

DIENCARBONSÄUREN AUS 1,3-DIENEN UND CO₂ DURCH C–C-VERKNÜPFUNG AN NICKEL(0)

H. HOBERG*, D. SCHAEFER und B.W. OSTER

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

(Eingegangen den 21. Dezember 1983)

Summary

(Lig)Ni⁰ systems react with 1,3-dienes in the presence of CO₂ to give nickela carboxylates. The influence of ligands and temperature on the regioselectivity of the C–C bond formation is elucidated. In some cases the nickela carboxylates undergo reductive elimination under the influence of maleic anhydride, and the coupled diene/CO₂ moiety rearranges to give the diene carboxylic acid. A possible reaction sequence is discussed.

Zusammenfassung

An (Lig)Ni⁰-Systemen reagieren 1,3-Diene mit CO₂ zu Nickela-Carboxylaten. Der Einfluss von Liganden und der Temperatur auf die Regioselektivität der C–C-Verknüpfung wird vorgestellt. Die in bestimmten Nickela-Komplexen fixierten Dien/CO₂-Kupplungsprodukte werden durch Maleinsäureanhydrid, im Zuge einer reduktiven Eliminierung, in Diencarbonsäuren umgelagert. Eine mögliche Reaktionsfolge wird diskutiert.

Einleitung

Bestimmte (Lig)Ni⁰-Systeme induzieren eine C–C-Kupplung von CO₂ mit ungesättigten Substraten wie Alkinen [1] und Alkenen [2] im Molverhältnis 1/1. Die so zugänglichen Nickela-Carboxylate können in vielfacher Weise für die präparative Chemie genutzt [3] sowie als Modellkomplexe katalytischer Reaktionen [4] angesehen werden.

Dieses C–C-Kupplungsprinzip lässt sich auch auf Diene ausdehnen. So ist es möglich, sowohl 1,2-Diene [5], als auch 1,3-Diene [6] unter Ausbildung der entsprechenden Nickelverbindungen umzusetzen.

In einer ersten Mitteilung haben wir gezeigt, dass das Kupplungsprodukt aus CO₂ und Piperlylen (1,3-Pentadien) nach Zugabe von Maleinsäureanhydrid (MSA) unmit-

telbar, ohne Protonolyse, Sorbinsäure (2,4-Hexadiensäure) in 40% Ausbeute liefert [7].

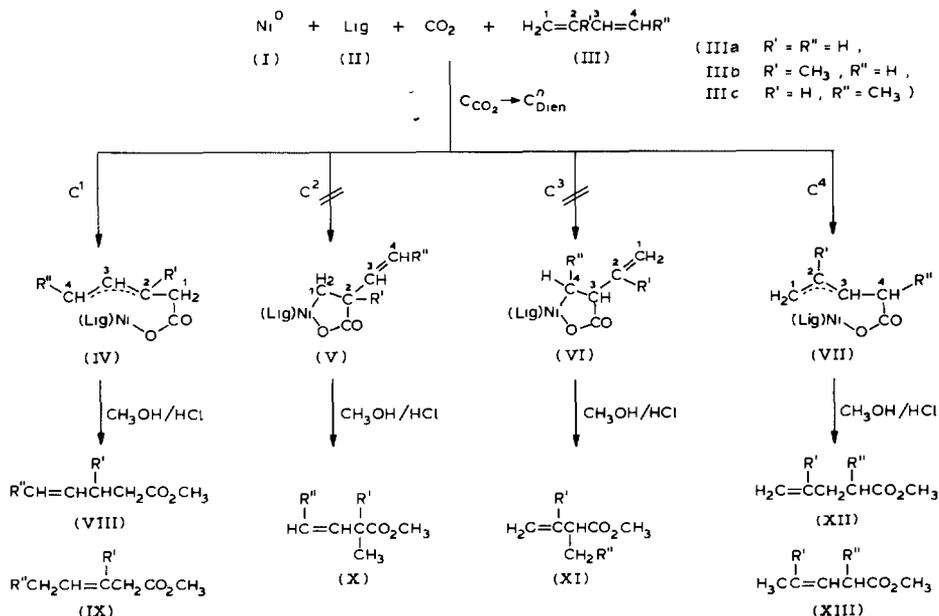
Wir haben unsere Untersuchungen auf andere 1,3-Diene wie Butadien und Isopren ausgedehnt, den Einfluss der Temperatur und der Liganden auf die Regioselectivität der C-C-Verknüpfung ermittelt und das Reaktionsverhalten dieser Nickela-Komplexe gegenüber MSA untersucht.

