

Journal of Organometallic Chemistry, 379 (1989) C7–C11
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands
 JOM 20504PC

Preliminary communication

**Nickel(0)-induzierte CC-Verknüpfung von CO₂
 mit 1,3-Butadien zu linearen C₁₃-Säuren**

Heinz Hoberg * und Dieter Bärhausen

*Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Postfach 101353, Kaiser-Wilhelm-Platz 1,
 D-4330 Mülheim a.d. Ruhr (B.R.D.)*

(Eingegangen den 19. Oktober 1989)

Abstract

Fluorinated pyridine-nickel(0)-systems induce a new coupling reaction between 1,3-butadiene and carbon dioxide. Linear C₁₃-acids with three or four CC double bonds and terminal carboxylic groups can be prepared stoichiometrically in this way.

Der Einsatz von CO₂ als C₁-Baustein gewinnt in der präparativen Chemie zunehmend an Bedeutung [1]. In diesem Zusammenhang haben wir schon mehrfach belegt, in wie vielfältiger Weise 1,3-Butadien unter CC-Verknüpfung an (Lig)Ni⁰-Komplexen mit Kohlendioxid umgesetzt werden kann, wobei neben stöchiometrischen auch katalytische Reaktionen resultieren. So gelang in guten Ausbeuten mit dem als Liganden (Lig) bisher wenig genutzten Pyridin die Herstellung von Mono- und Dicarbonsäuren, in denen entweder zwei oder vier Butadiene miteinander verbunden sind und deren Carboxylgruppen eine Allylposition einnehmen [2]. Durch den Wechsel von basischen Phosphanen (z.B. Triphenylphosphan) zu schwach basischen Phosphiten (z.B. Triisopropylphosphit), konnten wir eine bisher nur stöchiometrisch verlaufende Synthese carbocyclischer Säuren in eine katalytische Reaktionsfolge umlenken [3]. Daher war es von Interesse, an diesem System auch substituierte Pyridine als Liganden, Ausnutzung unterschiedlicher elektronischer und/oder sterischer Effekte, zu testen.

Wir berichten jetzt über eine neuartige Verknüpfungsreaktion zwischen 1,3-Butadien und Kohlendioxid am (Lig)Ni⁰-System, wo durch den Einsatz fluorsubstituierter Pyridine lineare, mehrfach ungesättigte C₁₃-Säuren mit terminaler COOH-Gruppe in über 50% Ausbeute entstehen.

Lässt man auf eine Lösung von 1,3-Butadien (I), Ni(COD)₂ (II) und 2-Fluor-(IIIa) bzw. 2,6-Difluor- (IIIb) oder Pentafluorpyridin (IIIc) (Molverhältnis II/III 1/2) ca. 10 bar Kohlendioxid in THF bei 60 °C einwirken, so entstehen Carboxylate, aus denen die anschließende Protolyse ein Carbonsäuregemisch freisetzt. Seine

Zusammensetzung wurde nach Umwandlung in die Methylester durch GC/MS-Kopplung ermittelt. Die Molmassenbestimmung liefert dabei drei Verbindungen mit m/z 222 und eine mit m/z 220; das besagt, dass die den Estern zu Grunde liegenden Carbonsäuren sich alle aus drei Butadieneinheiten und einem CO_2 -Moläquivalent aufbauen. Von diesen vier Säuren erfüllt aber nur die Verbindung mit m/z 206 (als Ester m/z 220) die Anforderungen eines "Katalyseproduktes", da es sich exakt additiv aus drei Butadienen und einem CO_2 -Baustein zusammensetzt. Hingegen stellen die Säuren mit m/z 208 (als Ester m/z 222) Verbindungen dar, bei denen ein für die Katalyse relevanter Reaktionsschritt (z.B. eine β -H-Eliminierung) nicht eingetreten ist.

Mit Hilfe der HPLC konnten die Ester dieser C_{13} -Säuren abgetrennt und durch die präparative Gaschromatographie separiert werden. Die aufgenommenen ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren belegen die linearen Strukturen mit terminaler Carboxylgruppe gemäss VIIa–VIIc (m/z 208) und VIII (m/z 206). Die Hydrierung (H_2 an Pt/C) des nicht aufgetrennten Carbonsäuregemisches liefert als Hauptprodukt erwartungsgemäss nur eine gesättigte, geradkettige Säure IX (charakterisiert als Methylester, identisch mit Referenzsubstanz). Darüber hinaus lassen sich massenspektroskopisch Ester nachweisen, in denen CO_2 mit weiteren (bis zu acht) Butadienmolekülen verknüpft vorliegt, deren Strukturen aber nicht abgesichert werden konnten.

