

OXALSÄUREDERIVATE DURCH OXIDATIVE KUPPLUNG VON KOHLENMONOXID AN NICKEL

HEINZ HOBERG*, F. JAVIER FAÑANÁS und HANS JOSEF RIEGEL

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Postfach 01 13 25 D-4330 Mülheim a.d. Ruhr (B.R.D.)

(Eingegangen den 24. März 1983)

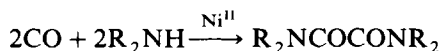
Summary

Carbon monoxide is oxidatively coupled by ligand nickel(II) compounds with secondary, primary amines and with alkali alkoxides to give oxalic acid derivatives. In the case of secondary amines the CO coupling can be run catalytically by adding oxidants like copper(II) salts. The yield of oxalic esters depends on the types of ligands and anions.

Zusammenfassung

Kohlenmonoxid wird durch Ligand-Nickel(II)-Verbindungen mit sekundären, primären Aminen und Alkalialkoholaten oxidativ zu Oxalsäurederivaten verknüpft. Die CO-Kupplung lässt sich im Falle von sekundären Aminen unter Zusatz von Oxidationsmitteln wie z.B. Kupfer(II)-Salzen katalytisch durchführen. Die Ausbeute an Oxalsäureester hängt von der Art der Liganden und Anionen ab.

Die metallinduzierte C–C-Verknüpfung zweier Kohlenmonoxid-Moleküle mit Aminen, Alkoholen oder Wasserstoff zu Oxalsäurederivaten [1] bzw. Ethylenglykol [2] ist sowohl von wissenschaftlichem wie auch industriellem Interesse [3]. In einer Kurzmittlung [4] berichteten wir über die nickelinduzierte und unter milden Bedingungen (RT, 1 bar) stöchiometrisch verlaufende Kupplung von Kohlenmonoxid zu Oxalsäureamiden.

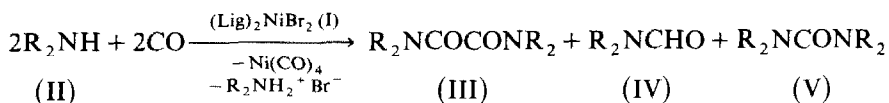


Weitere Untersuchungen haben ergeben, dass die Reaktion unter Zusatz von Kupfer(II)-Salzen als Oxidationsmittel katalytisch durchführbar ist, und sich die stöchiometrische Reaktion auf primäre Amine und Alkoholate ausdehnen lässt.

Sekundäre Amine

Bei der Umsetzung von $(\text{Lig})_2\text{NiBr}_2$ (I) ($\text{Lig} = \text{R}_2\text{NH}$) mit sekundären Aminen

(II) in THF/Et₂O bei RT und CO (1 bar) entstehen die Tetraalkyloxalsäureamide (III) (IIIa: R = C₂H₅ (80%); IIIb: R-R = (CH₂)₄ (85%)) unter Bildung des Ammoniumsalzes (R₂NH₂⁺Br⁻) und Ni(CO)₄.



(a: R=R = C₂H₅;

b: R-R = (CH₂)₄)

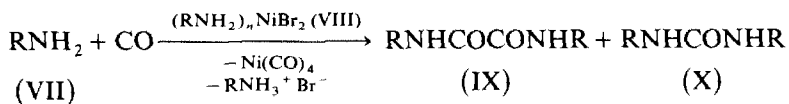
Weiterhin entstehen Dialkylformamide (IV) (IVa: R = C₂H₅ (7%); bzw. IVb: R-R = (CH₂)₄ (5%)) und Tetraalkylharnstoffe (V) (Va: R = C₂H₅ (0.5%); bzw. Vb: R-R = (CH₂)₄ (0.3%)) [5].

Katalytische Arbeitsweise. Die oxidative Kupplung von zwei CO-Molekülen zu Oxalsäurederivaten (III) ist mit der Reduktion des Nickel(II) zu Nickel(0) verbunden. Die Reaktion geht, bezogen auf Nickel, in eine katalytische über, wenn das Nickel(0) zu Nickel(II) reoxidiert wird, wozu in Anlehnung an den Wackerprozess [6] Kupfer(II)-Salze eingesetzt werden können.

