

Diazadiene als Steuerliganden in der homogenen Katalyse, IX¹⁾

Katalytische Cyclotetramerisierung von Propiolsäureestern

Rainer Diercks und Heindirk tom Dieck *

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

Eingegangen am 18. Januar 1984

Propiolsäureester $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CO}_2\text{R}$ **2** lassen sich bei niedriger Temperatur in Cyclohexan an Präkatalysatoren vom Typ der Diazadien-Nickel(0)-Komplexe **3** bzw. **4** oder an Diazadien-Nickel-(η^2 -Alkin)-Komplexen wie **5b** vollständig oder überwiegend zu Cyclooctatetraen-tetracarbonsäureestern **7** umsetzen. Aus ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten sowie mit chemischen Methoden ergibt sich ein 1,3,6,8-Substitutionsmuster (Symmetrie C_2).

Diazadienes as Controlling Ligands in Homogeneous Catalysis, IX¹⁾

Catalytic Cyclotetramerization of Propynoic Esters

Propynoic esters $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CO}_2\text{R}$ **2** react at low temperature in cyclohexane in the presence of precatalysts of the type of diazadiene-nickel(0) complexes **3** and **4** or diazadiene-nickel-(η^2 -alkyne) complexes such as **5b** to give exclusively or preponderantly cyclooctatetraene tetracarboxylic esters **7**. From ^1H and ^{13}C NMR data and by chemical methods a 1,3,6,8-substitution pattern (symmetry C_2) is established.

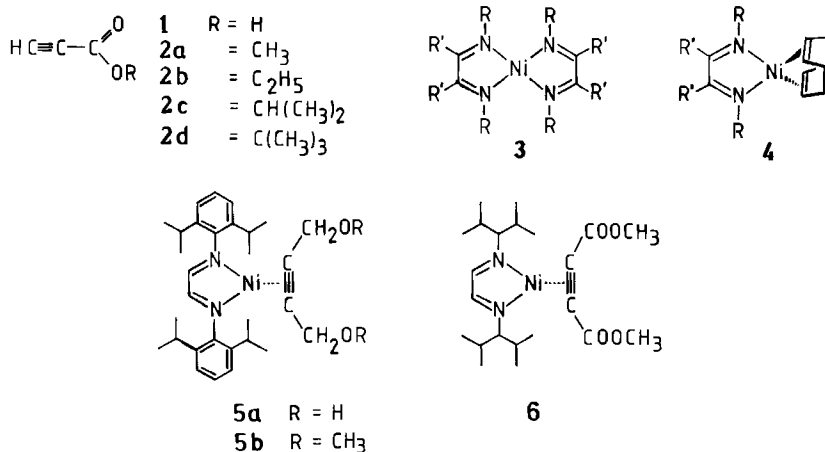
Wird in einem Übersichtsartikel von *Paquette*²⁾ 1975 von einer Renaissance der Cyclooctatetraen-Chemie gesprochen, so kann dies kaum für die katalytische Synthese substituierter Cyclooctatetraene gelten. Die grundlegenden Arbeiten *Reppes* mit Acetylen liegen schon lange zurück³⁾. Die Cyclotrimerisierung substituierter Alkine gelingt an zahlreichen Nickelverbindungen⁴⁾, es sind jedoch nur wenige Cyclotetramerisierungen beschrieben, die zudem als Hauptprodukte andere Oligomere oder Polymere liefern⁴⁾. In der Literatur findet sich bisher nur eine Arbeit zur Nickel-katalysierten Tetramerisierung von Propiolsäureestern, die in der Tetramerenfraktion als Hauptprodukt ein 1,2,4,6-substituiertes 1,3,5,7-Cyclooctatetraen liefern soll⁵⁾.

Da sich Präkatalysatoren vom Typ der Diazadien-Nickel(0)-Komplexe*) erfolgreich für eine saubere Tetramerisierung von Propargylalkohol⁶⁾ und seiner Ether⁷⁾ verwenden lassen, haben wir diese auch für die katalytische Umsetzung von Propiolsäureestern benutzt. Wir berichten im folgenden über eine leistungsfähige Synthese von Cyclooctatetraen-tetracarbonsäureestern, einer Substanzklasse, die bisher auch durch klassische Synthese nicht erschlossen ist⁸⁾.