Ergebnisse

Regioselectivität der C-C-Verknüpfung zwischen CO₂ und 1,3-Dienen an Nickel(0)

Lässt man auf eine Ni⁰-Verbindung (I) * in Gegenwart eines zweizähligen Liganden (Lig) (II) **, 1,3-Diene (III) *** und CO₂ in THF einwirken, so entstehen im Sinne einer 1/1-Kupplung cyclische Nickel-Carboxylate.

Die Verknüpfung von CO₂ mit den 1,3-Dienen kann dabei auf unterschiedliche Weise eintreten. So sind bei IIIa nur zwei (gemäss: C_{CO₂} → C¹ bzw. C_{CO₂} → C²), bei den monosubstituierten 1,3-Dienen IIIb und IIIc hingegen vier Kupplungsprodukte (entsprechend: C_{CO₂} → C¹, C_{CO₂} → C², C_{CO₂} → C³ und C_{CO₂} → C⁴) zu diskutieren. Die daraus resultierenden möglichen Nickelverbindungen IV, V, VI und VII sind in Schema 1 zusammengestellt.



SCHEMA 1

Zur Ermittlung, in welcher Weise die C-C-Verknüpfungen eingetreten sind, wurden die entstandenen Nickela-Komplexe mit CH₃OH/HCl in die entsprechen-

* Ni⁰: (COD)₂Ni mit COD = 1,5-Cyclooctadien; (CDT)Ni mit CDT = 1,5,9-Cyclododecatrien.

** Lig = 1,2-Bis(dicyclohexylphosphino)ethan, DCPE, oder 2,2'-Dipyridin, Dipy.

*** 1,3-Diene (III), a = Butadien, b = Isopren, c = Piperylen.

TABELLE 1

REL. MOLVERHÄLTNIS DER AUS Ni^0 (I), 1,3-DIENEN (III) MIT CO_2 ERHALTENEN NICKELAKOMPLEXE IV/VII IN ABHÄNGIGKEIT VON DER TEMPERATUR UND DEM LIGANDEN (II)

	Lig (II)	1,3-Dien (III)	R'	R''	Temp. (°C)	rel. Molverhältnis ^a von IV/VII	
						IV	VII
A	DCPE	a	H	H	20	1	–
B	Dipy	a	H	H	20	1	–
C	DCPE	b	CH_3	H	20	1	–
D	Dipy	b	CH_3	H	20	5	1
E	DCPE	c ^b	H	CH_3	20	1	1
F	DCPE	c ^c	H	CH_3	60	1	6
G	DCPE	c ^d	H	CH_3	20	1	6
H	DCPE	c ^e	H	CH_3	20	15	1
I	DCPE	c ^e	H	CH_3	60	1	10

^a Molverhältnisse beziehen sich jeweils auf die Summe der entstandenen Ester; IV ergibt VIII und IX bzw. VII entsprechend XII und XIIIb. ^b Ester XIII aus IIIc ist *cis*-konfiguriert, der über V hierzu formal identische Ester X sollte *trans*-konfiguriert sein. ^c *cis/trans* = 33/67. ^d 97% *cis*. ^e 97% *trans*.

den Methylester überführt und diese dann mit Hilfe der GC analysiert.

Die so bei Umsetzung der 1,3-Diene (IIIa–IIIc) mit CO_2 an Ni^0 in Abhängigkeit vom Liganden und der Reaktionstemperatur erhaltenen Ester sind in Tabelle 1 aufgeführt und gleichzeitig zu den Nickela-Komplexen in Korrelation gesetzt. Es sei angemerkt, dass keine Ester nachgewiesen werden konnten, die auf V mit $\text{C}_{\text{CO}_2} \rightarrow \text{C}^2$ und VI mit $\text{C}_{\text{CO}_2} \rightarrow \text{C}^3$ hindeuten.

