

Preliminary communication

NICKEL(0)-INDUZIERTE C—C-VERKNÜPFUNG ZWISCHEN KOHLENDIOXID UND ETHYLEN SOWIE MONO- ODER DI-SUBSTITUIERTEN ALKENEN

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 3. Mai 1983)

Summary

The nickel(0)-induced coupling of CO₂ with ethylene or with mono- or di-substituted alkenes is described. The regioselectivity of this reaction has been determined.

Einleitung

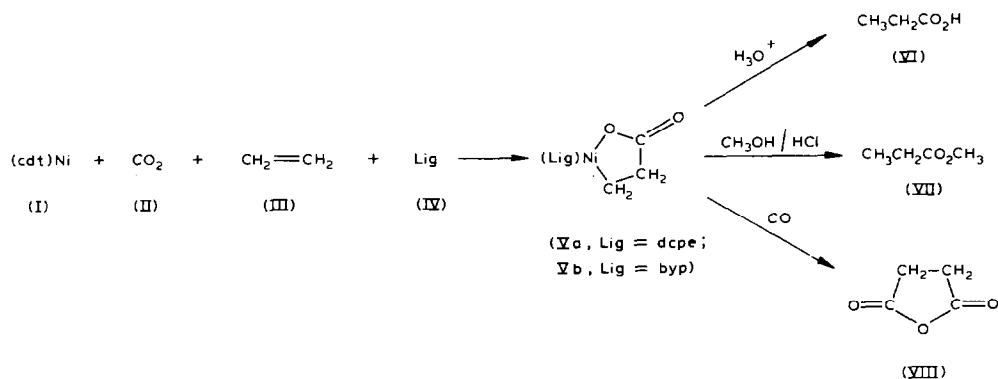
Gezielte C—C-Verknüpfungen zwischen Kohlendioxid und ungesättigten Verbindungen am Ligand/Ni⁰-System [1–4] lassen sich auch mit Ethylen sowie nichtaktivierten mono- bzw. di-substituierten Alkenen realisieren.

Ergebnisse

So entstehen aus (cdt)Ni (I) (cdt = 1,5,9-Cyclododecatrien), CO₂ (II), Ethylen (III) und einem Chelat-Liganden (Lig) (IV) wie 1,2-Bis(dicyclohexylphosphino)ethan (dcpe) (IVa) oder 2,2'-Bipyridin (bpy) (IVb) (Molverhältnis, I/II/III/IV = 1/1/5/1) in Toluol bzw. Tetrahydrofuran (THF) bei 20°C die Oxanickelacyclopentanone Va (50%; gelb-grün; Fp 170°C (Zers.); IR (KBr) 1620 cm⁻¹ (ν(CO)) und Vb (85%; rot; Fp 228°C Zers.); IR (KBr) 1635 cm⁻¹ (ν(CO)).

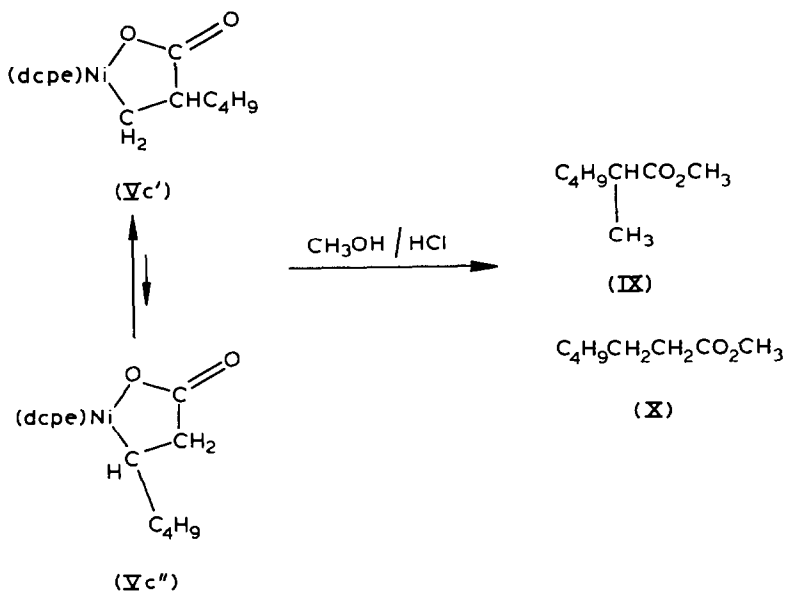
Va ist in Toluol mässig, in THF gut, Vb in beiden Solventien schwer löslich. Umsetzung von Va bzw. Vb mit konz. HCl ergibt Propionsäure (VI) (60 bzw. 65%), mit CH₃OH/HCl Propionsäuremethylester (VII) (65 bzw. 72%), während durch Einwirkung von CO (1 bar) auf Va in THF Bernstein-säureanhydrid (VIII) (80%) entsteht.

