

Journal of Organometallic Chemistry, 411 (1991) C11–C18

Elsevier Sequoia S.A., Lausanne

JOM 21931PC

Preliminary communication

Ni⁰-induzierte Herstellung cyclischer C₈-Carbonsäuren aus Cyclooctenen und Kohlendioxid

Heinz Hoberg * und Alfredo Ballesteros

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

(Eingegangen den 15. April 1991)

Abstract

Cyclooctene and 1,5-cyclooctadiene are shown to be ideal substrates for coupling reactions with CO₂ on (Lig)Ni(0)-systems. By variation of the ligands and addition of promoters, it is possible by successive application of carbon dioxide, carbon monoxide, FeCl₃ or (CH₃)₃N → O to prepare highly selectively series of cyclooctane- and cyclooctenecarboxylic acids.

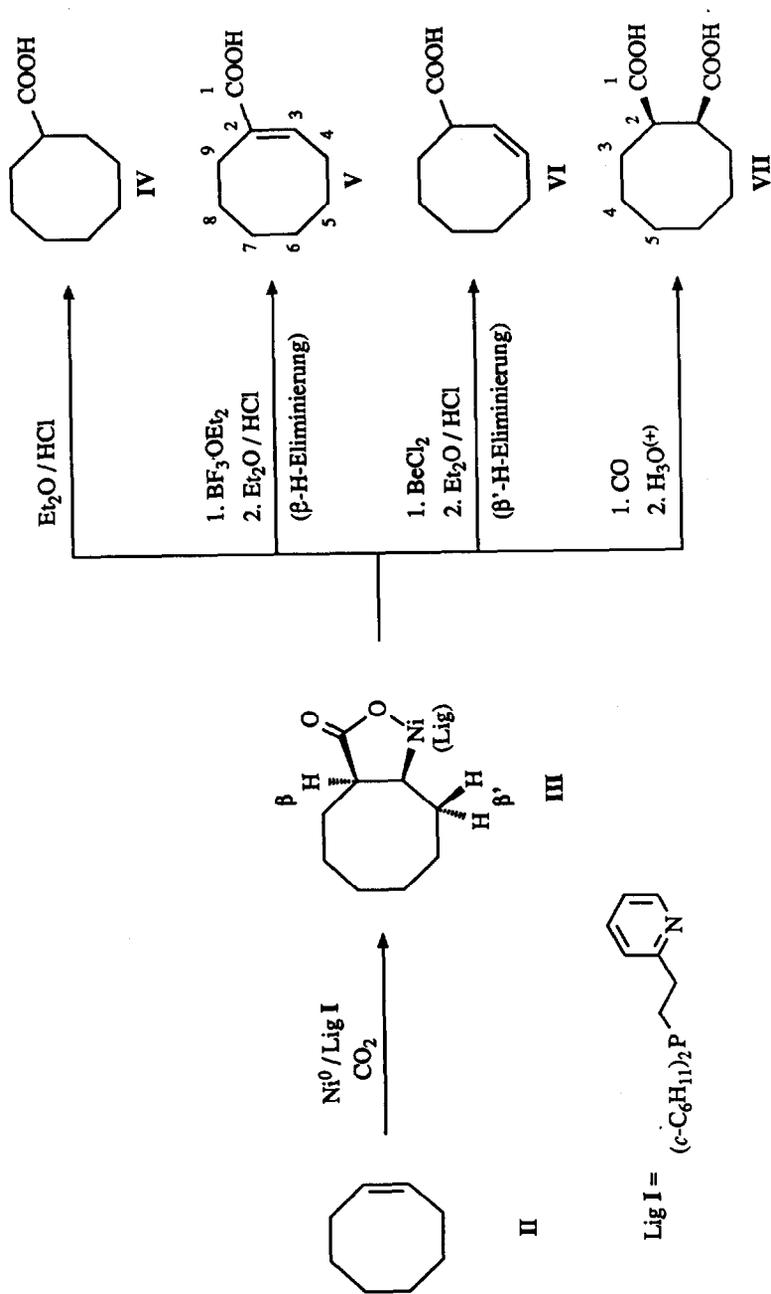
Der C₁-Baustein Kohlendioxid gewinnt für die präparative Chemie in zunehmendem Maße an Bedeutung [1]. Im Rahmen unserer Untersuchungen haben wir schon mehrfach gezeigt, in welchem Umfang die Übergangsmetalle Nickel [2], Eisen [3] bzw. Palladium [4] zur gezielten CC-Verknüpfung mit CC-Mehrfachsystemen eingesetzt werden können. Wesentliche Teilschritte dieser Startreaktionen stellen die 1/1-Kupplungen dar, die bei Alkinen von uns schon frühzeitig gefunden wurden [5].

