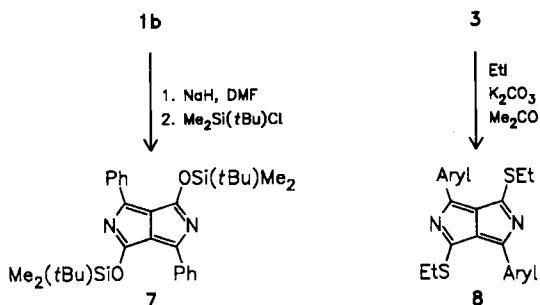


Durch Einwirkung von Tetraphosphordecasulfid auf die schwerlöslichen roten Dione **1** erhält man die blauen Dithione **3** (siehe Tabelle 1). Ein weiterer Weg zu **3** ist die Alkylierung von **1** zu **4** (vgl. [13]) und die Schwefelung dieser besser löslichen Verbindungen mit dem Lawesson-Reagens zu den violetten Monothionen **5** (siehe Tabelle 1) und den Dithionen **6** (siehe Tabelle 1). Die Herstellung von **3** und **6** durch Umsetzung von Verbindungen des Typs **1** mit Thionierungsmitteln ist unabhängig von uns auch von einer Forschungsgruppe der Ciba-Geigy AG beschrieben worden^[14]. Durch Entbenzylierung von **6b** mit Natrium in flüssigem Ammoniak erhält man ebenfalls **3b**, allerdings in schwankenden Ausbeuten (bis zu 35%).



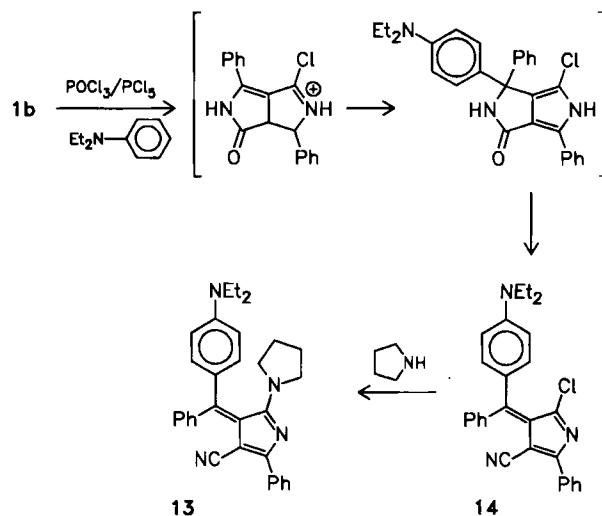
Die Überführung von **1** und **3** in stabile donor-acceptor-substituierte 2,5-Diazapentalene **7** und **8** gelingt mit Chlorsilanen bzw. mit Alkylierungsmitteln. 2,5-Diazapentalene waren bislang unbekannt. So wurden aus dem Dinitrumsalz von **1b** mit *tert*-Butyldimethylchlorsilan das braunrote 1,4-Bis(*tert*-butyldimethylsiloxy)-3,6-diphenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol **7** (siehe Tabelle 1) und aus **3** mit Ethyliodid in Pottasche/Aceton die violetten 1,4-Diaryl-3,6-bis(ethylthio)-Derivate **8** (siehe Tabelle 1) erhalten. Die Stabilität von **8** wird durch die Substituenten im Arylrest beeinflußt. Während **8a** durch Säuren und beim Erhitzen in polaren Lösungsmitteln zersetzt wird, kann **8c** mit Tetrafluoroborsäure-Ether protoniert und mit Triethyloxoniumtetrafluoroborat ethyliert werden. Auf die Elektronenspektren von **8** haben die Substituenten im Arylrest nur einen geringen Einfluß.