*) Diazadien (DAD): $\text{R}-\text{N}=\text{CR}'-\text{CR}'=\text{N}-\text{R}$.

Cyclotetramerisierung von Propiolsäureestern

Aus technischer Propiolsäure (**1**) werden die Ester **2a–c** durch saure Veresterung mit den entsprechenden Alkoholen gewonnen. Der *tert*-Butylester **2d** wird aus **1** und Isobuten synthetisiert. Die katalytische Tetramerisierung erfolgt durch langsames Zutropfen der unter Inertgas gehaltenen Ester zu einer Lösung der Präkatalysatoren **3** oder **4** in Cyclohexan. Verwendet man – wie bei der Tetramerisierung von Propargylalkohol⁶⁾ – Tetrahydrofuran als Lösungsmittel, so beobachtet man zwar wie in Cyclohexan eine Verfärbung von rot (**3**) oder violett (**4**) nach blaugrün ($\lambda_m \approx 640$ nm), eine katalytische Reaktion bleibt aber auch bei Erwärmen aus (Versuche 5 und 13 in Tab. 1).



Bei der Reaktion von **3** oder **4** treten auch mit anderen Alkinen blaugrüne Intermediate auf, die im Falle des bisher nicht erfolgreich oligomerisierten 2-Butin-1,4-diols durch Röntgenstrukturanalyse als **5a**⁹⁾, im Falle des cyclotrimerisierbaren Acetylendicarbonsäure-dimethylesters durch NMR und IR als **6**¹⁾ identifiziert werden konnten. Diese Addukte **5** und **6** zeigen indes im Gegensatz zu den blaugrünen Zwischenprodukten der cyclotetramerisierbaren Alkine eine IR-aktive $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ -Schwingung koordinierter Alkine um 1800 cm^{-1} und eine CT-Bande bei ≈ 620 nm. Für die Strukturmittlung der hier auftretenden, offenbar anderen Zwischenprodukte arbeiten wir z. Z. an der Züchtung geeigneter Kristalle.

Das Anspringen der katalytischen Reaktion kann je nach in **3** oder **4** verwendetem Diazadien verschieden schnell und heftig erfolgen, so daß gegebenenfalls Kühlung vorzunehmen ist. Die Reaktionslösung nimmt zumeist einen braunen Farbton an, den sie bis zum Ende der Katalyse beibehält. Anschließend werden die flüchtigen Bestandteile entfernt und die Oligomerisationsprodukte umkristallisiert. Die Ergebnisse verschiedener Katalysen sind in Tab. 1 zusammengestellt.

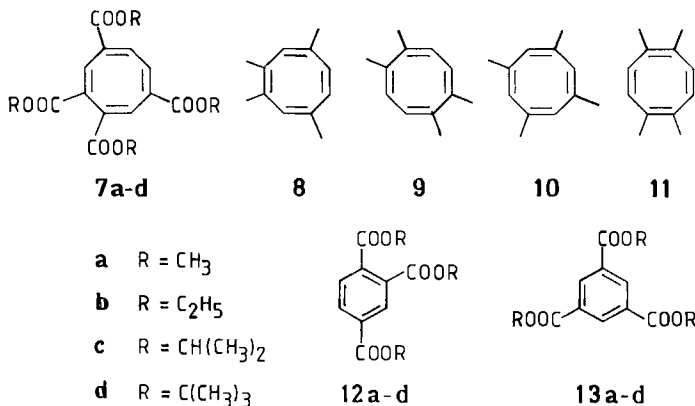
Wie Versuche 1 – 12 in Tab. 1 verdeutlichen, führt die einfache thermische Reaktion von Propiolsäureestern mit einer Reihe verschiedener DAD-Nickelkomplexe vom Typ **3** und **4** meist zu Gemischen von Cyclotetrameren und Cyclotrimeren. Achtringproduk-

te liegen fast ausschließlich als die 1,3,5,7-Cyclooctatetraen-1,3,6,8-tetracarboxester 7 (und nicht als die Doppelbindungsisomeren 8 vor, s. u.), eine der hochsymmetrischen Strukturen 9–11 wird in Spuren gebildet. Je heftiger die Reaktion nach der anfänglichen Induktionsperiode anspringt, um so höher ist zumeist der Anteil an Benzolderivaten, unter denen wie üblich das unsymmetrische Derivat 12 überwiegt.

