

STÖCHIOMETRISCHE UND KATALYTISCHE CC-VERKNÜPFUNGEN ZWISCHEN 1,3-BUTADIEN UND PHENYLISOCYANAT AN NICKEL(0)-KOMPLEXEN

ELISA HERNANDEZ und HEINZ HOBERG*

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

(Eingegangen den 22. Dezember 1986)

Summary

The CC coupling of 1,3-butadiene with phenyl isocyanate at nickel(0) systems is ligand-dependent. Basic phosphanes such as triethyl- or tricyclohexylphosphane induce a stoichiometric 1/1 CC-coupling reaction yielding azanickela complexes. Triphenylphosphane, on the other hand, leads to a catalytic reaction. Catalysis is initiated by 2/1 coupling, which, after intramolecular cyclisation finally yields carbocyclic five-ring amides. Some special features are listed and the reaction mechanisms are discussed.

Zusammenfassung

Die CC-Verknüpfung von 1,3-Butadien mit Phenylisocyanat an Nickel(0)-Systemen wird durch die Liganden gesteuert. So induzieren basische Phosphane wie Triethyl- oder Tricyclohexylphosphan eine stöchiometrische 1/1 CC-Kupplungsreaktion zu Azanickela-Komplexen. Triphenylphosphan hingegen lenkt die Umsetzung in eine katalytische Reaktionsfolge. Die Katalyse wird durch eine 2/1-Verknüpfung gestartet, worauf eine intramolekulare Cyclisierung letztlich zu carbocyclischen Fünfring-Amiden führt. Besonderheiten werden aufgezeigt und die Reaktionsmechanismen diskutiert.

Einleitung

Schon mehrfach wurde gezeigt, wie Isocyanate so mit CC-Mehrfachsystemen an (Ligand)Ni⁰-Komplexen umgesetzt werden können, dass sowohl stöchiometrische [1] als auch katalytische Reaktionen [2] eintreten. Hier werden wir zunächst neuartige stöchiometrische 1/1 CC-Kupplungsreaktionen zwischen 1,3-Butadien und

Phenylisocyanat beschreiben. Weiterhin werden wir dann belegen, wie durch Variation des Liganden und der Reaktionsbedingungen nun auch eine Katalyse möglich wird. Im Verlauf einer 2/1 CC-Verknüpfungsreaktion werden aus 1,3-Butadien und Phenylisocyanat so carbocyclische Fünfring-Amide gebildet.

