

zusammengefaßt. Die TTF-Analoga **1** und **6a,b** sind luftempfindlich, die Dibenzo-Derivate **2a, 7, 9a,b** und **10** nicht.

Die Oxidationspotentiale der Donoren (Tabelle 1) wurden durch Cyclovoltammetrie ermittelt. Die Werte für die Donoren mit chinoiden Strukturen sind niedriger als die bei gleichen Bedingungen gemessenen Werte von TTF (0,28, 0,64 V vs. SCE), insbesondere die Stammverbindung **1** ist ein extrem guter Elektronendonator. Ursache dürfte sein, daß die chinoiden Strukturen bei einer Oxidation ein neues aromatisches Sextett bilden. Charakteristisch ist ferner die sehr kleine Differenz zwischen dem ersten und zweiten Oxidationspotential von **1** sowie, daß in den neuen Donoren Zwei-Elektronen-Oxidationswellen beobachtet werden. Demnach

Tabelle 2. Eigenschaften von Charge-Transfer-Komplexen mit TCNQ.

Donator	$T_{\text{Zers.}}$ [°C]	molares Verhältnis [a] D:A	σ [S cm ⁻¹] [b]
1	> 400	3:4	5.3×10^{-4}
6a	> 360	2:3	2.9×10^{-2}
6b	> 400	2:3	1.9×10^{-2}
2a	250–253	1:1	4.1×10^{-3}
9a	245–249	3:5:3 H ₂ O	1.9×10^{-2}
9b	220–225	1:1.8: H ₂ O	2.2×10^{-2}

[a] Nach Elementaranalysen. [b] Elektrische Leitfähigkeit bei Raumtemperatur, gemessen an einer gepreßten Tablette durch Zweipunkt-Technik.

bilden Donoren mit chinoiden Strukturen bei Oxidationen aufgrund der reduzierten Coulomb-Abstoßung leichter Dikationen. Die Donoren **1, 6a,b, 2a** und **9a,b** geben Charge-Transfer-Komplexe mit Tetracyanodimethan (TCNQ), deren Leitfähigkeiten (Tabelle 2) beachtlich sind.

Eingegangen am 4. April 1989 [Z 3274]

- [1] P. J. L. Galigné, B. Liautard, S. Peytavin, G. Brun, M. Maurin, J.-M. Fabre, E. Torreilles, L. Giral, *Acta Crystallogr. B* 36 (1980) 1109; M. R. Bryce, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, 1985, 1675.
- [2] Y. Ueno, A. Nakayama, M. Okawara, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1978, 74; M. Sato, M. V. Lakshmikantham, M. P. Cava, A. F. Garito, *J. Org. Chem.* 43 (1978) 2084.
- [3] Y. Ueno, M. Bahry, M. Okawara, *Tetrahedron Lett.* 1977, 4607; J.-M. Fabre, E. Torreilles, L. Giral, *ibid.* 1978, 3703; M. R. Bryce, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 120 (1985) 305; M. R. Bryce, A. J. Moore, *Tetrahedron Lett.* 29 (1988) 1075.
- [4] Y. Yamashita, T. Miyashi, *Chem. Lett.* 1988, 661.
- [5] K. Akiba, K. Ishikawa, N. Inamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 51 (1978) 2674.
- [6] **1** absorbiert bei längeren Wellenlängen als **5**. UV (CH₂Cl₂): **1**: λ (lg ϵ) = 495(4.78), 469(sh, 4.50), 257 nm (4.07); **5**: λ (lg ϵ) = 440(4.65), 416(4.58), 395 nm (sh, 4.31).

