

Journal of Organometallic Chemistry, 387 (1990) 233–246
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands
 JOM 20617

Nickel(0) induzierte und katalysierte CC-Verknüpfungen zwischen Phenylisocyanat und vinylsubstituierten Heteroaromaten

Heinz Hoberg *, Dieter Guhl und Peter Betz **

*Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Postfach 101353, Kaiser-Wilhelm-Platz 1,
 D-4330 Mülheim a.d. Ruhr (B.R.D.)*

(Eingegangen den 30. November 1989)

Abstract

Vinyl substituted heterocycles such as 2-vinylfuran (Ia) and 2-vinylpyridine (Ib) react with phenylisocyanate (II) in presence of (Lig)Ni⁰ (Lig = TCP) to form the tricyclohexylphosphane-5-azanickelacyclopentan-4-one derivatives (V). The structures and properties of these metallacycles are described.

A catalytic 1/1 CC bond formation to give the α,β -unsaturated carboxylic acid amide X proceeds only with Ia (Lig = P(OⁱPr)₃) and not with Ib (Lig = PEt₃, PPh₃, P(OⁱPr)₃). Presumably, the different reactivities are not caused by electronic and/or steric factors of the 2-furyl- or 2-pyridyl-substituents, but by the donor properties of the N-atom in Ib. The N \rightleftharpoons Ni interactions in the complex bis[(triphenylphosphane)- η^2 -2-vinyl- μ -pyridine-nickel] (XI**b**) can be detected by spectroscopic and crystal structure studies.

Zusammenfassung

Vinylsubstituierte Heteroaromaten, wie 2-Vinylfuran (Ia) und 2-Vinylpyridin (Ib) reagieren mit Phenylisocyanat (II) an (Lig)Ni⁰ (mit Lig = TCP) zu Tricyclohexylphosphan-5-azanickelacyclopentan-4-on-Derivaten (V), deren Strukturen und Eigenschaften aufgeführt werden.

Eine katalytisch verlaufende 1/1 CC-Verknüpfungsreaktion zum α,β -ungesättigten Carbonsäureamid X lässt sich nur mit Ia (Lig = P(OⁱPr)₃) nicht jedoch bei Einsatz von Ib (Lig = PEt₃, PPh₃, P(OⁱPr)₃) realisieren. Diese unterschiedliche Produktbildung beruht offenbar nicht auf elektronischen und/oder sterischen

* Korrespondenzautor.

** Kristallstrukturanalyse.

Einflüssen der 2-Furyl- bzw. 2-Pyridyl-Substituenten, sondern auf den koordinierenden Eigenschaften des N-Atoms in Ib. So ist es möglich, diese $N \rightleftharpoons Ni^0$ -Wechselbeziehung im Komplex Bis[(triphenylphosphan)- η^2 -2-vinyl- μ -pyridin-nickel] (XIIb) spektroskopisch zu erkennen und unter Einsatz der Kristallstrukturanalyse aufzuklären.

Einleitung

An (Lig)Ni⁰-Systemen werden Isocyanate derart aktiviert, dass sie mit CC-Mehrfachbindungssystemen unter CC-Verknüpfung in katalytischen Reaktionsfolgen ungesättigte Carbonsäureamide bilden [1]. Wir haben in diesem Zusammenhang schon belegt, dass dieses neuartige Katalyseprinzip nicht auf den Einsatz alkyl- oder arylsubstituierter Alkene beschränkt ist, sondern auch auf funktionalisierte CC-Doppelbindungssysteme vom Typ RCH=CH₂ mit R = OR oder R = CF₃, CO₂Me ausgedehnt werden kann. Die daraus resultierenden elektronenreichen bzw. elektronenarmen π -Systeme eröffneten unerwartete Reaktionsfolgen [2].

Es sollte nun geprüft werden, ob sich bei Einsatz von vinylsubstituierten Heteroaromaten, wie 2-Vinylfuran (Ia) und 2-Vinylpyridin (Ib), ebenfalls ein Einfluss des elektronischen Charakters des Substituenten R in Ia bzw. Ib auf die 1/1 CC-Verknüpfung und die für Katalysen relevanten Folgereaktionen erkennen lässt.

Im folgenden beschreiben wir die Umsetzung von Phenylisocyanat mit den vorgenannten Alkenen am (Lig)Ni⁰-System zu den Azanickelacyclopentanonen, die Charakterisierung und einige Eigenschaften dieser Komplexe.