Da die Nickela-Carboxylate IV und VII als h^3 -Allylkomplexe jeweils zwei Isomere Ester IV \rightarrow VIII + IX bzw. VII \rightarrow XII + XIII liefern, wurden diese zur übersichtlichen Auswertung jeweils zusammengefasst (Tabelle 1).

Die in der Tabelle 1 aufgeführten Daten lassen folgende Rückschlüsse auf die Regioselektivität der C–C-Verknüpfung zu:

- IIIa reagiert mit CO_2 sowohl bei Lig = DCPE als auch Dipy nur zu IV;
- IIIb ergibt mit Lig = DCPE nur IV hingegen mit Dipy neben IV auch VII;
- IIIc liefert die Verknüpfungsprodukte IV und VII, wobei das Molverhältnis IV/VII sowohl vom *cis/trans*-Verhältnis des Eduktes IIIc als auch von der Temperatur abhängt.

So ergibt *trans*-IIIc bei 20°C das Komplexbgemisch IV/VII = 15/1 (kinetische Kontrolle). Wird dieses Isomerengemisch auf 60°C erwärmt (unter Zugabe von *trans*-IIIc und CO_2 (1 bar)), so stellt sich nach 40 h die Isomerenverteilung von IV/VII = 1/10 (thermodynamische Kontrolle) ein.

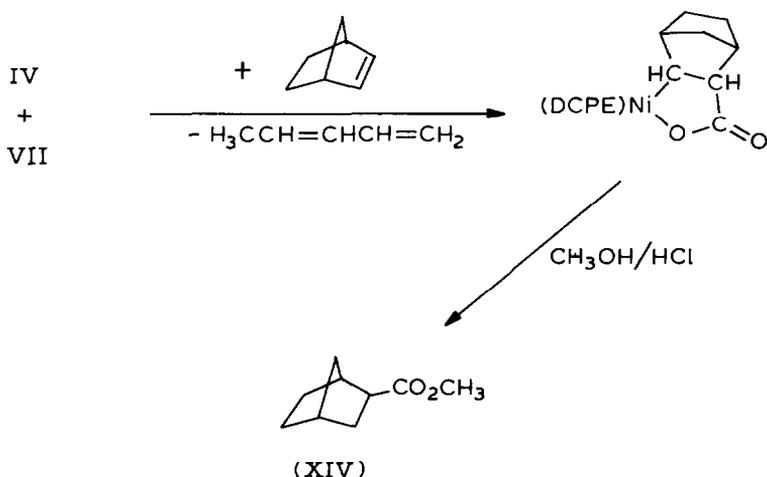
Aus den vorstehenden Befunden lässt sich ableiten:

- dass die Verknüpfung von CO_2 mit 1,3-Dienen bevorzugt gemäss $\text{C}_{\text{CO}_2} \rightarrow \text{C}^1$ und $\text{C}_{\text{CO}_2} \rightarrow \text{C}^4$ eintritt (energetisch begünstigte h^3 -Allylstrukturen) *;
- dass die Regioselektivität der C–C-Kupplung für IIIc temperaturabhängig ist.

Die bei IIIc eintretende temperaturabhängige C–C-Kupplung lässt sich, wie bei Alkenen [9], durch eine Reversibilität der Verknüpfungsreaktion erklären.

* Die Ausbildung einer h^3 -Allylstruktur ist für das Kupplungsprodukt aus 2,3-Dimethylbutadien durch eine Röntgenstrukturanalyse gesichert [8].

Es ist offensichtlich, dass das h^3 -Allylkupplungsprodukt VII ($R'' = \text{CH}_3$ am α -C-Atom zur Carboxylatgruppe) gegenüber der h^3 -Allylstruktur IV ($R'' = \text{CH}_3$ am terminalen C-Atom) thermodynamisch begünstigt ist. In Übereinstimmung mit hier erneut aufgefundenen Reversibilität der C-C-Verknüpfung ist der Befund, dass z.B. das in den Nickela-Komplexen IV und VII fixierte 1,3-Dien IIIc durch Norbornen verdrängt wird, wobei die nachfolgende Veresterung nun den *exo*-Norbornancarbonsäuremethylester XIV [2b] liefert (Schema 2).