Als Thioimidsäureester sind die Diazapentalene **8** zwar nucleophil substituierbar, jedoch ist ihre Reaktivität nicht sehr groß. Durch Umsetzung von **8b** mit Natriummalonodinitril bei Raumtemperatur erhält man das gelbe Mono-substitutionsprodukt **9**. Erhitzen von **8b** mit Malonodinitril in Acetonitril führt lediglich zum orangen Addukt **10**. Erhitzt man **8b** mit Natriummalonodinitril auf ca. 50°C, so findet eine partielle Ringöffnung statt, und man gelangt zum Pyrrolderivat **11** (orange Nadeln, $F_p = 338^\circ\text{C}$).

Setzt man **8b** in der Schmelze mit 2-Aminobenzothiazol um, so erhält man eine leuchtend gelbe, in Lösung gelb fluoreszierende Verbindung **12** (siehe Tabelle 1), bei der es

sich wahrscheinlich um ein Pyrrolo[2',3':4,5]pyrimido[2,1-*b*]benzothiazol handelt.

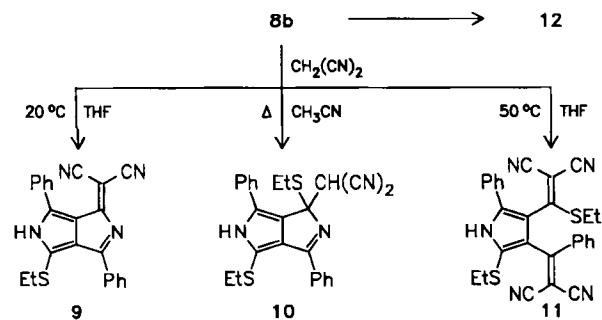
Eine Ringöffnung wie bei der Bildung von **11** beobachtet man auch, wenn man **1b** mit einem Gemisch aus Phos-



phoroxidchlorid und Phosphorpentachlorid in Gegenwart von Diethylanilin erwärmt. Statt des erwarteten Dichlordiazapentalens entsteht das violette Azafulvenderivat **14** (siehe Tabelle 1), dessen Bildung man sich wie formuliert vorstellen kann. Durch nucleophilen Chlor/Pyrrolidino-Austausch gelangt man zum grünen Azafulven **13** (85%).

Eingegangen am 15. Dezember 1986,
veränderte Fassung am 2. März 1987 [Z 2010]

- [1] M. Randic, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 444.
- [2] PMO-Methode: M. J. S. Dewar: *The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry*, McGraw-Hill, New York 1969, S. 221; M. J. S. Dewar, R. C. Dougherty: *The PMO Theory of Organic Chemistry*, Plenum Press, New York 1975, S. 94.
- [3] REPE: I. Gutman, M. Milun, N. Trinajstic, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 1692.
- [4] K. Hafner, H. U. Süss, *Angew. Chem.* 85 (1973) 626; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 576; K. Hafner, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 28 (1980) 222.
- [5] B. M. Gimarc, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 1979.
- [6] K. Hartke, R. Matusch, *Chem. Ber.* 105 (1972) 2584.
- [7] K. Hafner, K. F. Bangert, V. Orfanos, *Angew. Chem.* 79 (1967) 414; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 6 (1967) 451.
- [8] K. Hafner, F. Schmidt, *Angew. Chem.* 85 (1973) 450; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 418.
- [9] H. J. Gais, K. Hafner, *Tetrahedron Lett.* 1974, 771.
- [10] B. A. Hess, Jr., L. J. Schaad, C. W. Holyoke, Jr., *Tetrahedron* 31 (1975) 295.
- [11] D. G. Farnum, G. Mehta, G. I. Moore, F. P. Siegal, *Tetrahedron Lett.* 1974, 2549.
- [12] L. Cassar, A. Iqbal, A. C. Rochat, Eur. Pat.-Anm. 98 808 (1983), Ciba-Geigy.
- [13] M. Jost, A. Iqbal, A. C. Rochat, Eur. Pat.-Anm. 133 156 (1984), Ciba-Geigy.
- [14] A. C. Rochat, A. Iqbal, R. Jeanneret, J. Mizuguchi, Eur. Pat.-Anm. 0187 620 (1985), Ciba-Geigy.



