

# Organonickel(IV)-Chemie: ein neuer Katalysator?\*

Raja Mitra und Klaus-Richard Pörschke\*

C-X-Kupplungen · Gruppe-10-Metalle · Hohe Oxidationsstufen · Nickel · Scorpionat-Liganden

Professor Uwe Rosenthal  
zum 65. Geburtstag gewidmet

Im Verlauf mehrerer Jahrzehnte wurde vereinzelt über die Synthese und Eigenschaften von Organo-Ni<sup>IV</sup>-Verbindungen berichtet. Die sehr zögerliche Entwicklung der Ni<sup>IV</sup>-Chemie wird umso deutlicher, wenn man sie mit der rasanten Chemie der Homologen Palladium und Platin in deren höheren Oxidationsstufen vergleicht. Schon zu Beginn des letzten Jahrhunderts wurden von Pope und Peachey diverse Pt<sup>IV</sup>-Verbindungen  $[\{Me_3Pt(\mu-X)\}_4]$  beschrieben; diese eröffneten zugleich die Klasse der Alkylmetallverbindungen der Gruppen 8–10 des Periodensystems.<sup>[1]</sup> Die Chemie der Pt<sup>II</sup>- und Pt<sup>IV</sup>-Verbindungen und deren Umwandlungen ineinander wurden vor allem von Puddephatt und seiner Gruppe intensiv untersucht.<sup>[2a]</sup> In jüngerer Zeit stellten Goldberg und Mitarbeiter die Relevanz fünffach-koordinierter Pt<sup>IV</sup>-Intermediate für den Pt<sup>IV</sup> → Pt<sup>II</sup>-Reduktionsschritt heraus.<sup>[2b]</sup> Die hohe Stabilität von Organo-Pt<sup>IV</sup>-Verbindungen erklärt leicht, warum katalytische Reaktionen mit Pt<sup>II</sup> ↔ Pt<sup>IV</sup>-Redoxzyklen rar sind, wobei die Pt-katalysierte Alkanaktivierung nach Shilov das wohl am besten untersuchte Beispiel ist.<sup>[2c]</sup>

Im Unterschied hierzu wurde für ungezählte Pd<sup>II</sup>-katalysierte Reaktionen das Auftreten von Pd<sup>IV</sup>-Zwischenstufen oder Übergangszuständen über viele Jahre postuliert, bevor Canty und Mitarbeiter 1986 erstmals einen Alkyl-Pd<sup>IV</sup>-Komplex isolierten. Seitdem wurden einige Duzend weitere Beispiele dieser Komplexe vor allem von Cantys Gruppe isoliert und die „Regeln“ ermittelt, nach denen Pd<sup>IV</sup>-Komplexe stabilisiert oder zur Reaktion angeregt werden.<sup>[3]</sup> So hat sich gezeigt, dass Schiff-Basen-artige planare Liganden mit N(sp<sup>2</sup>)-Donoratomen wie 2,2-Bipyridin (bipy) besser zur Stabilisierung von Pd<sup>IV</sup> geeignet sind als Phosphane; bipy wird seinerseits von verwandten fac-tripodalen Liganden wie dem anionischen Trofimenko-Liganden (pz)<sub>3</sub>BH<sup>−</sup> (Tp; pz = 1-Pyrazolyl) und seinen neutralen Alternativen (pz)<sub>3</sub>CH und (py)<sub>3</sub>CH (py = 2-Pyridyl) in der Stabilisierungswirkung übertroffen. Eine noch stärkere Stabilisierung geht von cyclischen Liganden wie 1,4,7-Trithiacyclononan aus. Solche Tripodliganden werden auch als „anorganisches Cp“ und „Scorpionate“ bezeichnet. Der zweite Begriff leitet sich von der Vorstellung ab, dass die Liganden mit zwei Donoratomen das Metall chelatartig und dauerhaft wie ein Skorpion sein Opfer

festhalten und das dritte Donoratom als beweglicher „Stachel“ agiert. Reaktionen von Pd<sup>IV</sup>-Komplexen<sup>[3c]</sup> werden in Umkehrung der Stabilisierung meist durch die Dissoziation eines locker gebundenen Liganden wie Halogenid oder Triflat (OTf<sup>−</sup>) eingeleitet.