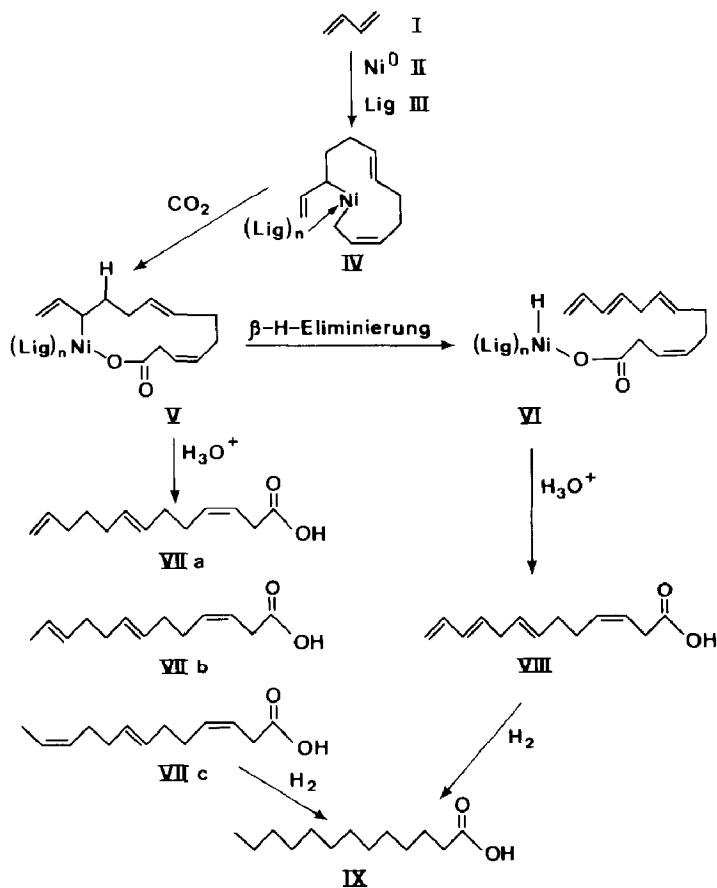
Für die Entstehung von VIIa–VIIc und VIII schlagen wir den folgenden Mechanismus vor (Schema 1): Eingeleitet wird die Umsetzung offenbar durch die bekannte, Ni^0 -induzierte Trimerisation des 1,3-Butadiens zu einem Ni-C_{12} -bis- η^3 -Allyl-Komplex [4]. Erst nach $\eta^3 \rightarrow \eta^1$ -Isomerisierung des Allylsystems findet dann die Insertion von Kohlendioxid in eine der beiden $\text{Ni-C-}\sigma$ -Bindung (Ni-C_{sek} oder $\text{Ni-C}_{\text{prim}}$) von IV statt. Während in Gegenwart eines Phosphanliganden der CO_2 -Einschub bisher nur in die reaktivere $\text{Ni-C}_{\text{sek}}\text{-}\sigma$ -Bindung des Ni-C_{12} -Systems beobachtet wurde [5], erfolgt hier, unter dem Einfluss von fluorsubstituierten Pyridinen, die Insertion erstmals in die $\text{Ni-C}_{\text{prim}}\text{-}\sigma$ -Bindung zum cyclischen Ni-Carboxylat V. Die hypothetische Zwischenstufe V enthält drei CC-Doppelbindungen; sie kann durch eine β -H-Eliminierung zum offenkettigen Hydrido-Ni-carboxylat-tetraensystem (VI) weiterreagieren, in dem jetzt zwei der vier Doppelbindungen eine konjugierte Position einnehmen.

Im Zuge der Protolyse von V werden nun die Triencarbonsäuren VIIa–VIIc (Molverhältnis VIIa/VIIb/VIIc 5/6/1) und aus VI die "katalytische" Tetraencarbonsäure VIII vom zentralen Ni-Atom abgelöst.

