

## MODELLKOMPLEXE DES NICKELS FÜR DIE [2+2+2']-CYCLOADDITION VON ALKINEN MIT KOHLENDIOXID

HEINZ HOBERG \* und DIETMAR SCHAEFER

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

(Eingegangen den 24. Mai 1982)

### Summary

The oxanickelacyclopentenone (I), formed from 2-butyne, CO<sub>2</sub> and nickel(0), reacts with activated alkynes by insertion to give oxanickelacycloheptadienones (II). It is suggested that these novel nickela complexes are intermediates in the nickel-catalysed synthesis of 2-pyrones from alkynes and CO<sub>2</sub>.

### Zusammenfassung

Das aus 2-Butin, CO<sub>2</sub> und Nickel(0) entstehende Oxanickelacyclopentenon (I) reagiert mit aktivierten Alkinen unter Insertion zu Oxanickelacycloheptadienonen (II). Es wird gezeigt, dass diese neuartigen Nickela-Komplexe als Zwischenstufen der nickelkatalysierten Synthese von 2-Pyronen aus Alkinen und CO<sub>2</sub> anzusehen sind.

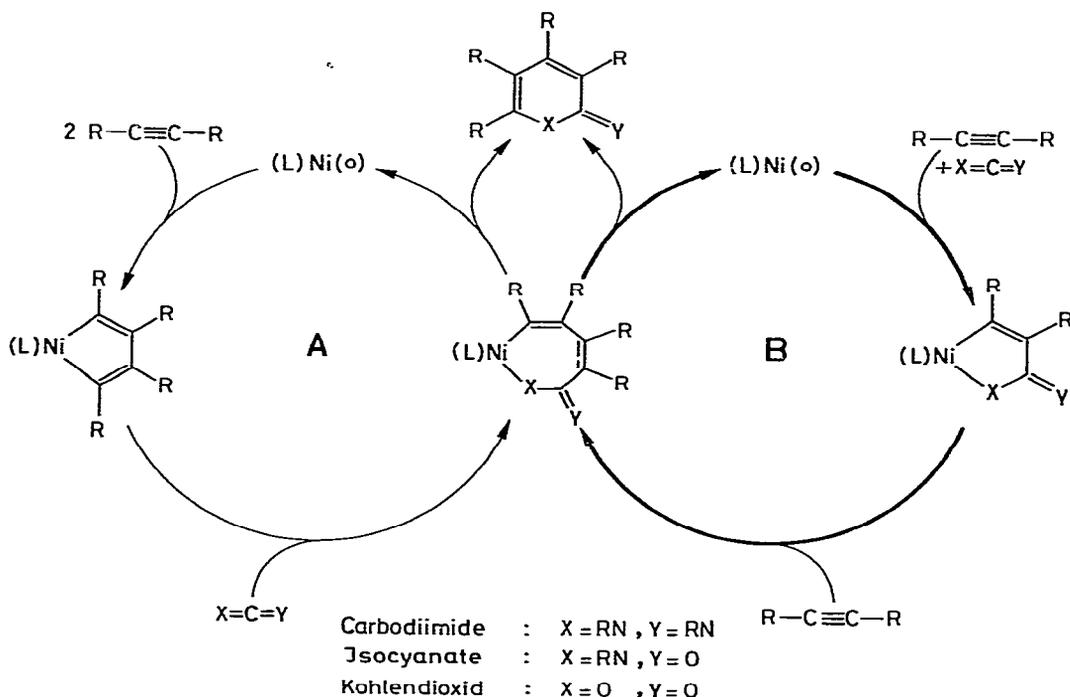
### Einleitung

Bekanntermassen lassen sich Alkine mit Heterokumulenen an Übergangsmetallen zu Heterocyclen umsetzen. So werden am Nickel(0) mit Carbodiimiden 2-Imino-1,2-dihydropyridine [1], mit Isocyanaten 2-Pyridone [2] und mit Kohlendioxid 2-Pyrone [3] gebildet. Über den Reaktionsmechanismus dieser [2+2+2']-Cycloadditionen ist noch wenig bekannt.