Ergebnisse

Stöchiometrische Reaktionen

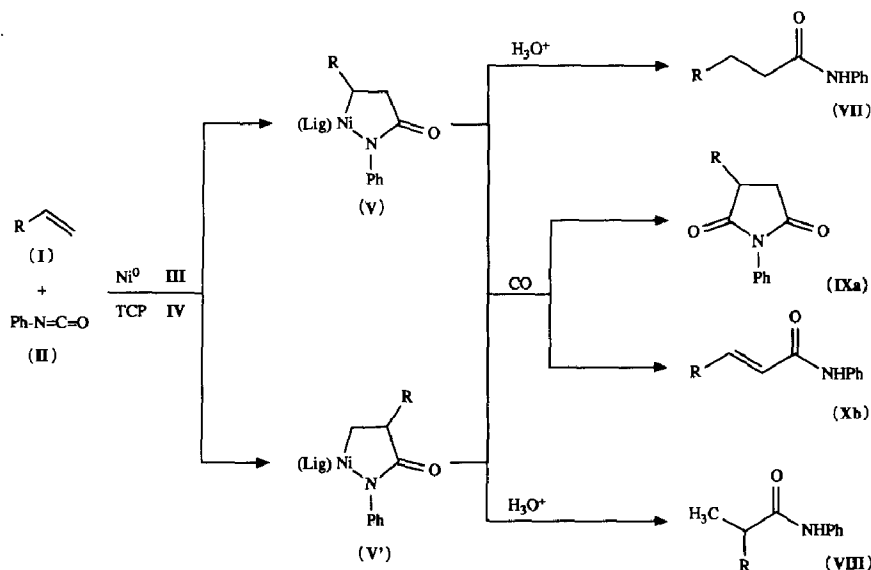
Die Herstellung von Azanickelheterocyclen lässt sich zweckmässig nach der von uns ausgearbeiteten und mit Erfolg angewandten Methode [1,3] auch mit den Substraten Ia, b durchführen:

Zunächst wird bei -78°C eine Suspension aus 2-Vinylfuran (Ia), Phenylisocyanat (II), einem Nickel(0)-Komplex, wie z.B. Bis(cyclooctadien-1,5-)nickel (III) [4] und Tricyclohexylphosphan, TCP (IV), im Molverhältnis Ia/II/III/IV = 2/1/1/1 in THF hergestellt und anschliessend langsam auf -10°C erwärmt. Unter Farbänderung von blassgelb nach dunkelrot erfolgt die Abscheidung eines gleichfarbigen Niederschlages.

Aus der Elementaranalyse des isolierten Feststoffes geht hervor, dass die charakteristischen Elemente Ni, P und N im Atomverhältnis 1/1/1 vorliegen, was für die angestrebte 1/1 CC-Verknüpfungsreaktion von Ia mit II an (Lig)Ni⁰ zu Va, Va' spricht. Aus 2-Vinylpyridin (Ib) entsteht unter ähnlichen Reaktionsbedingungen mit II am (TCP)Ni⁰-System eine entsprechende Verbindung Vb, Vb', deren Elementaranalyse erwartungsgemäss ein Ni/P/N-Verhältnis von 1/1/2 ergibt.

In ihren charakteristischen Eigenschaften stimmen Va, b bzw. Va', b mit bereits bekannten Azanickelacyclen überein (Schema 1):

- (a) So zeigen die IR-Spektren (KBr) bei ca. 1500 cm^{-1} $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Schwingungsbanden, die auf eine Assoziation der als Monomere formulierten 14e-Komplexe V, V' hindeuten [3,5].



Schema 1. Stöchiometrische 1/1 CC-Verknüpfungsprodukte aus Ia, b mit II an (Lig)Ni⁰ (a: R = 2-Furyl; b: R = 2-Pyridyl).

- (b) Eine inter- oder intra-molekulare Koordination der O- bzw. N-Atome der heteroaromatischen Substituenten R ist unwahrscheinlich, da die IR-Spektren keine Verschiebung der Ringschwingungsbanden ausweisen.
- (c) Die Protonolyseprodukte von Va und Va' bzw. Vb und Vb' geben Auskunft über die Regioselektivität der zu V führenden 1/1 CC-Verknüpfungsreaktion. So entstehen aus Va, Va' zwei Isomere VIIa und VIIIa im Molverhältnis von etwa 91/9, die den Nickelacyclen Va und Va' zuzuordnen sind. Bei der Protonolyse von Vb, Vb' wird als Hauptkomponente VIIIb nachgewiesen. VIIIb fällt nur in geringen Mengen an (GC/MS). Auf Grund der jeweils geringen Anteile sowohl von VIIIa als auch von VIIIb werden diese Isomere für die weiteren Betrachtungen vernachlässigt.
- (d) Durch Ligandenaustausch des einzähligen TCP (IV) gegen Chelatbildner entstehen aus Va, mit 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan, DPPE, bzw. aus Vb, mit 1,2-Bis(diisopropylphosphino)ethan, DⁱPrPE, lösliche, monomere 16e-Komplexe VIa, b. In den IR-Spektren sind erwartungsgemäss die $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Banden nun um ca. 100 Wellenzahlen nach etwa 1600 cm^{-1} verschoben. Die ³¹P-NMR-Spektren von VIa, b zeigen jeweils zwei unterschiedliche Resonanzsignale, die eine annähernd quadratisch-planare Koordinationsgeometrie am Ni-Atom belegen. Die ¹³C-NMR-Daten von VIa, b stimmen mit der Annahme von Azanickelacyclopentanon-Strukturen überein [6].

Die Umsetzung von Azanickelacyclen vom Typ V mit CO (1 bar) unter (Lig)Ni⁰-Abspaltung zu monosubstituierten Succinimiden stellt eine weitere Methode zur chemischen Strukturabsicherung dar [7]. Lässt man CO auf Va einwirken, bildet sich in guten Ausbeuten das erwartete Imid IXa. Im Gegensatz hierzu führt die analoge Umsetzung von Vb, mit CO nicht zu IXb, sondern es wird eine β -H-Eliminierung induziert. Im Zuge der anschliessenden Protonolyse entsteht in geringen Mengen Xb.