Tab. 1. Versuche zur Cyclotetramerisierung von Propiolsäureestern 2^{a)} (RT = Raumtemperatur)

Nr.	Typ	Katalysator R	R'	Alkin	Tri- mere [%]	Tetra- mere [%]	Gesamt- umsatz- zahl/Ni	Temp.
1	3	<i>i</i> -C ₃ H ₇	H	2a	54	32	171	RT ^{e)}
2	3	<i>c</i> -C ₆ H ₁₁	H	2a	29	39	135	RT
3	3	2,6-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃	H	2a	16	35	106 ^{c)}	RT
4	4	2,6-(<i>i</i> -C ₃ H ₇) ₂ C ₆ H ₃	H	2a	6.6	6	25	RT
5	3	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	H	2a	0	0	0	RT ^{d)}
6	3	C ₆ H ₅	CH ₃	2a	35	30	130	RT ^{e)}
7	3	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	CH ₃	2a	22	22	88	RT
8	4	(bipy) ^{b)}		2a	21	39	119	RT
9	4	(diphos) ^{b)}		2a	38	0	75	60
10	3	CH(<i>i</i> -C ₃ H ₇) ₂	H	2a	53	47	200	RT ^{e)}
11	3	CH(<i>i</i> -C ₃ H ₇) ₂	H	2b	58	42	200	RT ^{e)}
12	3	CH(<i>i</i> -C ₃ H ₇) ₂	H	2c	59	41	200	RT ^{e)}
13	3	CH(<i>i</i> -C ₃ H ₇) ₂	H	2b	0	0	0	80 ^{d)}
14	3	CH(<i>i</i> -C ₃ H ₇) ₂	H	2a	2	98	1000	10 ^{f)}
15	3	CH(<i>i</i> -C ₃ H ₇) ₂	H	2b	1	99	870	10 ^{f)}
16	5b	2,6-(<i>i</i> -C ₃ H ₇) ₂ C ₆ H ₃	H	2a	0	100	200	10
17	5b	2,6-(<i>i</i> -C ₃ H ₇) ₂ C ₆ H ₃	H	2b	0	100	200	10
18	5b	2,6-(<i>i</i> -C ₃ H ₇) ₂ C ₆ H ₃	H	2c	38	62	200	10
19	5b	2,6-(<i>i</i> -C ₃ H ₇) ₂ C ₆ H ₃	H	2d	28	72	200	10

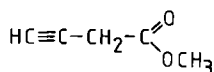
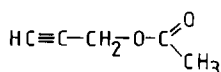
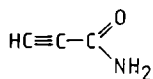
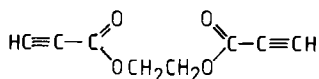
^{a)} Katalysator/Substrat 1:200; Ansatzgröße 60–120 mmol Propiölester in 25–50 ml Cyclohexan. — ^{b)} 2,2'-Bipyridin bzw. 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan anstelle des Diazadiens. — ^{c)} Ca. 2% höhere Oligomere. — ^{d)} In Tetrahydrofuran anstelle von Cyclohexan. — ^{e)} Heftige Reaktion, Kühlung erforderlich. — ^{f)} Andere Ansatzgröße.