Ergebnisse

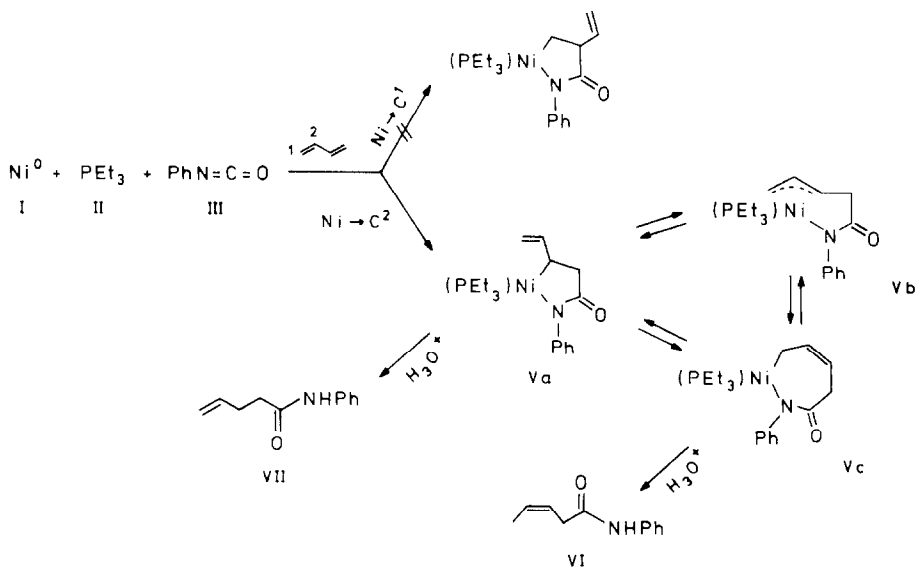
Stöchiometrische Reaktionen

Wird eine Suspension von Bis(cyclooctadien-1,5)-nickel, $(\text{COD})_2\text{Ni}$ (I), Triethylphosphan, PEt_3 (II), Phenylisocyanat (III) und 1,3-Butadien (IV) (Molverhältnis I/II/III/IV = 1/3/1/1) in Diethylether zunächst bei -78°C hergestellt und unter Rühren langsam bis auf -20°C erwärmt, so entsteht ein gelber, diamagnetischer Niederschlag V in ca. 39% Ausbeute. Wird bei der Umsetzung das $\text{Ni}^0/\text{Ligand}$ Verhältnis auf 1/1 geändert, so verringert sich die Ausbeute an V erheblich; unter diesen Bedingungen erfolgt schon die Dimerisation des 1,3-Butadiens (vgl. Katalyse).

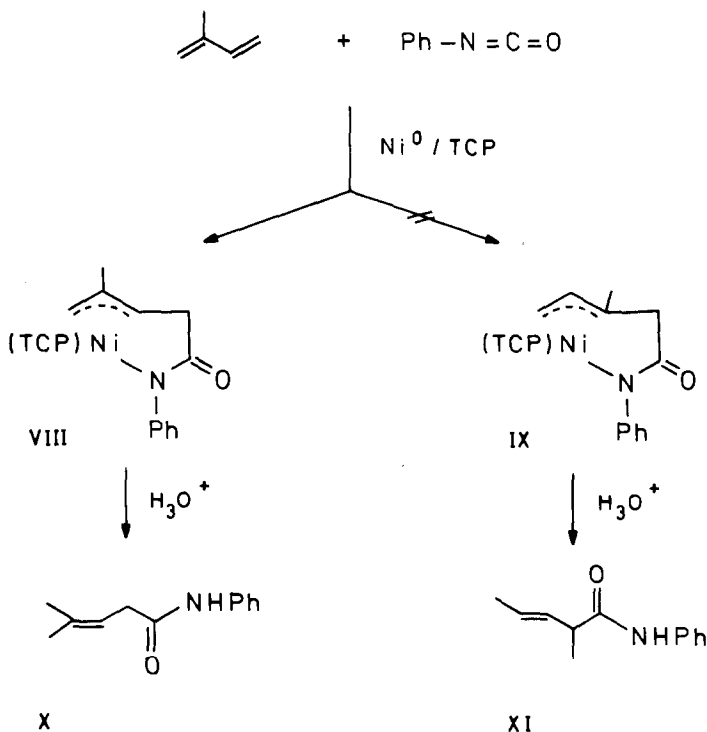
Die Elementaranalyse von V belegt, dass die Edukte II, III, IV und Nickel im Molverhältnis 1/1/1/1 vorliegen. Das IR-Spektrum (KBr) weist bei 1590 und 1603 cm^{-1} starke Banden aus, die auf eine nichtassoziierte C=O-Bande hindeuten, somit ein 16e Komplex vorliegt.

In Anlehnung hierzu bestätigen die ^1H - und ^{13}C -NMR Spektren, dass die Struktur des Kupplungsproduktes V durch eine h^3 -Allylform gemäss Vb und nicht etwa durch eine der h^1 -Allylisomeren Va bzw. Vc wiederzugeben ist (Schema 1).

Die Hydrolyse von V ($2\text{N H}_2\text{SO}_4$) liefert ausschliesslich lineare Pentensäureamide und keine verzweigten Produkte. Dies besagt, dass die 1/1 CC-Kupplung regioselektiv nur im Sinne $\text{Ni} \rightarrow \text{C}^2$ und nicht auch gemäss $\text{Ni} \rightarrow \text{C}^1$ erfolgt ist.



SCHEMA 1



SCHEMA 2

Sowohl die Lage als auch die Konfiguration der C=C-Doppelbindung im Hydrolyseprodukt liefert Informationen darüber, ob eine und welche der alternativen Ni-C- σ -Bindungen gemäss Va und Vb protolytisch besonders reaktiv ist.