Dies ist ein erster Hinweis darauf, dass offenbar die in α -Position zum Ni-Atom fixierten 2-Furyl- bzw. 2-Pyridylreste einen Einfluss auf das Reaktionsverhalten von V haben.

2-Vinylpyridin-Nickel-Komplexe

Schon mehrfach haben wir diskutiert, dass Azanickelacyclen vom Typ V Zwischenstufen von Katalysen sind [1], die nun auch mit Ia bzw. Ib realisiert werden sollten.

Wir stellten jedoch fest, dass 2-Vinylfuran (Ia) und 2-Vinylpyridin (Ib) signifikante Reaktivitätsunterschiede gegenüber dem (Lig)Ni⁰/PhNCO-System aufweisen.

So gelang es z.B. nicht, mit Ib bei Einsatz typischer, die Katalyse induzierender Liganden, wie etwa Triethylphosphan, PEt₃, Triphenylphosphan, PPh₃, oder Triisopropylphosphit, P(OⁱPr)₃, den Basisschritt der 1/1 CC-Verknüpfung einzuleiten. Dieser wurde, wie vorstehend aufgeführt, nur durch den sterisch anspruchsvollen Liganden TCP(IV) erreicht, jedoch ist nun eine β -H-Eliminierung nicht möglich.

Diese überraschenden Befunde waren Anlass zu untersuchen, auf welche Ursachen dieses abweichende Reaktionsverhalten zurückzuführen ist.

So entsteht bei der Umsetzung von Ib mit II am (PPh₃)Ni⁰-System kein Azanickelacyclus vom Typ V, sondern eine Verbindung (XII), in der lediglich Ib an ein (PPh₃)Ni-Zentrum komplexiert ist. Dies wird durch Elementaranalyse und spektroskopische Daten belegt:

- (a) Im IR-Spektrum (KBr) tritt keine $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Bande auf, sondern nur Schwingungsbanden, die XI und komplexiertem 2-Vinylpyridin zugeordnet werden können.
- (b) Im ¹H-NMR-Spektrum sind im Vergleich zu unkomplexiertem Ib alle Resonanzsignale zu höherem Feld verschoben, was dafür spricht, dass in XII nicht nur die vinylische Doppelbindung sondern auch der Pyridin-Kern über das N-Atom mit dem Ni-Zentrum in Wechselwirkung steht.

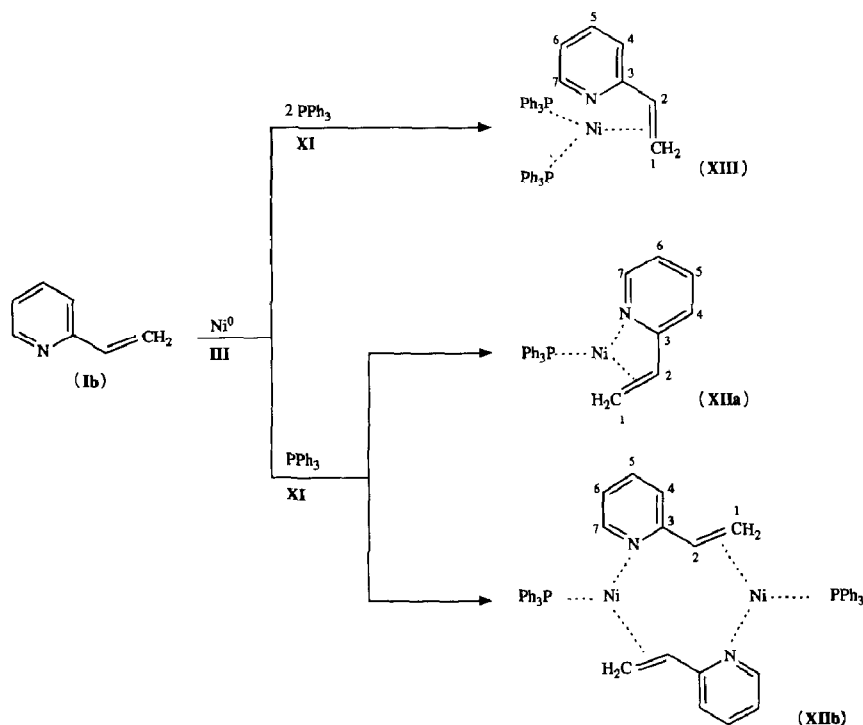
Aus den vorliegenden Ergebnissen lassen sich die folgenden Strukturvorschläge gemäss eines einkernigen XIIa oder eines zweikernigen Komplexes XIIb ableiten (Schema 2):

In XIIa fungiert Ib als "Chelatligand": sowohl der Pyridinring als auch die vinylische Doppelbindung sind an einem Ni-Atom koordiniert. XIIb hingegen stellt formal das Dimer von XIIa dar, in welchem Ib nun zwei Ni-Zentren überbrückt.