Um die Reaktion zu optimaler Tetramerenausbeute zu bringen, wurden zwei Wege eingeschlagen. Einmal wurde zunächst nur eine kleine Alkinmenge (Alkin:Ni ca. 3:1) bei 10°C zugegeben und erst nach Bildung der Zwischenproduktfarbe möglichst langsam und unter Kühlung katalytisch weitergearbeitet (Versuche 14, 15 in Tab. 1). Zum anderen wurde der gut kristallisierende Alkin-Komplex **5b** als Präkatalysator eingesetzt. Wie bei den Versuchen 14 und 15 findet man auch bei 16 und 17 ausschließliche COT-Bildung, und selbst bei den sterisch anspruchsvolleren Estern (Versuch 18 und 19) gute COT-Ausbeuten. Dieses Verhalten konnte mit anderen in situ gebildeten DAD-Nickel-Alkinkomplexen vom Typ **5** und **6** sowie den oben erwähnten Intermediaten der 1-Alkine reproduziert werden.

Die 4-analoge Verbindung mit 2,2'-Bipyridin anstelle von DAD (Versuch 8) vermag gleichfalls zu tetramersieren. **4** mit Bis(diphenylphosphino)ethan als Ligand anstelle von DAD reagiert erst bei 60°C und liefert in mäßiger Ausbeute Benzolderivate, wie dies von *Meriwether* an einfachen Phosphin-Nickelcarbonyl-Komplexen bereits gefunden wurde¹⁰⁾.

Um festzustellen, ob eine Aktivierung des Alkins durch direkte Nachbarschaft zur Estergruppierung erforderlich ist, wurde auch 3-Butinsäure-methylester (**14**) eingesetzt. Hier trat selbst beim Erwärmen auf 80°C ebenso wenig wie bei Essigsäure-propargylester (**15**) eine katalytische Reaktion ein. Auch Propiolsäureamid (**16**) konnte bisher nicht erfolgreich umgesetzt werden. Versuche mit dem Doppel-ester **17** ergaben selbst bei hoher Verdünnung nur schwarzes polymeres Material.

**14****15****16****17**

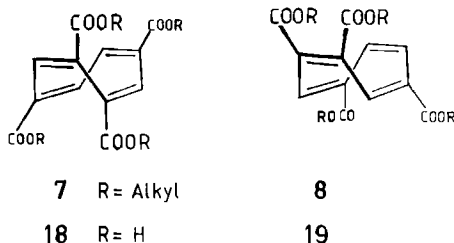
Charakterisierung der Produkte

Die Charakterisierung der Aromaten **12** und **13** durch ¹H-NMR-Spektroskopie ist trivial. Die aromatischen Protonen sind mit δ-Werten von 7.8–9.2 gut von den olefinischen Protonen der Tetraester abgesetzt und gestatten bereits aus den Rohprodukten eine Anteilsbestimmung durch Integration.

Das Hauptprodukt (meist >98%) der Cyclotetramerenfraktion zeigt jeweils zwei Signale für olefinische Protonen sowie die Protonensorten der Estergruppen. Unter den sieben möglichen Isomeren⁷⁾, die durch einfache Cyclotetramerisierung (d.h. ohne C–C-Bindungsbruch) erhalten werden könnten, besitzen nur die Isomeren **7** (C₂) und **8** (C₃) die hierzu passende Symmetrie.

Um zwischen **7** und **8** unterscheiden zu können, wurde durch Verseifen die Tetracarbonsäure hergestellt und versucht, durch klassische Methoden ein Anhydrid zu erhalten. Aus der COT-Chemie ist bekannt, daß Säuren mit 1,2-vicinaler Substituentenstel-

lung wie in **8** leicht Anhydride bilden, bei 1,8-vicinaler Stellung der CO_2H -Gruppen dagegen nicht¹¹⁾. Da kein Anhydrid erhalten wurde, sollte der Säure die Struktur **18** und den Estern die entsprechende Struktur **7** zukommen. Im übrigen wären Strukturen **8** und **19** auch nur zu erzielen, wenn mit der Cyclooligomerisierung eine Doppelbindungsverschiebung einherliefe.



Während für **7a** naturgemäß nur zwei Ester-Methylsignale gefunden werden, führt die planare Chiralität an jeder der Doppelbindungen zur Diasterotopie der Methylenprotonen des Ethylesters **7b**, in dessen 270-MHz- ^1H -NMR-Spektrum für die beiden nichtidentischen CH_2 -Gruppen allerdings nur 16 Linien aufgelöst werden. Die ^{13}C -NMR-Spektren bestätigen die obige Strukturaussage (s. exp. Teil). Die Zuordnung erfolgte über J-mod-Technik¹²⁾ und über H-gekoppelte Spektren.