SCHEMA 2

Dien-carbonsäuren aus CO_2 /1,3-Diennickela-Komplexen

Nickela-Verbindungen aus CO_2 und 1,3-Dienen liefern mit $\text{CH}_3\text{OH}/\text{HCl}$ Carbonsäureester, die naturgemäss nur noch eine C-C-Doppelbindung enthalten.

Mit anderen Elektrophilen entstehen, entsprechend der bekannten Reaktivität der Ni-C-Bindung, die zu erwartenden Reaktionsprodukte [10].

Ein völlig neuartiger und unerwarteter Reaktionsverlauf ergibt sich, wenn die hier vorgestellten Nickela-Komplexe mit MSA umgesetzt werden.

Lässt man auf eine Suspension des aus Piperylen (IIIc) anfallenden Komplexe-gemisches IV/VII = 1/1 (vgl. Tabelle 1, E) in THF bei 60°C MSA einwirken, so entsteht unmittelbar, ohne Protonolyse, Sorbinsäure (XV) in 40% Ausbeute.

Wird das aus *cis*-IIIc (Tab. 1, G) anfallende Komplexe-gemisch mit MSA umgesetzt, so entsteht XV nur zu 1%. Bei Einsatz des aus *trans*-IIIc (Tab. 1, H) zugänglichen Komplexe-gemisches wird XV wiederum zu ca. 40% gebildet.

Sorbinsäure (XV) kann als n-Carbonsäure nur aus dem unverzweigten Nickela-Komplex IV und nicht aus der *iso*-Verbindung VII entstehen.

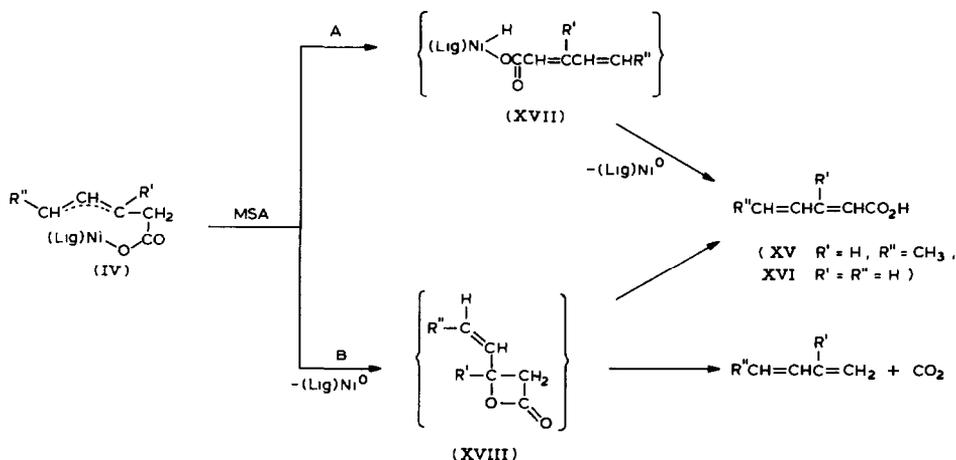
Der *iso*-Komplex VII ist gegenüber IV energetisch begünstigt. Sowohl die Iso-merisierung als auch die Bildung von XV erfordern 60°C , was bedeutet, dass in diesem Temperaturbereich beide Reaktionen nebeneinander ablaufen. Dadurch wird verständlich, dass das Komplexe-gemisch H (Tab. 1) trotz des hohen Anteils an IV $\geq 90\%$ die Sorbinsäure XV wiederum nur zu ca. 40% liefert.

Beim Versuch, dieses neuartige Reaktionsprinzip auch auf die 1,3-Diene IIIa und

IIIb zu übertragen, stellten wir fest:

- (a) Nickela-Komplexe aus Isopren (IIIb) lassen sich nicht in die entsprechenden Diencarbonsäuren umwandeln;
 (b) Nickela-Komplexe aus Butadien (IIIa) liefern nur dann 2,4-Pentadiensäure (XVI), wenn zur Kupplung als Ligand DCPE (25% Ausbeute) und nicht Dipy eingesetzt wird.