Die Herstellung der linearen C_{13} -Säure VIII gelang bisher nur in einer Ausbeute von ca. 25%. Weitere Untersuchungen sollen zeigen, ob durch Variation des Lösungsmittels bzw. Optimierung der Versuchsparameter (Temperatur, Druck, Molverhältnis Ni^0/Lig) oder Verwendung anderer Liganden sich diese Reaktionsfolge auch in eine Katalyse umwandeln lässt.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Luftausschluss in ausgeheizten Apparaturen durchgeführt. Massenspektren: Finnigan MAT CH5, Varian MAT CH7 (GC/MS-Kopplung), 70 eV; ^1H -NMR-Spektren: Bruker AC 200, ^{13}C -NMR-Spektren: Bruker WM 300 bei 75.5 MHz, Bruker AC 200 bei 50.3 MHz; HPLC: Shimadzu LC-8A, 1. Kieselgel 60 (40-63 μm , 460 \times 36 mm), 2. LiChrosep Si 60 (24-40 μm , 460 \times 36

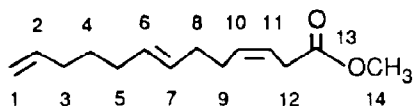


Schema 1. Reaktionsvorschlag zur Bildung von linearen C₁₃-Säuren aus 1,3-Butadien und CO₂ am (Lig)Ni⁰-System.

mm), Stufengradient bis 30 bar; Präparative Gaschromatographie: H.P. 5890, FID-Detektor, SE-54 5M FFS 334; Analytische Gaschromatographie: Carlo Erba 119, FID-Detektor, 25 m SE 54 FS(K). Die Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium der Firma Dornis & Kolbe, Mülheim a.d. Ruhr durchgeführt.

Herstellung von VIIa–VIIc und VIII. In einem auf -40°C gekühlten Stahlautoklaven (200 ml) wird eine Mischung von 1.07 g (3.89 mmol) Ni(COD)₂ (II), 1.31 g (7.78 mmol) Pentafluorpyridin (IIIc) und 6.5 g (120 mmol) 1,3-Butadien (I) in 60 ml THF eingefüllt. Danach wird CO₂ (10 bar) langsam aufgepresst, unter Rühren innerhalb von 3 h auf 60°C gebracht (Enddruck ca. 20 bar) und 36 h bei dieser Temperatur gehalten. Von der erkalteten Reaktionslösung wird das Solvens im Vakuum abdestilliert, der braungelbe, viskose Rückstand mit ca. 20 ml 2 N H₂SO₄ hydrolysiert und mit Et₂O mehrfach extrahiert. Die organische Phase wird nun mit einer 1 N NaOH-Lösung wiederholt ausgeschüttelt. Nach Ansäuern der wässrigen Phase wird erneut mit Et₂O extrahiert und die etherische Phase über MgSO₄ getrocknet. Abdestillation des Ethers liefert ein gelbes Öl, das mit Dimethylformamiddimethylacetal (Gewichtsverhältnis Säure/Acetal 1/2) in Toluol 3 h bei 60°C verestert [6] und anschliessend gaschromatographisch analysiert wird. Erhal-

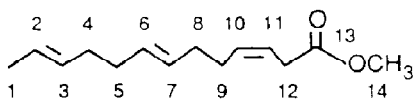
ten: 95.1 mg (0.43 mmol, 11%) (*Z*)-2,(*E*)-6,11-Dodecatrien-1-carbonsäuremethylester (VIIa). Elementaranalyse: Gef.: C, 75.52; H, 10.05; $C_{14}H_{22}O_2$ (222.3) ber.: C, 75.63; H, 9.97; O, 14.39%. MS: m/z 222 (M^+).



1H -NMR, δ (ppm), J (Hz), $CDCl_3$, 25 °C: H(1a): 4.99 dm (1H) (J 17.0); H(1b): 4.95 dm (1H) (J 10.3); H(2): 5.81 ddt (1H) (J 17.0, 10.3, 6.7); H(3), H(5), H(8), H(9): 2.0 m (8H); H(4): 1.44 qui (2H) (J 7.2); H(6), H(7): 5.41 m (2H); H(10), H(11): 5.57 m (2H); H(12): 3.09 d (2H) (J 5.3); H(14): 3.69 s (3H).

