

CAS-Registry-Nummern:

MTO, 70197-13-6; Propen, 115-07-1; 2-Buten, 107-01-7; *cis*-2-Penten, 627-20-3; 2,3-Dimethyl-2-buten, 563-79-1; *trans*-4-Octen, 14850-23-8; Cyclohexen, 110-83-8; 4-Vinylcyclohexen, 100-40-3; 1-Methylcyclohexen, 591-49-1; 1,4-Cyclohexadien, 628-41-1; *cis,cis*-1,5-Cyclooctadien, 1552-12-1; Cyclododecen, 1501-82-2; β -Pinen, 1330-16-1; Ölsäuremethylester, 112-62-9; Allylalkohol, 107-18-6; Crotylaldehyd, 4170-30-3; 1,4-Naphthochinon, 130-15-4; Pentafluorphenylethen, 653-34-9; Propenoxid, 75-56-9; 1,2-Propandiol, 57-55-6; 2,3-Butandiol, 513-85-9; 2,3-Pentandiol, 42027-23-6; *cis*-2,3-Epoxy-pentan, 3203-99-4; 2,3-Dimethyl-2,3-butanediol, 76-09-5; *trans*-4,5-Epoxyoctan, 1689-70-9; *trans*-1,2-Cyclohexandiol, 1460-57-7; 1,2-Epoxy-cyclohexan, 286-20-4; 1,2-Epoxy-4-vinylcyclohexan, 106-86-5; 1,2-Dihydroxy-4-vinylcyclohexan, 31646-64-7; 1-Methyl-1,2-cyclohexandiol, 6296-84-0; 1,2,4,5-Tetrahydroxycyclohexan, 35652-37-0; 4-Cyclohexen-1,2-diol, 117919-55-8; 5,6-Epoxy-cycloocten, 637-90-1; 1,2-Epoxy-cyclododecan, 286-99-7; β -Pinenoxid, 6931-54-0; β -Pinen-2,10-diol, 2005-76-7; 9,10-Dihydroxyoctadecansäuremethylester, 1115-01-1; 2,3-Epoxy-1-propanol, 556-52-5; 2,3-Epoxybutanol, 52788-68-8; 2,3-Epoxy-1,4-naphthochinon, 15448-58-5; 1,2-Epoxy(pentafluorphenyl)ethan, 13561-85-8; *cis*-1,4-Dichlor-2-buten, 1476-11-5; 1,4-Dichlor-2,3-epoxybutan, 3583-47-9.