Zur Bildung der Diencarbonsäuren XV und XVI aus den Nickela-Komplexen vom Typ IV sind unterschiedliche Reaktionsabläufe zu diskutieren (Schema 3).



SCHEMA 3

So erfolgt unter dem Einfluss von MSA nach:

(A) zunächst eine β -Wasserstoffeliminierung zu XVII, worauf eine reduktive Eliminierung unmittelbar die Diencarbonsäuren freisetzt.

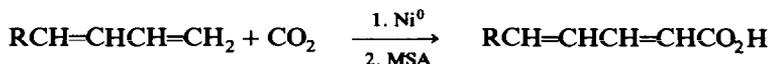
Dieser Reaktionsweg wird für die Entstehung der But-3-ensäure aus Oxanickelacyclohexanon (hergestellt durch oxidative Addition cyclischer Anhydride an Ni⁰ [11]) vorgeschlagen;

(B) unter reduktiver Eliminierung die Bildung vinylysubstituierter β -Lactone XVIII, welche durch Isomerisierung die entsprechenden Diensäuren XV und XVI liefern oder in CO₂ und 1,3-Diene zerfallen [12].

Für die von uns favorisierte Reaktionsfolge B sprechen die Befunde, dass bei Einwirkung von MSA auf die Kupplungsprodukte aus CO₂ und Butadien bzw. Isopren das verknüpfte CO₂ zum Teil wieder freigesetzt wird (ca. 70% beim Isopren-Nickela-Komplex).

Ganz offensichtlich entscheiden die Substituenten R' und R'' der intermediären Lactone XVIII darüber, ob eine Isomerisierung zu den Diencarbonsäuren oder eine Spaltungsreaktion erfolgt.

Die Reaktionsfolge gemäss:



(IIIa: R = H;

IIIc: R = CH₃)

(XVI: R = H; 25%;

XV: R = CH₃; 40%)

stellt die erste Übergangsmetall-induzierte Synthese einer Diencarbonsäure aus 1,3-Dienen und CO_2 unter Erhalt des Diengerüsts [13] dar, was formal einer Insertion des CO_2 in eine vinyliche C–H-Bindung entspricht.

Ob sich eine solche Diencarbonsäure-Synthese auch katalytisch durchführen lässt, ist Gegenstand weiterer Untersuchungen.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Luftausschluss mit Argon als Schutzgas durchgeführt. IR: Nicolet 7199 FT-IR. ^{13}C -NMR: Bruker WM 300 FT (300 MHz, ^1H -Breitband-entkoppelt); Lösungsmittel CDCl_3 ; TMS als interner Standard (Temp. -30°C). Die Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium der Firma Dornis & Kolbe, Mülheim-Ruhr, durchgeführt.

Herstellung und Veresterung der Nickela-Komplexe aus $(\text{COD})_2\text{Ni}$, DCPE, CO_2 und 1,3-Dienen.

Herstellung

(a) *Ausgehend von 1,3-Butadien (IIIa) (typische Arbeitsvorschrift).* Eine Suspension von 2.0 g (7.3 mmol) $(\text{COD})_2\text{Ni}$ [14], 3.1 g (7.3 mmol) DCPE und 2.5 g (46.3 mmol) Butadien in 50 ml THF wird bei -78°C mit CO_2 gesättigt, unter CO_2 -Atmosphäre (1 bar) auf Raumtemperatur erwärmt und 48 h gerührt. Nach Abdestillieren des Solvens im Vakuum (2×10^{-4} bar) bis auf ca. 10 ml und Zugabe von 50 ml Pentan wird der ausgefallene Feststoff abfiltriert, mit Pentan gewaschen und getrocknet.

Erhalten: 3.1 g (5.4 mmol; 74%); Fp. 158°C (Zers.), orange, diamagnetisch. Analyse: Gef.: C, 63.91; H, 9.76; Ni, 10.15; P, 10.70. $\text{C}_{31}\text{H}_{54}\text{NiO}_2\text{P}_2$ (579.4) ber.: C, 64.26; H, 9.39; Ni, 10.13; P, 10.69%. IR (KBr): $\nu(\text{CO})$ 1608 cm^{-1} .

