

Journal of Organometallic Chemistry, 403 (1991) C19–C22
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 21569PC

Preliminary communication

Ein neuartiger Ligandentyp zur CC-Verknüpfung von Cycloalkenen mit CO₂ am (Lig)Ni⁰-System, Folgereaktionen

Heinz Hoberg *, Alfredo Ballesteros und Andrei Sigan

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

(Eingegangen den 23. November 1990)

Abstract

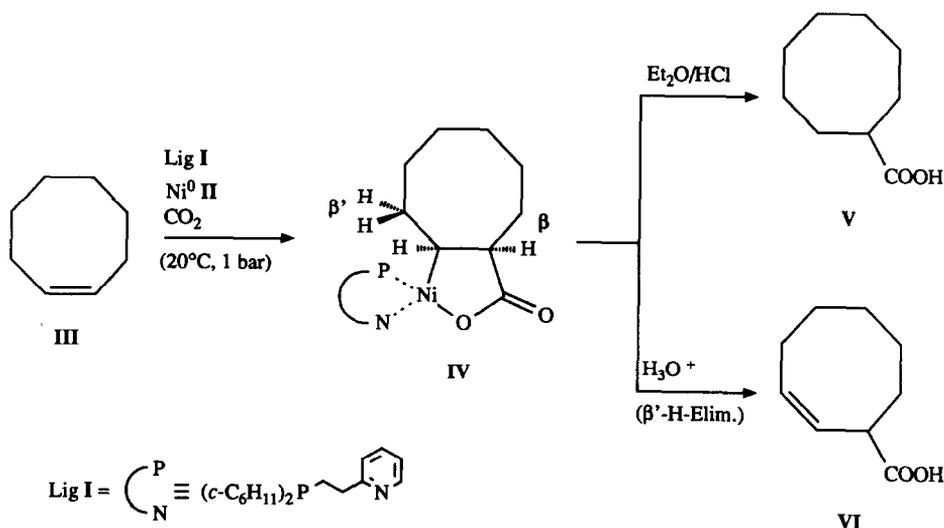
Cyclooctene reacts with CO₂ on the (Lig)Ni⁰-system I [Lig = (°C₆H₁₁)₂PCH₂CH₂-2-Pyridyl] to form the bicyclic complex IV containing a five-membered ring unit. Protonolysis of this complex with Et₂O/HCl yields quantitatively cyclooctyl carboxylic acid V, while treatment with dilute inorganic acids causes a sequence of reactions to occur which lead to the formation of β-γ-unsaturated cyclooctenyl carboxylic acid VI (92%).

Schon mehrfach wurde von uns belegt, wie CO₂ an (Lig)Ni⁰ so aktiviert wird, daß bei Anwesenheit von Alkinen oder Alkenen CC-Kupplungsreaktionen eintreten. Diese Oxa-Nickela-Fünfringkomplexe sind ausgezeichnete Edukte für die präparative Chemie [1]. Als Liganden wurden hierzu überwiegend Chelatbildner wie Diphosphane oder Diamine, weiterhin auch noch das bicyclische Amidin DBU eingesetzt [2].

Wir stellen nun einen neuartigen Ligandentyp vor, der auch die 1/1 CC-Kupplung cyclischer Alkene mit CO₂ am Ni⁰-Komplex in hoher Ausbeute schon bei 20 °C realisiert. Umsetzungen dieser bicyclischen Nickela-Ringsysteme mit protonenaktiven Substraten zeigen jedoch ein unerwartetes Reaktionsverhalten. In dem heterodifunktionellen Liganden, (°C₆H₁₁)₂PCH₂CH₂-2-pyridyl (I) fanden wir einen geeigneten Chelatbildner der dies ermöglichte.

Lässt man auf eine Lösung des Liganden I, (CDT)Ni⁰ (II) (CDT = t,t,t-1,5,9-Cyclododecatrien), Cycloocten (III) (Molverhältnis 1 : 1 : 40) in THF bei 20 °C CO₂ (1 bar) im Verlauf von ca. 48 h sehr langsam einwirken (eine rasche Zugabe von CO₂ fördert die Disproportionierung gemäß: 2 CO₂ → CO₃²⁻ + CO) [3], so entsteht eine orange-gefärbte Suspension aus dem der bicyclische Nickela-Komplex IV als Feststoff in ca. 88% Ausbeute anfällt (Schema 1).

IV ist diamagnetisch und zeigt im IR-Spektrum (KBr) eine starke ν(C=O)-Bande bei 1635 cm⁻¹. IV schmilzt bei 160 °C unter Zersetzung. Aus dem ¹³C-NMR Daten (*d*₇-DMF) ergibt sich ein *J*(PC)-Wert von 23.0 Hz. Dies bestätigt, daß das P-Atom von I im planaren Gerüst von IV eine *trans*-Position zum O-Atom der Carboxy-



Schema 1. Carbonsäuren aus Cycloocten und CO_2 am $(\text{Lig})\text{Ni}^0$, durch Einwirkung verschiedener Protonolyseagenzien.

latgruppe einnimmt. Ein *cis*-konfiguriertes System müßte einen $J(\text{PC})$ -Wert von ca. 60 Hz ergeben.

