, Tetracarbonylnickel und Essigsäure in Methanol einige Minuten auf  $60^\circ\text{C}$  und konnten das gemischte Anhydrid aus Essigsäure und  $\alpha$ -Hexylacrylsäure IR-spektroskopisch und chemisch (als Acetanilid und  $\alpha$ -Hexylacrylsäureanilid) nachweisen [39].

Dies läßt annehmen, daß Säurehalogenide auch beim Arbeiten mit Halogenwasserstoff in Alkohol als Zwischenstufe auftreten.

Es scheint möglich, daß Halogenidionen in Konkurrenz mit Alkohol das Acylnickelhalogenid spalten.

## d) Cyclisierung zu Derivaten von Cycloketonen und Phenolen

Die Abspaltung der 2,5-Diensäuren aus Nickelkomplexen wie (34a) kann durch inerte Lösungsmittel wie Ketone, Ester und Äther verhindert werden (s. Abschnitt 5). Bei hydroxygruppenhaltigen Lösungsmitteln wird die Abspaltung der 2,5-Diensäuren durch Verwendung höherer Alkine, die viel beständigere Nickelkomplexe bilden, ebenfalls unterbunden.

Ketone üben eine bessere stabilisierende Wirkung als die anderen Lösungsmittel aus. Diese Wirkung zeigt sich besonders bei der Bildung des ungesättigten Lactons aus Allylverbindung oder Säurehalogeniden, Acetylen und Tetracarbonylnickel. Die Neigung der Ketone oder Aldehyde, Acylgruppen durch Angriff am Sauerstoff zu stabilisieren, wurde bei der Bildung von Enolestern aus Acylhalogeniden und Ketonen [20] und von Komplexen aus Acylkobaltcarbonylen und Aldehyden [53] beobachtet. Die stabilisierende Wirkung auf die Acylgruppe zeigt sich noch stärker bei Verbindungen mit elektronenanziehenden Substituenten an der Allylgruppe; diese Verbindungen bilden Diensäuren leichter in ketonischen als in „inerten“ Lösungsmitteln wie Äther, Äthylacetat oder Acetonitril. Eine Ausnahme scheinen Substituenten zu bilden, die – wie die CN-Gruppe – zur Wechselwirkung mit dem Metall neigen und Kupplungsprodukte wie 1,6-Dicyan-1,5-hexadien neben kleinen Mengen an Diensäuren bilden.

Nach ihrer Entstehung am Nickelkomplex bildet die Hexadienoylgruppe einen aus fünf oder sechs C-Atomen bestehenden cyclischen ketonischen Liganden. Aus dem Liganden mit sechs C-Atomen kann ein Cyclohexanon oder ein Phenol abgespalten werden. Ein Ringschluß zu cycloaliphatischen Ketonen wurde auch beim Erwärmen ungesättigter Kobaltacylkomplexe beobachtet [40], z.B. 5-Hexenoylkobaltcarbonyl. Die Neigung zur Bildung von Phenolen unter Verlust von Wasserstoff ist bei den Methallylhalogeniden am stärksten ausgeprägt. Allylhalogenide und ihre geradkettigen Homologen geben wenig Phenol; es bildet sich überwiegend ein Cyclopentenonring, der erneut Kohlenoxid anlagert. Bei der Hydrolyse der Acylnickelkomplexe entstehen hauptsächlich die Säure (4) und deren Homologe.

Die Cyclisierung von 2,5-Hexadiensäurechlorid zu Phenol gelingt in Abwesenheit von CO, aber in Gegenwart von Übergangsmetallen wie Palladium. Die Zwischen-

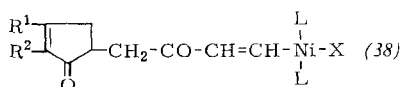
[39] G. P. Chiusoli u. A. Cameroni, Chim. e Ind. (Milano) 46, 1063 (1964).

[40] R. F. Heck, J. Amer. chem. Soc. 85, 3116 (1963).

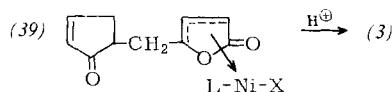
stufe ähnelt vermutlich der Zwischenstufe bei der Rosenmund-Reaktion [12,41]. Die Reaktion verläuft katalytisch mit fast quantitativer Ausbeute. Wird die Cyclisierung mit Tetracarbonylnickel bei Zimmertemperatur ausgeführt, so bilden sich wenig Phenol und viel (4).

#### e) Weitere Umsetzungen mit Acetylen und Kohlenoxid

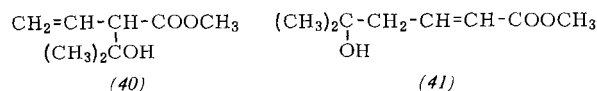
Die zuerst gebildeten Cyclopentenon- und Cyclohexenonkomplexe neigen zu weiteren Umsetzungen mit Acetylen und Kohlenoxid. Auf diese Weise dürften sich z.B. Komplexe wie (38) und (39) bilden (L = z.B. CO). (39) ähnelt dem Komplex (34). Auch die isolierten Produkte setzen die Bildung von (38) und (39) voraus.