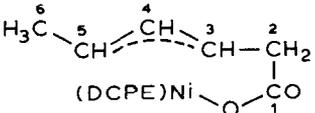
(b) *Ausgehend von Isopren (IIIb).* Eingesetzt: 1.5 g (5.5 mmol) $(\text{COD})_2\text{Ni}$, 2.3 g (5.5 mmol) DCPE, 2.5 g (36.8 mmol) Isopren, 40 ml THF.

Erhalten: 2.5 g (4.2 mmol, 76%); Fp. 135°C (Zers.), orange, diamagnetisch. Analyse: Gef.: C, 64.68; H, 9.23; Ni, 9.97; P, 10.41. $\text{C}_{32}\text{H}_{56}\text{NiO}_2\text{P}_2$ (593.5) ber.: C, 64.76; H, 9.51; Ni, 9.89; P, 10.44%. IR (KBr): $\nu(\text{CO})$ 1603 cm^{-1} .

(c) *Ausgehend von Piperylen (IIIc).* Eingesetzt: 2.0 g (7.3 mmol) $(\text{COD})_2\text{Ni}$, 3.1 g (7.3 mmol) DCPE, 2.5 g (36.8 mmol) Piperylen, 50 ml THF.

Erhalten: 3.0 g (5.1 mmol, 70%); Fp. 123°C (Zers.), orange, diamagnetisch. Analyse: Gef.: C, 65.01; H, 9.69; Ni, 9.54; P, 10.06. $\text{C}_{32}\text{H}_{56}\text{NiO}_2\text{P}_2$ (593.5) ber.: C, 64.76; H, 9.51; Ni, 9.89; P, 10.44%. IR (KBr): $\nu(\text{CO})$ 1605 cm^{-1} .

^{13}C -NMR δ (ppm) für Kupplungsprodukt IV aus *trans*-Piperylen (vergl. H, Tabelle 1).

	C^1 : 181.84
	C^2 : 38.70
	C^3 : 83.49
	C^4 : 107.79
	C^5 : 59.17
	C^6 : 20.26

(2) Veresterung mit $\text{CH}_3\text{OH} / \text{HCl}$

(a) Des CO_2 -Butadien-Kupplungsproduktes (typische Arbeitsvorschrift). 1.1 g (1.9 mmol) der Nickelverbindung aus Exp. 1(a) werden bei -78°C mit 10 ml einer 10 N methanolischen HCl-Lösung versetzt, auf 20°C erwärmt, ca. 16 h gerührt, nach Zugabe von 20 ml H_2O ausgeethert, die Etherphase mit gesättigter NaHCO_3 -Lösung geschüttelt, mit H_2O neutral gewaschen, über MgSO_4 getrocknet, eingengt und das entstandene Estergemisch gaschromatographisch analysiert.

Erhalten: 4-Pentensäuremethylester (Vergleich mit Referenzsubstanz).

(b) Des CO_2 -Isopren-Kupplungsproduktes. Durchführung wie bei Exp. 2(a) beschrieben.

Erhalten: 3-Methyl-4-pentensäuremethylester (Isolierung durch präparative GC; $^1\text{H-NMR}$ identisch mit Referenzsubstanz).

(c) Des CO_2 -Piperylen-Kupplungsproduktes. Durchführung wie bei Exp. 2(a) beschrieben.

Erhalten: *cis*-3-Hexensäuremethylester, 2-Methyl-*cis*-3-pentensäuremethylester, 2-Methyl-4-pentensäuremethylester (Vergleich mit Referenzsubstanzen) (relative Molverhältnisse vgl. Tabelle 1).

Umsetzungen der Nickela-Komplexe mit MSA

(a) Des CO_2 -Butadien-Kupplungsproduktes (Lig = DCPE) (typische Arbeitsvorschrift). 1.8 g (31 mmol) der Nickelverbindung aus Exp. 1(a) werden in 40 ml THF mit 0.61 g (6.2 mmol) MSA versetzt und 48 h bei 20°C gerührt. Das Lösungsmittel wird anschliessend abgedampft und der Rückstand sublimiert (120°C , 10^{-4} bar).

Erhalten: 76 mg (0.78 mmol, 25%) 2,4-Pentadiensäure. $^1\text{H-NMR}$ identisch mit Referenzsubstanz.