Ein Vergleich der ¹³C-NMR-Spektren von Bis(triphenylphosphan)- η^2 -(2-vinylpyridin)-nickel(XIII) mit XII liefert weitere Strukturhinweise:

- (a) Eine starke Hochfeldverschiebung der ¹³C-Signale für die Vinylgruppierung belegt sowohl in XIIa,b als auch in XIII eine π -Komplexierung an das Metallatom [8].
- (b) In XIIa sollte eine starke Verzerrung des 2-Vinylpyridingerüsts auftreten, für die es im ¹³C-NMR-Spektrum keine Hinweise gibt.
- (c) Das Signal des C⁷-Atoms von XII weist im Gegensatz zu dem von XIII ¹³C/³¹P-Kopplungen auf. Die J(PC)-Aufspaltungen sind jedoch nicht mit der Annahme eines einheitlichen, monomeren Komplexes XIIa vereinbar, sondern sprechen eher für die dimere Struktur XIIb.

Eine endgültige Strukturbestimmung zu XIIb erfolgte durch die Kristallstrukturanalyse.



Schema 2. Alternative Strukturvorschläge zur Koordination von 2-Vinylpyridin (Ib) an (PPh₃)Ni⁰.

Kristallstrukturanalyse

Die Kristallstrukturanalyse belegt, dass es sich nicht um den einkernigen Ni-Komplex XIIa, sondern um den Zweikern-Komplex XIIb handelt (Fig. 1) [9*].

Die zur Strukturbeschreibung ausgewählten Bindungsabstände und -winkel sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengefasst.

In XIIb werden die Ni-Atome von den C- sowie von den P- und N-Atomen pseudo-trigonal-planar umgeben. Eine Wechselwirkung zwischen beiden Ni-Zentren lässt sich ausschliessen, da der Ni-Ni-Abstand 3.968(1) Å beträgt. Die Ni-P-Abstände mit 2.149(1) und 2.142(1) Å entsprechen den in bekannten (PR₃)Ni(Alken)-Komplexen gefundenen Werten [10]. Auch die Ni-N-Abstände mit 1.965(2) und 1.986(2) Å stimmen gut mit bereits bekannten Werten überein [11].

Die komplexierten CC-Doppelbindungen sind, wie zu erwarten, mit 1.433(5) und 1.414(5) Å im Vergleich zu unkomplexierten Doppelbindungen deutlich aufgeweitet. Die Ni-C-Bindungslängen zu den substituierten C-Atomen C⁶ und C³¹ sind länger als die zu den unsubstituierten Atomen C⁷ bzw. C³². Asymmetrische Bindungseffekte dieser Grössenordnung werden in der Regel bei unsymmetrisch substituierten Alken-Metall-Komplexen beobachtet [12].

Die Pyridin-Kerne sind um 67.6 bzw. 61.4° aus der durch P-, Ni- und die CC-Doppelbindungsatome aufgespannten Ebene gedreht, so dass XIIb eine abge-

* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.

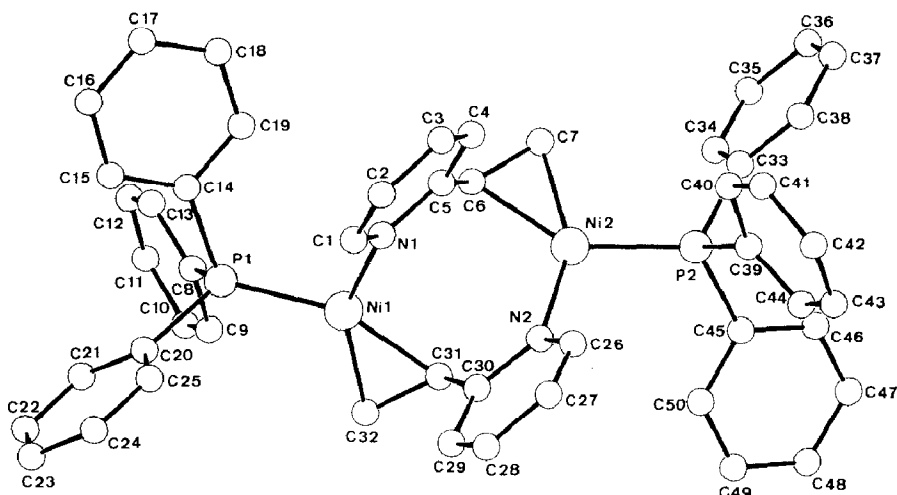


Fig. 1. Kristallstruktur von XIIb.

faltete Struktur aufweist. Die Diederwinkel zwischen den Pyridinkernen und ihren Vinylsubstituenten betragen 10,0 bzw. 9,6°.

Katalytische Umsetzungen

Die vorstehend aufgeführten Ergebnisse belegen, dass mit dem π -Elektronenmangel-Heteroaromaten Ib offenbar auf Grund der Koordination des Pyridin-N-Atoms an das Ni-Zentrum auch durch mehrfache Variation der Liganden keine Katalyse realisiert werden konnte.

Diese sollte jedoch bei Einsatz von 2-Vinylfuran (Ia) auf Grund der schwächeren Wechselwirkung des Furyl-O-Atoms mit Ni⁰ möglich sein. Dies bestätigt das Experiment.

Unter Einhaltung bestimmter Rahmenbedingungen lässt sich die katalytische Umsetzung von Ia mit II am (Lig)Ni⁰-System auch erreichen.