Setzt man (Et₂NH)₂NiBr₂ (Ia) mit Et₂NH (IIa) und (Et₂NH)₂CuBr₂ (VI) im Molverhältnis Ia/VI = 1/7 in THF/Et₂O bei RT und 20 bar CO um, so wird das Bis-(diethyl)oxamid (IIIa) in 66% Ausbeute gebildet, wobei drei von viereinhalb theoretisch zu erwartenden Katalysezyklen durchlaufen werden. Das bei der Reaktion gebildete Nickel(0) wird durch Kupfer(II) wieder zum Nickel(II) oxidiert und der Reaktionscyclus beginnt erneut.

Primäre Amine

Primäre Amine, RNH₂ (VII), werden ebenfalls mit Kohlenmonoxid am (Lig')_nNiBr₂ (VIII) (Lig' = RNH₂) zu den N,N'-Dialkyloxamiden (IX) umgesetzt. Im Unterschied zur Reaktion mit sekundären Aminen [4] (II) wird diese Carbonylierung bei 45°C und 40 bar durchgeführt. Bei Einsatz von primären Aminen (VII) werden die N,N'-Dialkyloxamide (IX) (IXa: R = C₄H₉ (68%); IXb: R = cyclo-C₆H₁₁ (59%)), und Harnstoffderivate (X) (Xa: R = C₄H₉ (17%); Xb: R = cyclo-C₆H₁₁ (11%)) erhalten.



(a: R = C₄H₉;

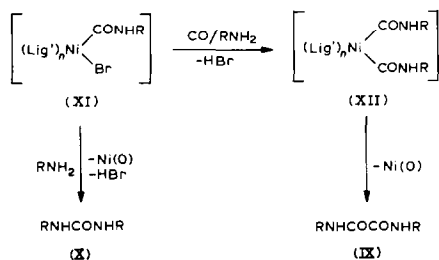
b: R = c-C₆H₁₁)

Die beobachtete abgestufte Reaktivität der Amine lässt sich auf ihre unterschiedliche Komplexbildung am Nickel zurückführen. So bilden sekundäre Amine bevorzugt Nickelverbindungen vom Typ (R₂NH)₂NiBr₂, hingegen primäre Amine solche, bei denen eine höhere Anzahl von Liganden am Nickel zu (RNH₂)_nNiBr₂ mit n = 4 oder 6 komplexiert sind [7], d.h. im letzteren Fall wird offensichtlich die Komplexbildung von CO am Nickel sterisch behindert.

Der zur Bildung von Oxamiden III bzw. IX erforderliche Einschub eines zweiten CO-Moleküls zu XII ist im Fall der primären Amine schwieriger, sodass das

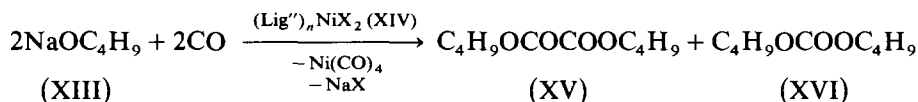
Carbamoyl-Derivat (XI) in gewissem Umfang einer reduktiven Eliminierung zum Harnstoff (X) unterliegt (Schema 1). So findet man bei primären Aminen (VII) eine Verteilung von IX/X = 80/20 hingegen bei sekundären Aminen (II) eine von III/V = 99/1.

SCHEMA 1



Alkoholate

Die bei den Aminen gefundene Umsetzung zu Oxalsäurederivaten lässt sich auch auf Alkoholate übertragen. So werden Natriumalkoholate wie z.B. $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{ONa}$ (XIII) mit $(\text{Lig}'')_n\text{NiX}_2$ -Komplexen ($\text{Lig}'' = \text{Pyridin, TMEDA, Ph}_3\text{P, DPPE}$) (XIV) und CO zum Oxalsäureester (XV) umgesetzt. In Abhängigkeit von den Liganden und den Anionen des eingesetzten Nickelkomplexes (XIV) werden in wechselnden Mengen neben XV auch die entsprechenden Kohlensäureester (XVI) gebildet. Wurde statt der Alkoholate der Alkohol in Gegenwart von zusätzlicher Basen (tertiäre Amine) eingesetzt, so wurde kein XV erhalten.



Den in der Tabelle 1 zusammengefassten Ergebnissen ist folgendes zu entnehmen:

(a) Die Umsetzung an ligandfreien Nickel(II)-Salzen (XIVa–XIVc) liefert nur Kohlensäureester (XVI).

(b) Chelatisierende Liganden (TMEDA, DPPE) am Nickel (XIVi und XIVm) begünstigen die Bildung von Kohlensäureester und verringern die Gesamtproduktausbeute.

(c) Beim Einsatz der Komplexe (XIVe, XIVg und XIVh) nimmt die Ausbeute an XV beim Wechsel der Anionen $\text{Cl}^- \rightarrow \text{Br}^- \rightarrow \text{I}^-$ erheblich ab.

