

## NICKEL(0)-INDUZIERTE C–C-VERKNÜPFUNG ZWISCHEN 1,2-DIENEN UND KOHLENDIOXID

H. HOBERG\* und B.W. OSTER

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

(Eingegangen den 21. Dezember 1983)

### Summary

1,2-Dienes react with CO<sub>2</sub> at nickel(0) under the influence of basic chelate ligands to form nickela carboxylates. The structures of these five-membered complexes have been determined by spectroscopic and chemical methods. The regioselectivity of the C–C bond formation is discussed.

### Zusammenfassung

1,2-Diene reagieren mit CO<sub>2</sub> an Nickel(0) unter dem Einfluss basischer Chelat-Liganden zu Nickela-carboxylaten. Zur Strukturabsicherung der Fünfring-Komplexe werden spektroskopische und chemische Methoden herangezogen. Die Regioselektivität der C–C-Kupplungsreaktion wird diskutiert.

---

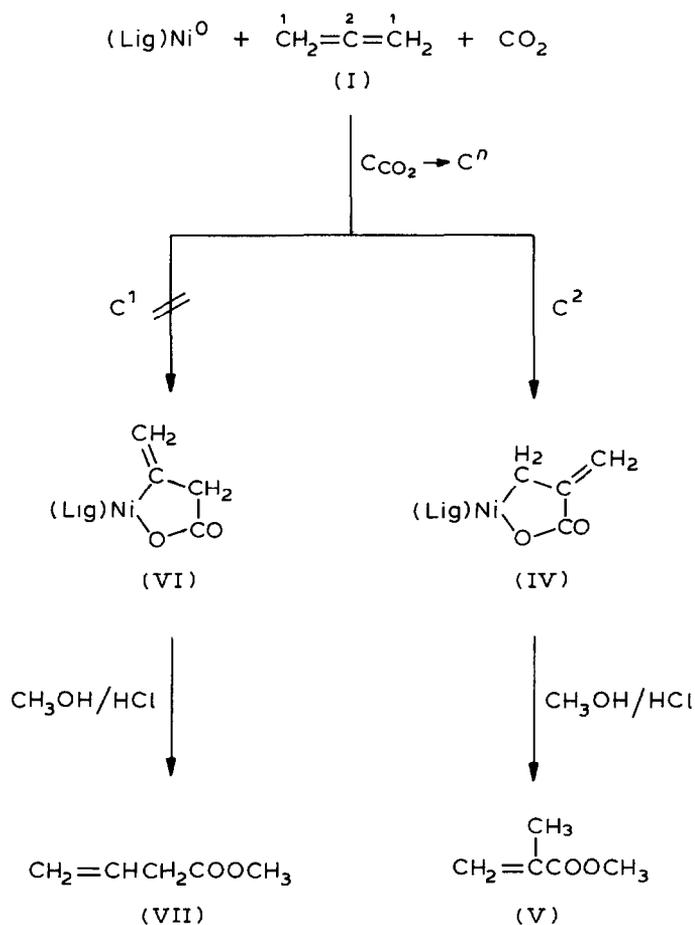
### Einleitung

Eine 1/1 C–C-Verknüpfung zwischen CO<sub>2</sub> und ungesättigten Substraten wie Alkinen [1,2], Alkenen [2,3] und 1,3-Dienen [4] ist an bestimmten Ni<sup>0</sup>-Systemen möglich. Die so zugänglichen Nickela-carboxylate stellen wertvolle Edukte für die präparative Chemie dar [5] und erlauben darüber hinaus einen Einblick in den Verlauf katalytischer Reaktionen [6].

Wir haben unsere Untersuchungen auf den Einsatz von 1,2-Dienen ausgedehnt und stellen erste Ergebnisse vor.