Wie steht es nun um Ni<sup>IV</sup>? Die Chemie des Nickels in den hohen Oxidationsstufen wird vor allem von zahlreichen anorganischen Ni<sup>III</sup>-Komplexen bestimmt, während vergleichsweise wenige Ni<sup>IV</sup>-Verbindungen bekannt sind. Außer einigen anorganischen Ni<sup>IV</sup>-Komplexen, die hauptsächlich mehrzählige Stickstoffliganden enthalten (Amide und deprotonierte Oxime)<sup>[4]</sup> wurden relativ früh (1982) auch Salze des Decamethylnickelocen(IV)-Dikations<sup>[5]</sup> (**A**; Abbildung 1) herge-

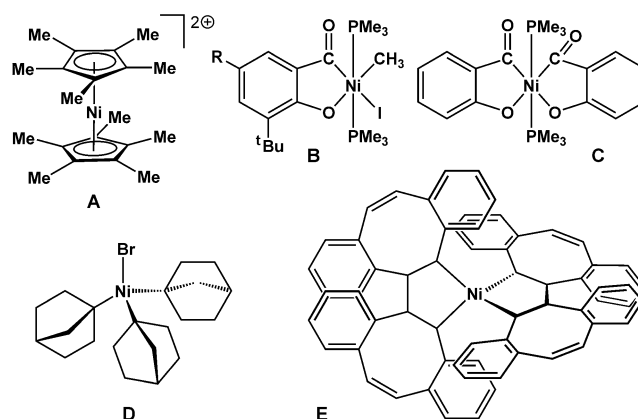


Abbildung 1. Bereits bekannte Organo-Ni<sup>IV</sup>-Komplexe.

stellt. Klein et al. gelang die Synthese der ersten oktaedrischen Di(σ-organyl)-Ni<sup>IV</sup>-Komplexe **B** (1994) und **C**.<sup>[6]</sup> Zu diesen 18e-d<sup>6</sup>-Komplexen gesellten sich später die tetraedrischen 14e-Komplexe Tris(1-norbornyl)nickel(IV)-bromid<sup>[7]</sup> (Zers. 130 °C; **D**) und das Nickel(IV)-spirocyclopentanonon **E** (Zers. 290 °C!).<sup>[8a]</sup> Dieses enthält zwei Nickelacyclopentan-Ringe und stellt somit eine Tetraalkylnickel(IV)-Verbindung dar.<sup>[8b]</sup> Die enorme Stabilität von **D** und **E** ist mit der Blockierung denkbarer Zerfallswege durch sterische Effekte zu begründen („kinetische Stabilisierung“).

Bekanntlich gibt es eine Vielzahl Ni-katalysierter C-C- und C-X-Kupplungsreaktionen. Diese enthalten zumeist Ni<sup>0</sup> ↔ Ni<sup>II</sup>-Oxidationsstufenwechsel, obgleich zunehmend auch das Auftreten von Ni<sup>III</sup> in Kupplungsreaktionen vorgeschlagen wird.<sup>[9]</sup> Demgegenüber muss das Durchlaufen von Ni<sup>IV</sup> in Katalysezyklen als spekulativ angesehen werden.

[\*] Dr. R. Mitra, Prof. Dr. K.-R. Pörschke  
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung  
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, 45470 Mülheim an der Ruhr (Deutschland)  
E-Mail: poerschke@kofo.mpg.de

[\*\*] Die Zeichnung im Inhaltsverzeichnis wurde von Herbert Siemandel-Feldmann erstellt (www.siemandel-feldmann.de).