Die Protolyse ergibt in ca. 72% nur n-Pentensäureamide. Davon sind: 94% 3-Pentensäureamid VI (*cis/trans* 91/9) und 6% 4-Pentensäureamid VII. Der geringe Anteil des *trans*-3-Isomeren kann sowohl durch Isomerisierung aus dem *cis*-3- als auch aus dem 4-Pentensäureamid VII entstanden sein.

Der hohe Anteil des *cis*-Isomeren belegt erneut, dass die Reaktivität des Nickela-Siebenringes Vc erheblich ausgeprägter als die des Nickela-Fünfringes Va ist.

Bei der Umsetzung monosubstituierter 1,3-Diene mit Phenylisocyanat an Ni⁰ sind prinzipiell vier verschiedene CC-Kupplungsprodukte möglich, von denen jedoch nur zwei durch die Ausbildung eines *h*³-Allylsystems favorisiert sind [3]. Die CC-Kupplung von Isopren mit Phenylisocyanat an Ni⁰ führt durch den Liganden Tricyclohexylphosphan, TCP, regioselektiv offenbar nur zu einem, dem CC-Kupplungsprodukt VIII. Hinweise für das Auftreten des alternativen Kupplungsproduktes IX finden sich, im Rahmen der von uns eingehaltenen Nachweismethode, nicht. Die Hydrolyse liefert nämlich nur das 4-Methyl-3-Pentensäureamid (X) und kein 2-Methyl-3-Pentensäureamid (XI), welches aus IX entstehen sollte (Schema 2).

Der dirigierende Einfluss der Methylgruppe zeigt sich auch hier, nur die "unsubstituierte" C=C-Doppelbindung [4] im Isopren kuppelt mit dem Phenylisocyanat.

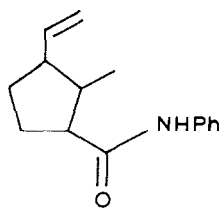
Die aus 1,3-Dienen und III nun isolierbaren, neuartigen Nickela-Komplexe vom Typ V bzw. VIII liefern mit weiteren 1,3-Dienen keine Folgereaktionen. Auch eine Temperaturerhöhung auf 50°C induziert keine CC-Verknüpfung, die Hydrolyse liefert nur die Amide VI, VII bzw. X.

Ein gänzlich anderer Reaktionsverlauf wird hingegen beobachtet wenn der Ligand und die Reaktionsbedingungen geändert werden. Die bisher nur stöchiometrische Umsetzung lässt sich dann in eine Katalyse umfunktionieren.

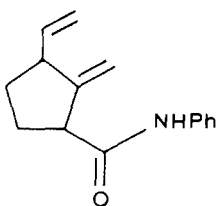
Katalytische Umsetzungen

Am Triphenylphosphan, TPP, Ni⁰-System reagiert 1,3-Butadien (IV) mit Phenylisocyanat (III) in Tetrahydrofuran nicht mehr zu einem 1/1-, sondern zu einem 2/1-CC-Verknüpfungsprodukt.

So lassen sich bei der Umsetzung von Ni⁰, TPP, III und IV (Molverhältnis 1/1/1/1) in THF (Herstellung der Suspension bei -78°C, Erwärmung auf -20°C) nach der Hydrolyse mit Hilfe der Chromatographie zwei neue Produkte in geringeren Ausbeuten nachweisen: Die carbocyclischen Amide XII [5] und XIII (Ausbeute an XII > XIII). Wird die Reaktion nicht bei -20°C gestoppt, sondern erfolgt erst bei +20°C, so ändert sich das Verhältnis der Carbocyclen zu XII < XIII.