- [1] Zusammenfassungen: a) R. A. Sheldon, J. K. Kochi: *Metal-Catalyzed Oxidation of Organic Compounds*, New York 1981; b) W. J. Mijs, C. R. H. I. de Jonge (Hrsg.): *Organic Syntheses by Oxidation with Metal Compounds*, Plenum Press, New York 1986; c) R. A. Sheldon in R. Ugo (Hrsg.): *Aspects of Homogeneous Catalysis*, Bd. 4, Reidel, Dordrecht 1981, S. 3ff; d) H. A. Jørgensen, *Chem. Rev.* 89 (1989) 431.
- [2] a) R. Criegee, B. Marchand, H. Wannowius, *Liebigs Ann. Chem.* 550 (1942) 99; b) Zusammenfassung: M. Schröder, *Chem. Rev.* 80 (1980) 187.
- [3] Kürzlich beschriebene Re^{V} -Porphyrinkomplexe sind oxidationsaktiv, vgl. J. W. Buchler, S. Kruppa, N. Schmidt, G. Prescher, DOS-DE 3 731 689 (30. März 1989) und DE 3 731 690 (19. Januar 1989), DEGUSSA AG.
- [4] Aktuelle Zusammenfassungen: a) W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1269; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1297; b) W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* 382 (1990) 1.
- [5] W. A. Herrmann et al., DOS-DE 3 902 357 (27. Januar 1989/2. August 1990) Hoechst AG.
- [6] W. A. Herrmann, J. G. Kuchler, G. Weichselbaumer, E. Herdtweck, P. Kiprof, *J. Organomet. Chem.* 372 (1989) 351.
- [7] W. A. Herrmann, R. W. Fischer, W. Scherer, unveröffentlichte Ergebnisse 1991.
- [8] W. A. Herrmann, R. Alberto, P. Kiprof, F. Baumgärtner, *Angew. Chem.* 102 (1990) 188; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) 189.
- [9] W. A. Herrmann, G. Weichselbaumer, E. Herdtweck, *J. Organomet. Chem.* 372 (1989) 371.
- [10] Stoffklasse $\text{R}-\text{ReO}_3$: a) W. A. Herrmann, C. C. Romão, R. W. Fischer, C. de Méric de Bellefon, P. Kiprof, *Angew. Chem.* 103 (1991) 186; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 31 (1991) 185. b) Auch Arylderivate $\text{Aryl}-\text{ReO}_3$ sind bekannt: W. A. Herrmann, M. Ladwig, P. Kiprof, J. Riede, *J. Organomet. Chem.* 371 (1989) C13; C. de Méric de Bellefon, W. A. Herrmann, P. Kiprof, C. Whitaker, *Organometallics*, im Druck. c) $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{HCH}_2-\text{ReO}_3$: W. A. Herrmann, Wang Mei, unveröffentlicht.
- [11] Stoffklasse $\text{CH}_3\text{ReO}_2(\text{OR})_2$: a) J. Takacs, P. Kiprof, J. Riede, W. A. Herrmann, *Organometallics* 9 (1990) 783; b) J. Takacs, P. Kiprof, J. G. Kuchler, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* 369 (1989) C1.
- [12] a) N. A. Milas, S. Sussman, *J. Am. Chem. Soc.* 58 (1936) 1302; *ibid.* 59 (1937) 2345; b) G. W. Parshall, US-Pat. 3 646 130 (29. Februar 1972), Dupont.

Methyltrioxorhenium als Katalysator einer neuen Aldehyd-Olefinierung**

Von Wolfgang A. Herrmann* und Mei Wang

Professor Karl Heinz Büchel zum 60. Geburtstag gewidmet

Eine der wichtigsten Olefinsynthesen ist die Wittig-Reaktion^[1]. Auf die Herstellung endständiger Olefine beschränkt,

[*] Prof. Dr. W. A. Herrmann, Dr. Mei Wang[**]

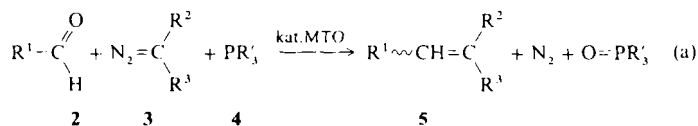
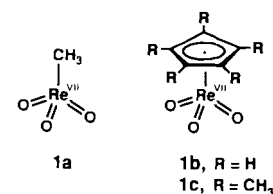
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München Lichtenbergstraße 4, W-8046 Garching

[**] Gastwissenschaftlerin (1990/1991) vom Dalian Institute of Chemical Physics der Academia Sinica (China).

[**] Mehrfachbindungen zwischen Hauptgruppenelementen und Übergangsmetallen, 100. Mitteilung, Teil 3 (Teil 1 und 2: vorstehende Zuschriften). Diese Arbeit wurde von der Hoechst AG und der Alexander-von-Humboldt-Stiftung (Stipendium für M. W.) gefördert. Dr. K. J. Felixberger danken wir für experimentelle Mitarbeit. – 99. Mitteilung: W. A. Herrmann, S. J. Eder, P. Kiprof, *J. Organomet. Chem.* 412 (1991) 407–414.

aber besonders effizient für offenkettige und cyclische Enol-ether, eignet sich eine metallorganische Variante, die sich der titanorganischen Tebbe-Grubbs-Reagentien bedient^[2]. Die treibende Kraft dieser Reaktion ist die große Stabilität der resultierenden TiO-Bindung, woraus sich unter anderem die Notwendigkeit einer stöchiometrischen Reaktionsführung ableitet. Wir beschreiben hier die erste durch eine strukturell definierte Organometallverbindung katalysierte Aldehyd-Olefinierung.