Nickel(o)-katalysierte Herstellung isomerer Carbonsäureamide – ligandgesteuerte β -H- oder β' -H-Eliminierung

Von Heinz Hoberg* und Dieter Guhl

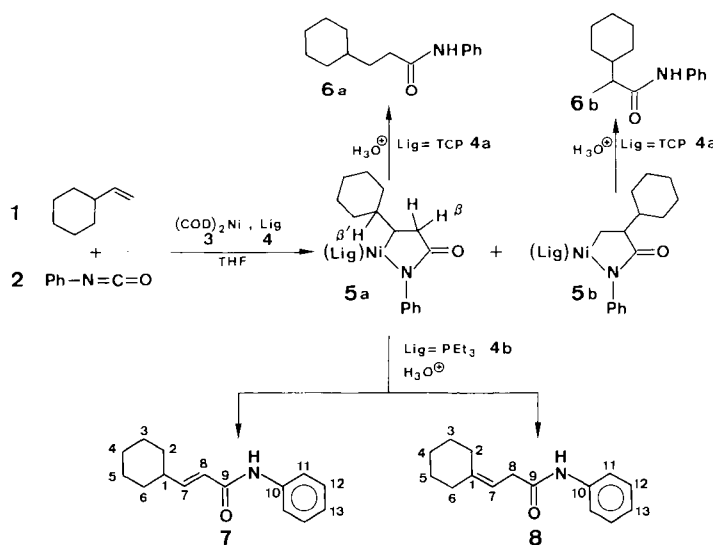
Schon mehrfach haben wir belegt, in wie vielfältiger Weise Isocyanate mit C-C-Mehrfachbindungssystemen an Ni⁰-Komplexen unter C-C-Verknüpfung umgesetzt werden können, wobei neben stöchiometrischen in zunehmendem Maße auch katalytische Reaktionen an Bedeutung gewinnen^[1].

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

Als Zwischenstufen gelten hierbei die durch oxidative Kupplung entstehenden Azanickelacyclen. Ein für Katalysen wesentlicher Teilschritt ist häufig die β -H-Eliminierung. Sie führt zur instabilen H-Ni-Amid-Spezies, aus der im Zuge einer reduktiven Eliminierung die ungesättigte Verbindung freigesetzt und der (Lig)Ni⁰-Startkomplex regeneriert wird. Zur β -H-Eliminierung wurden bisher immer nur CH-Gruppen ausgenutzt, deren C-Atome am Azanickel-Heterocyclen beteiligt sind. Prinzipiell sollte es aber auch möglich sein, β -H-Atome in die Eliminierung einzubeziehen, die an ein C-Atom außerhalb des Ringgerüsts gebunden sind. Entstehen im ersten Fall die bekannten α,β -ungesättigten Carbonsäureamide, sollten dann die β,γ -Isomere gebildet werden.

Zur Überprüfung, ob die hier angestrebten alternativen β -H-Abstraktionen an diesen Azanickelacyclen grundsätzlich möglich sind, wurde Vinylcyclohexan **1** ausgewählt. Dieses Alken verfügt über eine tertiäre CH-Bindung, deren H-Atom partiell „hydridischen“ Charakter aufweist; es sollte daher besonders als Testreagens geeignet sein. Wir fanden, daß es durch Variation der die Reaktion steuernden Liganden **4** sowie unter Ausnutzung sterischer und/oder elektronischer Effekte^[2] möglich ist, wahlweise die unterschiedlichen β -H-Positionen so zu aktivieren, daß die Produkte mit hoher Selektivität und sogar katalytisch gebildet werden.