(b) Des CO_2 -Piperylen-Kupplungsproduktes (Lig = DCPE). 2.0 g (3.4 mmol) Nickela-Komplex aus Exp. 1(c) werden in 40 ml THF mit 0.67 g (6.8 mmol) MSA versetzt und unter Rückfluss 24 h erhitzt, das Lösungsmittel wird anschliessend abgedampft und der Rückstand sublimiert (120°C , 10^{-4} bar).

Erhalten: 152 mg (1.4 mmol, 40%) Sorbinsäure (IR-Vergleich).

Umsetzung des CO_2 -Piperylen-Kupplungsproduktes mit Norbornen

1.5 g (2.5 mmol) Nickela-Komplex aus Exp. 1(c) werden in 40 ml Toluol suspendiert und unter Zugabe von 2.0 g (21.3 mmol) Norbornen in CO_2 -Atmosphäre (1 bar) 40 h auf 60°C erwärmt, das Solvens wird anschliessend im Vakuum (2×10^{-4} bar) abdestilliert, der Rückstand bei -78°C mit 10 ml einer 10 N methanolischen HCl-Lösung versetzt, auf Raumtemperatur erwärmt, 24 h gerührt, nach Zugabe von 50 ml H_2O die saure wässrige Phase ausgeethert, die Etherphase mit NaHCO_3 -Lösung geschüttelt, neutral gewaschen, über MgSO_4 getrocknet, eingengt und das entstandene Estergemisch gaschromatographisch analysiert.

Erhalten: 141 mg (0.9 mmol, 36%) *exo*-Norbornan-2-carbonsäuremethylester (Vergleich mit Referenzprobe); Gesamtmenge an *cis*-3-Hexensäuremethylester, 2-Methyl-*cis*-3-pentensäuremethylester und 2-Methyl-4-pentensäuremethylester < 2%.

Literatur

- 1 G. Burkhart und H. Hoberg, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 75; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) 76; *Angew. Chem. Suppl.*, (1982) 147.

- 2 (a) H. Hoberg und D. Schaefer, *J. Organomet. Chem.*, 236 (1982) C28; (b) H. Hoberg und D. Schaefer, *ibid.*, 251 (1983) C51.
- 3 H. Hoberg, D. Schaefer und G. Burkhart, *J. Organomet. Chem.*, 228 (1982) C21.
- 4 H. Hoberg und D. Schaefer, *J. Organomet. Chem.*, 238 (1982) 383.
- 5 H. Hoberg und B.W. Oster, *J. Organomet. Chem.*, 266 (1984) 321.
- 6 D. Walther und E. Dinjus, *Z. Chem.*, 22 (1982) 228.
- 7 H. Hoberg und D. Schaefer, *J. Organomet. Chem.*, 255 (1983) C15.
- 8 D. Walther, E. Dinjus, J. Sieler, N.N. Thanh, W. Schade und I. Leban, *Z. Naturforsch. B*, 38 (1983) 835.
- 9 H. Hoberg, D. Schaefer, G. Burkhart, C. Krüger und M. Romao, *J. Organomet. Chem.*, 266 (1984) 203; siehe auch Lit. 2b.
- 10 D. Walther, E. Dinjus und J. Sieler, *Z. Chem.*, 23 (1983) 237.
- 11 K. Sano, T. Yamamoto und A. Yamamoto, *Chem. Lett.*, (1983) 115.
- 12 A. Noels und P. Lefebvre, *Tetrahedron Letters*, 32 (1973) 3035; H.J. Hagemeyer, *Ind. Eng. Chem.*, 41 (1949) 765; vgl. auch techn. Darstellung von Acrylsäure aus Propiolacton: Celanese Corp. of AM., US-Pat. 3176042, 1959.
- 13 Das hier vorgestellte neuartige Reaktionsprinzip lässt sich auch dann realisieren, wenn 1,3-Diene mit Kohlenmonoxid und sek. Aminen an Ni^{II}-Komplexen umgesetzt werden: H.J. Riegel und H. Hoberg, *J. Organomet. Chem.*, 260 (1984) 121.
- 14 B. Bogdanović, M. Króner und G. Wilke, *Liebigs Ann. Chem.*, 150 (1966) 1.