Setzt man einen Aldehyd **2** mit einem Diazoalkan **3** in Gegenwart äquimolarer Mengen eines tertiären Phosphors, vorzugsweise Triphenyl- oder Tri-*n*-butylphosphan **4a** bzw. **4c** um, so erhält man gemäß Gleichung (a) die olefinischen Kupplungsprodukte **5**, wenn man die Reaktion mit Methyltrioxorhenium (MTO) **1a**^[3a] katalysiert. Obwohl die Anwendungsbreite dieser Olefinsynthese noch nicht erschlossen ist, so zeichnen sich Vorteile in leicht zugänglichen Startverbindungen, einfacher Durchführbarkeit, milden Reaktionsbedingungen (Raumtemperatur) und guten Ausbeuten ab. Insbesondere Diazoacetate und -malonate lassen sich mit gesättigten und ungesättigten aliphatischen sowie mit aromatischen Aldehyden in Olefine **5** überführen, die terminale Carboxygruppen enthalten. Weder durch Wittig-Reaktion noch mit Tebbe-Grubbs-Reagentien ist diese Stoffklasse herstellbar. Im Gegensatz zu MTO **1a** sind die π -Komplexe **1b,c**^[3b] katalytisch inaktiv.



2a, $\text{R}^1 = (\text{CH}_3)_2\text{CH}$

2b, $\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}$ (*trans*)

2c, $\text{R}^1 = (\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$

2d, $\text{R}^1 = (\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}$

2e, $\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5$

2f, $\text{R}^1 = 4\text{-Br-C}_6\text{H}_4$

2g, $\text{R}^1 = 4\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4$

3a, $\text{R}^2 = \text{H}$, $\text{R}^3 = \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$

3b, $\text{R}^2 = \text{CO}_2\text{CH}_3$, $\text{R}^3 = \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$

4a, $\text{R}' = (\text{C}_6\text{H}_5)_3$

4b, $\text{R}' = (m\text{-C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}^+)_3$

4c, $\text{R}' = (n\text{-C}_4\text{H}_9)_3$

Die Reaktion wird in der Regel so durchgeführt, daß man zu der aus stöchiometrischen Mengen Aldehyd und Triphenylphosphan sowie einer katalytischen Menge MTO (1–10 Mol-%) in Benzol oder Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur das Diazoalkan im selben Lösungsmittel hinzutropft^[4]. Die Reaktionstemperatur (–20 bis +80 °C) wirkt sich nicht sonderlich stark auf die Produktverteilung aus. Nebenprodukte resultieren aus metallkatalysierten Diazoalkan-Reaktionen (Bildung von Ketazinen und Olefinen). Tabelle 1 gibt einen ersten Überblick über Anwendungen der neuen Reaktion. Vorhandene oder entstehende CC-Doppelbindungen bleiben intakt, da MTO kein Katalysator für die Cyclopropanierung ist^[5].

Verwendet man an Stelle von MTO den Molybdänkomplex $\text{MoO}_2[\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$, so lassen sich von Diazomalo-

Tabelle 1. MTO-katalysierte Aldehyd-Olefinierung [a].