Führt man die Protonolyse von **IV** zunächst mit einer etherischen HCl -Lösung unter Ausschluß von Feuchtigkeit durch und bringt dann die blaugefärbte Suspension durch Zugabe von Wasser in Lösung, so entsteht die gesättigte Cyclooctancarbonsäure **V** in ca. 95%. Läßt man hingegen auf eine Suspension von **IV** in Ether unmittelbar eine 2 *N* H_2SO_4 oder eine wässrige HCl -Lösung einwirken, so entsteht neben ca. 6% an **V** als Hauptkomponente nun die ungesättigte Carbonsäure **VI** mit einer CC -Doppelbindung in β - γ -Position in 92% (Schema 1).

Das unterschiedliche Reaktionsverhalten von **IV** gegenüber Et_2OH^+ im Vergleich zu H_3O^+ ist möglicherweise dadurch zu erklären, daß das locker gebundene H^+ in H_3O^+ gezielt an dem Pyridylstickstoff von **I** in **IV** angreift. Dadurch wird das in **IV** vorliegende $16e^-$ in ein $14e^-$ System überführt, was zu einer β' -H-Eliminierung nun wiederum befähigt ist [4]. Im Gegensatz hierzu induziert das Et_2OH^+ -System in $\text{Et}_2\text{O}/\text{HCl}$ die klassische Protonolyse der $\text{Ni}-\text{C}-\sigma$ -Bindung in **IV**, woraus dann das **V** wird. Ein Angriff von H^+ an den n - und/oder π -Elektronen der Carboxylatgruppe ist ebenfalls denkbar.

Es ist unseres Wissens das erste Mal, daß durch einen Wechsel der Protonolyseagenzien, von R_2OH^+ zu H_3O^+ , in Kombination mit einer metallorganischen Verbindung, eine derart dramatische Reaktivitätsveränderung bewirkt wird. Über die sich daraus ergebenden Folgerungen, insbesondere bei Einsatz anderer cyclischer Alkene, werden wir gesondert berichten.

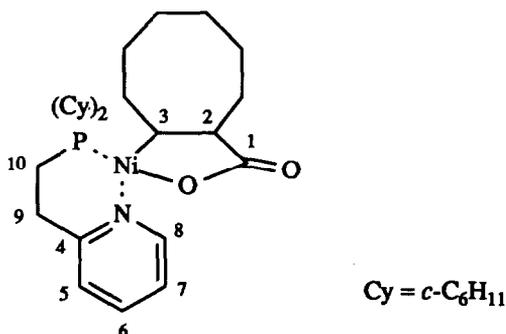
Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Luftausschluss in ausgeheizten Apparaturen durchgeführt. Die Schmelzpunkte wurden in Kapillarröhrchen mit einer Büchi-Schmelzpunktsapparatur ermittelt. IR-Spektren: Nicolet 7199 FT-IR. Massen-

spektren: Finnigan MAT CH5 bei 70 eV. ^1H -NMR-Spektren: Bruker AC 200 bei 200.1 MHz, interner Standard TMS. ^{13}C -NMR-Spektren: Bruker AC 200 bei 50.3 MHz und Bruker WM 300 bei 75.46 MHz, interner Standard TMS. ^{31}P -NMR-Spektren: Bruker AC 200 bei 81.01 MHz, interner Standard H_3PO_4 . Die Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium der Firma Dornis & Kolbe, Mülheim a.d. Ruhr durchgeführt.

Herstellung des Oxanickela-bicyclischen-Komplexes IV.

Zunächst wird eine Lösung von 2.76 g (12.48 mmol) $(\text{CDT})\text{Ni}^0$ (II) [5], 3.76 g (12.48 mmol) Ligand I [6], 56 g (ca. 500 mmol) Cycloocten (III) in 100 ml THF bei ca. -40°C hergestellt. Nach Erwärmung auf RT werden über eine Bürette innerhalb von ca. 48 h 612 ml (ca. 24.8 mmol) CO_2 langsam zugegeben. Danach werden ca. 2/3 des THF abgezogen und durch ca. 80 ml Diethylether ersetzt, der entstandene Niederschlag abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Erhalten: 5.68 g (10.96 mmol, 88%) IV. Fp.: 160°C (Zers.); korrekte Elementaranalyse. IR(KBr): $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1635 cm^{-1} .

