

Preliminary communication

C–C-VERKNÜPFUNG VON ALKENEN MIT CO₂ AN NICKEL(0); n-PENTENSÄUREN AUS ETHEN

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 26. März 1986)

Summary

Ethene undergoes oxidative coupling reactions with CO₂ and (Lig)Ni⁰ systems to give oxanickela complexes. Under suitable conditions depending on the temperature and ethene pressure, isomers of pentenoic acid are formed in high yield.

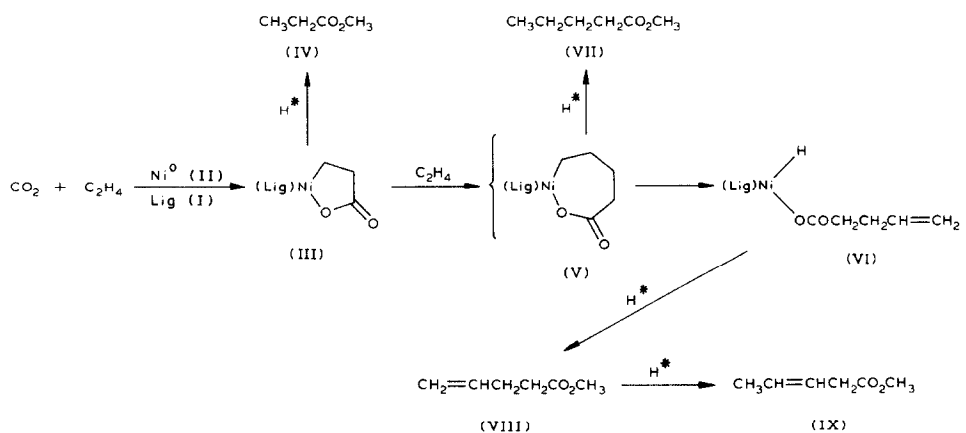
Schon mehrfach wurde berichtet, wie an (Lig)Ni⁰-Systemen Alkene mit CO₂ unter 1/1 CC-Kupplung zu Nickela-Fünfringen reagieren [1]. Ausgewählte Liganden lenken diese Umsetzung zu einer neuartigen Synthese ungesättigter Carbonsäuren, aus Styrol wird dabei Zimtsäure [2].

In Fortführung dieser Untersuchungen ist es uns nun gelungen auch Ethen mit CO₂ an (Lig)Ni⁰ so umzusetzen, dass unter 2/1 CC-Verknüpfung sogar n-Pentensäuren in hohen Ausbeuten entstehen. Während Phosphane diese CC-Verknüpfung nur in untergeordnetem Masse induzieren [3], erwies sich das bicyclische Amidin, 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (I), hierzu als besonders geeignet.

Lässt man auf eine Lösung des Amidin(I) und (COD)₂Ni (II) (1/3) in THF in einem Stahlautoklaven Ethen und CO₂ (1/1) bei 20°C einwirken, so liefert die Veresterung (CH₃OH/HCl) als Hauptkomponente Propionsäureester (IV) in 55% neben geringen Mengen an ungesättigten n-Pentensäureestern (3%) und dem gesättigten n-Pentensäureester (0.6%) (Ausb. bezogen auf (COD)₂Ni).

Bei 20°C erfolgt überwiegend die schon bekannte 1/1 CC-Kupplung zum Nickela-Fünfring (III) [1]. Die Ausbeute an C₅-Säuren lässt sich jedoch drastisch steigern, wenn der Partialdruck an Ethen auf das Doppelte und die Temperatur auf 65°C erhöht wird. Es ergibt sich nun folgende Produktpalette: 4% Propionsäureester (IV), 5% n-Pentensäureester (VII), 71% 4-Pentensäureester (VIII), und 16% 3-Pentensäureester (IX) (*E/Z* ~ 2/1).

