

Die gesamte Reaktionsfolge (1) → (4) wurde durch Röntgen-Strukturanalysen<sup>[4]</sup> von (1) und (4) zusätzlich gesichert.

Eingegangen am 18. November 1977 [Z. 886b]

- [1] A. Sanders, W. P. Güering, J. Am. Chem. Soc. 96, 5247 (1974); 97, 919 (1975).  
 [2] W. Winter, Angew. Chem. 87, 172 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 170 (1975).  
 [3] Beispiele für Brückenspaltungsreaktionen von Olefin-Rh-Komplexen mit Phosphanen oder Phosphiten: R. R. Schrock, J. A. Osborn, J. Am. Chem. Soc. 93, 2397 (1971).  
 [4] W. Winter, noch unveröffentlicht.  
 [5] Monoklin, Raumgruppe C2/c; a = 47.88, b = 10.62, c = 19.44 Å, β = 108.6°; Z = 8; 2116 symmetrieunabhängige Reflexe [1 ≥ 3 σ(I); -80°C]. Nonius CAD-4, MoK<sub>α</sub>-Graphitmonochromator; Lösung: Schweratommethode; Verfeinerung: R = 0.10 (Rh, P anisotrop); eine Phosphitgruppe ist fehlgeordnet. Von (3) existiert noch eine weitere monokline Modifikation, die gegenwärtig untersucht wird.  
 Anmerkung bei der Korrektur (18. 1. 78): Die Strukturanalyse dieser „Modifikation“ (P2<sub>1</sub>/n) ergab inzwischen, daß es sich um eine η<sup>4</sup>-Form von (3) handelt, bei der am Rh-Atom nur noch zwei Phosphitgruppen koordiniert sind (Verlust einer Phosphitgruppe durch mehrfaches Umkristallisieren ohne Phosphit-Zusatz).  
 [6] W. Winter, Chem. Ber. 109, 2405 (1976); Z. Naturforsch. B31, 1116 (1976).

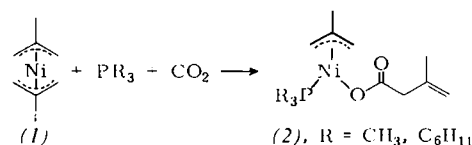
## Reaktionen von Kohlendioxid mit Allyl-Nickel-Verbindungen<sup>[\*\*]</sup>

Von P. W. Jolly, Stefan Stobbe, Günther Wilke, Richard Goddard, Carl Krüger, Janine C. Sekutowski und Yi-Hung Tsay<sup>[\*]</sup>

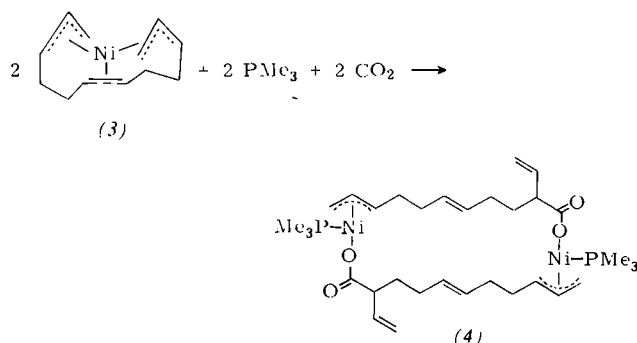
Seit einigen Jahren findet die Fixierung von Kohlendioxid an Übergangsmetallen besonderes Interesse<sup>[1]</sup>. Versuche, CO<sub>2</sub> in Cooligomerisationsreaktionen einzubeziehen, hatten bisher allerdings wenig Erfolg<sup>[2]</sup>.

Nickel(0) bildet stabile CO<sub>2</sub>-Komplexe<sup>[3]</sup> und katalysiert die Cyclo-cooligomerisation von CO<sub>2</sub> mit Alkinen zu substituierten Pyronen<sup>[2b]</sup>; stöchiometrische Reaktionen von CO<sub>2</sub> mit Organonickelverbindungen sind noch nicht beschrieben worden. Wir haben die Umsetzung von Kohlendioxid mit π-Allyl-Nickel-Komplexen untersucht, um Hinweise auf mögliche katalytische Reaktionen zu bekommen.