Der Einsatz heterodifunktionaler *N,P*-Chelatbildner mit einer Aminogruppe in Kombination mit Ni⁰ zeigte schon den Einfluß auf die Regioselektivität der CC-Verknüpfung [6].

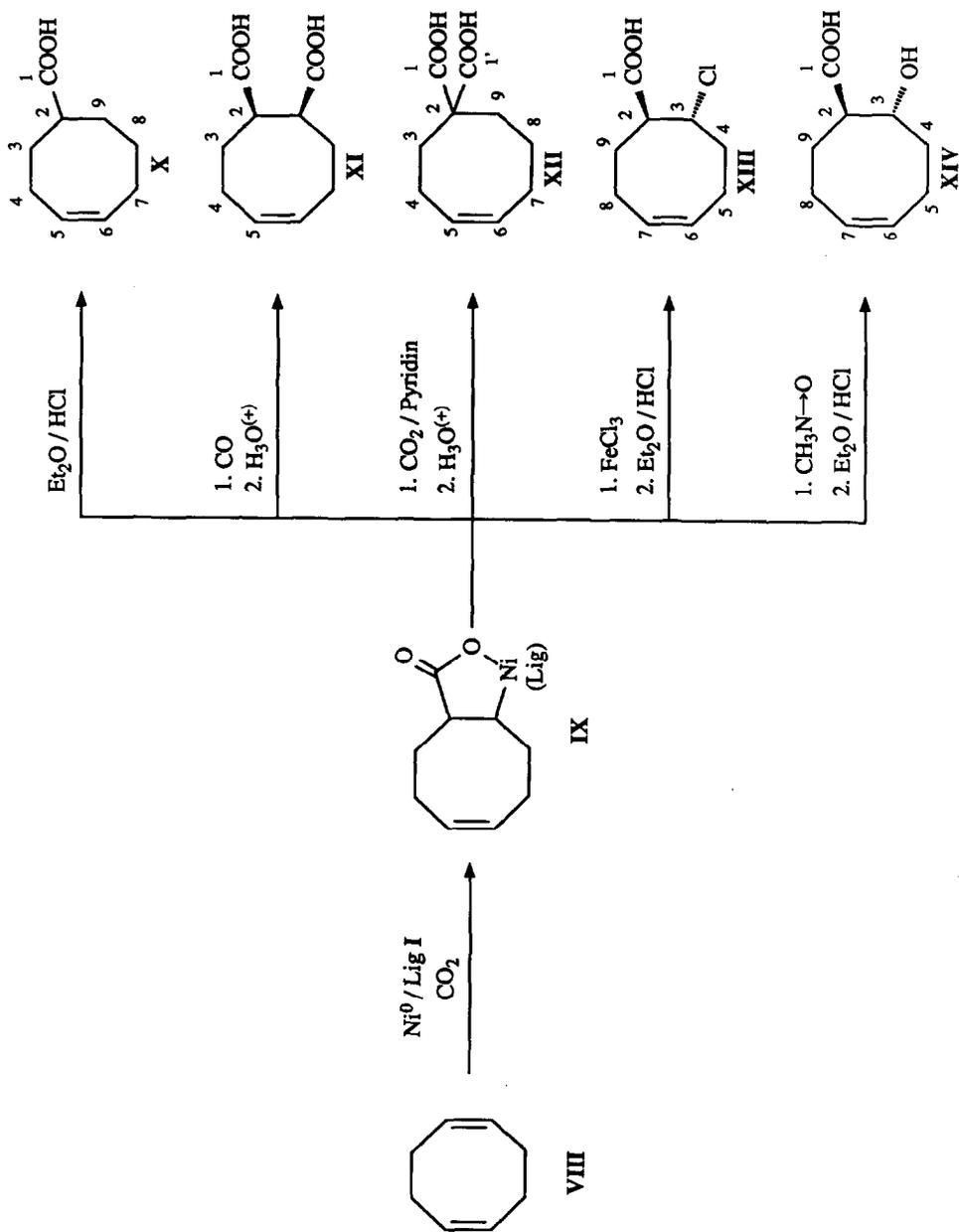
Das (c-C₆H₁₁)₂PCH₂CH₂-2-pyridyl (I) erwies sich darüber hinaus als ein Ligand, der beim Cyclopenten unerwartete Folgereaktionen induzierte [7]. Wir wollen nun belegen, daß entsprechende Reaktionsfolgen auch auf andere Cycloalkene ausgedehnt werden können, erste Beispiele sollen dies an Cycloocten und 1,5-Cyclooctadien verdeutlichen.