Bei der Umsetzung von Allylchlorid mit Kohlenoxid und Phenylacetylen isolierten wir das Diketon (15) als Hauptprodukt. Propin reagiert zum analogen (24). In Äther als Lösungsmittel erhielten wir auch (24a), das vermutlich bei der Reaktion von Allylhalogenid mit (38) entsteht. Beim Arbeiten mit Acetylen in schwach wasserhaltigen (< 0,5 %) Ketonen wird leicht eine weitere Carbonylgruppe eingeführt. Man erhält ungesättigte  $\beta,\gamma$ -Lactonderivate wie (3) [42]. (3) ist weniger beständig als das  $\alpha,\beta$ -Tautomere (9).



Es wurde vermutet, daß das  $\pi$ -Allyl-Zwischenprodukt (39) sich mit Ketonen in einer Art Reformatsky-Reaktion z.B. zu (8) umsetzt. Zur Prüfung dieser Vermutung setzten wir 4-Bromcrotonsäure-methylester und Aceton unter Verwendung von Tetracarbonylnickel (statt Zink wie bei Reformatsky) um [16]. Wir erhielten wie erwartet die Ester (40) und (41) im Verhältnis 88:12.



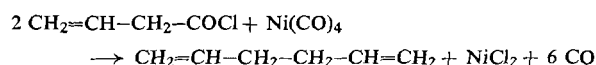
[41] J. Tsuji u. K. Ohno, Tetrahedron Letters 1965, 3969.

[42] R. F. Heck, J. Amer. chem. Soc. 86, 2819 (1964).

Ungesättigte  $\gamma$ -Lactonstrukturen und cyclische mit fünf oder sechs C-Atomen werden allgemein beim Arbeiten mit Acetylen oder anderen Alkinen und Kohlenoxid erhalten. (Siehe [43-49] für Reaktionen mit Eisen-, Kobalt- und Nickelkomplexen.)

#### f) Beständigkeit der Acylcarbonyle

Wir haben gesehen, daß sich bei der Reaktion von Allylhalogeniden mit Tetracarbonylnickel und Acetylen die Allylgruppe an Acetylen anlagert, während die anderen Gruppen wie 2-Oxo-3-cyclopentenylmethyl oder Phenyl (bei den Umsetzungen der aromatischen Jodderivate) mit Kohlenoxid reagieren. Dies beruht auf der Unbeständigkeit der aus der Allylgruppe entstehenden 1-Oxo-3-butenylgruppe. Läßt man z.B. 3-Butensäurechlorid mit Tetracarbonylnickel in Tetrahydrofuran reagieren, so entsteht 1,5-Hexadien unter Freiwerden von Kohlenoxid.



Die nichtcyclischen Acylcarbonyle sind zu beständig, um Kohlenoxid abzuspalten. Sie lagern Acetylen und Kohlenoxid zu Lactonen (30) an.

*Wir danken Herrn Prof. A. Quilico für das Interesse, mit dem er unsere Arbeit verfolgt hat.*

Eingegangen am 21. Januar 1966, ergänzt am 24. Oktober 1966 [A 557]

[43] H. W. Sternberg, J. G. Shukys, C. D. Donne, R. Markby, R. D. Friedel u. I. Wender, J. Amer. chem. Soc. 81, 2339 (1959).

[44] H. W. Sternberg, R. Markby u. I. Wender, J. Amer. chem. Soc. 80, 1009 (1958).

[45] G. Albanese u. M. Tovaglieri, Chim. e Ind. (Milano) 41, 189 (1959); 46, 1169 (1964).

[46] G. Natta u. P. Pino, Chim. e Ind. (Milano) 34, 449 (1952).

[47] P. Pino, E. Pietra u. B. Mondello, Gazz. chim. ital. 84, 453 (1954).

[48] E. H. Braye, C. Hoogzand, W. Hübel, U. Krüerke, R. Merényi u. E. Weiss in S. Kirschner: Advances in the Chemistry of the Coordination Compounds. Macmillan, New York 1961.

[49] P. J. Ashworth, G. H. Witham u. M. C. Whiting, J. chem. Soc. (London) 1957, 4633.

[50] J. L. H. Allan, E. R. H. Jones u. M. C. Whiting, J. chem. Soc. (London) 1955, 1862.

[51] M. N. Vargaftik, I. I. Moiseev, Ya. K. Syrkin u. V. V. Yakshin, Izvest. Akad. Nauk SSSR, Otdel. chim. Nauk 1962, 930.

[52] A. S. Hay, Belg. Pat. 630862 (1963); Chem. Abstr. 60, 13192 (1964).

[53] R. F. Heck, J. Amer. chem. Soc. 87, 4727 (1965).

[54] R. F. Heck u. D. S. Breslow, J. Amer. chem. Soc. 82, 750 (1960).

[55] H. D. Kaesz, R. B. King u. F. G. A. Stone, Z. Naturforsch. 15b, 682 (1960).