Wird in einem auf -50°C gekühlten Stahlautoklaven eine Suspension aus Ia, III und Triisopropylphosphit, P(OⁱPr)₃, (XIV) (Molverhältnis 20/1/1) in THF vorge-

Tabelle 1

Ausgewählte Bindungsabstände (Å) von XIIb

Ni(1)-P(1)	2.149(1)	C(1)-C(2)	1.369(5)
Ni(1)-N(1)	1.965(2)	C(2)-C(3)	1.385(6)
Ni(1)-C(31)	2.006(3)	C(3)-C(4)	1.354(5)
Ni(1)-C(32)	1.971(4)	C(4)-C(5)	1.413(5)
Ni(2)-P(2)	2.142(1)	C(5)-C(6)	1.436(4)
Ni(2)-N(2)	1.986(2)	C(6)-C(7)	1.414(5)
Ni(2)-C(6)	2.002(3)	C(26)-C(27)	1.360(5)
Ni(2)-C(7)	1.957(4)	C(27)-C(28)	1.397(5)
N(1)-C(1)	1.353(4)	C(28)-C(29)	1.370(5)
N(1)-C(5)	1.362(4)	C(29)-C(30)	1.407(5)
N(2)-C(26)	1.354(4)	C(30)-C(31)	1.430(4)
N(2)-C(30)	1.380(4)	C(31)-C(32)	1.433(5)

Tabelle 2

Ausgewählte Bindungswinkel (°) von XIIb

C(32)–Ni(1)–C(31)	42.2(1)	C(4)–C(3)–C(2)	119.4(3)
C(32)–Ni(1)–N(1)	144.8(1)	C(5)–C(4)–C(3)	121.2(3)
C(32)–Ni(1)–P(1)	108.0(1)	C(6)–C(5)–C(4)	124.2(3)
C(31)–Ni(1)–N(1)	105.2(1)	C(6)–C(5)–N(1)	116.7(3)
C(31)–Ni(1)–P(1)	148.6(1)	C(4)–C(5)–N(1)	119.1(3)
N(1)–Ni(1)–P(1)	106.0(1)	C(7)–C(6)–C(5)	126.4(3)
C(7)–Ni(2)–C(6)	41.8(1)	C(7)–C(6)–Ni(2)	67.4(2)
C(7)–Ni(2)–N(2)	146.2(1)	C(5)–C(6)–Ni(2)	101.1(2)
C(7)–Ni(2)–P(2)	102.4(1)	C(6)–C(7)–Ni(2)	70.8(2)
C(6)–Ni(2)–N(2)	105.7(1)	C(27)–C(26)–N(2)	125.0(3)
C(6)–Ni(2)–P(2)	144.2(1)	C(28)–C(27)–C(26)	118.4(3)
N(2)–Ni(2)–P(2)	109.4(1)	C(29)–C(28)–C(27)	118.5(3)
C(5)–N(1)–C(1)	118.4(3)	C(30)–C(29)–C(28)	121.2(3)
C(5)–N(1)–Ni(1)	122.1(2)	C(31)–C(30)–C(29)	124.0(3)
C(1)–N(1)–Ni(1)	119.2(2)	C(31)–C(30)–N(2)	116.2(3)
C(30)–N(2)–C(26)	117.1(3)	C(29)–C(30)–N(2)	119.7(3)
C(30)–N(2)–Ni(2)	123.7(2)	C(32)–C(31)–C(30)	126.1(3)
C(26)–N(2)–Ni(2)	117.9(2)	C(32)–C(31)–Ni(1)	67.6(2)
C(2)–C(1)–N(1)	123.9(3)	C(30)–C(31)–Ni(1)	102.9(2)
C(3)–C(2)–C(1)	118.0(3)	C(31)–C(32)–Ni(1)	70.2(2)
Ni(1), P(1), C(31), C(32)/N(1), C(1), C(2), C(3), C(4), C(5)			67.6
Ni(2), P(2), C(6), C(7)/N(2), C(26), C(27), C(28), C(29), C(30)			61.4
N(1), C(1), C(2), C(3), C(4), C(5)/C(5), C(6), C(7)			10.0
N(2), C(26), C(27), C(28), C(29), C(30)/C(30), C(31), C(32)			9.6

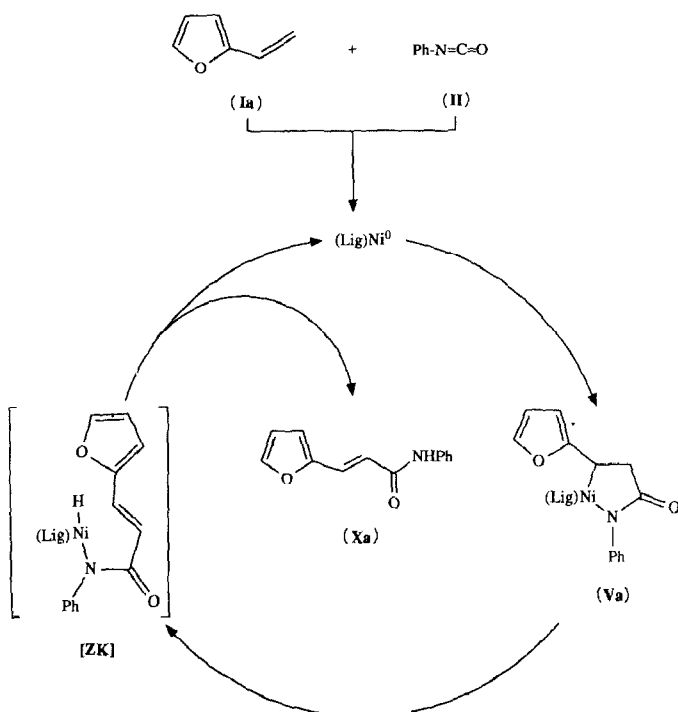
legt, anschliessend auf 70 °C erwärmt und werden gleichzeitig 18 Moläquivalente II mittels einer automatischen Dosiervorrichtung [13*] zugepumpt, so fällt neben geringen Mengen des stöchiometrischen Produktes VIIa das Katalyseprodukt 3-Furylacrylsäureanilid Xa in einer Ausbeute an, die auf 5 Cyclen von 18 theoretisch möglichen schliessen lässt.