Wie aus Ni⁰ (z.B. (CDT)Ni⁰ mit CDT = t,t,t-1,5,9-Cyclododecatrien), dem Liganden I, Cycloocten (II) und CO₂ das bicyclische Nickela-System (III) entsteht, haben wir schon berichtet, so entsteht durch Einwirkung von Et₂O/HCl (unter Argon) auf III die gesättigte Säure IV, hingegen induziert eine wässrige HCl-Lösung die β'-H-Eliminierung zu VI [8].

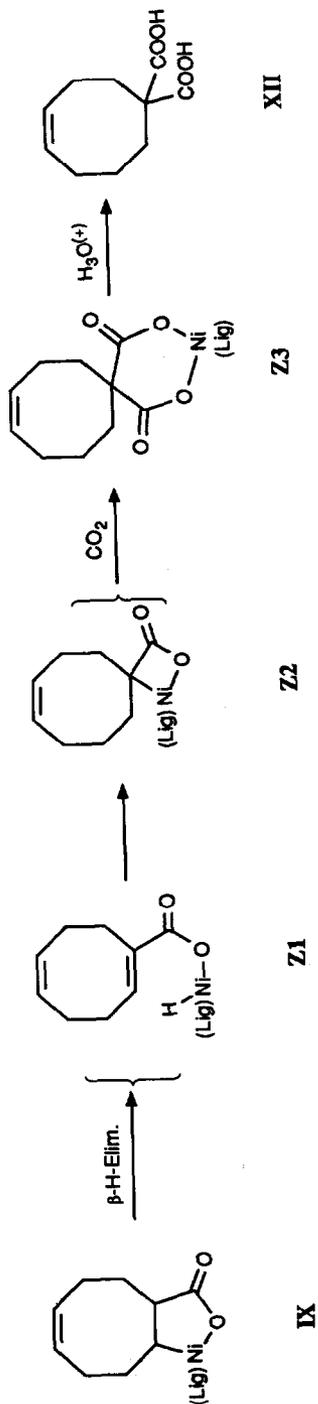
Läßt man auf III jedoch eine Lösung von BF₃/Et₂O einwirken, so erfolgt die β-H-Eliminierung, sie führt zu V (90%). Der Zusatz von BeCl₂ zu III induziert wie wässrige Mineralsäuren eine β'-H-Eliminierung, sie führt auch hier zu VI (85%). Die



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



Schema 2. Carbonsäuren aus 1,5-Cyclooctadien und CO_2 am $(\text{Lig})\text{Ni}^0$, durch Zusatz unterschiedlicher Agenzien oder CO .



Schema 3. Reaktionsfolge zur Herstellung der 1,1-Dicarbonsäure mittels Ringkontraktion IX \rightarrow Z1 \rightarrow Z2 \rightarrow Z3 \rightarrow XII.

Umsetzung mit CO (1 bar, 20 °C) liefert wie erwartet im Zuge der Protonolyse die *cis*-1,2-Dicarbonsäure VII (78%) (Schema 1).

Die 1/1 CC-Kupplung von 1,5-Cyclooctadien (VIII) mit CO₂ am Ni⁰/Ligand I-System zu IX (90%) gestaltete sich einfacher als beim Cycloocten (II) [8]. IX ist diamagnetisch und zeigt im IR-Spektrum (KBr) eine starke $\nu(\text{CO})$ -Bande bei 1630 cm⁻¹. IX schmilzt bei 145 °C unter Zersetzung. Aus den ¹³C-NMR Daten (CD₂Cl₂) ergibt sich, wie für III, daß das P-Atom im planaren Gerüst eine *trans*-Position zum O-Atom der Carboxylatgruppe einnimmt.