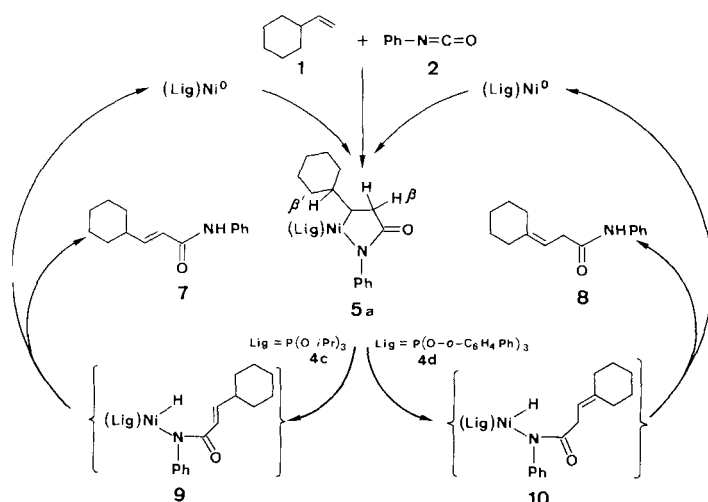
Erwärmt man eine Suspension von **1**, Phenylisocyanat **2**, Bis(1,5-cyclooctadien)nickel ((cod)₂Ni) **3**^[3] und Tricyclohexylphosphan (TCP) **4a** im Molverhältnis 2:1:1:1 in THF von –78 °C auf Raumtemperatur (stöchiometrische Reaktion^[1]) und hydrolysiert (2 N H₂SO₄) dann, so erhält man die gesättigten Carbonsäureamide **6a,b** im Molverhältnis ca. 95:5, die sich von den Nickelacyclen **5a** und **5b** ableiten (Schema 1). Die hohe Regioselektivität der Reaktion entspricht der bei anderen monosubstituierten Alkenen^[1]. Da das in geringen Anteilen anfallende Isomere **5b** nur eine β -H-Position aufweist, wurden die daraus resultierenden Folgeprodukte für die weiteren Untersuchungen vernachlässigt. Wird bei Umsetzung von **1** mit **2** und **3** anstelle von **4a** das sterisch weniger anspruchsvolle Triethylphosphan **4b** eingesetzt und das Reaktionsgemisch auf 50 °C erwärmt, liefert die Protonolyse neben geringen Anteilen an **6a** die β -H-Eliminierungsprodukte **7** und **8** im Molverhältnis ca. 1:1 (Ausbeute 19%), die sich beide vom Kupplungsprodukt **5a** ableiten (Schema 1).



Schema 1. Einfluß der Liganden bei Umsetzung von **1** mit **2** an Nickel(o)-Komplexen. **6a,b** sind Produkte der stöchiometrischen, **7** und **8** der katalytischen Reaktion. Numerierung in **7** und **8** willkürlich.

Dieses Ergebnis belegt eindrucksvoll, daß der Ligand **4b** sowohl die β -H- als auch die β' -H-Positionen von **5a** in gleichem Maße für eine Eliminierung aktiviert. Durch Kontrollversuche wurde sichergestellt, daß die isomeren Carbonsäureamide **7** und **8** als Folge unterschiedlicher β -H-Abstraktionen entstehen und nicht Produkte einer nachträglichen Isomerisierung sind. So werden weder **7** noch **8** unter dem Einfluß von (Lig)Ni⁰ oder 2 N H₂SO₄ wechselseitig ineinander überführt.

Die stöchiometrische Umsetzung läßt sich unter bestimmten Bedingungen^[1] auch in eine katalytische umwandeln. Bei einer Gesamtcyclenzahl von vier bleibt beim Liganden **4b** das Produktverhältnis **7:8** mit 1:1 konstant. Durch gezielte Veränderung der Ligandeneigenschaften war es möglich, eine Steuerung der Produktbildung zu erreichen. So induziert das sterisch weniger anspruchsvolle Triisopropylphosphit **4c** die β -H-Eliminierung am Metallacyclus, und es resultiert eine Isomerenverteilung **7:8** von 95:5. Hingegen aktiviert der sterisch anspruchsvollere Ligand Tri-*ortho*-phenylphenylphosphit **4d** die β' -Position. Es stellt sich die umgekehrte Produktverteilung **7:8** (14:86) ein (Schema 2).



Schema 2. Katalysezyklen und Produktsteuerung durch die Liganden **4c** und **4d**.

Auch bei Einsatz der Liganden **4c, d** wurden bereits vier der bezogen auf eingesetztes **2** theoretisch zu erwartenden zehn Cyclen erzielt.

