

Preliminary communication

OXANICKELACYCLOPENTEN-DERIVATE, EIN NEUER TYP VIELSEITIG VERWENDBARER SYNTHONE

HEINZ HOBERG*, DIETMAR SCHAEFER und GEORG BURKHART

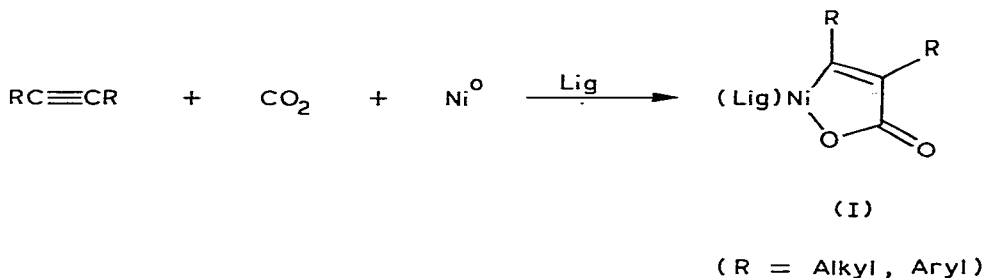
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Postfach 01 13 25, D-4330 Mülheim a.d. Ruhr (B.R.D.)

(Eingegangen den 11. Dezember 1981)

Summary

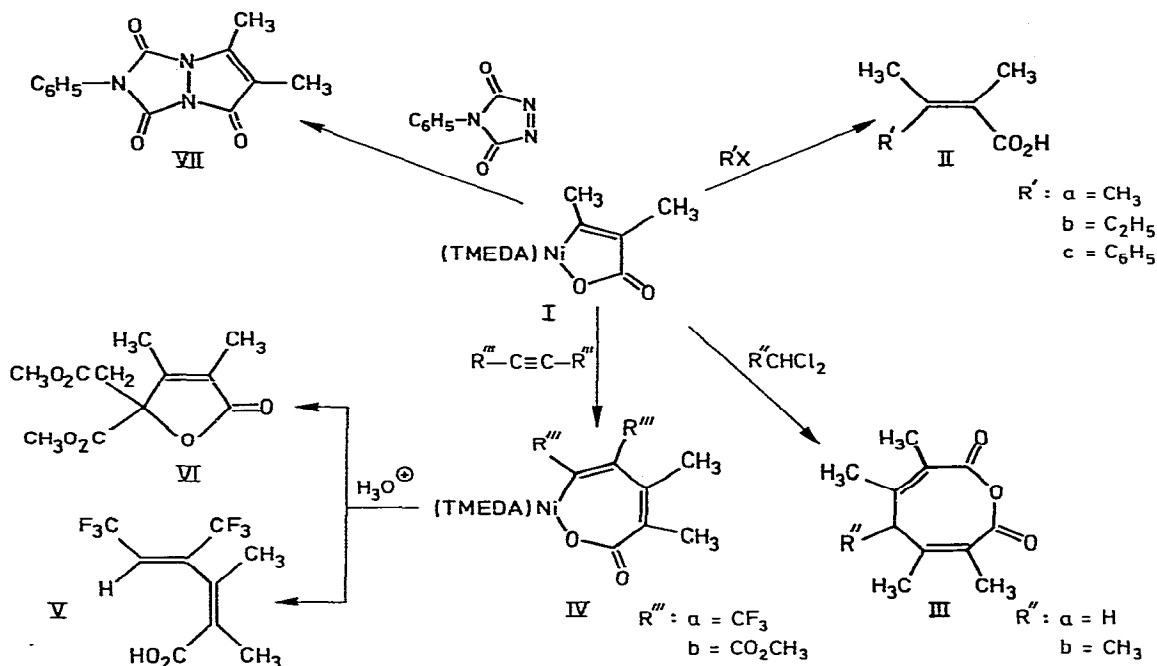
Oxanickelacyclopentene derivatives (I), which can easily be prepared from carbon dioxide, alkynes and nickel(0) compounds, are shown to be versatile synthones. Some representative examples are given.

In einer ersten Mitteilung haben wir gezeigt, dass bestimmte Nickel(0)-Verbindungen in Gegenwart von stark basischen, chelatisierenden Liganden, wie *N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin (TMEDA) bzw. 2,2'-Bipyridin, eine C—C-Verknüpfung zwischen CO₂ und disubstituierten Alkinen ermöglichen [1].



