

Preliminary communication

NICKEL(0)-INDUZIERTE C—C-VERKNÜPFUNG ZWISCHEN ALKENEN UND KOHLENDIOXID

HEINZ HOBERG* und DIETMAR SCHAEFER

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Postfach 011325, D-4330 Mülheim a.d. Ruhr (B.R.D.)

(Eingegangen den 28. Mai 1982)

Summary

The oxanickelacyclopentanone-derivate (I) can easily be prepared from norbornene (bicyclo[2.2.1]heptene), CO₂ and nickel(0) compounds.

Einleitung

Alkine lassen sich mit Heterokumulenen wie Carbodiimiden [1], Isocyanaten [2] und Kohlendioxid [3] an Nickel(0)-Verbindungen katalytisch im Sinne einer [2+2+2']-Cycloaddition zu Heterocyclen umsetzen. Zwischenkomplexe dieser Cocyclotrimerisierungen konnten sowohl beim Isocyanat [4] als auch beim Kohlendioxid [5] in Form von Heteronickelacyclopentenon-Derivaten isoliert und charakterisiert werden.

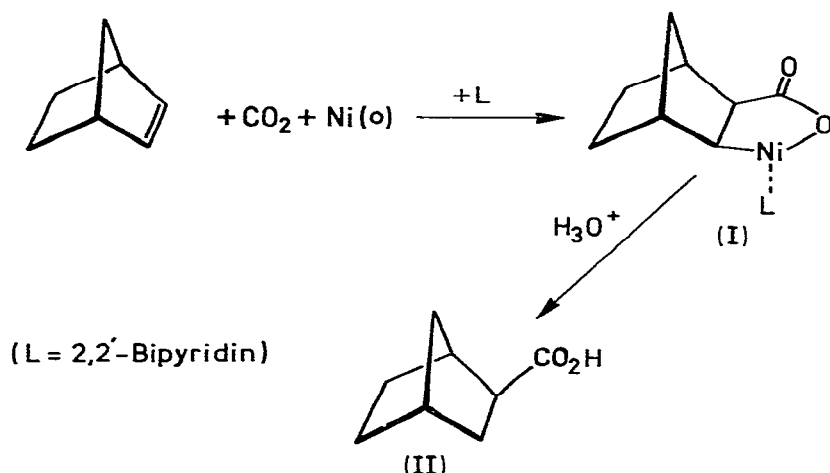
Wir haben unsere Untersuchungen auch auf die Nickel(0)-Induzierte C—C-Verknüpfung von Alkenen mit Heterokumulenen ausgedehnt.

In dieser Kurzm Mitteilung wird gezeigt, dass CO₂ mit aktivierten Alkenen, z.B. Norbornen (Bicyclo[2.2.1]hepten) und einem Ligand-Nickel(0)-System unter Bildung von Oxanickelacyclopentanonen reagiert.

Herstellung

Bei Umsetzung von (COD)₂Ni mit Norbornen (Bicyclo[2.2.1]hepten) und Kohlendioxid entsteht in Gegenwart eines stark basischen, chelatisierenden Liganden wie 2,2'-Bipyridin das Oxanickelacyclopentanderivat (I). Hervorgehoben sei, dass die Ausbildung des Nickela-5-Ringes am Norbornansystem ausschliesslich in *exo*-Position erfolgt (Schema 1).

I fällt in Tetrahydrofuran (THF) als dunkelroter, schwerlöslicher Feststoff in 93%-iger Ausbeute an. Thermisch ist I bis ca. 235°C stabil. Das Infrarot-



SCHEMA 1

spektrum (KBr) weist bei 1625 cm^{-1} eine charakteristische Carbonyl-Bande auf. Die Protonolyse mit konzentrierter Salzsäure liefert die *exo*-Norbornan-2-carbonsäure (II) in 95%-iger Ausbeute.

Wie sich die Ni—C- σ -Bindung in I zu weiteren Reaktionen ausnutzen lässt, und ob sich auch andere Alkene mit CO_2 zum neuartigen Verbindungstyp I umsetzen lassen, ist Gegenstand weiterer Untersuchungen.

Experimenteller Teil

Eine Suspension von 2 g (7.27 mmol) $(\text{COD})_2\text{Ni}$, 1.7 g (10.9 mmol) 2,2'-Bipyridin und 1.37 g (14.54 mmol) Norbornen wird bei -60°C mit CO_2 gesättigt, innerhalb 24 Stunden auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 72 Stunden unter CO_2 -Atmosphäre (1 bar) gerührt. Der entstandene dunkelrote Feststoff wird abfiltriert, mit THF und Diethylether gewaschen und am Hochvakuum getrocknet. Erhalten: 2.39 g (6.77 mmol; 93%) I; Fp.: 235°C (Zers.) Analyse: Gef.: C, 60.09; H, 5.10; N, 8.41; Ni, 16.98. $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{NiO}_2$ (353.1) ber.: C, 61.24; H, 5.14; N, 7.93; Ni, 16.63%.

Protonolyse von I: 1 g (2.83 mmol) Oxanickelacyclopentanon (I) wird mit 20 ml konzentrierter Salzsäure versetzt und ca. 2 Stunden gerührt. Anschliessend wird nach Zugabe von 50 ml Wasser die wässrige Phase mit Diethylether extrahiert, die Etherphase über Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel abgedampft und der Rückstand durch Sublimation (80°C , 2×10^{-4} bar) gereinigt. Erhalten: 377 mg (2.69 mmol, 95%) *exo*-Norbornan-2-carbonsäure (II); Fp.: 56°C (Lit. [6]: $56\text{--}57^\circ\text{C}$). IR-Spektrum identisch mit Literaturangabe [7]. ^{13}C -NMR-Spektrum bestätigt das *exo*-Isomere [8].

Literatur

1. H. Hoberg und G. Burkhardt, *Synthesis*, (1979) 525.
2. H. Hoberg und B.W. Oster, *Synthesis*, (1982) 324.
3. (a) Y. Inoue, Y. Itoh und H. Hashimoto, *Chem. Lett.*, (1977) 855; (b) Y. Inoue, Y. Itoh und H. Hashimoto, *Chem. Lett.*, (1978) 633; (c) Y. Inoue, Y. Itoh, H. Kazama und H. Hashimoto, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 53 (1980) 3329.

- 4 H. Hoberg und B.W. Oster, *J. Organometal. Chem.*, 234 (1982) C35.
- 5 (a) G. Burkhart und H. Hoberg, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 75; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 21 (1982) 76; *Angew. Chem. Suppl.*, (1982) 147; (b) H. Hoberg, D. Schaefer und G. Burkhart, *J. Organometal. Chem.*, 228 (1982) C21; (c) H. Hoberg und D. Schaefer, *J. Organometal. Chem.*, im Druck.
- 6 K. Alder, K. Heimbach und R. Reubke, *Chem. Ber.*, 91 (1958) 1516.
- 7 *Sadtler Standard Infrared Grating Spectra* 3649K.
- 8 J.B. Grutzner, M. Jautelat, J.B. Dence, R.A. Smith und J.D. Roberts, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92 (1970) 7107.