(d) Hingegen steigt der Anteil an XV bei den Phosphan-Komplexen (XIVj–XIVl).

(e) Bei erhöhter Temperatur entsteht im Fall der Komplexes XIVf weniger XV.

Alle Ergebnisse stehen mit der Annahme im Einklang, dass der CO-Einschub stufenweise erfolgt. So wird im ersten Schritt eine Monocarbalkoxy-Zwischenstufe gebildet. Ist diese, entweder durch geeignete Liganden oder durch Temperaturbedingungen, gegenüber dem direkten Angriff der Base stabilisiert, so kann im nachfolgenden Reaktionsschritt erneut CO angelagert und mit Alkoholat das Dicarbalkoxynickel gebildet werden. Unter reduktiver Eliminierung erfolgt dann die C–C-Verknüpfung zum Oxalsäureester (XV). Im Falle einer unzureichenden Stabilisierung der Monocarbalkoxynickel-Verbindung reagiert diese mit Alkoholat zum Kohlensäureester (XVI) ab. Besonders auffallend ist der Zusammenhang, dass

TABELLE 1

AUSBEUTE AN XV UND XVI BEI DER UMSETZUNG VON $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{ONa}$ (XIII) UND CO MIT $(\text{Lig}'')_n\text{NiX}_2$ -SALZEN (XIV) IN ABHÄNGIGKEIT VOM LIG'' UND X^- (THF, 40 bar CO, RT; TMEDA = *N,N,N',N'*-Tetramethylethylendiamin; DPPE = Bis-(diphenylphosphino)ethan; Py = Pyridin; TPP = Triphenylphosphan)

XIV	$(\text{Lig}'')_n\text{NiX}_2$			Ausbeute (%) ^a		
	Lig''	n	X^-	XV	XVI	XV/XVI
a	–	–	Cl	–	16	–/100
b	–	–	Br	–	24	–/100
c	–	–	I	–	31	–/100
d	Py	2	Br	20	30	40/60
e	Py	4	Cl	41	11	79/21
f ^b	Py	4	Cl	28	22	56/44
g	Py	4	Br	28	22	56/44
h	Py	4	I	3	22	12/88
i	TMEDA	1	Br	12	35	25/75
j	TPP	2	Cl	18	18	50/50
k	TPP	2	Br	31	23	57/43
l	TPP	2	I	38	9	81/19
m	DPPE	1	Br	17	24	41/59

^a Bezogen auf XIV. ^b 75°C.

sowohl die Kombination von hartem Anion [8] (Cl^-) mit hartem Liganden (Pyridin), als auch von weichem Anion (I^-) mit weichem Liganden (Triphenylphosphan) am Nickel zur Stabilisierung der Dicarboxy-Zwischenstufe führt, und damit eine Erhöhung der Ausbeute an Oxalsäureester (XV) bewirkt.

Experimentelles

Herstellung von Bis-(dialkyl)oxamid (IIIa, IIIb)

Stöchiometrisch. Herstellung von IIIa vgl. Lit. [4]; Herstellung von IIIb; Durchführung wie unter IIIa beschrieben;

Ansatz: 5.45 g (15.1 mmol) Ib, 2.65 g (37.3 mmol) Iib, 2000 ml (ca. 90 mmol) CO, 100 ml THF/Et₂O (2/1).

Erhalten: 2.52 g (12.86 mmol, 85%) IIIb Fp. 85°C. MS (m/z)⁺: 196 M^+ (geringe Intensität), 98 (C_4H_8)NCO⁺, 70 (C_4H_8)N⁺. IR (KBr) 1640 ($\nu(\text{C}=\text{O})$); 1485; 1400 cm^{-1} .

Elementaranalyse: Gef.: C, 61.19; H, 8.06; N, 14.19; O, 16.48. $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$ (196.3) ber.: C, 61.20; H, 8.22; N, 14.27; O, 16.31%.

Katalytisch. Herstellung von IIIa im V2A-Rührautoklaven (200 ml). Zu einer Suspension von 0.82 g (2.25 mmol) Ia in 90 ml THF/Et₂O (2/1) werden zunächst 1.73 g (2.43 ml, 23.63 mmol) IIa, danach 5.82 g (15.75 mmol) VI gegeben und anschließend bei RT 20 bar CO aufgedrückt. Nach 16 h beträgt der Druck noch ca. 5 bar.