(XII)



(XIII)

Diese nur qualitativen Ergebnisse machen schon deutlich, dass das zwei CC-Doppelbindungen enthaltende Amid XIII offenbar durch die β -H-Eliminierung einer nickelorganischen Verbindung entsteht, welche bei tiefer Temperatur das Hydrolyseprodukt XII liefert. Die Molmasse von XII beträgt m/z 229 und die von XIII m/z 227. Da die Molmasse von 227 sich aus zwei Moläquivalenten IV und einem Moläquivalent III zusammensetzt, sollte es auch hier, wie bei Einsatz von 1,5- bzw. 1,6-Dienen beschrieben [6], grundsätzlich möglich sein diese Umsetzung in eine Katalyse umzuwandeln. Wir stellten fest, dies ist auch möglich. Wird unter vergleichbaren Bedingungen (TPP)Ni⁰ mit III und IV jedoch im Molverhältnis 1/5/10 in THF zur Reaktion gebracht, so entsteht das cyclische Amid XIII nun schon in einer katalytischen Reaktion. Bezogen auf eingesetztes Ni⁰ wird XIII jetzt in ca. 325% gebildet, was bedeutet, dass von den fünf möglichen Katalysecyclen schon mehr als drei realisiert sind.

Weiterhin werden noch isoliert, ca. 5% des Hydrolyseproduktes XII und auch ca. 20% des katalytisch gebildeten δ -Lactams XVIII [7].

Die noch geringeren Katalysecyclen werden offensichtlich durch Nebenreaktionen des (Ligand)Ni⁰-Startkomplexes mit III (Ausbildung von Nickela-Fünf- oder Sechsringen [8], somit Übergang von Ni⁰ in Ni²⁺) verursacht.

Da jedoch die Bildungen von XIII und XVIII neuartige Katalysen darstellen, wollen wir hier zunächst nur erste Ergebnisse vorstellen. Weitere Versuche sollen

belegen wie sowohl die Katalysefolgen als auch die Selektivität beeinflusst werden können.

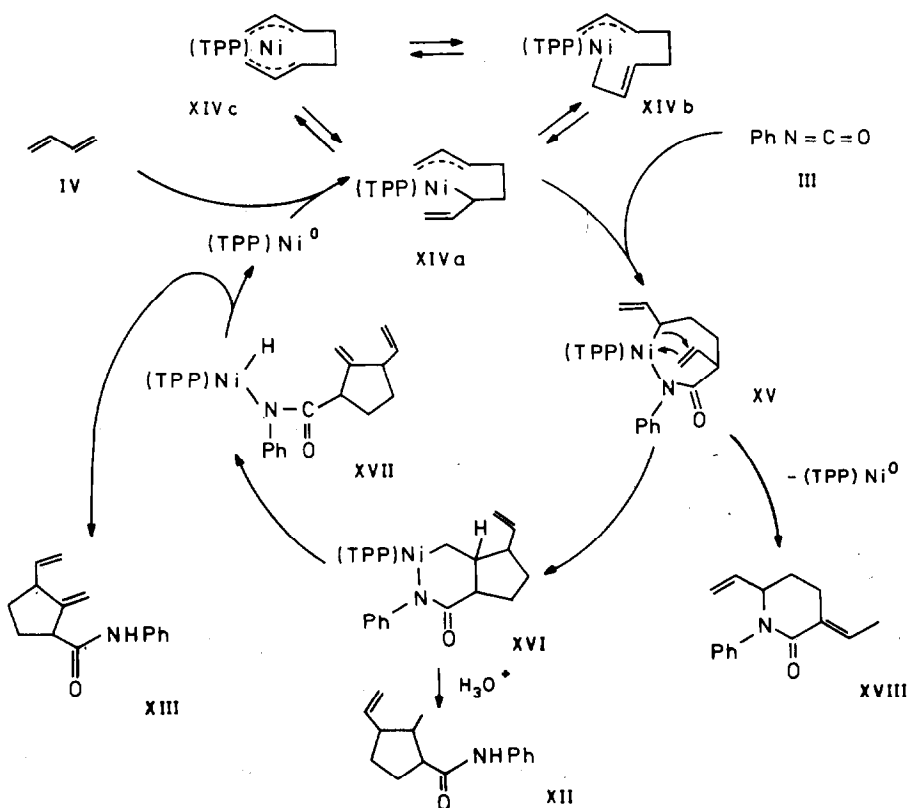
Zum Mechanismus

Für die katalytische Bildung von XIII bzw. XVIII aus III und IV an Ni^0 schlagen wir als Mechanismus Schema 3 vor.

