

Preliminary communication

α,ω -DISÄUREN AUS BUTADIEN UND KOHLENDIOXID AN NICKEL(0)

HEINZ HOBERG* und BRIGITTE APOTECHER

*Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Postfach 10 13 53, Kaiser-Wilhelm-Platz 1,
D-4330 Mülheim a.d. Ruhr (B.R.D.)*

(Eingegangen den 10. Mai 1984)

Summary

In the presence of CO₂ 1,3-butadiene reacts with (TMEDA)Ni⁰ to give a nickeladicarboxylate complex, which on reaction with CH₃OH/HCl gives a *cis*-dicarbonic ester in high yield.

An (Lig)Ni⁰-Systemen wird CO₂ derart aktiviert, dass es mit ungesättigten Substraten wie Alkinen [1], Alkenen [2], 1,2-Dienen [3] und 1,3-Dienen [4] unter 1/1 C—C-Kupplung cyclische Nickela-monocarboxylate liefert. Diese Nickela-Komplexe lassen sich schon in vielfältiger Weise für die präparative Chemie nutzen, wobei im Zuge der Protonolyse naturgemäss immer nur Monocarbonsäuren entstehen [5].

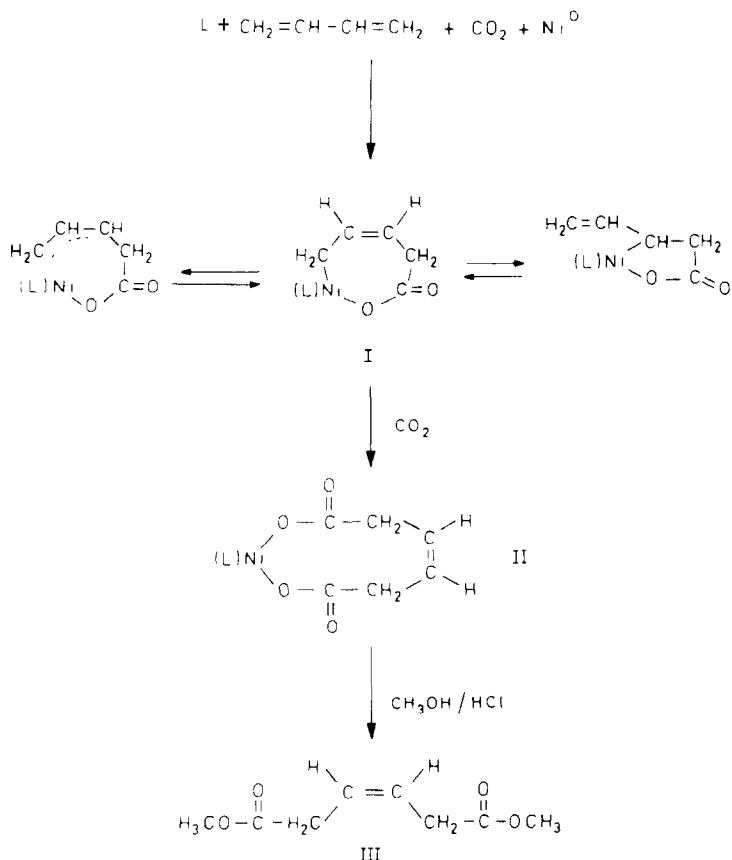
Wir stellen nun eine Methode vor, wie aus 1,3-Butadien und CO₂ an (TMEDA)Ni⁰ (TMEDA = *N,N'*-Tetramethylethylendiamin) Nickeladicarboxylate werden, die zu α,ω -Disäuren führen.

Wird 1,3-Butadien und (COD)₂Ni in Gegenwart von TMEDA bei -15°C mit CO₂ in THF umgesetzt, so entsteht das Nickela-monocarboxylat (I) (orange) [6] (Schema 1).

Lässt man auf I in THF bei +20°C erneut CO₂ (1 bar) einwirken, so erfolgt innerhalb von ca. 24 Stdn. eine Farbänderung nach grün. Die Veresterung der Reaktionslösung mit CH₃OH/HCl liefert den *cis*-Diester III in 30% Ausbeute. Erfolgt die Umsetzung jedoch unter Zugabe von Pyridin (Molverhältnis: I/Pyridin = 1/10), so entsteht unter vergleichbaren Bedingungen III nun in ca. 64%.

Das dem Diester III entsprechende Nickela-dicarboxylat II lässt sich auch in analysenreiner Form in ca. 72% Ausbeute (nach einer Reaktionszeit von 5 Tagen bei +20°C) isolieren. Der TMEDA-Nickelkomplex II liefert mit CH₃OH/HCl den *cis*-Diester III in 88%.

Überraschend ist, dass die Einschlebung von CO₂ nur in eine der beiden alternativen Ni—C- σ -Bindungen von I (die η^3 -Allylform steht im Gleichgewicht



SCHEMA 1

L = TMEDA

mit zwei isomeren η^1 -Allylstrukturen) zum *cis*-konfigurierten Nickela-9-Ring (II) erfolgt. Hinweise auf das Vorliegen der *cis*-III entsprechenden *trans*-Verbindung ergeben sich nur in untergeordneter Masse aus der GC-Analyse.

Die Ausdehnung dieser sowohl vom Standpunkt der Stereo- als auch Regio-selektivität neuartigen C—C-Verknüpfungsreaktion auf andere C—C-Mehrfachsysteme, vor allem auch zu erkennen welche Bedeutung dem Pyridin zukommt, ist Gegenstand laufender Untersuchungen.

