

Preliminary communication

Nickel(0)-induzierte CC-Verknüpfung zwischen CO₂ und 1,3-Butadien zu C₉-Mono- oder C₁₈-Di-carbonsäuren

Heinz Hoberg ^{*}, Yolande Peres, Armin Milchereit und Sabine Gross

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

(Eingegangen den 15. Februar 1988)

Abstract

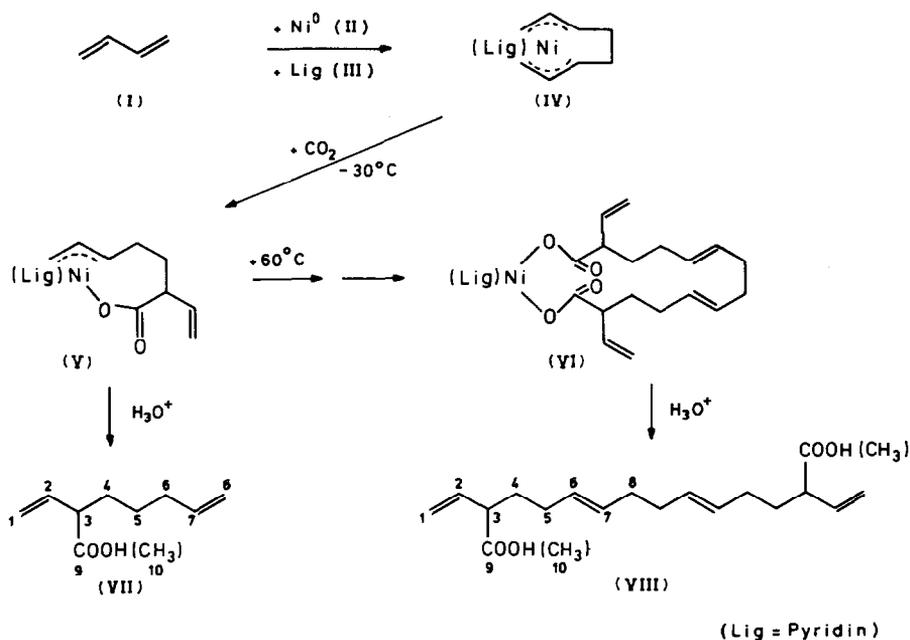
1,3-Butadiene reacts with carbon dioxide in the presence of a pyridinenickel(0) system to form either mono- or di-carboxylates, depending on the temperature. By this method C₉-mono- or C₁₈-dicarboxylic acids can be prepared stoichiometrically in good yields.

Kohlendioxid wird an Übergangsmetall-Komplexen so aktiviert, dass CC-Verknüpfungen mit CC-Mehrfachbindungen möglich werden [1]. Wahlweise können dabei an Ni⁰- oder Fe⁰-Systemen stöchiometrische [2] oder gar katalytische [3] Reaktionen resultieren.

Wir berichten hier über eine neue, in guten Ausbeuten verlaufende Umsetzung des CO₂ mit 1,3-Butadien. In Abhängigkeit von der Temperatur entstehen hierbei im Zuge der Hydrolyse Mono- oder Di-carbonsäuren, in denen entweder zwei oder vier linear verknüpfte Butadienmoleküle die Basiskette bilden. Mit dem als Liganden bisher wenig genutzten Pyridin fanden wir diese neuartige CC-Verknüpfung am Ni⁰-System.

Lässt man auf eine Lösung von 1,3-Butadien (I), (COD)₂Ni (II) und Pyridin (III) (Molverhältnis II/III 1/2) Kohlendioxid in Tetrahydrofuran (THF) bei 60 °C einwirken, so liefert die anschliessende Hydrolyse die Di-carbonsäure VIII in ca. 81% Ausbeute. Wird hingegen die Umsetzung nicht bei +60 °C, sondern bei –30 °C durchgeführt, und protolysiert man auch bei dieser Temperatur, so wird nun die Mono-carbonsäure VII in ca. 59% isoliert (Schema 1). Beide Säuren wurden als Methylester identifiziert.

Eingeleitet wird die Reaktionsfolge durch die bekannte CC-Kupplung von zwei Butadieneinheiten zu IV. Durch Insertion von CO₂ entsteht daraus das Mono-carboxylat V, woraus durch Hydrolyse die Mono-carbonsäure VII gebildet wird. Das η³-Allylcarboxylat V stellt andererseits auch die Vorstufe zum Di-carboxylat VI dar, aus dem durch H₃O⁺ die Di-carbonsäure VII freigesetzt wird. Die hier



Schema 1.

postulierte, unter CC-Verknüpfung verlaufende Umwandlung vom Mono- zum Di-carboxylat gemäss $\text{V} \rightarrow \text{VI}$ steht im Einklang mit der Bildung von 1,5-Hexadien durch Einwirkung von starken Basen auf η^3 -Allyl-nickelhalogenide [4].

Die vorliegenden Ergebnisse belegen, wie durch Variation des Liganden und der Temperatur neuartige CC-Verknüpfungen am Ni^0 -System eingeleitet werden können. Eine nun angelegte Suche nach anderen Ligand-Systemen lässt weitere interessante CC-Verknüpfungen zwischen CO_2 und CC-Mehrfachbindungen an Übergangsmetallkomplexen erwarten.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Luftausschluss in ausgeheizten Apparaturen ausgeführt. Massenspektren: Finnigan MS 8230 und Varian MAT CH 7 (GC-MS Kopplung); ^1H -NMR-Spektren: Bruker AM-200; ^{13}C -NMR-Spektren: Bruker WM-300.