Eingeleitet wird die Katalyse durch die wohlbekannte Dimerisation von IV am $(\text{TPP})\text{Ni}^0$ -System zu XIV [9]. Erst danach führt die Insertion der C=N-Doppelbindung von III in eine Ni-C- σ -Bindung von XIV zur CC-Verknüpfung. In Anlehnung an die bekannte Reaktivitätsabstufung gemäss: $\text{Ni}-\text{C}_{\text{prim.}} < \text{Ni}-\text{C}_{\text{sec.}}$, erfolgt auch der Einschub nur an XIVa und nicht an XIVb, es entsteht der Komplex XV.

XV reagiert nun unterschiedlich weiter:

- Eine unmittelbare reduktive Eliminierung des Nickela-Siebenringes liefert das Lactam XVIII unter Freisetzung des Ni^0 -Systems.
- Im Verlauf einer intramolekularen CC-Insertion wird jetzt der carbocyclische Fünfring im bicyclischen Nickela-System XVI gebildet. Die anschliessende β -H-Eliminierung an XVI (ausgeprägter Hydrid-Charakter der C-H_{tert.}-Bindung) liefert zunächst den Ni-H-Komplex XVII, worauf eine reduktive Eliminierung das Amid XIII freisetzt und der Ni^0 -Startkomplex regeneriert wird.



SCHEMA 3

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Luftausschluss in ausgeheizten Apparaturen unter Argon durchgeführt. Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert. IR-Spektrum: Nicolet 7199 FT-IR; Massenspektren: Finnigan MAT CH 5 und Varian MAT CH 7 (GC-MS-Kopplung) (70 eV); ^1H -NMR-Spektren: Bruker WP 80; ^{13}C -NMR-Spektren: Bruker WM 300 bei 75.46 MHz; ^{31}P -NMR-Spektren (H_3PO_4 externer Standard): Bruker WP 80 bei 32.4 MHz. Die Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium der Firma Dornis & Kolbe, Mülheim a.d. Ruhr, durchgeführt.

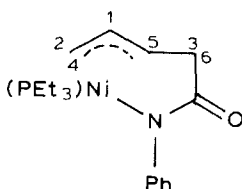
Herstellung des Azanickela-Komplexes V

Zu 1.04 g (3.78 mmol) $(\text{COD})_2\text{Ni}$ [10] (I) in 30 ml Diethylether werden bei -78°C 1.34 g (11.35 mmol) Triethylphosphan (II), 0.45 g (3.78 mmol) Phenylisocyanat (III) und 0.2 g (3.78 mmol) 1,3-Butadien (IV) gegeben. Unter Rühren wird innerhalb von 20 h auf -20°C erwärmt, wobei eine orange-rote Suspension entsteht. Der Feststoff wird kalt abfiltriert, mit kaltem Ether gewaschen und getrocknet.

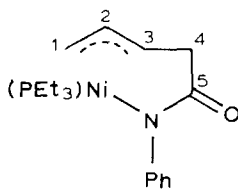
Erhalten: 0.4 g (1.14 mmol, 30%) V. Fp. 145°C . IR (KBr): 1590, 1603, $\nu(\text{C}=\text{O})$ cm^{-1} . Elementaranalyse: Gef.: C, 58.30; H, 8.03; N, 3.81; Ni, 16.55; P, 8.44; $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{NOPNi}$ (350.09) ber.: C, 58.32; H, 7.49; N, 4.00; Ni, 16.77; P, 8.85%; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR in CD_2Cl_2 $\delta(\text{ppm})/\text{H}_3\text{PO}_{4\text{ext}}$: 13.9.