Nr.	R ¹ CHO	N ₂ =CR ² R ³	Phosphan	R ¹ ~CH=CR ² R ³ Ausb. [%] (E):(Z)
1	2a	3a	4a	82 85:15
2	2a	3b	4a	79 –
3	2b	3a	4a	97 60:40
4	2c [b]	3a	4a	89 45:55
5	2d [c]	3a	4a	91 43:57
6	2d [c]	3b	4a	75 –
7	2e	3a	4a	80 89:11
8	2e	3b	4a	90 –
9	2f	3a	4a	96 42:58
10	2g	3b	4a	87 –
11	2g	3a	4a	93 92:8
12	2g	3a	4a	78 [d] 92:8
13	2g	3a	4b	76 [e] 60:40
14	2g	3a	4c	98 97:3
15	2g	3a	4c	16 91:9

[a] Reaktionsbedingungen: 20 °C, 20 min, Benzol, 10 Mol-% CH₃ReO₃; vgl. Lit. [4]. [b] (R)-(+)-Citronellal. [c] Citral. [d] 3 Mol-% CH₃ReO₃, 120 min. [e] Zweiphasen-System C₆H₆/H₂O.

nat gemäß Gleichung (a) abgeleitete Olefine nicht erhalten; stattdessen entstehen stabile Phosphor-Ylide, die mit dem Aldehyd nicht reagieren^[6].

Gesättigte Aldehyde reagieren ebenso wie α,β -ungesättigte sowie Benzaldehyd und seine Derivate. Elektronenziehende Substituenten im Aldehyd begünstigen die Olefinierung (Tabelle 1). Auch cyclische Ketone lassen sich olefinieren, wenngleich Ausbeuten und Katalysatoraktivität noch verbesserungsbedürftig sind: So ist aus Cyclobutanon mit MTO/P(C₆H₅)₃ mit ca. 45 % Ausbeute das Olefin (CH₂)₃C=CHCO₂C₂H₅ erhältlich (20 °C, 2 h, 8 Mol-% MTO). Die dominierende Nebenreaktion besteht hier in einer metallkatalysierten Olefinbildung aus dem Diazoalkan. Als interessante Variante bietet sich die Reaktionsführung im Zweiphasensystem Benzol/Wasser an, wenn das wasserlösliche Phosphan 4b zur Anwendung kommt; die Aufarbeitung beschränkt sich dann auf eine einfache Phasentrennung, Phosphan und Rheniumkatalysator verbleiben in der Wasserphase. Auch Tri(*n*-butyl)phosphan 4c ist als Katalysator geeignet.

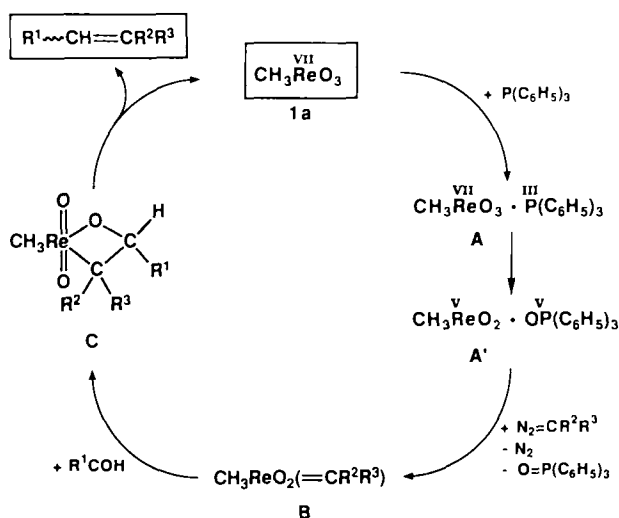
Zum Reaktionsmechanismus der neuen Olefinsynthese stellen wir fest:

- 1) MTO bildet gemäß Schema 1 mit dem Phosphan zunächst das Addukt CH₃ReO₂ · OP(C₆H₅)₃ A', von dem bekannt ist, daß es unter milden Bedingungen Komplexe des Typs CH₃ReO₂L ergibt (z. B. L = Alkin)^[7].
- 2) In Substanz isoliertes Phosphanoxid-Addukt A' reagiert mit Diazoalkanen unter Olefinbildung. In Gegenwart von Aldehyden bleibt die Bildung der symmetrischen Olefine (aus dem Diazoalkan) zugunsten der gewünschten unsymmetrischen Olefine aus. Das Intermediat A' wirkt also katalytisch CC-kupplungsaktiv, d. h. das Phosphan ist hauptsächlich zur Aldehyd-Desoxygenierung erforderlich.
- 3) Das stabile Phosphor-Ylid (C₆H₅)₃P=C(CO₂CH₃)₂ reagiert selbst in siedendem Benzol nicht mit Aldehyden. Erst in Gegenwart stöchiometrischer Mengen

MTO bilden sich bei Raumtemperatur die Olefine R¹CH=C(CO₂CH₃)₂ (z. B. R¹ = 4-NO₂C₆H₄; ca. 80 %). MTO katalysiert die Olefinbildung aus Ylid und Phosphazin gemäß Gleichung (b) bzw. (c) nicht (Benzol, 20 °C).

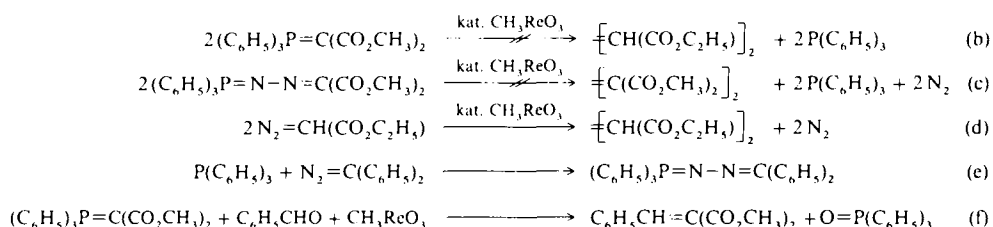
- 4) MTO wirkt in Abwesenheit von Phosphanen als Katalysator für die Diazoalkan-Zersetzung: So werden Diazoessigsäureester *nebenproduktfrei* bei 20 °C in Fumar- und Maleinsäureester überführt [Gl. (d)]. Setzt man solchen Ansätzen Aldehyd zu, so verändert sich das Produktspektrum nicht.
- 5) Stabile fünf- und sechsfach koordinierte Amin-Addukte des Typs CH₃ReO₃L' (L' = Chinuclidin, 2,2'-Bipyridin)^[8] reagieren weder mit Phosphanen noch mit Aldehyden und Diazoalkanen. Hieran zeigt sich, daß MTO nicht gegen andere Komplexe austauschbar ist.

Offensichtlich sind die Lewis-Acidität von MTO und dessen Reaktivität gegenüber Phosphanen für die hier beschriebene Olefinsynthese nach Gleichung (a) bestimmend. Die phosphaninduzierte Desoxygenierung von MTO eröffnet nämlich die Möglichkeit, daß es zwischen einer metallstabilisierten Carbenspezies und dem Aldehyd zu einer CC-Kupplung unter Rückoxidation des Metalls kommt (Re^V → Re^{VII}). Obwohl wir Carbenkomplexe vom Typ B bisher nicht isoliert haben, ist die Nucleophilie von Carbenliganden, die an Metalle in höheren Oxidationsstufen gebun-



Schema 1. Möglicher Mechanismus der Olefinierung nach Gleichung (a).

den sind, dokumentiert^[9, 10]. Der in Schema 1 formulierte CC-Verknüpfungsschritt über Metallaoxetane C ist nicht nur plausibel^[11], sondern ist mit der Beobachtung im Einklang, daß mit zunehmender C-Elektrophilie der eingesetzten Aldehyde Reaktionsgeschwindigkeit und Ausbeute steigen. Die Metallcarben-Spezies B resultiert aus dem Ersatz des Phosphanoxids durch das Diazoalkan, das dabei Stickstoff verliert (Schema 1). Phosphor-Ylide kommen als Car-



ben-Vorstufen nicht in Betracht, weil sie zumindest aus **3a** und **3b** unter den Reaktionsbedingungen erst gar nicht entstehen. Allerdings kann sich der in Schema 1 formulierte Mechanismus erweitern, wenn Phosphazine gemäß Gleichung (e) rasch entstehen; sie liefern unter den Reaktionsbedingungen von Gleichung (a) ebenfalls Olefine **5**.