Zwei grundsätzlich unterschiedliche Bildungsmechanismen sind zu diskutieren: Im ersten Fall wird die Cyclisierung durch eine oxidative Kupplung zweier Alkine zu Metallacyclopentadienen eingeleitet und durch Insertion des Heterokumulens mit anschliessender reduktiver Eliminierung zum Heterocyclus abgeschlossen (A) (Schema 1).

Im anderen Reaktionscyclus erfolgt abweichend von (A) zunächst die C—C-Verknüpfung zwischen einem Alkin und dem Heterokumulen, worauf sich dann die Insertion des zweiten Alkins anschliesst (B) (Schema 1).

SCHEMA 1



Wir können nun für die bekannte, durch Nickel-Ligand-Systeme ( $\text{L}$  = ein- und zweizählige Phosphane [3]) katalysierte Synthese von 2-Pyronen aus  $\text{CO}_2$  ( $\text{X} = \text{O}$ ;  $\text{Y} = \text{O}$ ) und Alkinen anhand zweier isolierter Zwischenkomplexe zeigen, dass diese  $[2+2+2']$ -Cycloaddition nicht gemäss (A), sondern über (B) zu formulieren ist.

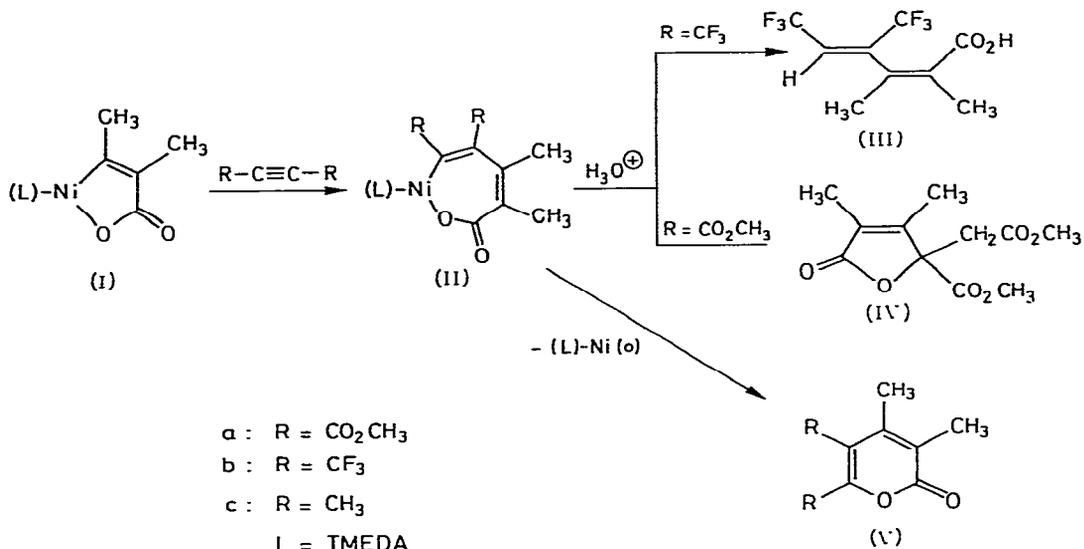
## Ergebnisse und Diskussion

Mögliche Zwischenstufen der nickeltakatalysierten Cocyclootrimerisierung von Alkinen mit  $\text{CO}_2$  sind durch gezielten Einsatz von Liganden isolierbar. Als besonders geeignet erwiesen sich hierzu die stark basischen, chelatisierend wirkenden Diamine wie Tetramethylethylendiamin (TMEDA) und 2,2'-Bipyridin (Bipy). Liganden ( $\text{L}$ ) dieser Art induzieren am Nickel(0) die Disproportionierung von Kohlendioxid zu Carbonat und Kohlenmonoxid [4]. In Gegenwart von disubstituierten Alkinen unterbleibt diese Reaktion und es werden unter C-C-Verknüpfung zwischen dem Alkin und  $\text{CO}_2$  Oxanickelacyclopentenone vom Typ I [4] gebildet.