Bei der katalytischen Umsetzung von **2a** und **b** tritt in der Tetramerenfraktion als Nebenprodukt ($\approx 1\%$) eines der hochsymmetrischen Isomeren **9–11** auf, die NMR-spektroskopisch nicht unterscheidbar sind. Wegen der geringen Menge mißlang bisher eine Abtrennung und Aufklärung des Substitutionsmusters. Wenn auch in der Literatur den katalytisch erhaltenen, hochsymmetrischen Cyclooctatetraenen $\text{C}_8\text{H}_4\text{R}_4$ bislang ausnahmslos Struktur **10** zugeordnet wurde⁴⁾, konnten wir doch kürzlich durch Röntgenstrukturanalyse am Tetramerisierungsprodukt des Propargyl-*p*-tolylethers $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -**(4)** nachweisen, daß auch das Substitutionsmuster von **9** bevorzugt auftreten kann⁷⁾.

Schlußbemerkung

Wie oben gezeigt, werden Propiolsäureester **2** an Diazadien-Nickel(0)-Komplexen, besonders aber an Diazadien-Nickel-Alkin-Addukten, bei hinreichender Temperaturkontrolle praktisch oligospezifisch und regioselektiv zu 1,3,6,8-Tetraestern des 1,3,5,7-Cyclooctatetraens in sehr guten Ausbeuten umgesetzt.

Den von *Leto* und *Leto*⁵⁾ durch Oligomerisierung von **2a** und **2b** an $\text{Ni}(\text{PCl}_3)_4$ neben überwiegendem Aromatenanteil erhaltenen Tetrameren wurden ohne Beweis die Substitutionsmuster 1,3,5,7 und 1,2,4,6 zugeschrieben. Nach Schmelzpunkt und IR-Spektren stimmt ihr sog. 1,2,4,6-Ester mit unserem 1,3,6,8-Ester **7a** überein. Die von den Autoren angegebenen ^1H -NMR-Daten sind im übrigen mit der C_1 -Symmetrie bei 1,2,4,6-Substitution nicht in Einklang zu bringen.

Obschon die Funktion der Diazadiene im Mechanismus dieser katalytischen Reaktion noch unverstanden ist, erweisen sie sich ein weiteres Mal mit ihrer Eigenschaft als

relativ starke σ -Donatoren und zugleich sehr gute π -Akzeptoren gegenüber den Phosphor(III)-Liganden als Kokatalysatoren überlegen.

Die Arbeit wurde durch Leihgaben der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* gefördert. Den *Chemischen Werken Hüls*, Marl, danken wir für die Überlassung von Chemikalien. Dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für finanzielle Unterstützung und für ein Doktorandenstipendium (R. D.).

Experimenteller Teil

Alle katalytischen Arbeiten wurden unter nachgereinigtem Stickstoff in Schlenk-Apparaturen durchgeführt, Lösungsmittel über Natrium getrocknet und mit Stickstoff gesättigt. Die Ester **2a–d** wurden nach üblichen Methoden aus technischer Propiolsäure (**1**) erhalten und mittels GC/MS und NMR auf Reinheit geprüft. Die verschiedenen Diazadien-Nickelkomplexe wurden nach Literaturvorschrift^{6,13}) oder in Anlehnung an diese erhalten, desgleichen (2,2'-Bipyridin)-(cyclooctadien)nickel¹⁴). [1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan](1,5-cyclooctadien)nickel, (dppe)Ni(COD), wurde aus Ni(COD)₂ und dppe bei Raumtemperatur in THF dargestellt.

NMR-Spektren: Bruker WH 360, Bruker WH 270 und Bruker WP 80 SY-FT. – Gaschromatogramme: Hewlett-Packard 5840 A. – Massenspektren: Varian CH 7. – IR-Spektren: Perkin-Elmer Gitterspektrograph Modell 325. – Elektronenspektren: Perkin-Elmer-Spektrophotometer 554.