Nickel(0)-katalysierte Herstellung einer funktionalisierten Cyclopentancarbonsäure aus 1,3-Butadien und CO_2

Von Heinz Hoberg*, Sabine Groß und Armin Milchereit

Der C₁-Baustein CO_2 gewinnt für die präparative Chemie zunehmend an Bedeutung^[1]. Stöchiometrische Umset-

[*] Prof. Dr. H. Hoberg, Dipl.-Chem. S. Groß, A. Milchereit
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr

zungen von Alkenen oder Alkadienen mit CO_2 an Ni^0 ^[2], W^0 - oder Mo^0 -Komplexen^[3] können als Modellreaktionen zur katalytischen Gewinnung von Carbonsäuren betrachtet werden. An Pd-Verbindungen ist bereits die katalytische Bildung linearer Carbonsäuren aus 1,3-Butadien und CO_2 erreicht worden^[4]. Das Studium des Einflusses verschiedenartiger Liganden L (ein- oder mehrzählige Liganden mit verschiedenen elektronischen und/oder sterischen Effekten) auf CC-Verknüpfungsreaktionen an Übergangsmetallkomplexen ist von zentraler Bedeutung für die Organometallchemie. Wir untersuchten den Einfluß von Liganden und Lösungsmitteln auf die Umsetzung von 1,3-Butadien 1 mit CO_2 2 an einem Nickel(0)-System^[5] mit dem Ziel, Carbonsäuren katalytisch zu gewinnen. Dabei prüften wir eine Reihe einzähniger Phosphane, da mehrzählige Liganden (Chelatbildner) lediglich zu stöchiometrischen Reaktionen führen^[6].

Wird eine Mischung von 1, 2 und 3, L = PPh_3 (Molverhältnis 3 : 3 : 1) in Tetrahydrofuran (THF) in einem Stahlautoklaven bei -20°C hergestellt und unter Rühren auf 20°C erwärmt, so werden nach Hydrolyse der Reaktionslösung die beiden Cyclopentancarbonsäuren 7^[7] und 9 (Molverhältnis ca. 9 : 1) erhalten. Durch Erwärmen der Reaktionsmischung auf ca. 40°C ändert sich das Molverhältnis auf ca. 1 : 1. Wird hingegen die Umsetzung nicht in Gegenwart von PPh_3 , sondern in der eines weniger basischen Liganden, z.B. Triisopropylphosphit P(OiPr)_3 , durchgeführt, so entsteht 7 nur noch in Spuren (gaschromatographisch als Methylester nachgewiesen), jedoch wird 9 nun in ca. 95% (bezogen auf Ni^0) gebildet. Da sich die Carbonsäure 9 aus zwei Molekülen 1 und einem Molekül CO_2 zusammensetzt, war zu erwarten, daß sie auch katalytisch herstellbar sein sollte. Dies gelang, wenn folgende Rah-