Zwar erscheint für Ni-katalysierte Kreuzkupplungen eine oxidative Addition der elektrophilen Komponente RX an Ni<sup>II</sup> mit Generierung eines Ni<sup>IV</sup>-Intermediats als durchaus plausibel – erfolgt im Initialschritt jedoch ein Eielektronentransfer (single-electron transfer, SET) von Ni<sup>II</sup> zum Elektrophil RX, wird der Weg für einen Ni<sup>I</sup> ↔ Ni<sup>III</sup>-Katalysezyklus geöffnet, unter Vermeidung von Ni<sup>IV</sup>.

Als eindrucksvolles Beispiel neuerer Ni-vermittelter C-X-Kupplungschemie, an der mit großer Wahrscheinlichkeit Nickel in einer hohen Oxidationsstufe beteiligt ist, kann die Ni-vermittelte oxidative „späte <sup>18</sup>F-Fluorierung“ (late-stage <sup>18</sup>F fluorination) organischer Verbindungen für die PET (Positronenemissionstomographie) unter wässrigen Bedingungen gelten. Laut Ritter und Mitarbeitern<sup>[10a]</sup> bewirkt die Umsetzung des Ni<sup>II</sup>-Komplexes in Abbildung 2 mit einem Iod(III)-

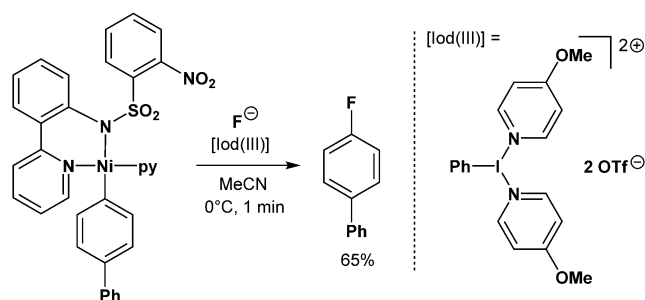


Abbildung 2. Nickel-vermittelte oxidative Fluorierung.

Oxidationsmittel in Gegenwart von wässrigem Fluorid praktisch unverzüglich die C-F-Kupplung der Arylgruppe mit <sup>18</sup>F, vermutlich nach intermediärer Bildung eines Nickelkomplexes mit hoher Oxidationsstufe und hiervon ausgehender re-

duktiver Eliminierung. Interessanterweise haben Ritter und Mitarbeiter, obwohl sie zuvor ähnlich gelagerte Untersuchungen mit Pd<sup>IV</sup>-Zwischenstufen durchgeführt hatten,<sup>[10b]</sup> davon absehen, Nickel eine exakte Oxidationsstufe zuzuweisen, sodass offenbleibt, ob Ni<sup>III</sup> oder Ni<sup>IV</sup> durchlaufen wird.