Somit sind rheniumhaltige Spezies an jedem Schritt des Katalysezyklus beteiligt. MTO bewirkt aber auch die Wittig-Olefinierung von Aldehyden mit sonst wenig reaktiven Phosphor-Yliden, so daß hier eine Erweiterungsmöglichkeit dieser wichtigen Reaktion offenstehen könnte [Gl. (f)]. Ferner ist an eine Verallgemeinerung der katalytischen Diazoalkan-Zersetzung gemäß Gleichung (d) zu denken. Ungünstig für die Anwendungsbreite der Umsetzung nach Gleichung (a) ist die Ketazin-Bildung aus Aldehyd und Diazoalkan, die bei anderen Komponenten als **3a,b** eine Rolle spielen kann; Ketazine sind gegenüber MTO inert.

MTO ist die erste Organometallverbindung, mit der eine katalytische Olefinsynthese aus leicht zugänglichen Vorstufen gelingt. Diese Eigenschaft ist nicht ohne weiteres auf andere Metalloxide übertragbar: So ergibt der Mo^{VI} -Komplex $\text{MoO}_2[\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$ als Katalysator im System Benzaldehyd/Diazomalonal-Triphenylphosphan^[6] selbst in siedendem Benzol hauptsächlich das Phosphor-Ylid $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{C}(\text{CO}_2\text{R})_2$ ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$, 67 %), während MTO bereits bei Raumtemperatur zu 90 % das erwünschte Olefin liefert. Durch gezielten Austausch der Methylgruppe von MTO gegen funktionalisierte Reste^[3c] sollte sich die Anwendungsbreite der hier vorgestellten Olefinsynthese erweitern lassen. Außerdem lohnt sich die Suche nach Analogkomplexen anderer, billigerer Metalle mit niedrigen Koordinationszahlen und in hohen Oxidationsstufen.

Eingegangen am 19. Juli 1991 [Z 4807]

CAS-Registry-Nummern:

1a, 70197-13-6; **2a**, 18-84-2; **2b**, 14371-10-9; **2c**, 2385-77-5; **2d**, 5392-40-5; **2e**, 100-52-7; **2f**, 1122-91-4; **2g**, 555-16-8; **3a**, 623-73-4; **3b**, 6773-29-1; **4a**, 603-35-0; **4b**, 63995-70-0; **4c**, 998-40-3; (*E*)-**5aa**, 15790-86-0; (*Z*)-**5aa**, 15790-85-9; **5ab**, 36825-11-3; (*E,E*)-**5ba**, 39806-16-1; (*E,Z*)-**5ba**, 38447-06-2; (*R,E*)-**5ca**, 137172-05-5; (*R,Z*)-**5ca**, 137170-91-3; (*E,X*)-**5da**, 137057-25-1; (*Z,X*)-**5da**, 137057-26-2; **5db**, 13249-07-6; (*E*)-**5ea**, 4192-77-2; (*Z*)-**5ea**, 4610-69-9; **5eb**, 6626-84-2; (*E*)-**5fa**, 24393-53-1; (*Z*)-**5fa**, 136265-11-7; (*E*)-**5ga**, 24393-61-1; (*Z*)-**5ga**, 51507-21-2; **5gb**, 6626-84-2; $(\text{CH}_3)_3\text{C}=\text{CHCO}_2\text{Et}$, 27741-65-7; Cyclobutanon, 1191-95-3.

