

Preliminary communication

C—C-VERKNÜPFUNG VON ALKENEN MIT CO₂ AN NICKEL(0); HERSTELLUNG VON ZIMTSAURE AUS STYROL

HEINZ HOBERG*, YOLANDE PERES und ARMIN MILCHEREIT

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

(Eingegangen den 7. März 1986)

Summary

Styrene undergoes a 1/1 oxidative coupling reaction with CO₂ and (Lig)Ni⁰ systems to give two oxanickelacyclopentanones. Depending on the temperature the formation of cinnamic acid is observed in high yield.

Es ist bekannt, dass Kohlendioxid mittels bestimmter (Lig)Ni⁰-Komplexe aktiviert wird. Daraus ergaben sich bereits zahlreiche präparativ brauchbare C—C-Verknüpfungen des CO₂ mit C—C-Mehrfachverbindungen von Alkinen [1], Alkenen [2], 1,2-Dienen [3] sowie 1,3-Alkadienen [4]. Beispielsweise lassen sich aus CO₂ und 1,3-Dienen an (Lig)Ni⁰ bei stufenweisem Einsatz von zwei verschiedenen Liganden Diencarbonsäuren herstellen [5].

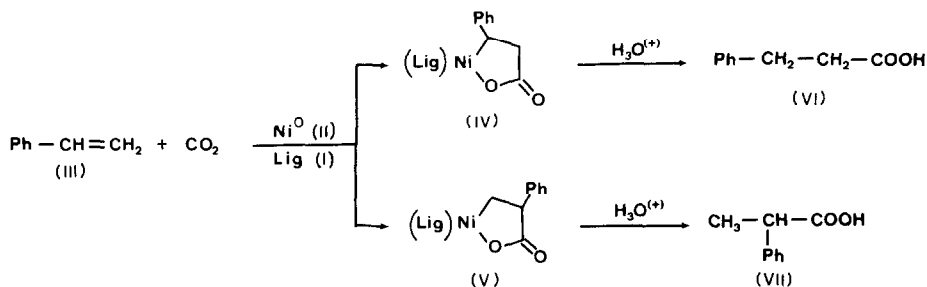
Wir berichten hier über eine neue, in guten Ausbeuten verlaufende Reaktion des CO₂ mit Styrol zu Zimtsäure.

Im bicyclischen Amidin, dem 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (I) fanden wir einen geeigneten Liganden zur C—C-Verknüpfung beider Reaktanden am Ni⁰-System.

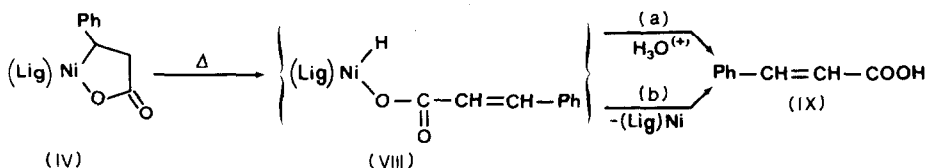
Lässt man auf eine Lösung von I, (COD)₂Ni (II) (COD = 1,5-Cyclooctadien) und Styrol (III) (I/II/III = 5/1/10) in THF CO₂ (ca. 20 bar) 24 h bei 60°C einwirken, so erhält man nach der Hydrolyse in ca. 50% Ausbeute die isomeren Phenylpropionsäuren VI und VII (ca. 14/1). Ausserdem lässt sich im Gemisch noch ca. 3% Zimtsäure (IX) nachweisen. Somit erfolgen bei 60°C zwischen III und CO₂ zwei regioisomere C—C-Verknüpfungen zu den Nickela-Fünfringen IV und V (Schema 1).

Erhöht man unter denselben Bedingungen die Temperatur auf 85°C, so entsteht nun in ca. 70% Ausbeute die Zimtsäure (IX) neben nur noch geringen Mengen VI (7%) und VII (3%). Das vermutete Zwischenprodukt IV reagiert

offensichtlich weiter, so dass bei der Hydrolyse IX entsteht, das sich aus je einem Moläquivalent der beiden Edukte III und CO₂ zusammensetzt (Weg a, Schema 2).