Eine vorläufige Übersicht soll nun Möglichkeiten aufzeigen, wie diese einfach zugänglichen Oxanickela-Komplexe (I) als Synthone eingesetzt werden können (Schema 1).

So ergeben Verbindungen vom Typ I, am Beispiel R = CH₃ und Lig = TMEDA aufgeführt, mit Alkyl- und Arylhalogeniden (R'X) unter Alkyl- bzw. Arylierung der Ni—C-σ-Bindung trisubstituierte α, β-ungesättigte Carbonsäuren (II).



SCHEMA 1

Mit geminalen Dihalogeniden ($R''CHCl_2$) entstehen aus 2 Mol **I** ungesättigte, cyclische Anhydride (**III**).

Aktivierte Alkine ($R'''C\equiv CR'''$) liefern in Abhängigkeit vom Substituenten R''' offenkettige oder cyclische Produkte (**V**, **VI**). Die Entstehung dieser Verbindungen lässt sich durch eine zunächst erfolgende Insertion des Alkins in die Ni-C- σ -Bindung unter Bildung eines Oxanickelacycloheptadiens (**IV**) erklären, dessen Protonolyse beim Hexafluorbutin ($R''' = CF_3$) zur Säure (**V**), beim Acetylendicarbonsäureester ($R''' = CO_2CH_3$) durch intramolekulare Cyclisierung zum Lacton (**VI**) führt.

Einen Zugang zu N-N verbrückten Bicyclen (**VII**) eröffnet die Umsetzung von **I** mit aktivierten 1,2-Diazonen, wie am Beispiel der Reaktion mit 4-Phenyl-3H-1,2,4-triazolin-3,5-dion gezeigt wird.

Ob Oxanickelacycloheptadien-Derivaten (**IV**) eine Bedeutung als Zwischenstufe bei der Ni-katalysierten 2-Pyronsynthese aus Alkinen und Kohlendioxid zukommt [2], sollen weitere Untersuchungen zeigen [3].

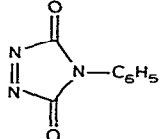
Experimenteller Teil

Darstellung von **IIa**:

Zu einer Suspension von 1.0 g (3.66 mmol) **I** [1] in 40 ml Tetrahydrofuran werden unter Rühren bei 20°C 0.46 ml (7.32 mmol) Methyljodid gegeben. Nach 48 Stunden wird das Solvens im Ölpumpenvakuum abdestilliert, der Rückstand mit 20 ml 2N H₂SO₄ hydrolysiert, mit Ether ausgeschüttelt, über Natriumsulfat getrocknet und der Ether abgedampft. Erhalten: 279 mg (2.45 mmol; 67%) 2,3-Dimethyl-2-butensäure (**IIa**).

TABELLE 1

UMSETZUNGEN VON I MIT ELEKTROPHILEN

E	Produkt	Temperatur (°C)	Mol- verhältnis (I/E)	Zeit (h)	Ausb. ^a (%)	Fp. (°C)
A <chem>CH3J</chem>	IIa	20	1/2	48	67	69 [4]
B <chem>C2H5Br</chem>	IIb	20	1/10	48	78	37
C <chem>C6H5Br</chem>	IIc	50	1/8	48	16	111 [5]
D <chem>CH2Cl2</chem>	IIIa	20	1/∞	24	80	210
E <chem>CH3CHCl2</chem>	IIIb	40	1/∞	24	26	190
F <chem>F3CC≡CCF3</chem>	V	-55	1/10	48	71	76
G <chem>H3CO2CC≡CCO2CH3</chem>	VI	-55	1/2	48	72	73
H 	VII	-78	1/1	48	9	125

^a Bezogen auf I, nicht optimiert.