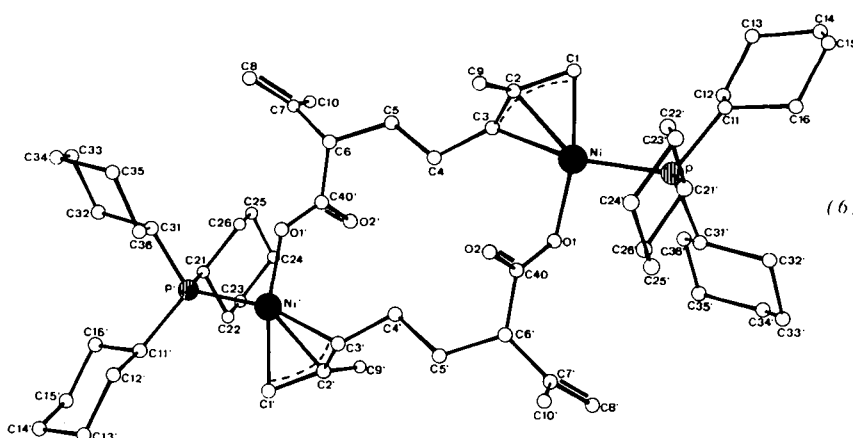
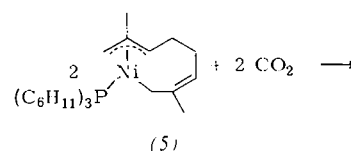
Bis(η<sup>3</sup>-Methylallyl)nickel (1) reagiert in Anwesenheit basischer Phosphane quantitativ mit CO<sub>2</sub> zu Carboxylaten des Typs (2).



Der Alken-α,ω-bis(η<sup>3</sup>-allyl)nickel-Komplex (3), der als Zwischenstufe bei der Cyclotrimerisierung des Butadiens auftritt<sup>[4]</sup>, reagiert unter dem Einfluß von Trimethylphosphan mit CO<sub>2</sub> analog zum Dimer (4) (kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung).



Die bei der Ni-katalysierten Cyclodimerisierung von 1,3-Dienen<sup>[5]</sup> intermediär entstehenden Alkenyl-η<sup>3</sup>-allyl-(phosphan)nickel-Komplexe lassen sich ebenfalls glatt mit CO<sub>2</sub> umsetzen, jedoch hängt die Gerüststruktur der Produkte vom verwendeten Dien ab. Ein zu (4) strukturanaloges Produkt (6) erhält man, wenn der aus Isopren und Tricyclohe-



[\*] Dr. P. W. Jolly, Dipl.-Chem. S. Stobbe, Prof. Dr. G. Wilke, Dr. R. Goddard, Dr. C. Krüger [\*\*], Dr. J. C. Sekutowski, Dr. Y.-H. Tsay  
 Max-Planck-Institut für Kohlenforschung  
 Lembeckstraße 5, D-4330 Mülheim-Ruhr 1

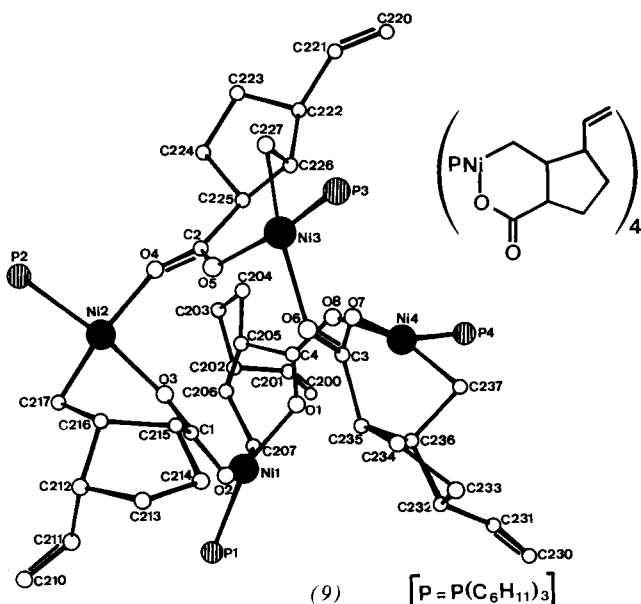
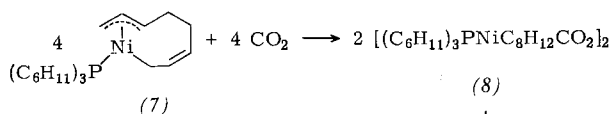
[\*\*] Atomparameter sowie Fo/Fc-Listen der Röntgen-Strukturanalysen sind auf Wunsch von diesem Autor erhältlich.