^{13}C -NMR, δ (ppm), J (Hz), $CDCl_3$, 36 °C: C(1): 114.4 t ($J(CH)$ 155 \pm 2); C(2): 138.9 d ($J(CH)$ 149 \pm 2); C(3), C(5), C(8), C(12): 33.2 t ($J(CH)$ 126 \pm 2), 32.9 t ($J(CH)$ 129 \pm 2), 32.2 t ($J(CH)$ 124 \pm 3), 32.0 t ($J(CH)$ 126 \pm 3); C(4): 28.8 t ($J(CH)$ 125 \pm 2); C(6), C(7), C(10): 132.8 d ($J(CH)$ 155 \pm 3), 130.8 d ($J(CH)$ 150 \pm 3), 129.6 d ($J(CH)$ 152 \pm 2); C(9): 27.5 t ($J(CH)$ 126 \pm 2); C(11): 121.1 d ($J(CH)$ 161 \pm 2); C(13): 172.3 s; C(14): 51.7 q ($J(CH)$ 147 \pm 1).

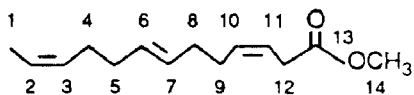
Erhalten: 118.3 mg (0.53 mmol, 14%) (*Z*)-2,(*E*)-6,(*E*)-10-Dodecatrien-1-carbonsäuremethylester (VIIb). Elementaranalyse: Gef.: C, 75.68; H, 10.04; $C_{14}H_{22}O_2$ (222.3) ber.: C, 75.63; H, 9.97; O, 14.39%. MS: m/z 222 (M^+).



1H -NMR, δ (ppm), J (Hz), $CDCl_3$, 25 °C: H(1): 1.64 m (3H); H(2), H(3), H(6), H(7): 5.41 m (4H); H(4), H(5), H(8), H(9): 2.0 m (8H); H(10), H(11): 5.57 m (2H); H(12): 3.09 d (2H) (J 5.3); H(14): 3.68 s (3H).

^{13}C -NMR, δ (ppm), J (Hz), $CDCl_3$, 36 °C: C(1): 17.8 q ($J(CH)$ 125 \pm 1); C(2): 125.0 d ($J(CH)$ 151 \pm 2); C(3), C(6), C(7), C(10): 132.8 d ($J(CH)$ 152 \pm 3), 130.9 d ($J(CH)$ 160 \pm 2), 130.6 d ($J(CH)$ 148 \pm 2), 129.5 d ($J(CH)$ 150 \pm 2); C(4), C(5), C(8), C(12): 32.9 t ($J(CH)$ 127 \pm 2), 32.6 t (2C) ($J(CH)$ 127 \pm 1), 32.2 t ($J(CH)$ 128 \pm 1); C(9): 27.5 t ($J(CH)$ 127 \pm 1); C(11): 121.0 d ($J(CH)$ 161 \pm 2); C(13): 172.3 s; C(14): 51.7 q ($J(CH)$ 147 \pm 1).

Erhalten: 4.3 mg (0.11 mmol, 3%) (*Z*)-2,(*E*)-6,(*Z*)-10-Dodecatrien-1-carbonsäuremethylester (VIIc). Elementaranalyse: Gef.: C, 75.79; H, 9.84; $C_{14}H_{22}O_2$ (222.3) ber.: C, 75.63; H, 9.97; O, 14.39%. MS: m/z 222 (M^+).

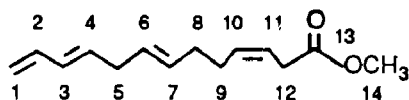


1H -NMR, δ (ppm), J (Hz), $CDCl_3$, 25 °C: H(1): 1.60 dm (3H) (J 5.7); H(2), H(3), H(6), H(7): 5.42 m (4H); H(4), H(5), H(8), H(9): 2.1 m (8H); H(10), H(11): 5.57 m (2H); H(12): 3.09 d (2H) (J 5.3); H(14): 3.69 s (3H).

^{13}C -NMR, δ (ppm), J (Hz), $CDCl_3$, 36 °C: C(1): 12.8 q ($J(CH)$ 127 \pm 2); C(2): 124.0 d ($J(CH)$ 154 \pm 2); C(3), C(6), C(7), C(10): 132.8 d ($J(CH)$ 154 \pm 2), 130.6 d

($J(\text{CH})$ 151 ± 2), 130.1 d ($J(\text{CH})$ 153 ± 2), 129.6 d ($J(\text{CH})$ 150 ± 2); C(4): 27.0 t ($J(\text{CH})$ 128 ± 1); C(9): 27.5 t ($J(\text{CH})$ 127 ± 1); C(5), C(8), C(12): 32.9 t ($J(\text{CH})$ 128 ± 1), 32.5 t ($J(\text{CH})$ 127 ± 1), 32.2 t ($J(\text{CH})$ 127 ± 1); C(11): 121.1 d ($J(\text{CH})$ 161 ± 2); C(13): 172.4 s; C(14): 51.8 q ($J(\text{CH})$ 147 ± 1).