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter Luftausschluss mit Argon als Schutzgas durchgeführt. IR: Nicolet 7199 FT-IR, $^1\text{H-NMR}$ Bruker WP 80 FT, Lösungsmittel CDCl_3 , TMS als interner Standard.

Nickela-Komplex I. Eine Suspension von 3.25 g (11.83 mmol) $(\text{COD})_2\text{Ni}$ [7], 9.19 g (79.2 mmol) TMEDA und 13 ml (158 mmol) 1,3-Butadien in 60 ml THF wird bei -78°C mit CO_2 gesättigt, unter CO_2 -Atmosphäre (1 bar) auf -15°C erwärmt und 48 Stdn. gerührt. Nach Abdestillieren des Solvens im Vakuum bis auf ca. 30 ml und Zugabe von 40 ml Pentan wird der ausgefallene rote Feststoff bei -15°C abfiltriert, mit Pentan gewaschen und getrocknet. Er-

halten: 2.3 g (8.4 mmol; 71%) I. Fp. 107°C (Zers.). Analyse: Gef.: C, 48,52; H, 7,93; N, 10,38; Ni, 21,46. $C_{11}H_{22}N_2NiO_2$ (273.0) ber.: C, 48,84; H, 8,14; N, 10,25; Ni, 21,51%. IR (KBr): $\nu(CO)$ 1625 cm^{-1} .

Die Veresterung mit CH_3OH/HCl liefert Penten-monocarbonsäureester [4b].

Nickela-Komplex II. Eine Suspension von 3.96 g (14.51 mmol) (I) und 11.48 g (145.5 mmol) Pyridin in 100 ml THF wird bei $-78^\circ C$ mit CO_2 gesättigt, unter CO_2 -Atmosphäre (1 bar) auf $20^\circ C$ erwärmt und 5 Tage gerührt. Nach Abdestillieren des Solvens im Vakuum bis auf ca. 20 ml und Zugabe von 50 ml Diethylether wird der ausgefallene Feststoff abfiltriert, mit Ether gewaschen und getrocknet. Erhalten: 3.3 g (10.4 mmol; 72%); II. Fp. $180^\circ C$ (Zers.). Analyse: Gef.: C, 46,06; H, 7,03; N, 8,55; Ni, 18,21. $C_{12}H_{22}N_2NiO_4$ (317.0) ber.: C, 45,46; H, 6,99; N, 8,83; Ni, 18,52%. IR (KBr): $\nu(CO)$ 1625 cm^{-1} .

cis-Dicarbonsäure-diester III. 2.43 g (7.66 mmol) II werden mit 20 ml einer 10 N methanolischen HCl-Lösung bei $-40^\circ C$ versetzt, auf Raumtemperatur erwärmt und ca. 20 Stdn. gerührt, nach Zugabe von ca. 20 ml Wasser wird dann die saure wässrige Phase mit Diethylether und Chloroform extrahiert, die organische Phase neutral gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet, eingeeengt und im Vakuum ($140^\circ C$, 10^{-4} bar) destilliert. Erhalten: 1.16 g (6.74 mmol; 88%) III. IR (Kap): $\nu(CO)$ 1740; $(C=C)$ 1640; $\gamma(CH)$ 765/680 (*cis*) cm^{-1} . ^1H-NMR ($CDCl_3$): δ (ppm) 3.06 (m, 4H, CH_2), 3.65 (s, 6H, CH_3); 5.77 (m, 2H, CH). MS: m/z 172 $[M]^+$; 141 $[M-31; CH_3O]^+$; 140 $[M-32; CH_4O]^+$.

Literaturverzeichnis

- 1 G. Burkhart und H. Hoberg, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 75; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) 76; H. Hoberg, D. Schaefer, G. Burkhart, C. Krüger und M.J. Romao, *J. Organomet. Chem.*, 266 (1984) 203.
- 2 H. Hoberg und D. Schaefer, *J. Organomet. Chem.*, 236 (1982) C28; H. Hoberg und D. Schaefer, *ibid.*, 251 (1983) C51; H. Hoberg, D. Schaefer, G. Burkhart, C. Krüger und M.J. Romao, *ibid.*, 266 (1984) 203.
- 3 H. Hoberg und B.W. Oster, *J. Organomet. Chem.*, 266 (1984) 321.
- 4 (a) D. Walther und E. Dinjus, *Z. Chem.*, 22 (1982) 228; H. Hoberg und D. Schaefer, *J. Organomet. Chem.*, 255 (1983) C15; (b) H. Hoberg, D. Schaefer und B.W. Oster, *ibid.*, 266 (1984) 313.
- 5 H. Hoberg, D. Schaefer und G. Burkhart, *J. Organomet. Chem.*, 228 (1983) C21, und vgl. Lit. 1 bis 4.
- 6 D. Walther und E. Dinjus, *Z. Chem.*, 22 (1982) 228; D. Walther und E. Dinjus, *Z. Naturforsch. B*, 38 (1983) 835; D. Walther, E. Dinjus und J. Sieler, *Z. Chem.*, 23 (1983) 237; E. Dinjus, W. Walther und H. Schütz, *ibid.*, 23 (1983) 303.
- 7 B. Bogdanovic, M. Kröner und G. Wilke, *Liebigs Ann. Chem.*, 150 (1966) 1.