### Ergebnisse

Lässt man auf eine Ni<sup>0</sup>-Verbindung (Ni<sup>0</sup> = (CDT)Ni bzw. (COD)<sub>2</sub>Ni) in Gegenwart eines basischen Chelat-Liganden, Lig, (Lig = 1,2-Bis(dicyclohexylphosphino)ethan(DCPE) oder 2,2'-Dipyridin (Dipy)) 1,2-Diene wie Allen (I), 1,1-Dimethylallen (II) oder Methylallen (III) und CO<sub>2</sub> in THF einwirken, so entstehen



(Lig = DCPE, Dipy)

SCHEME 1

Nickela-carboxylate, in denen die 1,2-Diene mit  $\text{CO}_2$  im Molverhältnis 1/1 verknüpft sind.

In Anlehnung an die unterschiedlichen Reaktionsprodukte bei monosubstituierten Alkenen [3,7] und 1,3-Dienen [4] sind auch bei 1,2-Dienen mehrere C-C-Kupplungsprodukte zu erwarten.

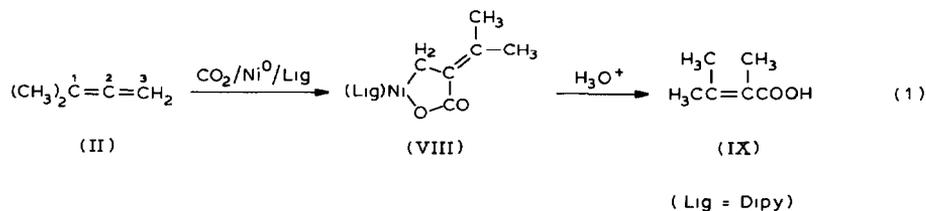
So sind bei der Umsetzung von Allen,  $\text{H}_2\text{C}^1=\text{C}^2=\text{CH}_2$ , (I) zwei regioselektiv unterschiedliche C-C-Verknüpfungen gemäss  $\text{C}_{\text{CO}_2} \rightarrow \text{C}^1$  liefert IV bzw.  $\text{C}_{\text{CO}_2} \rightarrow \text{C}^2$  ergibt VI denkbar (vgl. Schema 1).

Zur Ermittlung welche C-C-Kupplungsprodukte zwischen I und  $\text{CO}_2$  entstehen, wurden die erhaltenen (Lig)Nickela-carboxylate mit  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{HCl}$  versetzt und die Ester mit Hilfe der GC anhand von Vergleichssubstanzen zugeordnet. Es zeigte sich, dass sowohl bei Lig = DCPE als auch Dipy jeweils nur ein Ester, der Methacrylsäuremethylester (V) gebildet wird. Hinweise auf das Vorliegen des Esters VII finden sich nicht.

Dieses Ergebnis macht deutlich, dass die C–C-Kupplung von I mit CO<sub>2</sub> regioselektiv gemäss C<sub>CO<sub>2</sub></sub> → C<sup>2</sup> erfolgte, wobei die *exo*-Methylengruppe in α-Stellung zur Carbonylgruppe angeordnet ist.

Bei der Umsetzung von 1,1-Dimethylallen, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sup>1</sup>=C<sup>2</sup>=C<sup>3</sup>H<sub>2</sub> (II) mit CO<sub>2</sub> können formal vier regioselektiv unterschiedliche C–C-Verknüpfungsprodukte entstehen: C<sub>CO<sub>2</sub></sub> → C<sup>1</sup>; 2 mal C<sub>CO<sub>2</sub></sub> → C<sup>2</sup> mit a = Ni–CH<sub>2</sub> oder b = Ni–C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und C<sub>CO<sub>2</sub></sub> → C<sup>3</sup>.

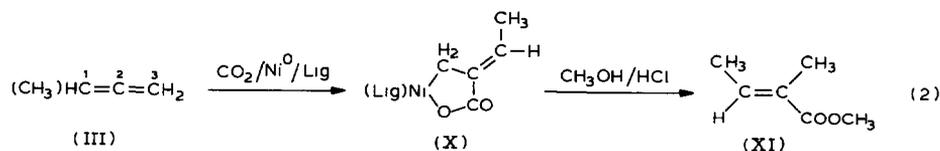
Das aus II und CO<sub>2</sub> an (Dipy)Ni<sup>0</sup> erhaltene Nickela-carboxylat, liefert bei der Protonolyse jedoch nur eine ungesättigte Carbonsäure, die 2,3-Dimethylcrotonsäure (IX) (Gl. 1).