TABELLE 2

SPEKTROMETRISCHE DATEN DER DARGESTELLTEN VERBINDUNGEN [6]

Verbindung	M.S. (70 eV) <i>m/e</i> (<i>M</i> ⁺)	¹ H-NMR (Solvens/ TMS _{int}) δ (ppm)	¹³ C-NMR (¹ H-Breitband- entkoppelt); (Solvens/ TMS _{int}) δ (ppm)
IIa	114	(CCl ₄): 1.87 (s, 6H); ^a 2.12 (s, 3H); 12.37 (s, 1H)	
IIb	128	(CCl ₄): 1.07 (t, 3H, <i>J</i> ^a 7.5 Hz); 2.50 (q, 2H, <i>J</i> 7.5 Hz); 12.07 (s, 1H)	
IIc	176	(CCl ₄): 1.98 (s, 3H); ^a 2.08 (s, 3H); 7.1 (m, 5H); 11.27 (s, 1H)	
IIIa	194	(THF- <i>d</i>): 1.6 (m, 6H); ^b 1.8 (m, 6H); 3.76 (s, 2H)	THF- <i>d</i>): 18.37; 16.33; ^c 40.82; 125.85; 144.02; 170.69
IIIb	208	(THF- <i>d</i>): 1.20 (d, 3H, ^a <i>J</i> 7 Hz); 1.80 (s, 6H); 1.87 (s, 6H); 5.15 (q, 1H, <i>J</i> 7 Hz)	(THF- <i>d</i>): 16.63; 16.68; ^c 17.58; 41.58; 125.29; 145.81; 170.92
V	262	(CHCl ₃ - <i>d</i>): 1.96 (s, ^b 6H); 5.7 (m, 1H); 8.46 (s, 1H)	
VI	242	(CHCl ₃ - <i>d</i>): 1.81 (q, ^b 3H, <i>J</i> 1 Hz); 1.95 (q, 3H, <i>J</i> 1 Hz); 2.64 (d, 1H, <i>J</i> 16 Hz); 3.33 (d, <i>J</i> 16 Hz); 3.65 (s, 3H); 3.75 (s, 3H)	(THF- <i>d</i>): 8.77; 11.02; ^c 39.37; 51.95; 53.20; 86.82; 125.98; 156.36; 168.92; 169.13
VII	257	(CH ₃ COCH ₃ - <i>d</i>): 1.95 ^a (s, 3H); 2.63 (s, 3H); 7.48 (s, 5H)	(CH ₃ COCH ₃ - <i>d</i>): 6.57; ^d 11.32; 113.3; 127.49; 129.66; 129.90; 131.97; 144.49; 146.37; 161.45

NMR-Geräte: ^a Varian EM-360 A (60 MHz); ^b Bruker WF 80 FT (80 MHz). ^c Varian XL-100 FT (100 MHz). ^d Bruker WH 400 FT (400 MHz).

Die übrigen in der Tabelle 1 aufgeführten Beispiele werden analog durchgeführt, bei C und D wird jedoch das gem. Dihalogenid als Solvens eingesetzt. Bei F—H erfolgt die Vermischung der Komponenten bei der in der Tab. 1 aufgeführten Temperatur, danach wird das Reaktionsgemisch innerhalb von 24 h auf Raumtemperatur erwärmt, weitere 24 h gerührt, der entstandene Komplex abfiltriert, mit Diethylether gewaschen und wie beschrieben hydrolysiert und aufgearbeitet. Erhalten (IVb): 1.38 g (3.33 mmol; 91%) Fp.: 165°C (Zers.). Analyse: Gef.: C, 49.46; H, 6.51; N, 6.82; Ni, 14.15. $C_{17}H_{28}N_2NiO_6$ (415.1) ber.: C, 49.19; H, 6.8; N, 6.75; Ni, 14.14%.

Reinigung der Hydrolyserückstände: A,B durch Sublimation (0.2 Torr, 80°C); C durch Chromatographie an Kieselgel 60 (Elutionsmittel: Toluol/Diethylether 1/1); E,H durch Digerieren mit -30°C kaltem Diethylether.

Literatur

- 1 G. Burkhart u. H. Hoberg, *Angew. Chem.*, 94 (1982) im Druck, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) in press.
- 2 Y. Inoue, Y. Itoh u. H. Hashimoto, *Chem. Lett.*, (1978) 633.
- 3 H. Hoberg u. D. Schaefer, in Vorbereitung.
- 4 W.H. Perkin, *Transactions Chem. Soc.*, LXIX (1896) 1479, dort Fp.: 70—71°C.
- 5 L.M. Jackman u. J.W. Lown, *J. Chem. Soc.*, (1962) 3776, dort Fp.: 112—113°C.
- 6 Wir danken Dr. R. Mynott und G. Schroth für die Auswertung der NMR-Messungen.