

Die gesamte Reaktionsfolge (1) → (4) wurde durch Röntgen-Strukturanalysen^[4] 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_α-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“ (P2₁/n) ergab inzwischen, daß es sich um eine η³-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).

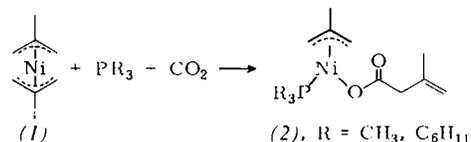
Reaktionen von Kohlendioxid mit Allyl-Nickel-Verbindungen^[**]

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

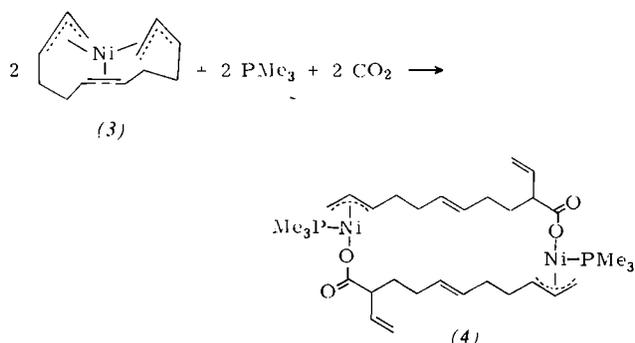
Seit einigen Jahren findet die Fixierung von Kohlendioxid an Übergangsmetallen besonderes Interesse^[1]. Versuche, CO₂ in Cooligomerisationsreaktionen einzubeziehen, hatten bisher allerdings wenig Erfolg^[2].

Nickel(0) bildet stabile CO₂-Komplexe^[3] und katalysiert die Cyclo-cooligomerisation von CO₂ mit Alkinen zu substituierten Pyronen^[2b]; stöchiometrische Reaktionen von CO₂ 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.

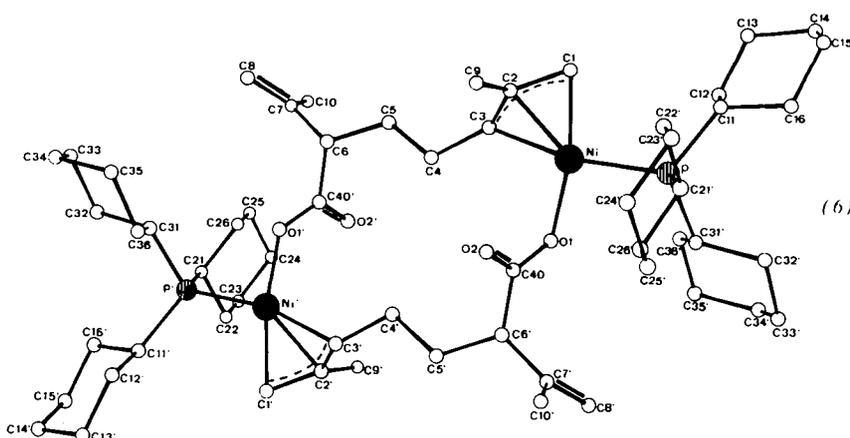
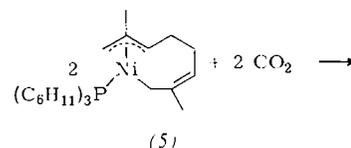
Bis(η³-Methylallyl)nickel (1) reagiert in Anwesenheit basischer Phosphane quantitativ mit CO₂ zu Carboxylaten des Typs (2).



Der Alken-α,ω-bis(η³-allyl)nickel-Komplex (3), der als Zwischenstufe bei der Cyclotrimerisierung des Butadiens auftritt^[4], reagiert unter dem Einfluß von Trimethylphosphan mit CO₂ analog zum Dimer (4) (kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung).