Verbindung IX erwies sich als Startkomplex zur Herstellung der carbocyclischen C₈-Carbonsäuren X bis XIV (Schema 2).

Die Protonolyse von IX mit Et₂O/HCl (unter Argon) liefert die Carbonsäure X (90%). Nach Einwirkung von CO (1 bar) entsteht in einer bekannten Reaktionsfolge metallorganischer Verbindungen durch nachfolgende Protonolyse (2 N H₂SO₄) die *cis*-1,2-Dicarbonsäure XI (72%). Die Umsetzung von IX mit CO₂ (10 bar) in THF/Pyridin bei 70 °C führt zu einem Dicarboxylat; die Hydrolyse liefert die 1,1-Dicarbonsäure XII (60%). Einwirkung von FeCl₃ auf IX bewirkt eine Chlorierung der Ni-C- σ -Bindung; durch Protonolyse wird die *trans*-2-Chlor-1-Carbonsäure XIII (75%) freigesetzt. Erhitzen von IX mit Trimethylamin-*N*-oxid in THF unter Rückfluß bewirkt eine Oxidation der Ni-C- σ -Bindung; durch Hydrolyse wird die *trans*-2-Hydroxy-1-carbonsäure XIV (60%) gebildet. Für die Bildung der 1,1-Dicarbonsäure XII aus IX mit CO₂ schlagen wir eine Reaktionsfolge vor, die über eine Ringkontraktion gemäß Nickela-5- → Nickela-4-Ring zu beschreiben ist (Schema 3).

Diese Reaktionskaskade ist nicht auf den Einsatz cyclischer Alkene beschränkt, sondern läßt sich auch auf offenkettige Alkene ausdehnen, wenn als Promotor z.B. BeCl₂ eingesetzt wird [9].

Die vorliegenden Ergebnisse belegen, daß der Ligand I in Kombination mit Ni⁰ bei der 1/1 CC-Verknüpfung cyclischer Alkene mit CO₂ neuartige Reaktionsfolgen ermöglicht. Weitere Untersuchungen sollen zeigen wie sich Substitutionen des c-C₆H₁₁-Restes in I durch Alkyl-, Aryl- oder RO-Gruppen auf die Verknüpfungen von Alkenen mit CO₂ an (Lig)Ni⁰-Systemen auswirken und ob dadurch auch Katalysen möglich werden.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Luftausschluss in ausgeheizten Apparaturen durchgeführt.

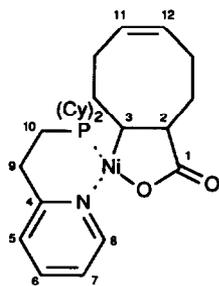
Herstellung der 1-Cycloocten-1-carbonsäure (V). Zu einer Suspension von 1.47 g (2.85 mmol) III [8] in 50 ml THF wird bei -78 °C 0.81 g (5.7 mmol) BF₃/Et₂O gegeben. Unter Rühren wird auf Raumtemperatur erwärmt und nach 24 h Reaktionszeit das Lösungsmittel abgezogen. Der Rückstand wird mit Et₂O/HCl hydrolysiert und mehrfach mit Et₂O extrahiert. Die organische Phase wird wiederholt mit 1 N NaOH ausgeschüttelt, danach wird die wässrige Phase mit 2 N H₂SO₄ angesäuert und die freigesetzte Säure erneut mit Et₂O extrahiert. Die organische Phase wird getrocknet (MgSO₄). Nach Abdestillation des Et₂O verbleibt die Säure als Rückstand. Erhalten: 395 mg (2.56 mmol, 90%) V. Fp.: 95 °C. MS: *m/z* 154 (*M*⁺). IR (KBr): $\nu(\text{COOH})$ 3300–2400, $\nu(\text{CO})$ 1670, $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1630 cm⁻¹. ¹H-NMR (CDCl₃, 20 °C, 200.1 MHz): δ 11.8 (br, 1H, OH); 7.1 (t, 1H, *J* = 8.5 Hz, H³); 2.5 (m, 2H); 2.3 (m, 2H); 1.6–1.4 (m, 8H). ¹³C-NMR (CDCl₃, 20 °C, 50.3 MHz): δ

173.5 (s, C¹); 145.3 (d, C³); 132.8 (s, C²); 29.0 (t); 28.9 (t); 27.3 (t); 26.5 (t); 25.9 (t); 24.3 (t).