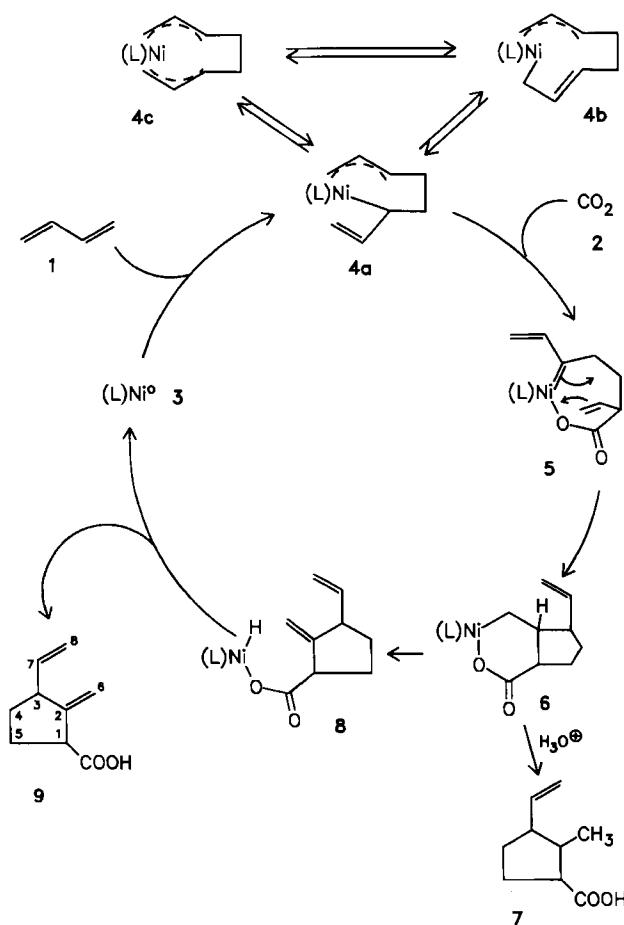
menbedingungen eingehalten wurden: 1. Verwendung polarer Lösungsmittel, z.B. Dimethylformamid, Dimethylacetamid, Tetramethylharnstoff und, wenn auch weniger effektiv, THF. 2. Eine Reaktionszeit von ca. 30 h bei ca. 60°C und einem Partialdruck P_{CO_2} von ca. 20 bar. 3. Eine Konzentration von ca. 0.3 mmol Ni^0 /100 mL Solvens^[8] bei einem Molverhältnis L : Ni^0 von ca. 3 : 1. Unter diesen Bedingungen läßt sich die Carbonsäure 9 mit ca. 30 Katalysecyclen pro Ni-Atom herstellen.

Für die katalytische Carbonsäurebildung schlagen wir den folgenden Reaktionsverlauf vor (Schema 1): Die Katalyse wird durch die wohlbekannte Dimerisation von 1,3-Butadien am (LNi^0)-System 3 zu 4 eingeleitet^[9]. Danach erfolgt die CC-Verknüpfung mit CO_2 durch Insertion in eine Ni-C- σ -Bindung; wegen der Reaktivitätsabstufung von $\text{Ni-C}_{\text{prim}} < \text{Ni-C}_{\text{sek}}$ findet dieser Schritt bei 4a statt, nicht aber bei 4b. Es entsteht das Carboxylat 5, das ebenfalls eine reaktive Ni-C_{sek} -Bindung enthält. In letztere inseriert intramolekular die CC-Doppelbindung des Allylcarboxylatrestes. Diese neuartige CC-Verknüpfungsreaktion wird durch die Bildung des carbocyclischen Fünfringes im bicyclischen Nickela-Komplex 6 ermöglicht (die Hydrolyse von 6 ergibt 7^[10]). Eine sich nun anschließende β -H-Eliminierung liefert zunächst 8, worauf durch reduktive Eliminierung die Carbonsäure 9 freigesetzt und der (LNi^0)-Startkomplex 3 regeneriert wird.