Erhalten: 215.7 mg (0.98 mmol, 25%) (*Z*)-2, (*E*)-6, (*E*)-9,11-Dodecatetraen-1-carbonsäuremethylester (VIII). Elementaranalyse: Gef.: C, 76.36; H, 9.21; $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_2$ (220.3) ber.: C, 76.33; H, 9.15; O, 14.52%. MS: m/z 220 (M^+).



$^1\text{H-NMR}$, δ (ppm), J (Hz), CDCl_3 , 25°C : H(1a): 5.11 dm (1H) (J 16.8); H(1b): 4.98 dm (1H) (J 10.2); H(2): 6.33 dt (1H) (J 16.8, 10.2, 10.2); H(3): 6.06 ddm (1H) (J 15.1, 10.2); H(4): 5.69 dt (1H) (J 15.1, 6.6); H(5): 2.77 m (2H); H(6), H(7): 5.44 m (2H); H(8), H(9): 2.10 m (4H); H(10), H(11): 5.58 m (2H); H(12): 3.09 d (2H) (J 5.3); H(14): 3.69 s (3H).

$^{13}\text{C-NMR}$, δ (ppm), J (Hz), CDCl_3 , 36°C : C(1): 115.2 t; C(2): 137.1 d; C(3), C(4), C(6), C(7), C(10): 133.3 d, 132.7 d, 131.4 d, 130.7 d, 128.3 d; C(5): 35.4 t; C(8), C(12): 32.8 t, 32.1 t; C(9): 27.3 t; C(11): 121.1 d; C(13): 172.4 s; C(14): 51.8 q.

Herstellung von IX. Zu einer Lösung von 1.3 g des nicht aufgetrennten Carbonsäuregemisches (VIIa–VIIc und VIII) in 50 ml Methanol werden ca. 50 mg eines Platinkatalysators (5% Pt auf Aktivkohle) gegeben. Die Hydrierung mit H_2 (1 bar) erfolgt bei Raumtemperatur (RT) binnen 4 d in einer Schüttelapparatur; H_2 -Aufnahme: 480 ml (93.0 mmol). Anschliessend wird der Katalysator abfiltriert und das Filtrat mit 5 ml einer 7*N* methanolischen HCl bei -40°C versetzt, auf RT gebracht und noch 1 d gerührt. Die erhaltene Suspension wird mit festem NaHCO_3 neutralisiert, die Ester mehrfach mit Chloroform extrahiert, die organische Phase über MgSO_4 getrocknet und vom Lösungsmittel befreit.

Erhalten: 1.09 g einer farblosen Suspension. MS: m/z 228 (M^+) (Hauptkomponente): Tridecansäuremethylester (IX), identisch mit Referenzsubstanz [7]; m/z 284, 340, 396, 452, 508, 564, 620, 676 (M^+) als Nebenkompontenten.

Dank. Den Herren D. Stoffels und F. Abraham sei recht herzlich für die präparative gaschromatographische Auftrennung des Carbonsäuregemisches sowie Herrn L.-G. Rohrbeck für die sorgfältige Mithilfe bei der Durchführung der Experimente gedankt.

Literatur

- 1 P. Braunstein, D. Matt, D. Nobel, Chem. Rev., 88 (1988) 747.
- 2 H. Hoberg, Y. Peres, A. Milchereit, S. Gross, J. Organomet. Chem., 345 (1988) C17.
- 3 H. Hoberg, S. Gross, A. Milchereit, Angew. Chem., 99 (1987) 567; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 26 (1987) 571.
- 4 G. Wilke, M. Kröner, B. Bogdanović, Angew. Chem., 73 (1961) 755; B. Bogdanović, P. Heimbach, M. Kröner, G. Wilke, Justus Liebigs Ann. Chem., 727 (1969) 143.
- 5 P.W. Jolly, S. Stobbe, G. Wilke, R. Goddard, C. Krueger, J.C. Sekutowski, Y.-H. Tsay, Angew. Chem., 90 (1978) 144; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 17 (1978) 124; S. Stobbe, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum 1979.
- 6 J.P. Thenot, E.C. Horning, M. Stafford, M.G. Horning, Anal. Lett., 5 (1972) 217.
- 7 Aldrich-Chemie.