Dies ist der Hintergrund von Untersuchungen zu Ni<sup>IV</sup>-Komplexen, über die Camasso und Sanford kürzlich berichtet haben.<sup>[11a]</sup> Aufbauend auf ihren vorangegangenen Arbeiten zu Pd<sup>IV</sup>-Verbindungen haben die Autoren den metallocyclischen [(bipy)Ni<sup>II</sup>]-Komplex **1** mit verschiedenen Oxidationsmitteln umgesetzt. Unter Einsatz des CF<sub>3</sub><sup>+</sup>-Oxidationsmittels S-(Trifluormethyl)dibenzothiophenium-trifluormethylsulfonyl (TDTT) haben sie zunächst die Ni<sup>IV</sup>-Spezies **2** generiert, die in Lösung charakterisiert wurde. Eine Anwendung der Scorpionat-Liganden (py)<sub>3</sub>CH und (pz)<sub>3</sub>BH<sup>−</sup> in den Komplexen **3** und **5** ermöglichte die Isolierung der oktaedrischen Ni<sup>IV</sup>-Komplexe **4** und **6** (Abbildung 3), wodurch die Serie der eingangs erwähnten Komplexe **B** und **C** durch Phosphan-freie Vertreter erweitert wurde. Angesichts von Cantys systematischen Untersuchungen über Tripod-Pd<sup>IV</sup>-Verbindungen und Kleins Nachweis der Stabilität oktaedrischer Phosphan-Ni<sup>IV</sup>-Komplexe ist man erstaunt, dass es eine ganze Generation gedauert hat, bis nun Tripod-Ni<sup>IV</sup>-Verbindungen untersucht wurden. Die neuen Schiff-Basen-Ni<sup>IV</sup>-Komplexe ähneln in vieler Hinsicht ihren Pd<sup>IV</sup>-Verwandten, indem sie z.B. eine thermisch induzierte reduktive Eliminierung von Benzocyclobutan eingehen. Werden die Verbindungen mit einer Reihe von Ammoniumsalzen [NMe<sub>4</sub>]<sup>+</sup>X<sup>−</sup> (X = OAc, OPh, SPh, N(Me)(SO<sub>2</sub>Me)) bei Raumtemperatur oder leicht darüber umgesetzt, geht **6** stöchiometrische C(sp<sup>3</sup>)-X-Bindungsbildungen mit vollständiger Bildung der Ni<sup>II</sup>-Komplexe **7** ein. Diese Reaktionen lassen sich als exogener S<sub>N</sub>2-Angriff des Nucleophils an das Ni<sup>IV</sup>-gebundene C(sp<sup>3</sup>)-Atom des Nicke-

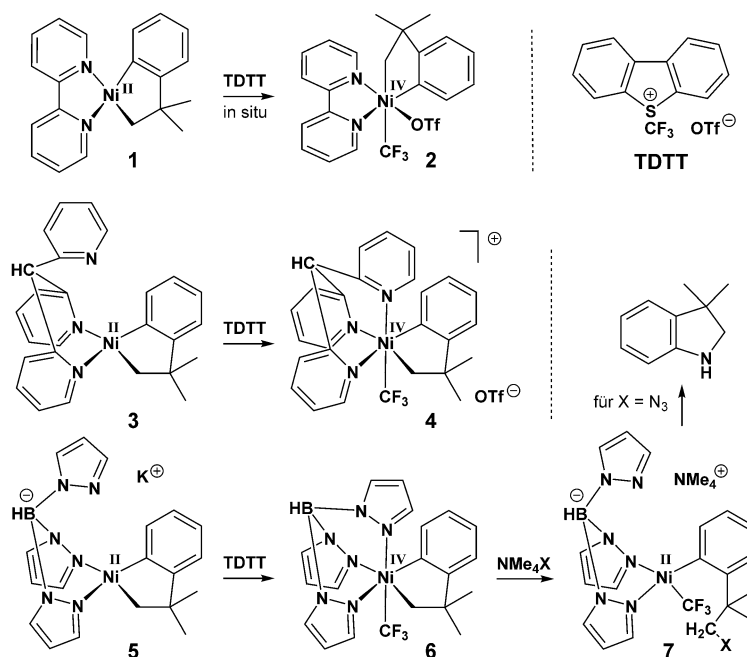


Abbildung 3. Synthese und Reaktionen der neuen Ni<sup>IV</sup>-Komplexe.

lacyclus erklären, wodurch die  $\text{Ni}^{\text{IV}} \rightarrow \text{Ni}^{\text{II}}$ -Reduktion ausgelöst wird. Setzt man  $[\text{NMe}_4]\text{N}_3$  ein, wird ein Azidsubstituent gebildet, der nach  $\text{N}_2$ -Abspaltung mit Nitrengenerierung, Cyclisierung und Protonierung durch Wasser 3,3'-Dimethylindolin freisetzt.

