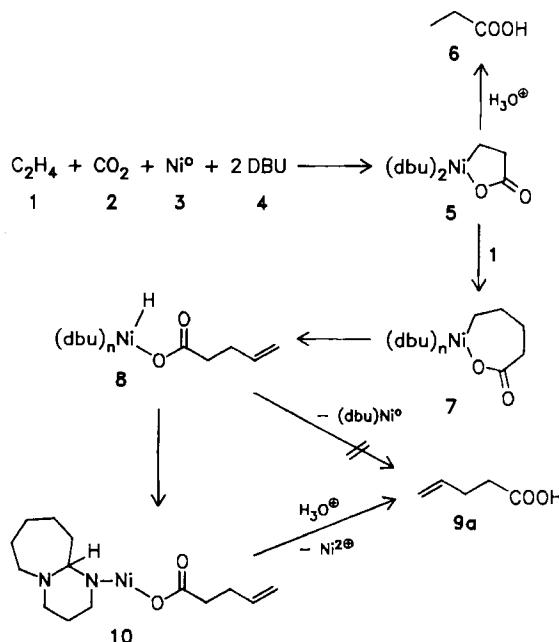


- [5] K. I. Gell, J. Schwartz, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 2687.
  - [6] M. Yoshifuji, K. I. Gell, J. Schwartz, *J. Organomet. Chem.* **153** (1978) C 15.
  - [7] E. Negishi, F. E. Coderbaum, T. Takashi, *Tetrahedron Lett.* **27** (1986) 2829.
  - [8] V. Skibbe, G. Erker, *J. Organomet. Chem.* **241** (1983) 15.
  - [9] Spektroskopische Daten von 4: MS (70 eV):  $m/z$  (%) 420 (4,  $M_2^+$ ), 282 (29,  $Cp_2ZrP_2^+$ ), 220 (100,  $Cp_2Zr^+$ ). -  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ ):  $\delta = 5.61$  ( $s$ , 10 H;  $C_5\text{H}_5$ ), 1.23 ( $s$ , 18 H;  $C(\text{CH}_3)_3$ ). -  $^{13}\text{C-NMR}$  (75.5 MHz,  $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ ):  $\delta = 34.54$  ( $J(\text{H},\text{C}) = 125$  Hz,  $J(\text{C},\text{P}) = 6.1$  Hz;  $C(\text{CH}_3)_3$ ), 38.74 ( $J(\text{C},\text{P}) = 3.8$  Hz;  $C(\text{CH}_3)_3$ ), 104.14 ( $J(\text{H},\text{C}) = 171$  Hz,  $J(\text{C},\text{P}) = 2.6$  Hz;  $C_5\text{H}_5$ ), 131.04 ( $J(\text{C},\text{P}) = 69.7$  Hz; C1,C6).
  - [10] Röntgen-Strukturanalyse von 4: Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $a = 12.720(3)$ ,  $b = 8.835(1)$ ,  $c = 18.166(2)$  Å,  $\beta = 100.81(1)^\circ$ ,  $V = 2005.2$  Å $^3$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.40$  g cm $^{-3}$ ,  $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 6.94$  cm $^{-1}$ , 4502 unabhängige Reflexe, davon 3574 beobachtet ( $I > 2\sigma(I)$ ),  $R = 0.031$ ,  $R_s = 0.035$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52580, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
  - [11] G. Erker, C. Krüger, G. Müller, *Adv. Organomet. Chem.* **24** (1985) 1.
  - [12] a) G. Becker, W. Massa, O. Mundt, R. Schmidt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **485** (1982) 23; b) G. Becker, W. Massa, R. E. Schmidt, G. Uhl, *ibid.* **517** (1984) 75.
  - [13] J. Weiss, B. Nuber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **473** (1981) 101.
  - [14] a) J. Haller, R. Srinivasan, *J. Chem. Phys.* **41** (1964) 2745; b) M. Eisenstein, F. L. Hirshfeld, *Acta Crystallogr. Sect. B* **39** (1983) 61.
  - [15] Programm MOGLI, Graphisches System PS 300, Evans & Sutherland 1986.
  - [16] G. Olbrich (Max-Planck-Institut für Strahlenchemie, Mülheim a. d. Ruhr), unveröffentlicht.
  - [17] G. Becker, G. Gresser, W. Uhl, *Z. Naturforsch. B* **36** (1981) 16.