Die Bildung der Ester VII, VIII und IX lässt sich folgendermassen erklären: Der durch eine 1/1 CC-Kupplung zunächst entstandene Nickela-Fünfring (III) reagiert

SCHEMA 1. $\text{H}^+ = \text{CH}_3\text{OH}/\text{HCl}$.

an der Ni–C- σ -Bindung mit weiterem Ethen unter Insertion zum Nickela-Siebenring (V).

Während sich der gesättigte Carbonsäureester VII so unmittelbar aus V ableitet, ist der Bildung des ungesättigten Esters VIII offensichtlich eine β -H-Eliminierung zum Hydrido-Komplex (VI) vorgelagert. Die darüber hinaus noch entstandenen 3-Pentensäureester (IX) werden vermutlich durch Isomerisierung von VIII gebildet (Schema 1).

Bisher ist es uns noch nicht gelungen diese neuartige aus Ethen und CO_2 vorgestellte 2/1 CC-Verknüpfungsreaktion in eine Katalyse umzuwandeln. Ganz offensichtlich verhinderte die C=N-Doppelbindung im Amidin (I) die für eine Katalyse erforderliche reduktive Eliminierung unter Regenerierung des $(\text{Lig})\text{Ni}^0$ -Startkomplexes [2].

Weitere Versuche sollen zeigen, ob: (a) auch Ethen mit CO_2 unter 1/1 CC-Verknüpfung zu Acrylsäure reagiert [4]; (b) bei steigendem Ethen-Partialdruck auch langkettige, ungesättigte Carbonsäuren gebildet werden.

Experimentelles

Umsetzung von Ethen mit CO_2 zu C_5 -Carbonsäuren (Typische Arbeitsvorschrift). Zu einer Suspension von 2.24 g (8.14 mmol) $(\text{COD})_2\text{Ni}$ [5] und 4.2 ml (28.5 mmol) Amidin (I) in 110 ml THF in einem 200 ml Stahlautoklaven werden bei -78°C (ohne Rührung) zunächst ca. 20 bar CO_2 und danach noch 20 bar Ethen aufgepresst. Unter Rührung wird nun allmählich auf 65°C erwärmt und 2 Tage bei dieser Temperatur gehalten (P ca. 37 bar). Von der erkalteten Reaktionslösung wird das THF abdestilliert und der Rückstand bei -40°C unter Zugabe von ca. 15 ml einer 10N $\text{CH}_3\text{OH}/\text{HCl}$ -Lösung verestert. Nach ca. 5 Stunden wird durch Zugabe von NaHCO_3 die Lösung alkalisch eingestellt, die flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum abdestilliert.

Die Zusammensetzung des Destillates wurde mit Hilfe der GC ermittelt. Erhalten: 28 mg (0.33 mmol) 4% Propionsäuremethylester (IV), 40 mg (0.4 mmol) 5% n-Pentansäuremethylester (VII), 654 mg (5.8 mmol) 71% 4-Pentensäuremethylester

(VIII), und 159 mg (1.39 mmol) 16% 3-Pentensäuremethylester (IX). IX ist ein Isomerengemisch von *E/Z* ~ 2/1, GC, Vergleichsubstanzen.

Zur weiteren Strukturabsicherung wurde der Ester VIII unter Einsatz der präparativen GC isoliert und ¹H-NMR-spektroskopisch überprüft.

Literatur

- 1 H. Hoberg, D. Schaefer, G. Burkhart, C. Krüger und M.J. Romao, J. Organomet. Chem., 226 (1984) 203.
- 2 H. Hoberg, Y. Peres und A. Milchereit, J. Organomet. Chem., 307 (1986) C38.
- 3 H. Hoberg et al., in Vorbereitung.
- 4 R. Alvarez, E. Carmona, D.J. Cole-Hamilton, A. Galino, E. Guterrez-Pueblo, A. Monge, M.L. Poveda, C. Ruiz, J. Am. Chem. Soc., 107 (1985) 5529, haben schon an Wolfram- und Molybdän-Komplexen die Acrylsäurebildung beobachtet.
- 5 B. Bogdanović, M. Kröner und G. Wilke, Ann. Chem., 699 (1966)1.