Die vielfältigen Reaktionsmöglichkeiten dieser Verbindungsklasse wurden bereits in einer vorläufigen Mitteilung aufgezeigt [5]. Hierbei ist besonders die Insertion eines aktivierten Alkins ( $\text{RC}\equiv\text{CR}$ ;  $\text{R} = \text{CO}_2\text{CH}_3, \text{CF}_3$ ) in die Ni-C- $\sigma$ -Bindung des Oxanickelacyclopentenons (I) unter Bildung von Oxanickelacycloheptadienonen (II) hervorzuheben. Die Strukturzuordnung von II erfolgte bisher vor allem anhand der Hydrolyseprodukte. Bei  $\text{R} = \text{CF}_3$  wird durch Hydrolyse eine Carbonsäure III gebildet, hingegen bei  $\text{R} = \text{CO}_2\text{CH}_3$  das aus der ent-

sprechenden Carbonsäure durch intramolekulare Addition entstehende Lacton (IV) (Schema 2).

SCHEMA 2



Die auf einfachem Wege zugänglichen neuartigen Nickela-7-Ringe (II) können zu 2-Pyronen abreagieren und sind damit als Vorstufe der nickelkatalysierten 2-Pyron-Synthese anzusehen. So entstehen die 2-Pyrone (Va und Vb) aus den entsprechenden Oxanickelacycloheptadienonen (IIa bzw. IIb) im Zuge einer reduktiven Eliminierung einerseits durch einfaches Erwärmen in THF, andererseits durch Einwirken von Maleinsäureanhydrid (msa). Wird die orangegelbe Suspension von IIa in THF auf 40°C erwärmt, so bildet sich innerhalb einiger Tage eine grüne Lösung. Die hydrolytische Aufarbeitung liefert neben dem Lacton IV, welches von nicht umgesetzten IIa herrührt, das erwartete 2-Pyron Va in 20%iger Ausbeute.

In entsprechender Weise entsteht durch Zugabe von Maleinsäureanhydrid zu einer Suspension von IIb in THF das 2-Pyron Vb (Nachweis von Vb mit Hilfe der GC/MS-Kopplung).

Die Darstellung von Oxanickelacycloheptadienonen (II), die ihrerseits durch reduktive Eliminierung 2-Pyrone bilden, gelang bisher nur durch Umsetzung von I mit aktivierten Alkinen. Die Insertion eines nichtaktivierten Alkins wie 2-Butin in die Ni-C-σ-Bindung von I erfordert erhöhte Temperatur. Wegen der thermischen Labilität der Nickela-7-Ringe lässt sich im vorliegenden Fall ein Tetramethyloxanickelacycloheptadienon jedoch nicht isolieren, da es sofort zum 3,4,5,6-Tetramethyl-2-pyron (Vc) abreagiert. So ergibt die Umsetzung von I mit 2-Butin (Molverhältnis I/2-Butin 1/20) bei 90°C im Autoklaven nach hydrolytischer Aufarbeitung 3,4,5,6-Tetramethyl-2-pyron (Vc) in 25%iger Ausbeute.

Die vorstehenden Resultate lassen den Schluss zu, dass die Nickel(0)-katalysierte Synthese substituierter 2-Pyrone aus Alkinen und CO<sub>2</sub> (X = O, Y = O) durch Bildung von Oxanickelacyclopentenonen vom Typ I gemäss B und nicht

durch oxidative Kupplung zweier Alkine zum Nickelacyclopentadien entsprechend A eingeleitet wird (Schema 1).

Inwieweit sich diese Ergebnisse auch auf die [2+2+2']-Cycloaddition anderer Heterokumulene (Carbodiimide, Isocyanate) mit Alkinen übertragen lassen, ist Gegenstand weiterer Untersuchungen [6].