Obwohl eine Optimierung der Reaktionsführung noch aussteht, belegt dieses Ergebnis jedoch schon eindrucksvoll, dass auch Ia für eine katalytische 1/1 CC-Verknüpfungsreaktion sehr wohl geeignet ist. Für den Katalysezyklus schlagen wir folgenden Reaktionsablauf vor (Schema 3):

Eingeleitet wird die Umsetzung durch eine 1/1 CC-Kupplung von Ia mit II an (Lig)Ni⁰ zum Nickelacyclus Va, eine anschliessende β -H-Eliminierung führt zu einer nicht isolierten Ni–H-Spezies (ZK), aus der die reduktive Eliminierung das Produkt Xa freisetzt und den (Lig)Ni⁰-Startkomplex regeneriert.

Ausblick

Die hier vorgestellten Ergebnisse belegen erneut, in wie vielfältiger Weise Isocyanate an (Lig)Ni⁰ mit CC-Mehrfachbindungssystemen umgesetzt werden können, wobei der elektronische und/oder sterische Einfluss der Liganden eine wesentliche Rolle spielt. Im Rahmen unserer Untersuchungen gelang es uns unlängst, auch bei Einsatz von Cyclopenten neuartige substratselektive Katalysen durchzuführen [14]. Diese Variante lässt weitere präparativ interessante Ergebnisse der Isocyanat/Ni⁰-Chemie erwarten.



Schema 3. Katalysezyklus zur Herstellung von Xa aus Ia, II am $[P(O^iPr)_3]Ni^0$ -System (Lig = $P(O^iPr)_3$).

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Luftausschluss in ausgeheizten Apparaturen durchgeführt. Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

IR-Spektren: Nicolet 7199 FT-IR; Massenspektren: Finnigan MAT CH5, Varian MAT CH7 (GC/MS-Kopplung), 70 eV; 1H -NMR-Spektren: Bruker WP 80, Bruker WH 400, AM 200 und AC 200; ^{13}C -NMR-Spektren: Bruker WM 300 bei 75.46 MHz, Bruker AC 200 bei 50.3 MHz; ^{31}P -NMR-Spektren (H_3PO_4 externer Standard): Bruker WP 80 bei 32.4 MHz, Bruker AM 200 bei 81 MHz. Die Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium der Firma Dornis & Kolbe, Mülheim a. d. Ruhr, durchgeführt.

Herstellung des Azanickelacyclopentan-Komplexes Va (typische Arbeitsvorschrift)

Zu 5.45 g (19.8 mmol) $(COD)_2Ni$ (III) [4] in ca. 100 ml THF werden bei $-78^\circ C$ 5.55 g (19.8 mmol) TCP (IV), 2.59 g (21.8 mmol) Phenylisocyanat (II) und 3.73 g (39.6 mmol) 2-Vinylfuran (Ia) gegeben. Unter Rühren wird auf $-10^\circ C$ erwärmt, es entsteht eine dunkelrote Suspension, die nach zwei Tagen eingengt und mit kaltem Pentan versetzt wird. Der ausgefallene Feststoff wird bei $-10^\circ C$ abfiltriert, mit kaltem Pentan gewaschen und am Hochvakuum getrocknet. Erhalten: 11.13 g (19.79 mmol, 99.9%) Va. Elementaranalyse: Gef.: C, 66.55; H, 9.44; N, 2.56; P, 5.41; Ni, 10.59. $C_{31}H_{54}NO_2PNi$ (562.5) ber.: C, 66.19; H, 9.67; N, 2.49; P, 5.51; Ni, 10.44%. Schmp. (Zers.) $124^\circ C$. IR(KBr): $1500 \nu(C=O) \text{ cm}^{-1}$.

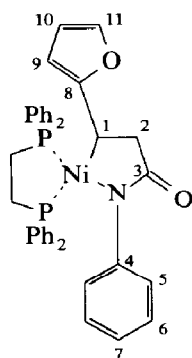
Herstellung von Vb

Ansatz: 2.17 g (7.89 mmol) III; 2.21 g (7.89 mmol) IV; 1.03 g (8.68 mmol) II; 1.66 g (15.78 mmol) Ib und 100 ml Et₂O. Erhalten: 3.06 g (5.43 mmol, 68.8%) Vb. Elementaranalyse: Gef.: C, 68.32; H, 7.87; N, 5.21; P, 4.85; Ni, 9.82. C₃₂H₄₅N₂OPNi (563.4) ber.: C, 68.22; H, 8.05; N, 4.97; P, 5.49; Ni, 10.42%. Schmp. 172 °C; Zers. > 135 °C. IR(KBr): 1530 $\nu(\text{C}=\text{O})$ cm⁻¹.