Herstellung von 2-Cycloocten-1-carbonsäure (VI). Läßt man auf eine Suspension von III in THF bei Raumtemperatur BeCl₂ (III/BeCl₂ = 1:1) einwirken, so entsteht VI in 85% Ausbeute. Isolierung und Charakterisierung vergl. Lit [8].

Herstellung von cis-Cyclooctan-1,2-dicarbonsäure (VII). In eine Suspension von III (1.9 g, 3.68 mmol) in 50 ml THF bei -40°C wird CO (390 ml, 16 mmol) eingeleitet und unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Abzug des Lösungsmittels wird der Rückstand mit 2 N H₂SO₄ (20 ml) hydrolysiert, wie üblich aufgearbeitet und der Rückstand in Hexan/Et₂O (10:1) umkristallisiert. Erhalten: 574 mg (2.87 mmol, 78%) VII. Fp.: 161°C. MS: *m/z* 200 (M⁺). IR (KBr): $\nu(\text{COOH})$ 3300–2500, $\nu(\text{CO})$ 1710 cm⁻¹. ¹H-NMR (THF-*d*₈, 20°C, 200.1 MHz): δ 5.7 (br, 2(OH)); 2.9 (m, 2H, $J_{2,2'} = 4.0$ Hz, $J_{2,3\text{cis}} = 4.6$ Hz, $J_{2,3\text{trans}} = 9.6$ Hz, H²); 2.2–1.4 (m, 12H). ¹³C-NMR (THF-*d*₈, 20°C, 50.3 MHz): δ 176.4 (s, C¹); 44.5 (d, C²); 27.7 (t); 27.2 (t); 27.1 (t).

Herstellung des Oxanickela-bicyclischen Komplexes IX. 5.1 g (18.54 mmol) Ni(COD)₂, 5.62 g (18.54 mmol) Ligand I [10] und 30 g (278.1 mmol) VIII werden in ca. 40 ml THF bei -20°C gemischt und langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Die dunkelgrün-violette Lösung wird in einen Autoklaven gefüllt und 10 bar CO₂ aufgepreßt. Der nach 48 h Reaktionszeit ausgeschiedene gelbe Niederschlag wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet.



Cy = *n*-C₆H₁₁

Erhalten: 8.57 g (16.68 mmol, 90%) IX. Fp.: 145°C (Zer.). IR (KBr): $\nu(\text{CO})$ 1630 cm⁻¹. ³¹P-NMR (CD₂Cl₂, 20°C, 81.0 MHz): δ 35.9 ppm. ¹H-NMR (CD₂Cl₂, 20°C, 200.1 MHz): δ 0.7–2.5 (m, 33H); 2.7–3.5 (m, 3H); 5.4–5.8 (m, 2H, H¹¹, H¹²); 7.1 (d, 1H, $J = 7.6$ Hz, H⁵); 7.2 (t, 1H, $J = 6.4$ Hz, H⁷); 7.6 (t, 1H, $J = 7.6$ Hz, H⁶); 8.9 (d, 1H, $J = 6.4$ Hz, H⁸). ¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 20°C, 50.3 MHz): δ 188.7 (s, $J(\text{PC}) = 2.6$ Hz, C¹); 160.5 (s, $J(\text{PC}) = 1.8$ Hz, C⁴); 151.2 (d, C⁸); 138.0 (d, C⁶); 131.3 (d, C¹¹/C¹²); 129.3 (d, C¹¹/C¹²); 123.4 (d, C⁵/C⁷); 122.5 (d, C⁵/C⁷); 53.1 (d, C²); 35.8 (t, $J(\text{PC}) = 5.2$ Hz, C⁹); 34.9 (t, $J(\text{PC}) = 4.4$ Hz); 34.6 (d, $J(\text{PC}) = 23.6$ Hz); 34.55 (d, $J(\text{PC}) = 20.1$ Hz); 33.3 (t); 31.3 (t, $J(\text{PC}) = 6.1$ Hz); 28.7–25.8 (t, 15 Signale); 20.9 (d, $J(\text{PC}) = 20.1$, C³); 14.8 (t, $J(\text{PC}) = 21.8$, C¹⁰).