### Experimenteller Teil

IR: Nicolet 7199 FT-IR.  $^1\text{H}$  NMR: Bruker WP 80 FT (80 MHz);  $^{13}\text{C}$ -NMR: Bruker WH 400 FT (400 MHz,  $^1\text{H}$ -Breitbandenkoppelt); Lösungsmittel  $\text{CDCl}_3$ ; TMS als interner Standart. MS: Finnigan MAT CH 5 und Finnigan MAT CH 7 (GC-MS-Kopplung).

*Darstellung der Oxanickelacycloheptadienone IIa und IIb aus I.* Zu einer Suspension von 1.2 g (4.4 mmol) Oxanickelacyclopentenon (I) [4] in 40 ml THF werden bei  $-55^\circ\text{C}$  1.05 ml (8.54 mmol) Acetylendicarbonsäuredimethylester gegeben. Innerhalb 24 Stunden wird auf Raumtemperatur erwärmt, weitere 24 Stunden gerührt, der gelbe Feststoff abfiltriert, mit Diethylether gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Erhalten: 1.66 g (4.0 mmol; 91%) IIa; Fp.:  $165^\circ\text{C}$  (Zers.). Analyse: Gef.: C, 49.46; H, 6.51; N, 6.82; Ni, 14.15;  $\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{NiO}_6$  (415.1) ber.: C, 49.19; H, 6.8; N, 6.75; Ni, 14.14%.

IR ( $\text{cm}^{-1}$ , KBr); intensive Banden im Bereich von  $1700\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ : 1708; 1690; 1639; 1596; 1563; 1474; 1445; 1427; 1381; 1356; 1269; 1215; 1195; 1143; 1047; 1017.

### Hydrolyse von IIa

560 mg (1.35 mmol) IIa werden mit 20 ml 2N Schwefelsäure versetzt. Extrahieren der wässrigen Phase mit Diethylether, anschliessendes Trocknen der organischen Phase über Natriumsulfat und Abdampfen des Ethers liefert 258 mg (1.07 mmol, 79%) IV; Fp.:  $73^\circ\text{C}$ . Spektrometrische Daten siehe Lit. [5].

Das Oxanickelacycloheptadienon IIb wird analog dargestellt. Ansatz: 1.4 g (5.13 mmol) I, 1120 ml (ca. 50 mmol) Hexafluor-2-butan, 40 ml THF. Erhalten: 2.2 g (5.03 mmol; 98%) IIb (orangegelbes Pulver); Fp.:  $250^\circ\text{C}$  (zers.).

IR ( $\text{cm}^{-1}$ , KBr); intensive Banden im Bereich von  $1700\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ : 1630; 1608; 1471; 1346; 1293; 1257–1146 (stark absorbierender, schwach strukturierter Bereich); 1117.

Hydrolyse von 1.1 g (2.53 mmol) IIb ergibt 477 mg (1.82 mmol; 72%) III; Fp.:  $76^\circ\text{C}$  (Spektrometrische Daten siehe Lit. [5]).

### Darstellung der 2-Pyrone Va und Vb aus den Oxanickelacycloheptadienonen IIa und IIb

(a) *Thermisch*: 0.5 g (1.2 mmol) IIa werden in 50 ml THF suspendiert, auf  $40^\circ\text{C}$  erwärmt und gerührt. Innerhalb von 2 Wochen entsteht eine grüne Lösung. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird der grüne Rückstand mit 20 ml 2N Schwefelsäure hydrolysiert, die wässrige Phase mit Diethylether extrahiert, die Etherphase über Natriumsulfat getrocknet und nach Abdampfen des Ethers das Produkt chromatographisch an Kieselgel 60 (Elutionsmittel: Toluol/Diethylether 1/1) gereinigt. Erhalten: 58 mg (0.24 mmol; 20%) Va; Fp.:  $88^\circ\text{C}$ . MS (70 eV) *m/e* 240 ( $M^+$ ).  $^1\text{H}$ -NMR  $\delta$ (ppm): 2.10 (s, 6H); 3.88 (s, 6H).  $^{13}\text{C}$ -NMR  $\delta$ (ppm):

13.43; 16.39; 53.10; 53.20; 121.30; 127.59; 142.89; 145.01; 159.73; 159.83; 165.37.