**Schema 1.**  $\text{Ni}^0 = [\text{Ni}(\text{cod})_2]$ , cod = 1,5-Cyclooctadien

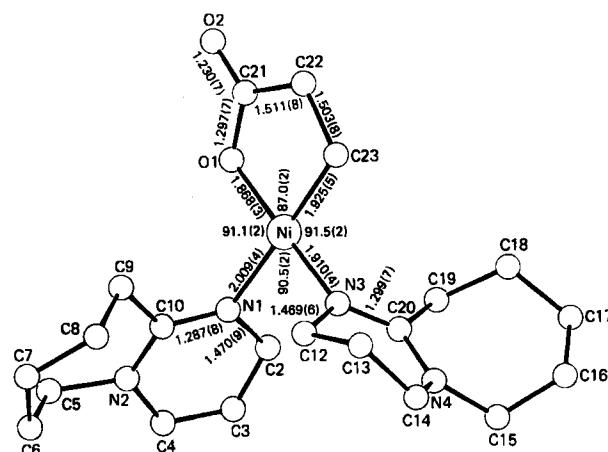
# Ein 1-Oxa-2-nickela-5-cyclopentanon aus Ethen und Kohlendioxid; Herstellung, Struktur und Reaktivität

Von Heinz Hoberg\*, Yolande Peres, Carl Krüger und  
Yi-Hung Tsay

Heterocyclen mit Metallatomen im Ring gewinnen zunehmend an Bedeutung<sup>[1]</sup>. Auch aus CO<sub>2</sub> und Verbindungen mit C-X-Mehrfachbindungen (X=C, O, NR) entstehen in Gegenwart von Übergangsmetallkomplexen Metallacyclen<sup>[2]</sup>. Als Liganden wurden bisher Chelatbildner eingesetzt, die an Nickel(0)-Komplexen 1:1-Kupplungen induzieren, jedoch Folgereaktionen weitgehend inhibieren<sup>[3]</sup>. Mit 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) sind an Ni<sup>0</sup>-Komplexen CC-Verknüpfungen von CO<sub>2</sub> sowohl mit Ethen als auch mit Styrol unter Bildung ungesättigter Carbonsäuren möglich<sup>[4]</sup>. Zwischenstufen dieser für katalytische Prozesse wichtigen Reaktionen konnten bisher nicht isoliert werden. Es gelang uns jetzt, ein 1:1-Kupplungsprodukt aus Ethen 1 und CO<sub>2</sub> 2 an einem Ni<sup>0</sup>-Komplex 3 unter Zusatz von DBU 4 als Metalla-heterocyclus 5 in 70% Ausbeute zu isolieren (Schema 1)<sup>[5]</sup>, dessen Struktur zu ermitteln und Folgereaktionen mit CC-Doppelbindungssystemen (Schema 2) zu untersuchen. Die Ergebnisse ermöglichen Rückschlüsse auf den Ablauf von Reaktionen von Alkenen mit CO<sub>2</sub> an Nickelkomplexen<sup>[4]</sup>.

Aus dem IR-Spektrum von **5** geht nicht hervor, welche N-Atome der beiden DBU-Liganden an das Ni-Atom gebunden sind, d.h. es war nicht zu klären, ob **5** als 16e-, 18e- oder 20e-Komplex vorliegt. Eine Kristallstrukturanalyse von **5**<sup>[6]</sup> (Abb. 1) ergab, daß es sich um einen 16e-Komplex mit quadratisch-planar koordiniertem Ni-Atom handelt, wobei zwei N-Atome der DBU-Liganden benachbarte Koordinationsstellen besetzen und der Carboxylat-

rest sowohl über eine Ni–O- als auch über eine relativ kurze Ni–C(sp<sub>3</sub>)-Bindung<sup>[7]</sup> am Metallatom fixiert ist. Ein starker *trans*-Effekt der Ni–C23-Bindung ist an einem großen Ni-N-Abstand (Abb. 1) zu einem der beiden DBU-Liganden ablesbar. Aufgrund der Planarität des Metallacyclus (Torsionswinkel O1-C21-C22-C23: 2.8°) sind nichtbindende Wechselwirkungen zwischen dem Ni-Atom und den H-Atomen an C22 (Ni-H 3.6 Å) und C23 (Ni-H 2.4 Å) nicht möglich.