Für die Carbonsäureamidbildungen schlagen wir den in Schema 2 formulierten Mechanismus vor: Die Katalysen werden durch 1:1-C-C-Kupplung von **1** mit **2** an (Lig)Ni⁰ zum zentralen Nickelacyclus **5a** eingeleitet; in Abhängigkeit vom Liganden **4** finden dann unterschiedliche Folgereaktionen statt. So bewirkt der Ligand **4c** eine β -H-Eliminierung am Nickelacyclus unter Bildung des Intermediates **9**. Durch anschließende reduktive Eliminierung wird **7** freigesetzt und der (Lig)Ni⁰-Startkomplex regeneriert (linker Cyclus in Schema 2). Hingegen aktiviert der Ligand **4d** die exocyclische β' -H-Position (Bildung des Intermediates **10**); durch reduktive Eliminierung wird **8** abgespalten und (Lig)Ni⁰ in den Kreislauf zurückgeführt (rechter Cyclus in Schema 2).

Die Ergebnisse demonstrieren unseres Wissens zum ersten Mal, daß durch geeignete Wahl von Liganden unterschiedliche β -H-Positionen eines Metallacyclus zur H-Eliminierung mit hoher Selektivität ausgenutzt werden können. Damit liegt eine neuartige Variante der β -H-Eliminierung vor, für die angesichts der Möglichkeit, unterschiedliche Alkene einzusetzen, eine breite Anwendung in der präparativen Chemie zu erwarten ist.

Typische Arbeitsvorschriften

Cyclohexylenpropionsäureanilid **8** (katalytisch): In einen auf -30°C gekühlten Stahlautoklaven (200 mL) wird eine Suspension aus 0.38 g (1.38 mmol) **3**, 0.74 g (1.38 mmol) **4d** und 6.08 g (55.27 mmol) **1** in ca. 40 mL THF eingefüllt. Unter Rühren werden 1.64 g (13.8 mmol) **2** als 1 M Lösung in THF mit einer Dosierpumpe [4] innerhalb von ca. 8 h in die Reaktionsmischung gepumpt, und gleichzeitig wird auf $+50^\circ\text{C}$ erwärmt. Nach weiteren 50 h hydrolysiert man die erhaltene Lösung mit ca. 10 mL 2 N H₂SO₄. Anschließend wird mehrfach mit Diethylether extrahiert, die organische Phase über MgSO₄ getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wird säulenchromatographisch (Kieselgel 60, Elutionsmittel: Toluol/Ether, 1/1) aufgetrennt. Erhalten: 0.17 g (0.72 mmol) **7** (5.2%) und 0.90 g (3.93 mmol) **8** (28.5%). – Physikalische Daten von **8**: Fp = 101°C ; MS: m/z 229 (M^+); korrekte Elementaranalyse. IR (KBr): $\tilde{\nu}_{\text{NH}}$ = 3250 cm^{-1} , $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ = 1650 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃, 20°C , 200.1 MHz): δ = 7.94 (s, 1 H; NH), 7.51 (m, 1 H; 13-H), 7.28 (m, 2 H; 12-H), 7.07 (m, 2 H; 11-H), 5.34 (t, 1 H, $J_{7,8}$ = 7.5 Hz; 7-H), 3.13 (d, 2 H; 8-H), 2.16 (m, 4 H; 2-, 6-H), 1.57 (m, 6 H; 3-, 4-, 5-H). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl₃, 20°C , 50.3 MHz): δ = 170.1 (s; C-9), 146.1 (s; C-1), 137.8 (s; C-10), 128.8 (d, $J_{\text{C,H}}$ = $160 \pm 2\text{ Hz}$; C-12), 124.1 (d, $J_{\text{C,H}}$ = $161 \pm 2\text{ Hz}$; C-13), 119.7 (d, $J_{\text{C,H}}$ = $161 \pm 2\text{ Hz}$; C-11), 113.0 (d, $J_{\text{C,H}}$ = $163 \pm 2\text{ Hz}$; C-7), 36.9 (t, $J_{\text{C,H}}$ = $128 \pm 1\text{ Hz}$; C-8), 36.0 (t, $J_{\text{C,H}}$ = $126 \pm 1\text{ Hz}$; C-6), 28.7, 28.4, 27.6, 26.4 (t, C-2, -3, -4, -5).