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

xylphosphannickel(0) erzeugte Komplex (5), der in zwei isomeren Formen auftritt, mit CO<sub>2</sub> reagiert. Die Struktur des Dimers (6) wurde röntgenographisch aufgeklärt<sup>[6]</sup>.

Die (5) entsprechende Verbindung (7) aus Butadien reagiert mit CO<sub>2</sub> zum Dimer (8), das sich beim Erhitzen in einer Toluol-Aceton-Mischung in das tetramere Nickelalacton (9) umlagert. (9) kann auch aus [(C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>3</sub>P]<sub>2</sub>NiCO<sub>2</sub> und

Butadien hergestellt werden. Seine Struktur wurde durch Röntgen-Strukturanalyse gesichert<sup>[7]</sup>.



Insgesamt lassen sich diese Ergebnisse am einfachsten durch CO<sub>2</sub>-Insertion in eine unter dem Einfluß des Phosphans gebildete Allyl-Nickel-σ-Bindung erklären. Ähnliche Reaktionen werden bei der Umsetzung von π-Allyl-Nickel-Komplexen mit Isocyanaten oder SO<sub>2</sub> beobachtet<sup>[8]</sup>.

#### Arbeitsvorschrift

Darstellung von (2) (R = C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>): Zu 2.10 g (12.4 mmol) (1)<sup>[9]</sup> in 10 ml Toluol gibt man bei –30°C 3.43 g (12.3 mmol) Tricyclohexylphosphan, leitet nach 2 bis 3 h CO<sub>2</sub> ein und

rührt das Reaktionsgemisch ca. 24 h. Der nach kurzer Zeit ausfallende gelbe Niederschlag wird bei –30°C isoliert, zweimal mit 10 ml Ether gewaschen und bei –10°C am Hochvakuum getrocknet. Ausbeute 4.25 g (70%). – <sup>13</sup>C-NMR (–50°C, D<sub>8</sub>-Toluol): δ = 40.5 (CH<sub>2</sub>), 123.37 (CMe), 71.15 (d, J<sub>PC</sub> = 19 Hz, CH<sub>2</sub>) [η<sup>3</sup>-Allyl]; 23.08, 23.56 (CH<sub>3</sub>); 175.09 (C=O), 47.83 (CH<sub>2</sub>), 143.69 (C=), 112.19 (=CH<sub>2</sub>); 32.73, 29.83, 27.89, 26.76 (C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>). IR (KBr): ν<sub>C=O</sub> 1610 cm<sup>–1</sup>.

Darstellung von (6): Aus der Lösung von 4.75 g (10 mmol) (5) in Ether oder Toluol fällt beim Einleiten von CO<sub>2</sub> (6) als gelber Festkörper aus. Ausbeute 3.63 g (70%). – IR (KBr): ν<sub>C=O</sub> 1615 cm<sup>–1</sup>.

Darstellung von (9): Eine auf 60°C erhaltene Aceton-Suspension von (8) wird bis zum vollständigen Lösen mit Toluol verdünnt. Beim Abkühlen scheidet sich (9) nahezu quantitativ in roten Kristallen ab. – IR (KBr): ν<sub>C=O</sub> 1540 cm<sup>–1</sup>.

Eingegangen am 28. November 1977 [Z 884]