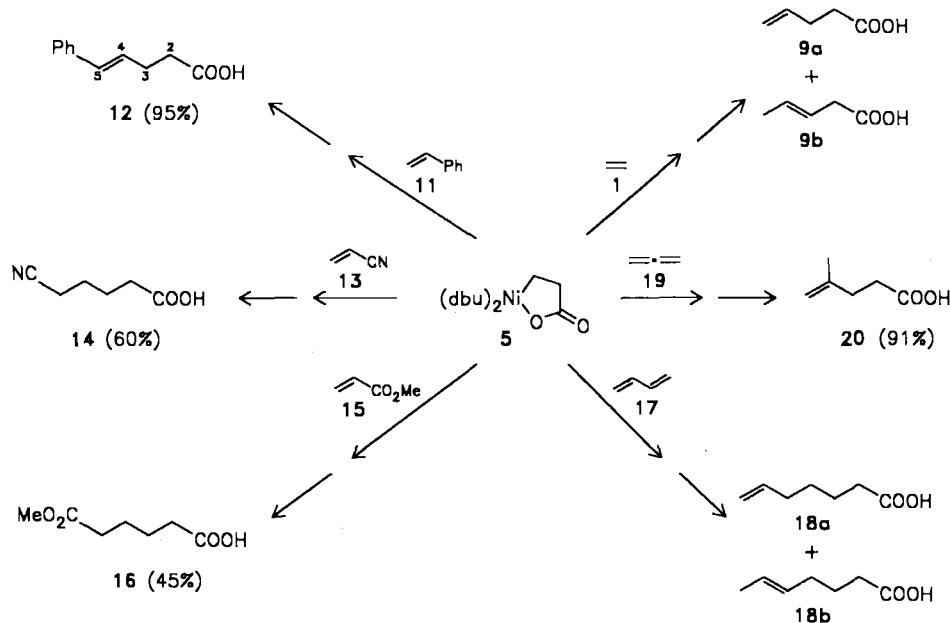


**Abb. 1.** Struktur von **5** im Kristall mit den wichtigsten Bindungslängen [Å] und Winkeln [°] [6].

5 zeigt typische Eigenschaften einer metallorganischen Verbindung. So liefert die Hydrolyse erwartungsgemäß Propionsäure 6 (85%, nachgewiesen als Methylester; siehe Schema 1). Die Ni-C-Bindung ist Einschiebungsreaktionen mit CC-Doppelbindungssystemen zugänglich; die nach Hydrolyse mit Säuren erhaltenen Produkte<sup>[8]</sup> sind im Schema 2 zusammengestellt.

So reagiert 5 mit Ethen 1 unter Bildung der linearen, ungesättigten Carbonsäure 9 (zusammen 79% Ausbeute, 9a : 9b = 1 : 2; (E)-9a : (Z)-9a = 3 : 2), mit Styrol 11 unter

[\*] Prof. Dr. H. Hoberg, Dr. Y. Peres, Prof. Dr. C. Krüger [\*],  
Dr. Y.-H. Tsay [\*]  
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung  
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr 1  
[+] Kristallstrukturanalyse.



Schema 2. Hydrolyseprodukte der Reaktionen von 5 mit C=C-Verbindungen. Ausbeuten bezogen auf 5.

regioselektiver CC-Verknüpfung zu 12, mit Acrylonitril 13 zu 14, mit Acrylsäuremethylester 15 zu 16, mit 1,3-Butadien 17 zum Gemisch der Säuren 18 (zusammen 10%, 18a : 18b = 2 : 1) und mit Allen 19 zu der verzweigten Carbonsäure 20. Bemerkenswert ist, daß aus 5 sowohl mit 1 als auch mit 11 Produkte entstehen, in denen sich die Doppelbindung der Edukte wiederfindet. Deshalb kann 5 als Modellkomplex einer möglichen Zwischenstufe für Katalysen betrachtet werden.

Die *n*-Pentensäure 9a dürfte somit aus 1 und 2 nach dem in Schema 1 formulierten Mechanismus entstehen: Nach CC-Kupplung von 1 mit 2 zu 5 wird ein weiteres Molekül 1 unter Ringerweiterung zu 7 inseriert, worauf durch eine  $\beta$ -H-Eliminierung die NiH-Spezies 8 gebildet wird. Die für einen katalytischen Verlauf der Reaktion wichtige reduktive Eliminierung zur Carbonsäure 9a unter Regenerierung des Ni<sup>0</sup>-Startkomplexes ist nicht möglich; vielmehr findet eine Ni-H-Addition an die DBU-CN-Doppelbindung unter Bildung des katalytisch inaktiven Komplexes 10 statt. Hydrolyse mit Säure spaltet das Ni-Carboxylat 10 in die *n*-Pentensäure 9a.

Mit der Synthese von 5 konnten erstmals eine Zwischenstufe der Umsetzung von CO<sub>2</sub> mit Alkenen abgefangen und Folgereaktionen durchgeführt werden. Daß diese CC-Verknüpfungen bisher nur stöchiometrisch und nicht katalytisch verlaufen, liegt am DBU-Liganden. Mit anderen Liganden sollten Alkene und CO<sub>2</sub> auch katalytisch zu ungesättigten Carbonsäuren umgesetzt werden können.