Cyclohexylacrylsäureanilid **7** (katalytisch): Ansatz: 0.4 g (1.45 mmol) **3**, 0.30 g (1.45 mmol) **4c**, 6.38 g (58.0 mmol) **1**, 1.74 g (14.6 mmol) **2**; 1 M Lösung in Toluol; Lösungsmittel: 40 mL Toluol; Reaktionsdauer: 17 h. Erhalten: 0.076 g (0.33 mmol) **8** (2.2%) und 1.442 g (6.3 mmol) **7** (43.1%). – Physikalische Daten von **7**: Fp = 125°C ; MS: m/z 229 (M^+); korrekte Elementaranalyse. IR (KBr): $\tilde{\nu}_{\text{NH}}$ = 3250 cm^{-1} , $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ = 1670 , 1640 cm^{-1} , $\tilde{\nu}_{\text{C=C}}$ = 980 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃, 20°C , 200.1 MHz): δ = 8.6 (s, 1 H; NH), 7.59 (m, 2 H; 11-H), 7.24 (m, 2 H; 12-H), 7.05 (m, 1 H; 13-H), 6.89 (dd, 1 H, $J_{7,8}$ = 16 Hz, $J_{7,1}$ = 6.9 Hz; 7-H), 5.98 (dd, 1 H, $J_{8,1}$ = 1.2 Hz; 8-H), 2.10 (m, 1 H; 1-H), 1.71–0.96 (m, 10 H; 2-, 3-, 4-, 5-, 6-H). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl₃, 20°C , 50.3 MHz): δ = 165.2 (s; C-9), 151.1 (d, $J_{\text{C,H}}$ = $151 \pm 1\text{ Hz}$; C-7), 138.4 (s; C-10), 128.8 (d; C-12), 124.1 (d; C-13), 121.8 (d, $J_{\text{C,H}}$ = $157 \pm 1\text{ Hz}$; C-8), 120.3 (d; C-11), 40.3 (d; C-1), 31.8 (t; C-2, C-6), 25.9 (t; C-4), 25.7 (t; C-3, C-5).

Eingegangen am 14. März 1989 [Z 3231]

[1] H. Hoberg, *J. Organomet. Chem.* 358 (1988) 507.

[2] C. A. Tolman, *Chem. Rev.* 77 (1977) 313.

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

[4] RCZ-Präzisionspumpe M16 der Firma Reichelt Chemietechnik, Heidelberg.

Energiedelle von Diradikalen; 4-Methylen-1,3-cyclopentadiyl**

Von Wolfgang R. Roth*, Frank Bauer, Karsten Braun
und Rolf Offerhaus

Professor Christoph Rüchardt zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Rekombination freier Radikale ist ein stoßkontrollierter Prozeß, der keine nennenswerten Aktivierungsenthalpien erfordert^[1]. Bei den analogen intramolekularen Reaktionen sind die Verhältnisse weit weniger klar. Älteren Vorstellungen von substantiellen Barrieren^[2] ist in neuerer Zeit widersprochen worden^[3]. Systematische Untersuchungen an resonanzstabilisierten Diradikalen haben eine Strukturabhängigkeit der Rekombinationsbarriere deutlich gemacht (siehe Schema 1), die mit der konformativen Stabilität der Diradikale erklärt worden ist^[4]. Die Bestimmung der Rekombinationsschwelle der Titelverbindung **5** (Schema 2) ermöglicht eine kritische Prüfung dieser Hypothese.

In den in Schema 1 aufgeführten Systemen erfordert die Wechselwirkung der ungepaarten Elektronen eine erhebliche

* Prof. Dr. W. R. Roth, F. Bauer, K. Braun, R. Offerhaus
Fakultät für Chemie der Universität
Postfach 102148, D-4630 Bochum 1

** Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und dem Land Nordrhein-Westfalen gefördert.