- [1] Vgl. P. Sobota, *Wiad. Chem.* 31, 101 (1977); M. E. Vol'pin, I. S. Kolomnikov, *Organomet. React.* 5, 313 (1975).
- [2] a) Y. Sasaki, Y. Inoue, H. Hashimoto, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1976, 605; b) Y. Inoue, Y. Itoh, H. Hashimoto, *Chem. Lett.* 1977, 855.
- [3] P. W. Jolly, K. Jonas, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *J. Organomet. Chem.* 33, 109 (1971); M. Aresta, C. F. Nobile, V. A. Albano, E. Forni, M. Manassero, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1975, 636; M. Aresta, C. F. Nobile, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1977, 708; T. Herskovitz, G. W. Parshall, *US-Pat.* 3954821 (1976), E. I. du Pont.
- [4] B. Bogdanović, P. Heimbach, M. Kröner, G. Wilke, E. G. Hoffmann, *J. Brandt*, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 727, 143 (1969). Die hier für (3) angegebene Struktur ist durch spektroskopische Befunde gesichert: P. W. Jolly, R. Mynott, R. Salz, G. Wilke, unveröffentlicht.
- [5] P. W. Jolly, G. Wilke: *The Organic Chemistry of Nickel*, Vol. I und II. Academic Press, New York 1974 und 1975.
- [6] Strukturdaten von (6): a = 10.483(1), b = 10.593(1), c = 15.225(1) Å; α = 87.508(7), β = 74.286(8), γ = 65.201(9)°; Z = 2; Raumgruppe P $\bar{1}$ ; R = 0.058. Bindungslängen: Ni–P 2.213(4), Ni–O 1.919(4), Ni–C1 1.996(6), Ni–C2 2.017(5), Ni–C3 2.094(5) Å. Die Nickelatome sind annähernd quadratisch-planar koordiniert.
- [7] Strukturdaten von (9): a = 16.410(2), b = 19.144(2), c = 19.250(2) Å; α = 83.817(7), β = 77.440(11), γ = 74.423(8)°; Z = 2; Raumgruppe P $\bar{1}$ ; R = 0.066. Gemittelte Bindungslängen: Ni–P 2.146(4), Ni–O = C 2.007(7), Ni–O 1.920(7), Ni–C 1.945(10) Å. Die vier C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>-NiP(C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>3</sub>-Einheiten sind so angeordnet, daß ein (NiOCO)<sub>4</sub>-Ring gebildet wird. Jedes Ni-Atom ist annähernd quadratisch-planar koordiniert.
- [8] P. W. Jolly, S. Stobbe, Trinh Hu, G. Wilke, unveröffentlicht.
- [9] W. Keim, Dissertation, Technische Hochschule Aachen 1963.

## RUNDSCHAU

Diese Rubrik enthält Referate ausgewählter Fortschrittsberichte und Übersichtsartikel. Photokopien der referierten Publikationen können bei der Technischen Informationsbibliothek, Am Welfengarten 1B, D-3000 Hannover 1, bestellt werden. Einen Schlüssel zu den abgekürzten Quellenangaben bietet der „Bibliographic Guide for Editors and Authors“, der vom Verlag Chemie bezogen werden kann.

**Die Anwendungen der Trifluormethansulfonylgruppe in der organischen Synthese** fassen J. B. Hendrickson, D. D. Sternbach und K. W. Bair zusammen. CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub> („Triflyl“) gehört zu den stärksten elektronenanziehenden Gruppen. Alle Eigenschaften (außer der Nucleophilie), die den Wert der Methansulfonylgruppe für die synthetische Chemie begründen, sind in CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub> verstärkt vorhanden. Als elektrophiles Reagens wird in erster

Linie das Anhydrid verwendet, das man aus der Säure mit P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> erhält. Die wichtigste nucleophile Form das das Anion CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub><sup>–</sup>; es entsteht bei der Reduktion des Säurechlorids mit Iodid. Beide Reagentien sind beständig. Die CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>-Gruppe wird im allgemeinen als eine Art Schutzgruppe angewendet. Sie ist unter vielen Bedingungen stabil, läßt sich jedoch sauber abspalten: [Triflyl Activation in Organic Synthesis. *Acc. Chem. Res.* 10, 306–312 (1977); 44 Zitate]

[Rd 989]

**Über das menschliche Choriongonadotropin, seinen Rezeptor und die Wirkungsweise** berichtet O. P. Bahl. Das Choriongonadotropin besteht aus zwei nicht kovalent verknüpften Untereinheiten, die nur als Komplex wirksam sind. Das Protein enthält Kohlenhydrat-Seitenketten. Diese lassen sich schrittweise entfernen; die so erhaltenen Produkte sind aber immer noch imstande, sich an den Rezeptor zu binden. Obwohl sie dadurch die vom nativen Choriongonadotropin bewirkte