SCHEMA 1



SCHEMA 2

Bisher ist es noch nicht gelungen, die neuartige 1/1-Verknüpfung in eine katalytische Reaktion am (Lig)Ni⁰-System umzuwandeln [6]. Wir vermuten, dass die Bildung von IX durch eine β-H-Eliminierung von IV nach VIII eingeleitet wird. Falls eine reduktive Eliminierung nach (b) das IX aus VIII freisetzte, würde der Startkomplex (Lig)Ni⁰ regeneriert werden. Dies ist aber in Gegenwart des Liganden I nicht möglich. Offensichtlich ist bei VIII die intramolekulare Ni-H-Addition an die C=N-Doppelbindung von I gegenüber der reduktiven Eliminierung gemäss (b) stark favorisiert. Das schliesst die katalytische Bildung von IX aus CO₂ und Styrol vorläufig aus. Es gilt nun Ligandsysteme so zu entwickeln, dass die beim Amidin I aufgefundene, jedoch nur stöchiometrische C-C-Verknüpfungsreaktion, in eine Katalyse umgewandelt werden kann. Vor allem muss getestet werden, ob sich diese neuartige Reaktionsfolge auch auf einfache Alkene, z.B. Ethen [7], ausdehnen lässt.

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss mit Argon als Schutzgas durchgeführt. ¹H-NMR-Spektren: Bruker WP 80.

Herstellung von VI, VII und IX. Zu 2.0 g (7.28 mmol) (COD)₂Ni in 120 ml THF werden in einem 200 ml Stahlautoklaven bei -78°C zunächst 5.4 g (36.4 mmol) Amidin (I), dann 8.4 ml (72.8 mmol) Styrol (III) gegeben, danach ca. 20 bar CO₂ aufgepresst und anschliessend unter Rühren ca. 24 h auf 60°C erwärmt. Von der erkalteten Lösung wird zunächst im Vak. das THF abdestilliert und der Rückstand mit ca. 20 ml 2N H₂SO₄ hydrolysiert und dann

mit Ether extrahiert. Die etherische Phase wird nun mehrfach mit 1N NaOH ausgeschüttelt, die wässrige Phase erneut mit 2N H₂SO₄ angesäuert und mit Ether die entstandenen Carbonsäuren extrahiert. Der nach Abziehen des Ethers verbleibende Rückstand (0.53 g) wurde in CDCl₃ gelöst und die Zusammensetzung mit Hilfe der ¹H-NMR-Analyse ermittelt (Eichspektren lagen vor).

Ausbeute: 0.464 g (3.1 mmol) 42.5% VI. 0.026 g (0.18 mmol) 2.5% VII. 0.036 g (0.24 mmol) 3.4% IX.

Wurde bei gleichem Ansatz die Reaktionstemperatur von 85°C eingehalten, so ergab sich ein Rückstand von 0.798 g.

Ausbeute: 0.072 g (0.24 mmol) 7% VI. 0.032 g (0.11 mmol) 3% VII. 0.694 g (2.34 mmol) 70% IX.

Literatur

- 1 G. Burkhart und H. Hoberg, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 75; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) 76; H. Hoberg, D. Schaefer, G. Burkhart, C. Krüger und M.J. Romão, *J. Organomet. Chem.*, 266 (1984) 203; H. Hoberg, D. Schaefer und G. Burkhart, *ibid.*, 228 (1982) C21.
- 2 H. Hoberg und D. Schaefer, *J. Organomet. Chem.*, 236 (1982) C28; H. Hoberg und D. Schaefer, *ibid.*, 251 (1983) C51; H. Hoberg, D. Schaefer, C. Krüger und M.J. Romão, *ibid.*, 266 (1984) 203.
- 3 H. Hoberg und B.W. Oster, *J. Organomet. Chem.*, 266 (1984) 321.
- 4 H. Hoberg und D. Schaefer, *J. Organomet. Chem.*, 255 (1983) C15; H. Hoberg, D. Schaefer und B.W. Oster, *ibid.*, 266 (1984) 313; vgl. auch D. Walther, E. Dinjus, H. Görls, J. Sieler, O. Lindqvist und L. Andersen, *ibid.*, 296 (1985) 103 und die dort zit. Lit.
- 5 H. Hoberg und D. Schaefer, *J. Organomet. Chem.*, 255 (1983) C15.
- 6 Bei Umsetzung von Isocyanaten, den Monoimininen des Kohlendioxids, mit Alkenen ist die hier angestrebte Katalyse schon gelungen, vgl. H. Hoberg und E. Hernandez, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 987; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 961; H. Hoberg und E. Hernandez, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, im Druck.
- 7 R. Alvarez, E. Carmona, D.J. Cole-Hamilton, A. Galindo, E. Guiterrez-Pueblo, A. Monge, M.L. Poveda und C. Ruiz, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 5529, beschreiben die stöchiometrische Herstellung von Acrylsäure aus Ethen und CO₂ an Wolfram-Komplexen.