Herstellung der Carbonsäure X. Zu einer Suspension von 1.53 g (2.97 mmol) IX in 40 ml Et₂O werden bei -40°C 5 ml Et₂O/HCl-Lösung (6 molar) gegeben und unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmt. Nach 6 h wird die blau-grüne Suspension durch Zugabe von 20 ml H₂O aufgelöst. Die Aufarbeitung erfolgt wie üblich. Erhalten: 412 mg (2.67 mmol, 90%) X, als farbloses Öl. MS: *m/z* 154 (M⁺). IR (Kap.): $\nu(\text{COOH})$ 3300–2500, $\nu(\text{CO})$ 1700 cm⁻¹. ¹H-NMR (CDCl₃, 20°C, 200.1 MHz): δ 1.3–2.2 (m, 9H); 2.3–2.5 (m, 2H); 5.65 (m, 2H, H⁵, H⁶); 10.9 (br, OH).

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 20°C , 50.3 MHz): δ 184.3 (s, C^1); 130.4 (d, C^5/C^6); 129.3 (d, C^5/C^6); 43.1 (d, C^2); 31.2 (t); 29.1 (t); 27.6 (t); 25.7 (t); 23.9 (t).

Herstellung von XI. In eine Suspension von IX 1.87 g (3.64 mmol) in 50 ml THF bei -40°C wird CO 390 ml (16 mmol) eingeleitet und unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmt. Nach 10 h Reaktionszeit wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand mit 2 *N* H_2SO_4 (20 ml) hydrolysiert. Die Aufarbeitung erfolgt wie üblich; der Rückstand wird in Hexan/ Et_2O (10:1) umkristallisiert. Erhalten: 519 mg (2.62 mmol, 72%) XI. Fp.: 131°C . MS: m/z 198 (M^+). IR (KBr): $\nu(\text{COOH})$ 3300–2400, $\nu(\text{CO})$ 1720 cm^{-1} . ^1H -NMR (THF- d_8 , 20°C , 200 MHz): δ 1.8 (m, 2H); 2.0–2.5 (m, 6H); 2.8 (m, 2H, H^2); 5.6 (m, 2H, H^5); 10.1 (br, 2H, OH). ^{13}C -NMR (THF- d_8 , 20°C , 50.3 MHz): δ 174.5 (s, C^1); 130.8 (d, C^5); 46.0 (d, C^2); 28.8 (t, C^3/C^4); 24.8 (t, C^3/C^4).

Herstellung von XII. 2.01 g (3.9 mmol) IX werden in 60 ml THF/Pyridin (1:1) aufgelöst, in einen Stahlautoklav gegeben und 10 bar CO_2 aufgepresst. Nach 24 h bei 70°C wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand mit 2 *N* H_2SO_4 hydrolysiert. Die Aufarbeitung erfolgt wie üblich. Die Carbonsäure wird in Hexan/Ether (10:1) umkristallisiert. Erhalten: 463 mg (2.34 mmol, 60%) XII. Fp.: 186°C (Abspaltung von CO_2 liefert die Säure X. MS: m/z 198 (M^+). IR (KBr): $\nu(\text{COOH})$ 3300–2500, $\nu(\text{CO})$ 1700 cm^{-1} . ^1H -NMR (THF- d_8 , 20°C , 200 MHz): δ 1.6 (m, 2H); 2.0–2.4 (m, 8H); 5.4 (m, 1H, H^5/H^6); 5.6 (m, 1H, H^5/H^6); 10.8 (br, 2H, 2OH). ^{13}C -NMR (Aceton- d_6 , 20°C , 50.3 MHz): δ 172.9 (s, C^1 , $\text{C}^{1'}$); 131.5 (d, C^5/C^6); 128.5 (d, C^5/C^6); 57.6 (s, C^2); 31.0 (t); 27.7 (t); 25.7 (t); 24.1 (t); 24.0 (t).