Ligandenaustausch mit DPPE (typische Arbeitsvorschrift)

Herstellung von VIa

Zu 1.64 g (2.9 mmol) Va in ca. 30 ml THF werden bei -78 °C 1.39 g (3.5 mmol) DPPE gegeben und innerhalb von 16 h auf 0 °C erwärmt. Die klare Lösung wird eingeeengt, mit ca. 40 ml kaltem Pentan versetzt, anschliessend der ausgefallene gelbe Feststoff abfiltriert, mit kaltem Pentan gewaschen und am Hochvakuum getrocknet. Erhalten: 1.46 g (2.18 mmol, 75.1%) VIa. Elementaranalyse: Gef.: C, 68.02; H, 5.06; N, 2.38; P, 9.55; Ni, 9.04. C₃₉H₃₅NO₂P₂Ni (670.0) ber.: C, 69.87; H, 5.26; N, 2.09; P, 9.24; Ni, 8.76%. Schmp. (Zers.) 190 °C. IR(KBr): 1610 $\nu(\text{C}=\text{O})$ cm⁻¹. ³¹P-NMR, δ (ppm), *J* (Hz), CD₂Cl₂, -30 °C: 55.9 d (*J* 1.8), 45.5 d (*J* 1.8). ¹H-NMR, δ (ppm), *J* (Hz), CD₂Cl₂, -30 °C: H(1): 3.16 m (1H); H(2): 2.80 m (1H); H(9): 5.53



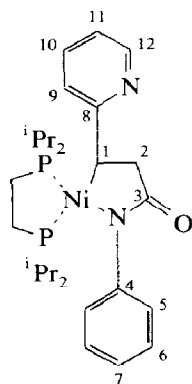
(VIa)

s (1H); H(10): 6.28 s (1H). ¹³C-NMR, δ (ppm), *J* (Hz), CD₂Cl₂, -30 °C: C(1): 25.9 d (*J*(CP) 16.3, 51.6); C(2): 42.7 t (*J*(CP) 3.5, *J*(CH) 127 ± 1); C(3): 186.5 s (*J*(CP) 1.7, 9.0); C(4): 152.3 s (*J*(CP) 0.8, 3.6); C(5): 126.9 d; C(6): 127.0 d; C(7): 122.5 d (*J*(CH) 158 ± 2); C(8): 162.0 s (*J*(CP) 6.6); C(9): 102.6 d (*J*(CP) 3.6, *J*(CH) 173 ± 2); C(10): 111.4 d (*J*(CP) 1.0, *J*(CH) 172 ± 2); C(11): 138.8 d (*J*(CP) 1.1, *J*(CH) 201 ± 2).

Herstellung von VIb

0.99 g (1.76 mmol) Vb werden bei -78 °C in ca. 30 ml Et₂O suspendiert, mit 0.46 g (1.76 mmol) D¹PrPE versetzt und unter Rühren langsam auf -10 °C erwärmt. Nach 48 h wird das Lösungsmittel bis auf ca. 5 ml abgezogen und der Rest mit ca. 40 ml kaltem Pentan versetzt. Der anfallende Niederschlag wird bei -10 °C abfiltriert, mit kaltem Pentan gewaschen und am HV getrocknet. Erhalten: 0.74 g (1.36 mmol, 77.1%) VIb. Elementaranalyse: Gef.: C, 61.60; H, 8.18; N, 5.22; P,

11.28; Ni, 10.72. $C_{28}H_{44}NOP_2Ni$ (545.3) ber.: C, 61.67; H, 8.13; N, 5.14; P, 11.36; Ni, 10.77%. Schmp. (Zers.) 110–115°C. MS: m/z 544 (M^+). IR(KBr): 1600 $\nu(C=O)$ cm^{-1} . ^{31}P -NMR, δ (ppm), J (Hz), CD_2Cl_2 , $-30^\circ C$: 68.9 d (J 9.7); 65.9 d



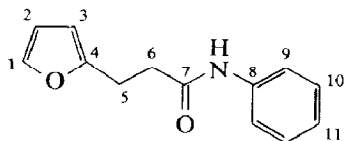
(VIb)

(J 9.7). 1H -NMR, δ (ppm), J (Hz), CD_2Cl_2 , $-30^\circ C$: H(1): 3.32 m (1H); H(2a): 3.16 dd (1H) (J 7.2, -16.8); H(2b): 2.21 m (1H) ($J(HP)$ 5.7, 13.6, J -16.8); H(12): 8.21 d (1H). ^{13}C -NMR, δ (ppm), J (Hz), CD_2Cl_2 , $-30^\circ C$: C(1): 31.6 d ($J(CP)$ 20.8, 49.4, $J(CH)$ 140 ± 1); C(2): 43.5 t ($J(CP)$ 3.5, $J(CH)$ 126 ± 1); C(3): 186.3 s ($J(CP)$ 1.4, 9.2); C(4): 153.6 s ($J(CP)$ 2.0); C(5), C(6): 127.7 d ($J(CH)$ 158 ± 2), 127.7 d ($J(CH)$ 158 ± 2); C(7): 123.3 d ($J(CH)$ 161 ± 2); C(8): 169.7 s ($J(CP)$ 4.8); C(9): 121.9 d ($J(CH)$ 161 ± 2); C(10): 135.8 d ($J(CH)$ 159 ± 2); C(11): 117.6 d ($J(CP)$ 1.3, $J(CH)$ 162 ± 2); C(12): 148.1 d ($J(CH)$ 174 ± 2).