Herstellung von VII. In einen auf -40°C gekühlten Stahlautoklaven (200 ml) wird eine Mischung von 2.11 g (7.66 mmol) $(\text{COD})_2\text{Ni}$, 1.27 g (16.1 mmol) Pyridin und 6.50 g (120 mmol) 1,3-Butadien in 60 ml THF eingefüllt. Danach wird CO_2 (10 bar) aufgespresst, unter Rühren auf -30°C gebracht und 36 h bei dieser Temperatur gehalten. Danach wird die Reaktionslösung bei -30°C filtriert. Der gelbe Feststoff wird mit 10 ml einer 6N methanolischen HCl bei -40°C versetzt, auf Raumtemperatur gebracht und 10 h gerührt. Die Lösung wird mit festem NaHCO_3 neutralisiert, filtriert, das Lösungsmittel abdestilliert und der verbleibende Rückstand in der präparativen Gaschromatographie aufgetrennt.

Erhalten: 759 mg (4.52 mmol, 59%) 1,7-Octadien-3-carbonsäuremethylester (VII). MS: m/z 168; ^1H -NMR (CDCl_3 , 20°C , 200 MHz): δ (ppm) 1.37–1.70 (m, 4H, 4-

H, 5-H), 2.06 (q, 2H, 6-H), 3.02 (q, 1H, 3-H), 3.69 (s, 3H, 10-H), 4.90–5.10 (m, 4H, 1-H, 8-H), 5.65–5.82 (m, 2H, 2-H, 7-H); ausserdem wurden noch 308 mg (1.84 mmol, 24%) eines Strukturisomeren von VII erhalten. Die Lage der Doppelbindungen wurde nicht bestimmt.

Herstellung von VIII. In einen auf -20°C gekühlten Stahlautoklaven (200 ml) wird eine Mischung von 1.10 g (4.04 mmol) $(\text{COD})_2\text{Ni}$, 0.67 g (8.48 mmol) Pyridin und 6.50 g (120 mmol) 1,3-Butadien in 60 ml THF eingefüllt. Danach wird CO_2 (10 bar) aufgepresst, unter Rühren auf $+60^{\circ}\text{C}$ gebracht und 36 h bei dieser Temperatur gehalten. Von der erkalteten Reaktionslösung wird das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert, der Rückstand mit ca. 20 ml 2N H_2SO_4 hydrolysiert und mit Diethylether mehrfach extrahiert. Die organische Phase wird nun mit einer 1N NaOH-Lösung mehrfach ausgeschüttelt. Dann wird die alkalische wässrige Phase mit verdünnter H_2SO_4 angesäuert, erneut mit Diethylether extrahiert und danach die etherische Phase über MgSO_4 getrocknet. Nach Abdestillieren des Ethers wird der Rückstand mit 10 ml einer 6N methanolischen HCl bei -40° versetzt, auf Raumtemperatur gebracht und 10 h gerührt. Die Lösung wird mit festem NaHCO_3 neutralisiert, filtriert, vom Lösungsmittel befreit und anschliessend im Hochvakuum bei 190°C destilliert.

Erhalten: 53.6 mg (0.32 mmol, 8%) 2-Methylen-3-vinylcyclopentancarbonsäuremethylester [3], 1090 mg (3.27 mmol, 81%) 1,6,10,15-Hexadecatetraen-3,14-dicarbonsäuremethylester (VIII). MS: Molekulargewichtsbestimmung mit Hilfe CI (Reaktionsgas NH_3) $335 = [M + H]^+$; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 20°C , 200 MHz): δ (ppm) 1.54 (dq, 4-H), 1.77 (dq, 4-H), 2.00 (m, 5-H, 8-H), 3.01 (q, 3-H), 3.60 (s, 10-H); 5.06 (d, 1-ZH), 5.07 (d, 1-EH), 5.4 (m, 6-H, 7-H), 5.78 (ddd, 2-H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 40°C , 300 MHz): δ (ppm) 174.3 (s, C-9), 135.9 (d, $J(\text{C-H})$ 158 ± 2 Hz, C-2), 130.8, 129.2 (d, $J(\text{C-H})$ 150 ± 2 Hz, C-6, C-7), 117.1 (t, $J(\text{C-H})$ 156 ± 1 Hz, C-1), 51.6 (q, $J(\text{C-H})$ 147 ± 1 Hz, C-10), 49.3 (d, $J(\text{C-H})$ 131 ± 2 Hz, C-3), 32.5, 31.8, 29.8 (t, $J(\text{C-H})$ 127 ± 1 , 131 ± 1 , 126 ± 1 Hz, C-4, C-5, C-8);

Literatur

- 1 M. Aresta, G. Forti (Hrsg.), Carbon Dioxide as Source of Carbon, Biochemical and Chemical Uses, D. Reidel Publ., Dordrecht, NATO ASI Series C, Vol. 206, 1987; P. Braunstein, D. Matt und D. Nobel, Chem. Rev., im Druck.
- 2 H. Hoberg, K. Jenni, K. Angermund und C. Krüger, Angew. Chem. 99 (1987) 141; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 26 (1987) 153 und dort zit. Lit.; H. Hoberg, Y. Peres, C. Krüger und Y.-H. Tsay, Angew. Chem., 99 (1987) 799; Angew. Chem. Int. Ed., 26 (1987) 771 und dort zit. Lit.
- 3 H. Hoberg, A. Milchereit und S. Gross, Angew. Chem., 99 (1987) 567; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 26 (1987) 571.
- 4 P.W. Jolly, G. Wilke, The Organic Chemistry of Nickel, Vol. 1, Kap. 6, S. 343, Academic Press, New York, 1974.