Arbeitsvorschrift

2-Methylen-3-vinylcyclopentancarbonsäure 9 (katalytisch): In einen auf -20°C gekühlten Stahlautoklaven (200 mL) wird eine kalte Mischung von 0.055 g (0.20 mmol) [(cod) Ni], 0.14 g (0.66 mmol) Triisopropylphosphit und 9 g (166 mmol) 1,3-Butadien in 70 mL Dimethylformamid eingefüllt. Danach wird CO_2 (ca. 20 bar) aufgepreßt, unter Röhren innerhalb von ca. 3 h auf 60°C erwärmt und bei dieser Temperatur noch ca. 20 h gehalten. Von der erkaltenen Reaktionslösung wird das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert, der Rückstand mit ca. 20 mL 2 N H_2SO_4 hydrolysiert und mit Diethylether mehrfach extrahiert. Die organische Phase wird nun mit einer 1 N NaOH-Lösung mehrfach ausgeschüttelt. Dann wird die wäßrige Phase mit verdünnter H_2SO_4 angesäuert, erneut mit Diethylether extrahiert und danach die etherische Phase über MgSO_4 getrocknet. Nach Abdestillieren des Ethers verbleibt 9 analysenrein als farblose, viskose Flüssigkeit. Ausbeute: 0.89 g (5.86 mmol), das entspricht 29.3 Katalysecyclen pro Ni-Atom. - IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1705$ (C=O), 1648 (C=C) cm^{-1} ; $\delta = 910$, 990 (C—H) cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{THF}$, 20°C, 200 MHz): $\delta = 5.67$ (ddd, 1 H; 7-H), 5.24 (s, 1 H; 6-E-H), 5.03 (d, 1 H; 8-E-H), 5.00 (d, 1 H; 8-Z-H), 4.91 (s, 1 H; 6-Z-H), 3.35 (m, 1 H; 1-H), 3.01 (s, 1 H; 3-H), 1.7–2.1 (m, 4 H; 4-, 5-H). $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{THF}$, 20°C, 75.47 MHz): $\delta = 174.9$ (s; CO_2H), 153.8 (s; C-2), 141.6 (d, $J_{\text{CH}} = 153 \pm 2$ Hz; C-7), 115.1 (t, $J_{\text{CH}} = 156 \pm 1$ Hz; C-8), 109.4 (t, $J_{\text{CH}} = 158 \pm 1$ Hz; C-6), 50.8 und 49.2 (d; C-1, 3), 33.2 (t, $J_{\text{CH}} = 132 \pm 1$ Hz; C-4), 29.9 (t, $J_{\text{CH}} = 133 \pm 1$ Hz; C-5).

Eingegangen am 23. Januar,
veränderte Fassung am 12. März 1987 [Z 2066]



Schema 1. L = PPh_3 oder P(OiPr)_3 .

- [1] T. Ito, A. Yamamoto in S. Inoue, N. Yamazaki (Hrsg.): *Organic and Bioorganic Chemistry of Carbon Dioxide*, Kodansha, Tokio 1982; R. P. A. Sneeden in G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel (Hrsg.): *Comprehensive Organometallic Chemistry*. Vol. 8, Pergamon Press, Oxford 1982, S. 225–283.
- [2] H. Hoberg, D. Schaefer, B. W. Oster, *J. Organomet. Chem.* 266 (1984) 313.
- [3] R. Alvarez, E. Carmona, D. J. Cole-Hamilton, A. Galindo, E. Gutierrez-Puebla, A. Monge, M. L. Poveda, C. Ruiz, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 5529.
- [4] U. M. Dzhemilev, R. V. Kunakova, V. V. Sidorova, *Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci.* 34 (1985) 2102.
- [5] Ni^0 : [(cdt) Ni] (cdt = 1,5,9-Cyclododecatrien) oder [(cod) Ni] (cod = 1,5-Cyclooctadien).
- [6] H. Hoberg, Y. Peres, A. Milchereit, *J. Organomet. Chem.* 307 (1986) C 41, zit. Lit.
- [7] Wird die Umsetzung von 1 mit 2 am $[(\text{PPh}_3)\text{Ni}^0]$ -System nicht in THF, sondern in einem unpolaren Solvens, z.B. Toluol, durchgeführt, so entsteht ausschließlich 7; vgl. S. Stobbe, *Dissertation*, Universität Bochum 1979.

- [8] Wird die Ni⁰-Konzentration auf das Zehnfache erhöht, halbiert sich die Zahl der Katalysezyklen.
 [9] B. Büssemeyer, P. W. Jolly, G. Wilke, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 4726.
 [10] P. W. Jolly, S. Stobbe, G. Wilke, R. Goddard, C. Krüger, J. C. Sekutowski, Y.-H. Tsay, *Angew. Chem.* 90 (1978) 144; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 124. Dort ist Herstellung und Struktur eines tetrameren Komplexes von 6 mit Tricyclohexylphosphoran als Ligand beschrieben.