Allgemeine Beschreibung der Versuche 1–15: Zur Lösung von 0.60 mmol Katalysator **3** oder **4** (s. Tab. 1) in 50 ml Lösungsmittel wurden bei Raumtemperatur 120 mmol (z. B. 10 g **2a**) Propiol-ester getropft. Die Zutropfgeschwindigkeit richtete sich nach der Heftigkeit der Reaktion. Zu starker Temperaturanstieg wurde durch Kühlung unterbunden. Nach erfolgter Alkinzugabe wurde noch 24 h bei Raumtemp. gerührt, anschließend wurden Lösungsmittel und eventuell unumgesetztes Alkin im Ölpumpenvak. abgezogen.

Bei den Versuchen 14 und 15 wurden zunächst zu 33 mg **3** (0.060 mmol) in 15 ml Cyclohexan bei 10°C wenige Tropfen **2a** bzw. **2b** gegeben und die Bildung des blaugrünen Zwischenkomplexes abgewartet. Sodann wurde die Restmenge Ester (**2a**: 5 g \approx 60 mmol, **2b**: 5 g \approx 52 mmol) langsam zutropft.

1,3,5,7-Cyclooctatetraen-1,3,6,8-tetracarbonsäure-tetramethylester (7a): Zu 165 mg (0.30 mmol) **5b** in 25 ml Cyclohexan werden unter Kühlung auf 10°C während 1 h 5.0 g (60 mmol) **2a** getropft. Nach wenigen Tropfen **2a** wird die blaue Lösung bereits blaugrün und schließlich braun. Nach Zugabe des Alkins wird unter fortdauernder Kühlung noch mehrere h gerührt und IR-spektroskopisch der völlige Umsatz des Alkins überprüft (**2a**: $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ 2140 cm^{-1}). Das rohe **7a** scheidet sich bereits aus der Reaktionslösung in ölig Form ab. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile wird aus Methanol umgelöst. Fast farbloses feines Kristallpulver, Schmp. 178°C. Ausb. 4.75 g (95%). In der Mutterlauge läßt sich neben weiterem **7a** ein hochsymmetrisches Isomeres (insgesamt <1%) NMR-spektroskopisch nachweisen (**9a–11a**). – ¹H-NMR (CDCl₃, TMS intern): δ = 3.79 und 3.84 (CH₃); 7.21 und 7.40 (H_{olefin}). – ¹³C-NMR (CDCl₃, TMS intern): δ = 165.0 und 164.6 (C=O); 140.1 und 139.4 (CH_{olefin}); 134.2 und 132.8 (C_{olefin}, quartär); 52.6 und 52.4 (CH₃). – IR (KBr): 1740, 1710 (ss, C=O); 1645, 1625 (m, C=C-Bereich), 1290–1235 (ss, C–O) cm^{-1} . – UV (Methanol): λ_{max} 310 nm. – ¹H-NMR des isomeren Esters: δ = 3.70 (CH₃), 7.30 (H_{olefin}).

C₁₆H₁₆O₈ (336.3) Ber. C 57.15 H 4.80 Gef. C 57.25 H 4.98

1,3,5,7-Cyclooctatetraen-1,3,6,8-tetracarbonsäure-tetraethylester (7b): Entsprechend der Darstellung von **7a** wird hier mit 5.9 g (60 mmol) Ethylester **2b** gearbeitet. Nach Abziehen aller flüch-

tigen Bestandteile nach Ende der Reaktion wird aus Ethanol umkristallisiert. Das fast quantitativ erhaltene **7b** bildet gelbliche Kristalle mit Schmp. 82°C. In den Restlösungen findet sich in Spuren (< 1%) ein hochsymmetrisches Isomeres. – ¹H-NMR (CDCl₃, TMS intern): δ = 1.30, 1.36 (CH₃, t); 4.29 (CH₂, m); 7.18 und 7.38 (H_{olefin.}). – Symmetr. Isomeres: δ = 7.14. – ¹³C-NMR (CDCl₃, intern. TMS): δ = 164.6, 164.2 (C=O); 139.8, 139.0 (CH_{olefin.}); 134.6, 133.1 (C_{olefin., quartär}); 61.6, 61.2 (CH₂); 14.1, 14.0 (CH₃). – MS (70 eV): m/e = 392 (24%, M⁺). – IR (KBr): 1720 (ss, C=O); 1660, 1635, 1615 (m, C=C), 1280–1210 (ss, C–O) cm⁻¹. – UV (Methanol): λ_{max} = 309 nm.