Herstellung von XIII. Zu einer Suspension von 1.80 g (3.50 mmol) IX in 50 ml THF wird bei -78°C 1.14 g (7.0 mmol) FeCl_3 gegeben. Nach 24 h Rühren bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand mit $\text{Et}_2\text{O}/\text{HCl}$ hydrolysiert und wie üblich aufgearbeitet. Erhalten: 494 mg (2.62 mmol, 75%) *trans*-Chlor-Carbonsäure XIII. Fp.: 97°C . MS: m/z 188 (M^+). IR (KBr): $\nu(\text{COOH})$ 3250–2500, $\nu(\text{CO})$ 1710 cm^{-1} . ^1H -NMR (CDCl_3 , 20°C , 200.1 MHz): δ 9.5 (br, OH); 5.6 (m, 2H, H^6 , H^7); 4.5 (m, 1H, $J_{2,3} = 10.5$ Hz, $J_{3,4} = 5.5$ Hz, $J_{3,4} = 3.2$ Hz, H^3); 3.1 (m, 1H, $J_{2,3} = 10.5$ Hz, $J_{2,9\text{trans}} = 9.9$ Hz, $J_{2,9\text{cis}} = 3.9$ Hz, H^2); 2.7–2.5 (m, 3H); 2.4–1.8 (m, 5H). ^{13}C -NMR (CDCl_3 , 20°C , 50.3 MHz): δ 180.3 (s, C^1); 130.6 (d, C^6/C^7); 126.4 (d, C^6/C^7); 62.1 (d, C^3); 50.8 (d, C^2); 34.6 (t); 28.9 (t); 24.9 (t); 24.1 (t).

Herstellung von XIV Eine Suspension von IX 1.95 g (3.79 mmol) und $\text{Me}_3\text{N} \rightarrow \text{O}$ 81.42 g (18.95 mmol) in 50 ml THF wird 24 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abzug des Lösungsmittel wird mit 2 *N* H_2SO_4 hydrolysiert, wie üblich aufgearbeitet und der Rückstand in Hexan/ Et_2O (10:1) umkristallisiert. Erhalten: 386 mg (82.27 mmol, 60%) *trans*-1,2-Hydroxycarbonsäure XIV. Fp.: 81 – 83°C . MS: m/z 170 (M^+). IR (KBr): $\nu(\text{OH})$ 3410, $\nu(\text{COOH})$ 3300–2500, $\nu(\text{CO})$ 1710 cm^{-1} . ^1H -NMR (CDCl_3 , 20°C , 200.1 MHz): δ 6.9 (br, 2H, 2OH); 5.6 (m, H^6 , H^7); 4.0 (td, 1H, $J_{2,3} = 8.6$ Hz, $J_{3,4\text{trans}} = 8.4$ Hz, $J_{3,4\text{cis}} = 3.7$ Hz, H^3); 2.8 (m, 1H, $J_{2,3} = 8.6$ Hz, $J_{2,9\text{trans}} = 10.6$ Hz, $J_{2,9\text{cis}} = 4.2$ Hz, H^2); 2.6–1.6 (m, 8H, 4 CH_2). ^{13}C -NMR (CDCl_3 , 20°C , 50.3 MHz): δ 179.6 (s, C^1); 130.3 (d, C^6/C^7); 127.8 (d, C^6/C^7); 71.8 (d, C^3); 50.4 (d, C^2); 35.1 (t); 28.2 (t); 24.0 (t); 23.0 (t).

Literatur

- 1 P. Braunstein, D. Matt und D. Nobel, Chem. Rev., 88 (1988) 747; H. Hoberg, in M. Aresta und G. Forti (Hrsg.), Carbon Dioxide as a Source of Carbon, Reidel, Dordrecht, 1987.

- 2 H. Hoberg und D. Bärhausen, *J. Organomet. Chem.*, 379 (1989) C7 und dort zit. Literatur.
- 3 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. Literatur.
- 4 H. Hoberg und M. Minato, *J. Organomet. Chem.*, 406 (1991) C25.
- 5 G. Burkhardt und H. Hoberg, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 75; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) 76; *Angew. Chem., Suppl.*, (1982) 147.
- 6 H. Hoberg, D. Schaefer, G. Burkhardt, C. Krüger und M.J. Romao, *J. Organomet. Chem.*, 266 (1984) 203; D. Schaefer, Dissertation, Ruhr-Universität, Bochum, 1984.
- 7 H. Hoberg, A. Ballesteros, A. Sigan, C. Jegat und A. Milchereit, *Synthesis*, (1991) 395.
- 8 H. Hoberg, A. Ballesteros und A. Sigan, *J. Organomet. Chem.*, 403 (1991) C19.
- 9 H. Hoberg, A. Ballesteros, A. Sigan, C. Jegat, D. Bärhausen und A. Milchereit, *J. Organomet. Chem.*, 407 (1991) C23.
- 10 E. Uhlig und M. Maaser, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 344 (1966) 205.