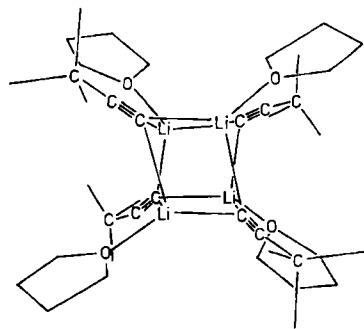


Abb. 1. Struktur von 1 im Kristall. Der Molekülschwerpunkt befindet sich auf einer zweizähligen Drehachse senkrecht zur Projektionsebene [7]. Wichtige Abstände [pm]: Li-C 219 (Mittelwert; min. 217, max. 229); Li-O 192, 199; C≡C 120, 120; C-tBu 145, 148; Li-Li 269 (Mittelwert; min. 259, max. 278).

Tetrameres und dodecameres *tert*-Butylethinyllithium; ein neuartiges Aggregationsprinzip bei Organolithiumverbindungen**

Von Maren Geissler, Jürgen Kopf, Bernd Schubert, Erwin Weiss*, Wolfgang Neugebauer und Paul von Ragué Schleyer

Professor Hans-Ludwig Krauss zum 60. Geburtstag gewidmet

Organolithiumverbindungen treten fast immer assoziiert auf, z. B. als $[(MeLi)_4]$, $[(EtLi)_4]$, $[(C_6H_{11}Li)_6]$ ^[1]. Auch in Gegenwart von Donor-Liganden (Aminen, Ethern) findet man regelmäßig Assoziate, häufig mit den Assoziationsgraden zwei und vier. Das Solvens kann dabei die Struktur entscheidend beeinflussen. Beispielsweise bildet Phenyllithium monomere, dimere und tetramere Solvate^[2].

Auch die Struktur von Phenylethinyllithium hängt vom Solvens ab: mit *N,N,N',N'*-Tetramethyl-1,3-propandiamin (= TMPDA) findet man im Kristall^[3a] das Dimer $[(PhC\equiv CLi)(tmpda)_2]$, mit dem längerkettigen *N,N,N',N'*-Tetramethyl-1,6-hexandiamin (= TMHDA) hingegen das Polymer $[(PhC\equiv CLi)_4(tmhda)_2]_n$ mit cubanartigen Li_4C_4 -Struktureinheiten^[3b]. Dimères Phenylethinyllithium wurde auch in Tetrahydrofuran (THF) nachgewiesen (Tieftemperatur-¹³C-NMR-Untersuchungen^[4a] und kryoskopische Messungen^[4b]).

Für *tert*-Butylethinyllithium, das aus THF-haltigen Lösungen kristallisiert, gelang uns nun der Nachweis, daß es sowohl tetramer als auch dodecamer mit den Zusammensetzungen $[(tBuC\equiv CLi)_4(thf)_4]$ 1 bzw. $[(tBuC\equiv CLi)_{12}(thf)_4]$ 2 auftreten kann^[5].

Kristalle von 1 wurden aus einer Hexan/THF-Lösung bei -78°C erhalten. Ihre röntgenographische Untersuchung ergab die in Abbildung 1 dargestellte Struktur mit dem für tetramere Organolithiumverbindungen charakteristischen Cuban-Gerüst. Die THF-Moleküle sind erwartungsgemäß an die Li-Atome gebunden. Aus Tieftemperatur-¹³C-NMR-Messungen hatten Fraenkel und Pramanik^[6] bereits früher auf eine derartige Struktur in THF-Lösung geschlossen. Nach kryoskopischen Untersuchungen von Bauer und Seebach^[4b] existiert bei -108°C ein Dimer/Tetramer-Gleichgewicht.