^1H -NMR, δ (ppm), J (Hz), CD_2Cl_2 , 20°C : H(1): 5.40 td (1H) (J 6.9, \sim 13, \sim 12.5); H(2): 2.49 dd (1H) (J 6.9, 2.2); H(3): 2.83 dd (1H) (J 15.8, \sim 8.5); H(4): 1.68 dd (1H) (J 13, 2.2); H(5): 3.71 m (1H) (J 12.5, \sim 8.5, \sim 6.5); H(6): 2.78 dd (1H) (J 15.8, \sim 6.5).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, NMR, δ (ppm), J (Hz), CD_2Cl_2 , -30°C : C(1): 43.8 t ($J(\text{PC})$ 6.4, $J(\text{CH})$ 157 ± 1); C(2): 112.3 d ($J(\text{CH})$ 160 ± 2); C(3): 81.4 d ($J(\text{PC})$ 11.0, $J(\text{CH})$ 156 ± 2); C(4): 39.2 t ($J(\text{CH})$ 130 ± 1); C(5): 187.1 s ($J(\text{PC})$ 8.4).



^1H -NMR (Numerierung)



^{13}C -NMR (Numerierung)

Hydrolyse von V

0.87 g (2.5 mmol) V werden in ca. 30 ml Diethylether suspendiert und dann mit 15 ml 2N H_2SO_4 versetzt. Anschliessend wird mit Ether mehrfach ausgeschüttelt, die organische Phase über MgSO_4 getrocknet, das Lösungsmittel abdestilliert und den Rückstand über Kieselgel 60 gereinigt (Elutionsmittel: Toluol/Ether 1/1).

Erhalten: 315 mg (1.8 mmol, 72%) Gemisch aus VI und VII. Zusammensetzung: 94% VI und 6% VII (GC); *cis/trans* von VI = 91/9 durch ^1H -NMR ermittelt.

Herstellung des Azanickela-Komplexes VIII

Eine Suspension von 1.54 g (5.6 mmol) $(\text{COD})_2\text{Ni}$ [10] (I), 1.55 g (5.6 mmol)

TCP, 0.74 g (6.17 mmol) Phenylisocyanat und 0.42 g (6.17 mmol) Isopren in 30 ml Diethylether wird bei -78°C hergestellt. Unter Rühren wird innerhalb von ca. 10 h bis auf -20°C erwärmt, wobei ein orange-brauner Niederschlag entsteht. Der Feststoff wird kalt abfiltriert, mit kaltem Ether gewaschen und getrocknet.

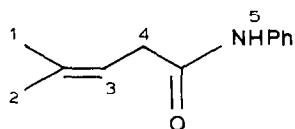
Erhalten: 1.44 g (2.74 mmol, 49%) VIII. Fp. 148°C . IR (KBr): $1602 \nu(\text{C}=\text{O}) \text{ cm}^{-1}$. Elementaranalyse: Gef.: C, 67.68; H, 9.09; N, 2.78; Ni, 11.3; P, 5.95; $\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{NNiOP}$ (525.7) ber.: C, 64.48; H, 8.75; N, 2.66; Ni, 11.16; P, 5.90%.

Hydrolyse von VIII

0.53 g (1.01 mmol) VIII werden in 30 ml Diethylether unter Zugabe von 10 ml 2N H_2SO_4 hydrolysiert, mit Ether extrahiert, das Lösungsmittel wird abdestilliert und der Rückstand an Kieselgel 60 gereinigt. Elutionsmittel: 1. Toluol/Ether 1/1, 2. Ether/Pentan 1/1.

Erhalten: 101 mg (0.53 mmol, 53%) 4-Methyl-3-pentensäureanilid (X); Fp. 101°C , MS: m/z 189 (M^+).

$^1\text{H-NMR}$, δ (ppm) in CDCl_3 , 20°C : H(1), H(2): 1.69, 1.81 s (3H) s (3H); H(3): 5.40 t (1H); (4): 3.11 d (2H); (5): 7.66 sb (1H).