Eingegangen am 30. März 1987 [Z 2168]

- [1] E. Lindner, *Adv. Heterocycl. Chem.* 39 (1986) 237.
- [2] H. Hoberg, K. Jenni, C. Krüger, E. Raabe, *Angew. Chem.* 98 (1986) 819; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 810, zit. Lit.
- [3] H. Hoberg, B. W. Oster, *J. Organomet. Chem.* 266 (1984) 321, zit. Lit.
- [4] H. Hoberg, Y. Peres, A. Milchereit, *J. Organomet. Chem.* 307 (1986) C 38, C 41.
- [5] *Arbeitsvorschrift* für 5: Zu 3.54 g (12.9 mmol) [Ni(cod)<sub>2</sub>] [9] in 100 mL Tetrahydrofuran (THF) werden in einem 200 mL-Stahlautoklaven bei -78°C zunächst 6 mL (39 mmol) 4 gegeben, danach ca. 15 bar CO<sub>2</sub> und ca. 30 bar Ethen aufgepreßt. Unter Rühren wird allmählich auf 40°C erwärmt und ca. 90 h bei dieser Temperatur gehalten. Von der erkaltenen Lösung werden im Vakuum ca. 50 mL THF abdestilliert und durch ca. 60 mL Diethylether ersetzt. Der dabei ausfallende Niederschlag wird abfiltriert, mit Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute:

3.64 g (60%) 5. Nach Abkühlung des Filtrats auf 0°C scheiden sich weitere 0.425 g (7%) 5 in wohl ausgebildeten Kristallen ab. - IR (KBr):  $\nu$  = 1560–1650 cm<sup>-1</sup> (C=O- überlagert von C=N-Banden); korrekte Elementaranalyse, Fp = 92°C (Zers.).

[6] 5 kristallisiert in der Raumgruppe  $P_{2_1}/n$ ,  $a$  = 10.958(1),  $b$  = 12.198(2),  $c$  = 18.101(2) Å,  $\beta$  = 90.81°,  $V$  = 2419 Å<sup>3</sup>,  $Z$  = 4,  $\mu(\text{Mo}_\text{K})$  = 8.3 cm<sup>-1</sup>,  $\rho_\text{ber}$  = 1.29 g cm<sup>-3</sup>, 5889 gemessene Reflexe ( $\pm h$ ,  $\pm k$ ,  $\pm l$ ), 5458 unabhängige Reflexe, davon 2900 beobachtet ( $I \geq 2\sigma(I)$ ), 258 verfeinerte Parameter,  $R$  = 0.059,  $R_\text{w}$  = 0.062. Zwei Moleküle THF in der Elementarzelle, fehlgeordnet um ein Inversionszentrum. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52379, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[7] 5 reagiert nicht (über die Ni-C-Bindung) mit typischen Elektrophilen wie Aldehyden, Ketonen oder Iminen unter Insertion.

[8] *Arbeitsvorschrift* für 12: Zu 1.76 g (4.04 mmol) 5 in 100 mL THF werden 5 mL (40 mmol) Styrol 11 gegeben; dann wird ca. 30 h auf 60°C erwärmt. Anschließend wird THF abdestilliert, der Rückstand mit ca. 20 mL 2 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hydrolysiert und mit Ether extrahiert. Die etherische Phase wird mehrfach mit 1 N NaOH ausgeschüttelt, die wäßrige Phase erneut mit 2 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> angesäuert und mit Ether die Carbonsäure extrahiert. Die etherische Phase wird über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und der Ether abdestilliert. Der Rückstand ist analysenreines 12. Ausbeute: 0.404 g (95%). - Fp = 80°C, MS:  $m/z$  176 (M<sup>+</sup>). <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS, 20°C):  $\delta$  = 7.30 (d, 5 H, Ph-H), 6.45 (d, 1 H, 5-H), 6.22 (m, 1 H, 4-H), 2.55 (m, 4 H, 2,3-H;  $J$ (2,3) = 15.8 Hz). - Die übrigen in Schema 2 aufgeführten Umsetzungen von 5 wurden analog durchgeführt (keine Versuchsoptimierung). Die Reaktionsprodukte wurden mit CH<sub>3</sub>OH/HCl jeweils in die Methylester überführt. Charakterisierung und Quantifizierung der Ester erfolgte durch GC oder GC-MS (Vergleichssubstanzen).

[9] B. Bogdanović, M. Kröner, G. Wilke, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 699 (1966) 1.

## Inversion der Alkohol-Konfiguration über in situ dargestellte Isoharnstoff-ether

Von Johannes Kaulen\*

Verfahren zur Inversion der Konfiguration sekundärer Alkohole<sup>[1]</sup>, z. B. das Mitsunobu-Verfahren zur invertierenden Veresterung<sup>[1a,b]</sup>, haben erhebliches Interesse gefunden. Derartige Methoden können zur Etablierung der kor-

[\*] Dr. J. Kaulen  
Bayer AG, Zentrale Forschung ZF-FGF  
D-5090 Leverkusen