C₂₀H₂₄O₈ (392.4) Ber. C 61.22 H 6.16 Gef. C 62.12 H 6.57

1,3,5,7-Cyclooctatetraen-1,3,6,8-tetracarbonsäure-tetraisopropylester (7c): Bei Reaktion des Esters **2c** (6.7 g, 60 mmol) entsprechend den Ansätzen zu **7a** oder **b** bleibt die blaugrüne Zwischenproduktfarbe über 24 h bestehen. Die Katalyse läuft aber dennoch vollständig ab, es wird ein Oligomergemisch erhalten: 34% **12c**, 4% **13c** und 62% **7c** (nach NMR-Integration). Die Produkte wurden nicht getrennt. – ¹H-NMR (CDCl₃, TMS intern): **7c**: δ = 5.2 (CH, m), 7.12, 7.29 (H_{olefin.}); **12c**: 7.68 (6-H, d, J_{5,6} = 9.1 Hz), 8.12 (5-H, d), 8.31 (3-H); **13c**: 8.78 (2,4,6-H).

1,3,5,7-Cyclooctatetraen-1,3,6,8-tetracarbonsäure-tetra-tert-butylester (7d): Wie bei **7c** bleibt bei der Reaktion von **2d** (7.6 g, 60 mmol) mit **5b** entsprechend dem Ansatz zu **7a** die blaugrüne Lösungsfarbe bestehen. Auch hier entsteht ein Oligomergemisch bei vollständigem Umsatz des Alkins: 2% **12d**, 26% **13d** und 72% **7d**. Die Produkte wurden nicht getrennt. – ¹H-NMR (CDCl₃, TMS intern): **7d**: δ = 1.51, 1.54 (CH₃); 7.11, 7.22 (H_{olefin.}); **12d**: 7.69 (6-H, d, J_{5,6} = 8.0 Hz), 8.10 (5-H, d), 8.27 (3-H); **13d**: 8.76 (2,4,6-H).

1,3,5,7-Cyclooctatetraen-1,3,6,8-tetracarbonsäure (18): 423 mg (1.08 mmol) Tetraester **7b** werden mit 1.2 g Kaliumhydroxid in 25 ml Ethanol versetzt. Beim Erreichen der Rückflußtemp. färbt sich die Lösung rasch dunkelbraun und hat nach 1 h einen gelblichen Farbton angenommen. Dann wird verd. Salzsäure bis zu pH < 3 zugesetzt. Die Lösungsmittel werden abgezogen, und die Säure wird in einer Soxhlet-Apparatur mit Ether extrahiert. Nach Einengen des Ethers kristallisieren bei 5°C 296 mg der Säure **18** als Hydrat (93% Ausb.) mit Zers.-P. 244°C. Die gleiche Säure wird aus **7a** erhalten. – ¹³C-NMR (CD₃OD, TMS intern): δ = 168.1, 167.3 (C=O); 141.0, 140.6 (CH_{olefin.}); 136.1, 134.9 (C_{olefin., quartär}).

C₁₂H₈O₈ · H₂O (298.2) Ber. C 48.33 H 3.38 Gef. C 47.21 H 3.29

(1,4-Dimethoxy-2-butin)[glyoxalbis(2,6-diisopropylanil)]nickel(0) (5b): Die Lösung von 1.13 g (2.08 mmol) **4** mit DAD = Glyoxalbis(2,6-diisopropylanil)¹³ in 50 ml THF wird langsam mit 0.4 ml (> 3 mmol) 1,4-Dimethoxy-2-butin versetzt. Nach 24 h Rühren bei Raumtemp. werden flüchtige Anteile i. Vak. abgezogen und das quantitativ (1.1 g) entstandene blaue Pulver von **5b** aus Hexan umkristallisiert. – ¹H-NMR (C₆D₆, TMS intern): δ = 1.08, 1.32 (CH₃, 2 d); 3.00 (OCH₃), 3.33 (CH, sept.), 5.02 (OCH₂), 7.36 (H_{aromat.}), 9.17 (HC=N). – IR (Nujol): 1811 cm⁻¹ (C≡C). – UV (THF): λ_{max} = 648 nm.