Die Säure IX kann nur aus dem Nickela-Komplex VIII entstehen, bei dem die C–C-Kupplung wiederum im Sinne C<sub>CO<sub>2</sub></sub> → C<sup>2</sup> erfolgte und der Isopropyliden-Rest in Konjugation zur Carbonyl-Gruppe vorliegt.

Beim Methylallen, (CH<sub>3</sub>)HC<sup>1</sup>=C<sup>2</sup>=C<sup>3</sup>H<sub>2</sub>, (III) ist neben der schon bei I und II diskutierten regioselektiven C–C-Kupplung weiterhin noch die Stereochemie des entstandenen Komplexes zu berücksichtigen.

Es ergeben sich somit für III wiederum vier regioselektive C–C-Kupplungen, die zusätzlich noch von zwei Stereoisomeren überlagert sein können. Bei Umsetzung von III mit CO<sub>2</sub> an (Lig)Ni<sup>0</sup> entsteht sowohl bei Lig = DCPE als auch Dipy jedoch nur ein Nickela-Komplex vom Typ X. Die Veresterung (CH<sub>3</sub>OH/HCl) ergibt jeweils nur ein Produkt, den Tiglinsäuremethylester XI (Gl. 2).



Dieses Ergebnis belegt erneut, dass auch hier die C–C-Verknüpfung zwischen III und CO<sub>2</sub> regioselektiv gemäss C<sub>CO<sub>2</sub></sub> → C<sup>2</sup> erfolgt, wobei die Ethyliden-Gruppe ebenfalls in α-Position zur Carbonyl-Gruppe vorliegt und die Methyl-Gruppe stereochemisch einheitlich in *trans*-Stellung zum Carboxylat-Rest angeordnet ist.

Aus den vorliegenden Ergebnissen folgt, dass

- (a) (Lig)Ni<sup>0</sup>-Systeme (Lig = DCPE, Dipy) eine 1/1 C–C-Verknüpfung von CO<sub>2</sub> mit den 1,2-Dienen (I, II und III) zu Nickela-carboxylaten induzieren;
- (b) die C–C-Kupplung regioselektiv im Sinne C<sub>CO<sub>2</sub></sub> → C<sup>2</sup> des 1,2-Diens erfolgt, wobei unter Ausbildung eines konjugierten Systems eine Ni–C<sub>pm.</sub>-Bindung gebildet wird;
- (c) das Methylallen III darüber hinaus stereochemisch einheitlich mit CO<sub>2</sub> zum Nickela-Komplex X verknüpft wird.

In welcher Weise die aus  $\text{CO}_2$  und 1,2-Dienen jetzt leicht zugänglichen Nickela-Komplexe vom Typ



für die präparative Chemie (Vorliegen eines konjugierten  $\pi$ -Systems und einer Ni-C- $\sigma$ -Bindung) genutzt werden können und ob diese neuartige Verbindungsklasse als Modell-Komplexe der Palladium-katalysierten  $\text{CO}_2$ /Allen Cooligomerisation [8] anzusehen sind, ist Gegenstand weiterer Untersuchungen.

### Experimenteller Teil

#### Herstellung von IV; Lig = DCPE (typische Arbeitsvorschrift)

Zu einer Suspension von 0.97 g (3.53 mmol)  $(\text{COD})_2\text{Ni}$  [9] und 1.60 g (3.79 mmol) DCPE in 40 ml THF werden nach Evakuieren bei  $-78^\circ\text{C}$  ca. 127 ml (5.29 mmol) Allen (I) gegeben. Anschliessend wird bei  $-78^\circ\text{C}$  mit  $\text{CO}_2$  gesättigt, unter  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre (1 bar) auf Raumtemperatur erwärmt und 48 h gerührt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum und Zugabe von 50 ml Pentan wird der Niederschlag abfiltriert, mit Pentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet (gelbes, diamagnetisches Pulver).