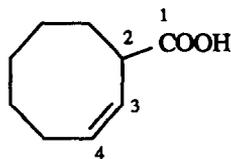


^{31}P -NMR (d_7 -DMF, 23°C , 81.0 MHz): δ 36.1 (s) ppm. ^1H -NMR (d_7 -DMF, 23°C , 200.1 MHz): δ 8.98 (m, 1H, H^8), 7.85 (m, 1H, H^6), 7.33 (m, 2H, H^5 , H^7), 3.2 (m, 2H, H^9), 2.6 (m, 2H), 2.3–1.1 (m, 36H) ppm. ^{13}C -NMR (d_7 -DMF, -10°C , 75.46 MHz): δ 184.9 (s, C^1), 161.2 (s, $J(\text{PC}) = 1.5\text{ Hz}$, C^4), 151.6 (d, C^8), 139.1 (d, C^6), 124.8 (d, C^5/C^7), 123.1 (d, C^5/C^7), 54.9 (d, C^2), 34.8 (d, $J(\text{PC}) = 27.3\text{ Hz}$), 33.7 (d, $J(\text{PC}) = 23.7\text{ Hz}$), 31.8 (t), 31.1–26.7 (25 Signale), 25.7 (t), 24.5 (d, $J(\text{PC}) = 23.0\text{ Hz}$, C^3), 24.3 (t), 14.6 (t, $J(\text{PC}) = 21.0\text{ Hz}$, C^{10}) ppm.

Protonolyse des Nickela-Komplexes IV

a. mit $\text{Et}_2\text{O}/\text{HCl}$. Zu einer Suspension von 1.68 g (3.20 mmol) IV in ca. 50 ml Diethylether werden unter Argon bei ca. -40°C 10 ml einer 6 N $\text{Et}_2\text{O}/\text{HCl}$ -Lösung gegeben und dann unter Rühren auf RT erwärmt. Nach ca. 5 h wird die blau-grüne Suspension durch Zugabe von ca. 30 ml Wasser aufgelöst. Nun wird mehrfach mit Et_2O extrahiert. Die Etherphase wird nun mehrfach mit einer 1 N NaOH-Lösung ausgeschüttelt, anschließend die wässrige Phase mit 2 N H_2SO_4 angesäuert, danach erneut die Carbonsäure mit Ether extrahiert und die Lösung über MgSO_4 getrocknet. Nach Abdestillation des Ethers verbleibt ein farbloses Öl. Erhalten: 574 mg (3.08 mmol, 95%) Cyclooctancarbonsäure (V). ^1H - und ^{13}C -NMR Spektren identisch mit Vergleichssubstanz.

b. mit 2 N H_2SO_4 . Zu einer Suspension von 1.92 g (3.72 mmol) IV in ca. 40 ml Diethylether werden bei RT ca. 20 ml 2 N H_2SO_4 gegeben und solange gerührt bis die wässrige Phase eine grüne Farbe angenommen hat. Die weitere Aufarbeitung erfolgt wie unter (a) beschrieben. Erhalten: 526 mg (3.42 mmol, 92%) 2-Cyclooctencarbonsäure (VI) und 34 mg (0.22 mmol, 6%) Cyclooctancarbonsäure (V). Die Zusammensetzung wurde durch Auswertung der NMR-Spektren ermittelt. Kp.: $65^\circ C$ (10^{-4} bar). MS: m/z 154 (M^+). IR (Kap.): $\nu(COOH)$ 3400–2400, $\nu(C=O)$ 1710 cm^{-1} .



1H -NMR ($CDCl_3$, $23^\circ C$, 200.1 MHz): δ 11.3 (br, 2H, OH), 5.7 (m, 2H, H^3 , H^4), 3.5 (m, 1H, H^2), 2.2–1.2 (m, 10H, 5 CH_2) ppm. ^{13}C -NMR ($CDCl_3$, $23^\circ C$, 50.3 MHz): δ 181.9 (s, C^1), 131.3 (d, C^3/C^4), 126.7 (d, C^3/C^4), 42.6 (d, C^2), 33.1 (t), 29.0 (t), 26.3 (t), 25.0 (t) ppm.

Literatur

- 1 H. Hoberg, in M. Aresta und G. Forti (Hrsg.), Carbon Dioxide as a Source of Carbon, Reidel, Dordrecht, 1987.
- 2 H. Hoberg, Y. Peres, C. Krüger und Y.-H. Tsay, *Angew. Chem.*, 99 (1987) 799; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 26 (1987) 771; H. Hoberg Y. Peres und A. Milchereit, *J. Organomet. Chem.*, 307 (1986) C38; H. Hoberg, Y. Peres und A. Milchereit, *ibid.*, C41.
- 3 G. Burkhardt und H. Hoberg, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 75; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) 76.
- 4 Bei Reaktionen von Cyclopenten mit Phenylisocyanat am $(Lig)Ni^0$ -System wurde ebenfalls schon eine gezielte Aktivierung unterschiedlicher β -Positionen zur H-Eliminierung ausgenutzt: H. Hoberg, M. Nohlen, *J. Organomet. Chem.*, 382 (1990) C6; vergl. auch H. Hoberg, D. Guhl, *Angew. Chem.*, 101 (1989) 1091; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 28 (1989) 1035.
- 5 B. Bogdanovic, M. Kröner, G. Wilke, *Liebigs Ann. Chem.*, 699 (1966) 1.
- 6 E. Uhlig, M. Maaser, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 344 (1966) 205.