Wir konnten die Röntgen-Strukturanalysen aus apparativen Gründen nur bei Raumtemperatur durchführen und beobachteten dabei eine langsame Abspaltung der THF-Moleküle. Auch durch mehrfach wiederholte Präparation und Messung ließen sich die Strukturdaten nicht wesent-

lich verbessern. Obgleich letztlich nur ein Zuverlässigkeitssindex von 0.17 erreicht wurde, resultierten dennoch akzeptable Bindungslängen für das Li-C-Gerüst, so daß an der grundsätzlichen „Richtigkeit“ der Struktur kein Zweifel bestehen kann.

Bei weiteren Versuchen, mit nur wenig geänderten Bedingungen Kristalle zu züchten, erhielten wir unerwartet das Dodecamer 2 mit der in Abbildung 2 gezeigten Struktur. Dies weist darauf hin, daß sich die beiden Strukturen energetisch nur wenig unterscheiden. Die Struktur von 2 ergibt sich durch lineare Verknüpfung dreier cubanartiger Untereinheiten und kann daher auch nur insgesamt vier Solvens-Moleküle an den Molekülenden aufnehmen. Verständlicherweise verwittern auch die Kristalle von 2 sehr leicht, und es traten deshalb bei der Röntgen-Strukturanalyse die gleichen Probleme wie bei der von 1 auf. Trotz mehrfacher Messungen teilen wir daher auch hier noch ungenaue Strukturdaten mit.

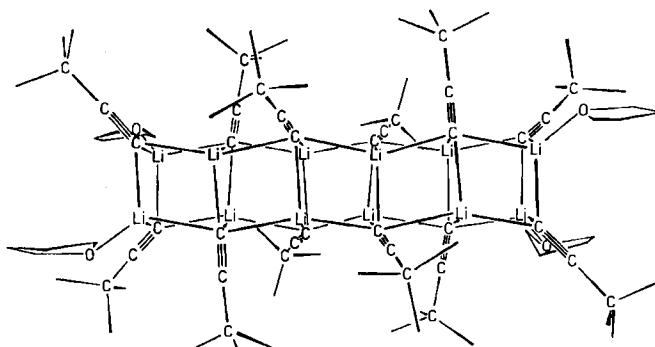


Abb. 2. Struktur von 2 im Kristall. Der Molekülschwerpunkt befindet sich auf einer zweizähligen Drehachse senkrecht zur Projektionsebene [10]. Einige Abstände [pm]: Li-C 222 (Mittelwert; min. 207, max. 242); Li-O 206, 210; C≡C 115 (Mittelwert; min. 111, max. 120); C-tBu 146 (Mittelwert; min. 140, max. 153); Li-Li 277 (Mittelwert; min. 250, max. 302).

Abgesehen von Polymerverbindungen ist 2 das bisher größte charakterisierte Assoziat einer Organolithiumverbindung. Es repräsentiert zugleich ein neuartiges Strukturprinzip, nach dem grundsätzlich auch noch größere Aggregate denkbar sind, jedoch auch kleinere Einheiten wie Decamere, Octamere oder Hexamere: Die cyclische Grundeinheit $[R_2Li_2]$ wird zu den Aggregaten $[(R_2Li_2)]_n$ ($n = 1, 2, 3 \dots$) gestapelt. Dieses Strukturprinzip wird auch in einer theoretischen Studie über mögliche Strukturen LiH-Oligomerer in Betracht gezogen^[11]. Möglicherweise liegen derar-

[*] Prof. Dr. E. Weiss, Dipl.-Chem. M. Geissler, Doz. Dr. J. Kopf, Dr. B. Schubert

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

Dr. W. Neugebauer, Prof. Dr. P. von R. Schleyer
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, D-8520 Erlangen

[**] Über Metallalkyl- und -aryl-Verbindungen, 34. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 33. Mitteilung: [2].