(b) *Durch Einwirken von Maleinsäureanhydrid (msa)*. Zu einer Suspension von 1.4 g (3.22 mmol) IIb in 40 ml THF werden 631 mg (6.44 mmol) msa gegeben und bei 40°C gerührt, wobei eine Verfärbung (Orange → Graublau) auftritt. Nach ca. zwei Wochen wird das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand mit 2N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hydrolysiert und mit Hexan extrahiert. Abdampfen des Hexans ergibt ein gelblich-weisses Produktgemisch (270 mg).

MS (70 eV; aus GC/MS-Kopplung, Säule: SE 54, Länge: 45 m, Temp. 60–260°C, Trägergas: He (0.6 atm), Substanzpeak Nr. 2); (rel. Intensitäten, %): *m/e* 260 (40; *M*<sup>+</sup>); 232 (100; *M*<sup>+</sup> – CO); 231 (30); 217 (50); 213 (20); 163 (40); 135 (95); 69 (40).

#### *Darstellung von 3,4,5,6-Tetramethyl-2-pyron (Vc) aus I*

Eine Suspension von 1.0 g (3.66 mmol) I [4] in 40 ml THF wird unter Zugabe von 6 ml (76.5 mmol) 2-Butin im Autoklaven 16 Stunden auf 90°C unter Rührung erwärmt. Anschliessend wird das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand mit 20 ml 2N Schwefelsäure hydrolysiert, mit Diethylether extrahiert, die organische Phase zur Entfernung entstandener Carbonsäuren mit 2N Natronlauge ausgeschüttelt, über Natriumsulfat getrocknet und der Ether abgedampft. Auftrennung des Produktgemisches erfolgt chromatographisch an Kieselgel 60 (Elutionsmittel: Toluol/Diethylether 1/1). Erhalten: 139 mg (0.91 mmol; 25%) 3,4,5,6-Tetramethyl-2-pyron (Vc); Fp.: 45°C, Lit. [7]: 46–47°C. MS (70 eV): *m/e* 152 (*M*<sup>+</sup>). <sup>1</sup>H-NMR δ(ppm): 1.95 (s, 3H); 2.08 (s, 6H); 2.23 (s, 3H). <sup>13</sup>C-NMR δ(ppm): 12.73; 13.29; 16.58; 17.46; 111.42; 118.69; 150.98; 153.09; 163.74.

#### Literatur

- 1 H. Hoberg und G. Burkhart, *Synthesis*, (1979) 525.
- 2 H. Hoberg und B.W. Oster, *Synthesis*, (1982) 324.
- 3 (a) Y. Inuoe, Y. Itoh und H. Hashimoto, *Chem. Lett.*, (1977) 855; (b) Y. Inuoe, Y. Itoh und H. Hashimoto, *Chem. Lett.*, (1978) 633; (c) Y. Inuoe, Y. Itoh, H. Kazama und H. Hashimoto, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 53 (1980) 3329.
- 4 G. Burkhart und H. Hoberg, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 75; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) 76; *Angew. Chem. Suppl.*, (1982) 147; vgl. hierzu Dissertation S. Stobbe, Ruhr-Universität Bochum 1979.
- 5 H. Hoberg, D. Schaefer und G. Burkhart, *J. Organometal. Chem.*, 228 (1982) C21.
- 6 H. Hoberg und B.W. Oster, *J. Organometal. Chem.*, 234 (1982) C35.
- 7 J.P. Pavlik und J. Kwong, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95 (1973) 7914.