Die hellgelbe Suspension (farbloses Ammoniumsalz) wird mit 20 ml 2N H₂SO₄ hydrolysiert und mit CHCl₃/Et₂O extrahiert. Anschließend wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand bei (10⁻² Torr) abdestilliert.

Erhalten: 1.34 g (6.68 mmol, 66%) IIIa; laut GC enthält das Rohprodukt 0.07 g (0.7 mmol, 7%) Diethylformamid (IVa).

Herstellung von *N,N'*-Dialkyloxamid (IXa, IXb)

Herstellung von IXa. Zu einer Suspension von 5.08 g (7.73 mmol) VIIa in 80 ml THF/Et₂O (3/1) gibt man 1.13 g (1.5 ml, 15.46 mmol) VIIa, presst dann 40 bar CO auf und erwärmt unter Rührung auf 45°C. Nach 20 h, (*P*_{CO} ca. 25 bar) wird das erkaltete Reaktionsgemisch mit 20 ml 2*N* H₂SO₄ hydrolytisch aufgearbeitet.

Die organische Phase wird abgetrennt, getrocknet, vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand fraktioniert kristallisiert. Aus Hexan/CHCl₃ (20/1) fällt zunächst das Oxamid (IXa) und dann der Harnstoff (Xa) aus.

Erhalten: 1.05 g (5.25 mmol, 68%) IXa Fp. 151°C, Lit. [9] Fp. 153–154°C. 0.23 g (1.3 mmol, 17%) Xa Fp. 73°C, Lit. [10] Fp. 70.5–71°C.

Herstellung von IXb wie voranstehend beschrieben. Ansatz: 5.72 g (9.31 mmol) VIIb; 1.84 g (2.1 ml, 18.62 mmol) VIIb.

Erhalten: 1.38 g (5.49 mmol, 59%) IXb Fp. 273°C, Lit. [11] 273°C,
0.23 g (1.02 mmol, 11%) Xb Fp. 227°C, Lit. [12] 229–230°C.

Herstellung von Di-(*n*-butyl)oxalsäureester (XV)

Zu einer Suspension von 5.5 g (12.33 mmol) XIVe in 100 ml THF gibt man 3.06 g (31.87 mmol) XIII unter Rühren und presst dann bei RT 40 bar CO auf. Nach 20 h wird wie oben beschrieben aufgearbeitet. Das Rohprodukt wird am HV umkondensiert und die Zusammensetzung des Kondensates mit Hilfe der GC ermittelt.

Erhalten: 1.02 g (5.04 mmol, 41%) XV Lit. [13] Kp.₇₄₀ 239–240°C. 0.23 g (1.3 mmol, 11%) XVI Lit. [14] Kp.₇₄₅ 207°C.

Dank

Wir danken Frau M. Rusche für die zuverlässige Mitarbeit.

Literatur

- 1 F. Rivetti und U. Romano, *La Chimica e L'industria*, 62 (1980) 7.
- 2 J.R. Blachborow, R.J. Daroda und G. Wilkinson, *Coordination Chem. Rev.*, 43 (1982) 17.
- 3 U.S. Patent 3393136, 1968; 4005128, 1977.
- 4 H. Hoberg und H.J. Riegel, *J. Organomet. Chem.*, 236 (1982) C53.
- 5 W.E. Martin und M.F. Farona, *J. Organomet. Chem.*, 206 (1981) 393.
- 6 J. Smith, W. Hafner, R. Sieber, J. Sedlmeier und A. Sabel, *Angew. Chem.*, 74 (1962) 93; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1 (1962) 80.
- 7 E. Uhlig und K. Staiger, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 336 (1965) 42 und 179.
- 8 (a) T.L. Ho, *Chem. Rev.*, 75 (1975) 1; (b) P. Heimbach und H. Schenkluhn in *Topics in Current Chemistry*, Bd. 92 (1980) S.45, (Controlling Factors in Homogenous Transition-Metal Catalysis) Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York.
- 9 L.M. Rice, C.H. Grogan und E.E. Reid, *J. Am. Chem. Soc.*, 75 (1953) 242.
- 10 T.L. Davies und K.C. Blanchard, *J. Am. Chem. Soc.*, 45 (1923) 1819.
- 11 M. Grunfeld, *Ann. de Chim.*, 10, 20 (1933) 304, 360.
- 12 A. Skita und H. Rolfes, *Berichte*, 53 (1920) 1248.
- 13 P.K. Dutt, *J. Chem. Soc.*, 123 (1923) 2714.
- 14 F.D. Chattaway und E.S. Saerens, *J. Chem. Soc.*, 117 (1920) 708.