Erhalten: 1.87 g (3.31 mmol, 93.8% IV); Fp.  $177^\circ\text{C}$  (Zers.) Analyse: Gef.: C, 64.74; H, 9.66; Ni, 9.83; P, 10.24.  $\text{C}_{30}\text{H}_{56}\text{NiO}_2\text{P}_2$  (564.7) ber.: C, 63.75; H, 9.91; Ni, 10.31; P, 10.97%. IR (KBr):  $\nu(\text{CO})$   $1645\text{ cm}^{-1}$ .

#### Veresterung von IV

0.5 g (0.88 mmol) IV werden bei  $-20^\circ\text{C}$  mit 10 ml einer 10 M methanolischen HCl-Lösung versetzt und 24 h bei  $-20^\circ\text{C}$  gerührt. Nach Zugabe von ca. 5 g  $\text{NaHCO}_3$  werden die flüchtigen Bestandteile bei  $-20^\circ\text{C}$  im Hochvakuum ( $10^{-4}$  bar) abdestilliert und gaschromatographisch analysiert.

Erhalten: 84.5 mg (0.86 mmol, 98%) Methacrylsäuremethylester (V).

#### Herstellung von IV; Lig = Dipy

Eingesetzt: 1.07 g (3.90 mmol)  $(\text{COD})_2\text{Ni}$ , 0.67 g (4.29 mmol) Dipy, ca. 103 ml (4.29 mmol) Allen (I), ca. 103 ml (4.29 mmol)  $\text{CO}_2$ , 40 ml THF.

Erhalten: 1.12 g (3.74 mmol, 96%) IV; dunkelbraunes diamagnetisches Pulver; Fp.  $195^\circ\text{C}$  (Zers.). Analyse: Gef.: C, 56.30; H, 4.09; N, 9.50; Ni, 19.48.  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2\text{Ni}$  (298.6) ber.: C, 56.24; H, 4.02; N, 9.37; Ni, 19.65%. IR (KBr):  $\nu(\text{CO})$   $1605\text{ cm}^{-1}$ .

Die Veresterung von IV mit Lig = Dipy ergibt ebenfalls nur Methacrylsäuremethylester (V).

#### Herstellung von VIII

Zu einer Suspension von 0.61 g (2.76 mmol)  $(\text{CDT})\text{Ni}$  [9] und 0.47 g (3.04 mmol) Dipy in 40 ml THF gibt man bei  $-78^\circ\text{C}$  0.3 ml (3.04 mmol) Dimethylallen (II).

Anschließend wird evakuiert und ca. 73 ml (3.04 mmol) CO<sub>2</sub> eingeleitet. Die Reaktionsmischung wird innerhalb von 24 h auf 20°C gebracht, der Feststoff abfiltriert, zunächst mit THF dann mit Pentan gewaschen und getrocknet (rotes, diamagnetisches Pulver).

Erhalten: 0.73 g (2.23 mmol, 81% VIII Fp. 185°C (Zers.) Analyse: Gef.: C, 58.60; H, 5.05; N, 8.62; Ni, 17.88. C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Ni (326.7) ber.: C, 58.76; H, 4.89; N, 8.67; Ni, 17.96%. IR (KBr):  $\nu(\text{CO})$  1615 cm<sup>-1</sup>.

#### *Protonolyse von VIII*

0.50 g (1.53 mmol) VIII werden in 20 ml Ether suspendiert, mit 5 ml halbkonzentrierter HCl versetzt und 24 h gerührt. Nach Zugabe von 10 ml Wasser und NaCl wird ausgeethert, mit Wasser neutralgewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und eingedampft. Der erhaltene Rückstand wird durch Digerieren mit -30°C kaltem Diethylether gereinigt.

Erhalten: 0.14 (1.23 mmol, 80.2%) 2,3-Dimethylcrotonsäure (IX); IR- und Massenspektrum identisch mit Referenzsubstanz.