Die regioselektivität der C—C-Verknüpfung (NiC¹/NiC²) bei monosubstituierten Alkenen ist temperaturabhängig. So ergibt die Umsetzung von I, II und IVa (IVb induziert CO₂-Disproportionierung [1]) mit 1-Hexen bei 20°C (Toluol, 7 Tage) das Isomerenverhältnis Vc'/Vc'' = 4/1 (Ausbeute:



Vc' + Vc'' 45%; gelb-grün; Fp 164°C (Zers.); IR (KBr): 1630 cm⁻¹ (ν(CO)), bei 60°C (Toluol, 40 h) hingegen in einer überwiegend thermodynamisch kontrollierten Reaktion (Stabilität Ni-C¹ > Ni-C²) Vc'/Vc'' = 25/1 (ermittelt durch GC-Analyse der Methyl ester IX/X). Wird das bei 20°C erhaltene Isomerengemisch in Toluol unter Zusatz von 1-Hexen und CO₂ 40 h auf 60°C erwärmt, so ergibt sich wiederum Vc'/Vc'' = 25/1. Dieses Ergebnis lässt sich durch Reversibilität des C-C-Verknüpfungsschrittes erklären. Propen zeigt ein analoges Reaktionsverhalten.

Auch 1,2-disubstituierte Alkene reagieren zu Verbindungen vom Typ V. So entsteht aus 3-Hexen (Lig = IVa, Toluol, 7 Tage, 20°C) das entsprechende Oxanickelacyclopentanon (30%; gelb-grün; Fp 165°C (Zers.); IR (KBr): 1630 cm⁻¹ (ν(CO)), welches mit CH₃OH/HCl 2-Ethylpentansäuremethyl ester (35%) liefert. Die hier vorgestellte C-C-Verknüpfung könnte ein erster Schritt in Richtung nickelkatalysierter Reaktionen von Ethylen und seinen Homologen mit CO₂ sein.



Arbeitsvorschrift

Zu einer Suspension von 1.0 g (4.5 mmol) I [5] in 50 ml Toluol werden bei -78°C 108 ml (ca. 4.5 mmol) II, 540 ml (ca. 22.5 mmol) III und 1.9 g (4.5 mmol) IVa gegeben; das Reaktionsgemisch wird auf Raumtemperatur erwärmt und 7 Tage gerührt. Nach Abziehen des Toluols im Ölpumpenvakuum bis auf ca. 5 ml und Zugabe von 100 ml Pentan fällt Va als schwerlöslicher Niederschlag an. Beim Einsatz des Liganden IVb (stöchiometrischer Einsatz von CO_2 unbedingt erforderlich!) fällt Vb in THF unmittelbar als schwerlöslicher Komplex aus.

Analysen: Va Gef.: C, 62.94; H, 9.66; Ni, 10.46; P, 11.22. $\text{C}_{29}\text{H}_{52}\text{NiO}_2\text{P}_2$ (553.4) ber.: C, 62.94; H, 9.47; Ni, 10.61; P, 11.19%.

Vb Gef.: C, 53.51; H, 4.44; N, 10.13; Ni, 21.42. $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{NiO}_2$ (287.0) ber.: C, 54.41; H, 4.21; N, 9.76; Ni, 20.46%.

Die Umsetzungen mit 1-Propen, 1-Hexen und 3-Hexen wurden analog durchgeführt.

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 D. Walther, E. Dinjus und V. Herzog, *Z. Chem.*, **22** (1982) 303.
- 3 D. Walther und E. Dinjus, *Z. Chem.*, **22** (1982) 228.
- 4 H. Hoberg und D. Schaefer, *J. Organomet. Chem.*, **236** (1982) C28.
- 5 B. Bogdanovic, M. Kröner und G. Wilke, *Liebigs Ann. Chem.*, **699** (1966) 1.