C₃₂H₄₆N₂NiO₂ (549.4) Ber. C 69.95 H 8.44 N 5.10 Gef. C 68.62 H 8.67 N 5.23

Glycoldipropinoat (17): 17.5 g (0.25 mol) Propiolsäure (**1**) werden mit 45 g (0.75 mol) Glycol und 5.0 g *p*-Toluolsulfonsäure in 100 ml Toluol am Wasserabscheider unter Rückfluß erhitzt. Nach Abscheiden der ber. Menge Wasser und Abkühlen wird mit NaHCO₃-Lösung und Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, Toluol abdestilliert und das Rohprodukt im Hochvak. umkondensiert. Ausb. 19 g (92%). – ¹H-NMR (CDCl₃, TMS intern): δ = 3.18 (HC=), 4.45 (CH₂).

- ¹⁾ VIII. Mitteil.: R. Diercks und H. tom Dieck, Z. Naturforsch., Teil B **39**, 180 (1984).
- ²⁾ L. A. Paquette, Tetrahedron **31**, 2855 (1975).
- ³⁾ W. Reppe, O. Schlichting, K. Klager und T. Toepel, Liebigs Ann. Chem. **560**, 1 (1948).
- ⁴⁾ Zusammenfassungen in ^{4a)} P. W. Jolly und G. Wilke, The Organic Chemistry of Nickel, Vol. II, S. 95, Academic Press, New York 1975. – ^{4b)} P. W. Jolly in Comprehensive Organometallic Chemistry, Vol. 8, S. 649, G. Wilkinson, F. G. A. Stone und E. W. Abel, Herausgeber, Pergamon Press, London 1982.
- ⁵⁾ R. Leto und M. F. Leto, J. Am. Chem. Soc. **83**, 2944 (1961).
- ⁶⁾ H. tom Dieck, M. Svoboda und J. Kopf, Z. Naturforsch., Teil B **33**, 1381 (1978).
- ⁷⁾ R. Diercks, L. Stamp und H. tom Dieck, Chem. Ber. **117**, 1913 (1984); R. Diercks, einzureichende Dissertation, Universität Hamburg 1984.
- ⁸⁾ G. F. Fray und R. G. Saxton, The Chemistry of Cyclooctatetraene and its Derivatives, Cambridge University Press, Cambridge 1978.
- ⁹⁾ R. Diercks, J. Kopf und H. tom Dieck, Acta Cryst., C **40**, 363 (1984).
- ¹⁰⁾ L. S. Meriwether, E. C. Colthup, G. W. Kennerly und R. N. Reusch, J. Org. Chem. **26**, 5155, 5163 und 5169 (1961).
- ¹¹⁾ A. C. Cope und J. E. Meili, J. Am. Chem. Soc. **89**, 1883 (1967).
- ¹²⁾ S. L. Patt und J. N. Shoolery, J. Magn. Reson. **46**, 535 (1982).
- ¹³⁾ H. tom Dieck, M. Svoboda und Th. Greiser, Z. Naturforsch., Teil B **36**, 823 (1981).
- ¹⁴⁾ P. Binger, M. J. Doyle, J. McMeeking, C. Krüger und Y.-H. Tsay, J. Organomet. Chem. **135**, 405 (1977); s. auch Japan Synthetic Rubber Co. Ltd. (Erf. H. Mori, K. Ikeda, T. Nagaoka, Sh. Hirayanagi, M. Ikeyama und A. Kihl), Jap. Pat. 7028, 574 [Chem. Abstr. **74**, 3729 h (1971)].

[8/84]