#### *Herstellung von X; Lig = DCPE (typische Arbeitsvorschrift)*

Zu einer Suspension von 0.80 g (3.62 mmol) (CDT)Ni und 1.68 g (3.98 mmol) DCPE in 40 ml THF gibt man bei -78°C ca. 0.31 ml (3.98 mmol) Methylallen (III). Anschließend wird evakuiert und bei -78°C ca. 96 ml (3.98 mmol) CO<sub>2</sub> eingeleitet. Danach lässt man die Reaktionsmischung auf 20°C erwärmen und rührt 48 h. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum und Zugabe von 50 ml Pentan wird der Niederschlag abfiltriert, mit Pentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet (gelbes, diamagnetisches Pulver).

Erhalten: 1.68 g (2.90 mmol, 80.2%) X; Fp. 165°C (Zers.). Analyse: Gef.: C, 65.35; H, 9.89; Ni, 10.01; P, 10.44. C<sub>31</sub>H<sub>58</sub>NiO<sub>2</sub>P<sub>2</sub> (578.7) ber.: C, 64.28; H, 10.02; Ni, 10.14; P, 10.71%. IR (KBr):  $\nu(\text{CO})$  1625 cm<sup>-1</sup>.

#### *Veresterung von X (Lig = DCPE)*

0.5 g (0.86 mmol) X werden bei -78°C mit 10 ml einer 10 M methanolischen HCl-Lösung versetzt, auf 20°C erwärmt und 24 h gerührt. Nach Zugabe von 20 ml Wasser wird ausgeethert, mit ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung geschüttelt, mit Wasser neutralgewaschen und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Abdampfen des Ethers werden die flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum abdestilliert und gaschromatographisch analysiert.

Erhalten: 91.6 mg (0.80 mmol, 93.5%) Tiglinsäuremethylester (XI).

#### *Herstellung von X; Lig = Dipy*

Eingesetzt: 1.41 g (5.13 mmol) (COD)<sub>2</sub>Ni, 0.88 g (5.64 mmol) Dipy, 0.45 ml (5.64 mmol) Methylallen (III), 135 ml (5.64 mmol) CO<sub>2</sub>, 40 ml THF, 48 h Reaktionszeit.

Erhalten: 1.42 g (4.54 mmol, 88.5%) X; braunes, diamagnetisches Pulver; Fp. 200°C (Zers.). Analyse: Gef.: C, 57.66; H, 4.56; N, 8.98; Ni, 18.60. C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Ni (312.8) ber.: C, 57.54; H, 4.47; N, 8.95; Ni, 18.76%. IR (KBr):  $\nu(\text{CO})$  1605 cm<sup>-1</sup>.

Die Veresterung von X mit Lig = Dipy ergibt ebenfalls nur Tiglinsäuremethylester (XI).

**Literatur**

- 1 G. Burkhardt und H. Hoberg, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 75; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) 76; *Angew. Chem. Suppl.*, (1982) 147.
- 2 H. Hoberg, D. Schaefer, G. Burkhardt, C. Krüger und M.J. Romao, *J. Organomet. Chem.*, 266 (1984) 203.
- 3 H. Hoberg und D. Schaefer, *J. Organomet. Chem.*, 236 (1982) C28.
- 4 H. Hoberg, D. Schaefer und B.W. Oster, *J. Organomet. Chem.*, 266 (1984) 313; D. Walther, E. Dinjus und J. Sieler, *Z. Chem.*, 23 (1983) 237; D. Walther, E. Dinjus, J. Sieler, N.N. Thanh, W. Schade und I. Leban, *Z. Naturforsch. B*, 38 (1983) 835 und dort zitierte Literatur.
- 5 H. Hoberg, D. Schaefer und G. Burkhardt, *J. Organomet. Chem.*, 228 (1982) C21; H. Hoberg und D. Schaefer, *J. Organomet. Chem.*, 255 (1983) C15.
- 6 H. Hoberg und D. Schaefer, *J. Organomet. Chem.*, 238 (1982) 383.
- 7 H. Hoberg und D. Schaefer, *J. Organomet. Chem.*, 251 (1983) C51.
- 8 A. Döhring und P.W. Jolly, *Tetrahedron Letters*, 21 (1980) 3021.
- 9 B. Bogdanović, M. Kröner und G. Wilke, *Liebigs Ann. Chem.*, 150 (1966) 1.