Wie die Befunde von Ritter und Sanford zeigen, könnten sich schnelle stöchiometrische und zugleich selektive C-X-Kupplungsreaktionen als interessantes Einsatzgebiet von Nickel in seinen höheren Oxidationsstufen ergeben. Es bleibt jedoch abzuwarten, ob es gelingt, die Reaktivität von Organo- $\text{Ni}^{\text{II}}$ -Komplexen mit Scorpionat-Liganden so zu stimulieren, dass sich bei der Reaktion eines organischen Substrats mit einem Oxidationsmittel eindeutige  $\text{Ni}^{\text{II}} \leftrightarrow \text{Ni}^{\text{IV}}$ -Katalysezyklen unter Überspringen der  $\text{Ni}^{\text{III}}$ -Stufe ergeben.<sup>[11b]</sup> Festzuhalten ist, dass eine überfällige systematische Untersuchung von Scorpionat-Organo- $\text{Ni}^{\text{II}}$ - und - $\text{Ni}^{\text{IV}}$ -Verbindungen nun von der Sanford-Gruppe eingeleitet worden ist.

**Zitierweise:** *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 7488–7490  
*Angew. Chem.* **2015**, *127*, 7596–7598

- [1] a) W. J. Pope, S. J. Peachey, *Proc. Chem. Soc. London* **1907**, 23, 86–87; b) W. J. Pope, S. J. Peachey, *J. Chem. Soc. Trans.* **1909**, 95, 571–576.  
[2] a) M. E. Moustafa, P. D. Boyle, R. J. Puddephatt, *Organometallics* **2014**, *33*, 5402–5413, zit. Lit.; b) K. A. Grice, M. L. Scheuermann, K. I. Goldberg, *Top. Organomet. Chem.* **2011**, *35*, 1–28; c) J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *Top. Organomet. Chem.* **2011**, *35*, 29–60.

- [3] a) A. J. Canty, *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 83–90; b) A. J. Canty, *Dalton Trans.* **2009**, 10409–10417; c) P. Sehnal, R. J. K. Taylor, I. J. S. Fairlamb, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 824–889.  
[4] a) F. Meyer, H. Kozlowski in *Comprehensive Coordination Chemistry II*, Vol. 6, Pergamon, Oxford, **2004**, S. 247–554 (S. 252–274); b) A. Sivaramakrishna, H. S. Clayton, U. Muralikrishna, *J. Coord. Chem.* **2011**, *64*, 1309–1332.  
[5] a) U. Kölle, F. Khouzami, H. Lueken, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 1178–1196; b) J. L. Robbins, N. Edelstein, B. Spencer, J. C. Smart, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1882–1893.  
[6] a) H.-F. Klein, A. Bickelhaupt, T. Jung, G. Cordier, *Organometallics* **1994**, *13*, 2557–2559; b) H.-F. Klein, A. Bickelhaupt, M. Lemke, T. Jung, C. Röhr, *Chem. Lett.* **1995**, 467–468.  
[7] V. Dimitrov, A. Linden, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2631–2633; *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 2735–2737.  
[8] a) M. Carnes, D. Buccella, J. Y.-C. Chen, A. P. Ramirez, N. J. Turro, C. Nuckolls, M. Steigerwald, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 290–294; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 296–300; b) H.-F. Klein, P. Kraikivskii, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 260–261; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 266–267.  
[9] S. Z. Tasker, E. A. Standley, T. F. Jamison, *Nature* **2014**, *509*, 299–309.  
[10] a) E. Lee, J. M. Hooker, T. Ritter, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 17456–17458; b) C. N. Neumann, T. Ritter, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 3216–3221; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 3261–3267, zit. Lit.  
[11] a) N. M. Camasso, M. S. Sanford, *Science* **2015**, *347*, 1218–1220; b) C. G. Riordan, *Science* **2015**, *347*, 1203–1204.

Eingegangen am 4. Mai 2015

Online veröffentlicht am 1. Juni 2015