[1] Zusammenfassungen: a) H.-J. Bestmann, O. Vostrowsky, *Top. Curr. Chem.* 109 (1983) 85; H. Pommer, P. C. Thieme, *ibid.* 109 (1983) 165; b) H.-J. Bestmann, R. Zimmermann in *Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie*, 4. Aufl., Bd. E1, Thieme, Stuttgart 1982, S. 616ff.

[2] a) K. A. Brown-Wensley, S. L. Buchwald, L. Cannizzo, L. Clawson, S. Ho, D. Meinhardt, J.-R. Stille, D. Straus, R. H. Grubbs, *Pure Appl. Chem.* 55 (1983) 1733; b) J. Mulzer, H.-J. Altenbach, M. Braun, K. Krohn, H.-U. Reißig: *Organic Synthesis Highlights*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1991, S. 192ff.

[3] a) W. A. Herrmann, J. G. Kuchler, G. Weichselbaumer, E. Herdtweck, P. Kiprof, *J. Organomet. Chem.* 372 (1989) 351; b) W. A. Herrmann, R. Serrano, H. Bock, *Angew. Chem.* 96 (1984) 364; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 383; W. A. Herrmann, M. Taillefer, C. de Méric de Bellefon, J. Behm, *Inorg. Chem.* 30 (1991) 3247; c) W. A. Herrmann, C. C. Romao, R. W. Fischer, P. Kiprof, C. de Méric de Bellefon, *Angew. Chem.* 103 (1991) 183; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 30 (1991) 185.

[4] Beispiel (11 in Tabelle 1): Eine Lösung von 4.53 g (30 mmol) 4-Nitrobenzaldehyd **2g**, 7.90 g (30.1 mmol) $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, **4a** und 250 mg (1 mmol) MTO **1** in 100 mL Benzol wird bei Raumtemperatur tropfenweise mit 3.15 mL (30 mmol) Ethyldiazoacetat **3a** versetzt. Nach 2 h Rühren zieht man das Solvens im Vakuum ab und filtriert den braunen Rückstand mit *n*-Hexan/Ethylacetat (6:1) über eine SiO_2 -Säule. Aus dem gelben Eluat erhält man durch Umkristallisation aus Dichlormethan/*n*-Hexan 6.72 g (93 %) analysenreines $\text{R}^1\text{CH}=\text{CHCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ ($\text{R}^1 = 4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$) als *E/Z*-Isomerenmisch (92:8).

[5] W. A. Herrmann, U. Flessner, unveröffentlicht.

[6] X. Lu, H. Fang, Z. Ni, *J. Organomet. Chem.* 373 (1989) 77.

[7] W. A. Herrmann, J. K. Felixberger, J. G. Kuchler, E. Herdtweck, *Z. Naturforsch. B* 45 (1990) 876.

[8] W. A. Herrmann, G. Weichselbaumer, E. Herdtweck, *J. Organomet. Chem.* 372 (1989) 371.

[9] Übersichten: a) R. R. Schrock, *Pure Appl. Chem.* 19 (1986) 342; b) *J. Organomet. Chem.* 300 (1986) 249; c) *Acc. Chem. Res.* 12 (1979) 98.

[10] M. P. Doyle, *Acc. Chem. Res.* 19 (1986) 348.

[11] Vgl. die Desoxygenierung von Epoxiden durch Organovanadium(III)-Komplexe: J. Ruiz, M. Vivanco, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1991, 762.

Nickel(0)-Carbenkomplexe

Von Barbara Gabor, Carl Krüger, Bernd Marczinke, Richard Mynott und Günther Wilke*

Professor Horst Prinzbach zum 60. Geburtstag gewidmet

Isocyanide lassen sich, z. B. mit *n*-Butyllithium, in α -Stellung metallieren^[1]. Uns interessierte, ob $[\text{Ni}(\text{CNCH}_3)_4]$ **1** ebenfalls mit *n*BuLi reagiert und dabei $[\text{Ni}(\text{CNCH}_2\text{Li})_4]$ **2** liefert. In Pentan unlösliches **1** geht bei -20°C mit vier Äquivalenten *n*BuLi in Lösung. Weder unmittelbar noch bei anschließender Hydrolyse wird *n*-Butan freigesetzt. Offenbar addiert sich *n*BuLi an die $\text{C}=\text{N}$ -Bindung, wobei möglicherweise $[\text{Ni}\{\text{C}(\text{C}_4\text{H}_9)\text{NLi}(\text{CH}_3)_3\}_4]$ **3** entsteht, das jedoch bisher nicht isoliert werden konnte, da es Folgereaktionen unterliegt.