Die bei der Ni-katalysierten Cyclodimerisierung von 1,3-Dienen^[5] intermediär entstehenden Alkenyl-η³-allyl-(phosphan)nickel-Komplexe lassen sich ebenfalls glatt mit CO₂ 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

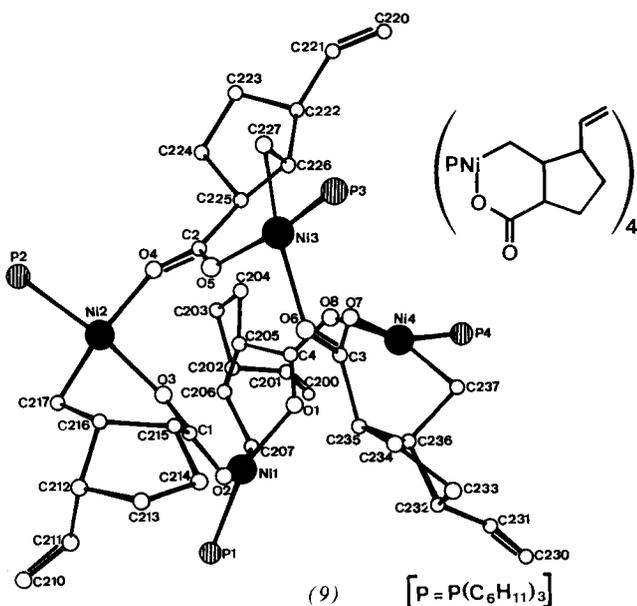
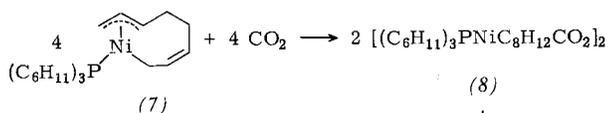
[*] Atomparameter sowie Fo/Fc-Listen der Röntgen-Strukturanalysen sind auf Wunsch von diesem Autor erhältlich.

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

xylphosphannickel(0) erzeugte Komplex (5), der in zwei isomeren Formen auftritt, mit CO₂ reagiert. Die Struktur des Dimers (6) wurde röntgenographisch aufgeklärt^[6].

Die (5) entsprechende Verbindung (7) aus Butadien reagiert mit CO₂ zum Dimer (8), das sich beim Erhitzen in einer Toluol-Aceton-Mischung in das tetramere Nickelalacton (9) umlagert. (9) kann auch aus [(C₆H₁₁)₃P]₂NiCO₂ und

Butadien hergestellt werden. Seine Struktur wurde durch Röntgen-Strukturanalyse gesichert^[7].



Insgesamt lassen sich diese Ergebnisse am einfachsten durch CO₂-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 SO₂ beobachtet^[8].

Arbeitsvorschrift

Darstellung von (2) (R = C₆H₁₁): Zu 2.10 g (12.4 mmol) (1)^[9] in 10 ml Toluol gibt man bei -30°C 3.43 g (12.3 mmol) Tricyclohexylphosphan, leitet nach 2 bis 3 h CO₂ 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%). - ¹³C-NMR (-50°C, D₈-Toluol): δ = 40.5 (CH₂), 123.37 (CMe), 71.15 (d, J_{PC} = 19 Hz, CH₂) [η³-Allyl]; 23.08, 23.56 (CH₃); 175.09 (C=O), 47.83 (CH₂), 143.69 (C=), 112.19 (=CH₂); 32.73, 29.83, 27.89, 26.76 (C₆H₁₁). IR (KBr): ν_{C=O} 1610 cm⁻¹.

Darstellung von (6): Aus der Lösung von 4.75 g (10 mmol) (5) in Ether oder Toluol fällt beim Einleiten von CO₂ (6) als gelber Festkörper aus. Ausbeute 3.63 g (70%). - IR (KBr): ν_{C=O} 1615 cm⁻¹.

Darstellung von (9): Eine auf 60°C erhitze 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_{C=O} 1540 cm⁻¹.

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 C₉H₁₂O₂-NiP(C₆H₁₁)₃-Einheiten sind so angeordnet, daß ein (NiOCO)₄-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. CF₃SO₂ („Triflyl“) gehört zu den stärksten elektronenziehenden Gruppen. Alle Eigenschaften (außer der Nucleophilie), die den Wert der Methansulfonylgruppe für die synthetische Chemie begründen, sind in CF₃SO₂ verstärkt vorhanden. Als elektrophiles Reagens wird in erster

Linie das Anhydrid verwendet, das man aus der Säure mit P₂O₅ erhält. Die wichtigste nucleophile Form das das Anion CF₃SO₂⁻; es entsteht bei der Reduktion des Säurechlorids mit Iodid. Beide Reagentien sind beständig. Die CF₃SO₂-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