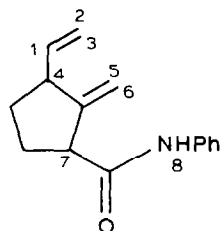
Katalytische Herstellung von XIII

In einem Stahlautoklaven (100 ml) werden zunächst bei -78°C 0.62 g (2.25 mmol) $(\text{COD})_2\text{Ni}$ [10], 0.65 g (2.48 mmol) Triphenylphosphan, 1.22 ml (22.5 mmol) 1,3-Butadien und 1.34 g (11.27 mmol) Phenylisocyanat in 30 ml Tetrahydrofuran eingefüllt. Unter Rühren wird allmählich auf 20°C erwärmt und noch ca. 2 d gerührt. Von der entstandenen rotbraunen Lösung wird das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand mit 2N H_2SO_4 hydrolysiert und wie üblich aufgearbeitet. Der Rückstand der organischen Phase wird über Kieselgel 60 aufgetrennt. (Elutionsmittel: Toluol/Ether 1/1).

Erhalten wurden: 1.65 g (7.3 mmol, 325%) XIII, bezogen auf Ni^0 entspricht dies 3.3 Katalysezyklen. 0.03 g (0.11 mmol, 5%) XII [5] und noch 0.10 g (0.45 mmol, 20%) XVIII [7].

Physikalische Daten von XIII. Fp. 91°C . MS: m/z 227 (M^+). IR (KBr): $3290 \nu(\text{N-H})$, $1660 \nu(\text{C}=\text{O})$, $1547 \delta(\text{N-H}) \text{ cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$: CDCl_3 , 20°C , 200 MHz (TMS), δ (ppm): H(1): 5.77 ddd (1H); H(2), H(3): 5.08, 5.10 d (1H), d (1H); H(4): 3.13 q (1H); H(5), H(6): 5.21, 5.29 s (1H), s (1H); H(7): 3.47 m (1H); H(8): 7.84 s (1H).



Dank

Frau M. Blumenthal danken wir für die sorgfältige Mithilfe bei der Durchführung der Experimente.

Literatur

- 1 H. Hoberg und B.W. Oster, *J. Organomet. Chem.*, 234 (1982) C35; H. Hoberg und B.W. Oster, *ibid.*, 252 (1983) 359; H. Hoberg und K. Sümmerrmann, *ibid.*, 275 (1984) 239; H. Hoberg, K. Sümmerrmann und A. Milchereit, *ibid.*, 288 (1985) 237; H. Hoberg, K. Sümmerrmann und A. Milchereit, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 321; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 325.
- 2 H. Hoberg und B.W. Oster, *Synthesis*, (1982) 324; H. Hoberg und B.W. Oster, *J. Organomet. Chem.*, 252 (1983) 359; H. Hoberg und E. Hernandez, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 987; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 961; H. Hoberg und E. Hernandez, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1986) 544; E. Hernandez und H. Hoberg, *J. Organomet. Chem.*, 315 (1986) 245; E. Hernandez und H. Hoberg, *J. Organomet. Chem.*, 315 (1986) 245.
- 3 H. Hoberg, D. Schaefer und B.W. Oster, *J. Organomet. Chem.*, 266 (1984) 313 beschreiben Umsetzungen von substituierten 1,3-Dienen mit Kohlendioxid.
- 4 H. Hoberg und E. Hernandez, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 987; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 961.
- 5 S. Stobbe, Dissertation Ruhr-Universität Bochum (1979) beschreibt schon die Herstellung und Charakterisierung der Verbindung XII.
- 6 E. Hernandez und H. Hoberg, *J. Organomet. Chem.*, 328 (1987) 403.
- 7 K. Ohno und J. Tsuji, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1971) 247, beschreiben schon die Bildung von XVIII an einem Palladium-Komplex.
- 8 A. Hoberg, K. Radine und A. Milchereit, *J. Organomet. Chem.*, 280 (1985) C60; H. Hoberg, B.W. Oster, C. Krüger und Y.H. Tsay, *ibid.*, 252 (1983) 365.
- 9 B. Büssemeier, P.W. Jolly und G. Wilke, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96 (1974) 4726.
- 10 B. Bogdanović, M. Kröner und G. Wilke, *Ann. Chem.*, 699 (1966) 1.