Versuche, **2** aus LiCH_2NC und $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$ zu erhalten, führten unter Verdrängung von 1,5-Cyclooctadien (cod) und CH_2 -Verlust zu $\text{Li}_4[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ **4**^[2], das mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ den homoleptischen Komplex von Trimethylsilylisocyanid $[\text{Ni}\{\text{CNSi}(\text{CH}_3)_3\}_4]$ **5**^[3] ergibt. Ganz analog liefert $[(\text{tpp})_3\text{NiCN}][\text{Li}(\text{THF})_2]$ **6** (tpp = Triphenylphosphan) mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ $[(\text{tpp})_3\text{Ni}\{\text{CNSi}(\text{CH}_3)_3\}]$ **7**. Eine zu **6** analoge Verbindung entsteht aus $[\text{Ni}(\text{cdt})]$ (cdt = all-*trans*-1,5,9-Cyclododecatrien) und dem Additionsprodukt von Phenyllithium an *tert*-Butylisocyanid **8**. Neben Benzol und Isobuten findet man ein Addukt von LiCN an $[\text{Ni}(\text{cdt})]$, und zwar in Gegenwart von *N,N,N'*-Tetramethylethyldiamin (TMEDA) $[(\text{cdt})\text{NiCN}][\text{Li}(\text{TMEDA})_2]$ **9** und von Pentamethyldiethylentriamin (PMDTA) $[(\text{cdt})\text{NiCN}][\text{Li}(\text{PMDTA})]$ **10**. Laut NMR-Spektren sind alle drei $\text{C}=\text{C}$ -Bindungen von cdt an das Ni-Atom koordiniert. **9** und **10** können auch direkt aus $[\text{Ni}(\text{cdt})]$ und LiCN hergestellt werden^[4].

$[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_3]$ bildet mit Organolithium^[5] und -magnesiumverbindungen^[6] definierte Carbanionkomplexe. Metallierte Aldimine, so das Addukt von Phenyllithium an *tert*-Butylisocyanid **8**, sollten als maskierte Acylcarbanionen^[7] ebenfalls an Nickel(0)-Komplexe koordinierbar sein. In diesem Sinne reagiert **8** mit $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_3]$ in Gegenwart eines Äquivalentes PMDTA unter Bildung von **11** (gelbe Kristalle)^[8]. Mit TMEDA erhält man **12**.

Während Lithiumacetyl- und -carbamoylnickel(0)-Olefinkomplexe nicht in neutrale Nickel(0)-Carbenkomplexe überführt werden können^[9], gelingt die Alkylierung von **11** mit CH_3I in Gegenwart von [2.1.1]Cryptand zu dem neutralen 16e-Nickel(0)-Carbenkomplex **13**^[10]. Ohne Cryptand werden nur amorphe Produkte erhalten. Die Protonierung von **11** mit Acetylacetone (Hacac) in Ether führt in vergleichbarer Weise zu **14**^[11]. **13** und **14** fallen in Form orangegelber Kristalle an, die in Ether und THF gut, in Pentan schlecht löslich sind. Es handelt sich bei ihnen um die ersten 16e-Nickel(0)-

[*] Prof. Dr. G. Wilke, B. Gabor, Prof. Dr. C. Krüger, Dr. B. Marczinke, Dr. R. Mynott
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, W-4330 Mülheim a. d. Ruhr