Hydrolyse von Va (typische Arbeitsvorschrift)

2.73 g (4.85 mmol) Va werden in ca. 50 ml Diethylether, Et_2O , suspendiert und bei Raumtemperatur mit ca. 20 ml 2 N H_2SO_4 versetzt. Anschliessend wird mehrfach mit Et_2O extrahiert, die organische Phase über $MgSO_4$ getrocknet, das Lösungsmittel abdestilliert und der verbleibende Rückstand gas- und säulenchromatographisch (Kieselgel 60, Elutionsmittel: Toluol/ Et_2O 1/1) aufgetrennt. Erhalten: 0.400 g (1.86 mmol, 38.4%) VIIa; 0.039 g (0.18 mmol, 3.7%) VIIIa; 0.077 g (0.36 mmol, 7.5%) Xa.

VIIa. Schmp. $85^\circ C$. MS: m/z 215 (M^+). IR(KBr): 3300 $\nu(NH)$, 1660 $\nu(C=O)$, 1550 $\delta(NH)$ cm^{-1} . 1H -NMR, δ (ppm), J (Hz), $CDCl_3$, $27^\circ C$: H(1): 7.29 m (1H) (J



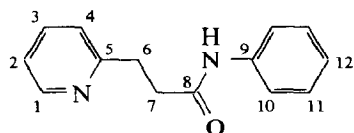
(VIIa)

1.8); H(2): 6.26 dd (J 1.8, 3.2); H(3): 6.01 dd (1H) (J 0.7, 3.2); H(5): 3.08 t (2H) (J 7.5); H(6): 2.66 t (2H) (J 7.5); H(9): 7.46 m (2H); H(10): 7.26 m (2H); H(11): 7.06 m (1H); H(NH): 7.76 s (1H). ^{13}C -NMR, δ (ppm), $CDCl_3$, $27^\circ C$: C(1): 140.9 d;

C(2): 110.0 d; C(3): 105.2 d; C(4): 153.9 s; C(5): 23.6 t; C(6): 35.3 t; C(7): 170.6 s; C(8): 137.7 s; C(9): 120.2 d; C(10): 128.5 d; C(11): 124.0 d.

Herstellung von VIIb

2.47 g (4.4 mmol) Vb werden in ca. 40 ml Et₂O suspendiert und mit ca. 20 ml 1 N H₂SO₄ versetzt. Anschliessend wird die wässrige Phase mit NaOH-Lösung alkalisch gemacht, mit Et₂O extrahiert und das Lösungsmittel abdestilliert. Der verbleibende Rückstand (0.6002 g) wird aus Toluol umkristallisiert. Erhalten: 0.4 g (1.7 mmol, 40.2%) VIIb. Elementaranalyse: Gef.: C, 74.29; H, 6.14; N, 12.31. C₁₄H₁₄N₂O (229.3) ber. C, 74.31; H, 6.24; N, 12.38%. Schmp. 80 °C. MS: *m/z* 226 (*M*⁺).

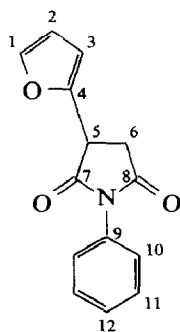


(VIIb)

IR(KBr): 1680 ν (C=O) cm⁻¹. ¹H-NMR, δ (ppm), *J* (Hz), Aceton-*d*₆, 27 °C: H(1): 8.48 m (1H) (*J* 5); H(2): 7.15 dd (1H) (*J* 5, 7.6); H(3): 7.63 m (1H) (*J* 7.6); H(4): 7.28 m (1H); H(6): 2.83 m (2H) (*J* 7.6); H(7): 3.14 t (2H) (*J* 7.6); H(10): 7.65 m (2H); H(11): 7.26 m (2H); H(12): 7.01 m (1H); H(NH): 9.4 s (1H). ¹³C-NMR, δ (ppm), *J* (Hz), Aceton-*d*₆, 27 °C: C(1): 149.7 d (*J*(CH) 174); C(2): 121.9 d (*J*(CH) 163); C(3): 136.9 d (*J*(CH) 162); C(4): 123.6 d (*J*(CH) 161); C(5): 161.4 s; C(6): C(7): 33.7 t (*J*(CH) 127), 36.6 t (*J*(CH) 128); C(8): 171.2 s; C(9): 140.3 s; C(10): 119.8 d (*J*(CH) 161); C(11): 129.3 d (*J*(CH) 160); C(12): 123.7 d.

Umsetzung von Va mit CO (1 bar) (typische Arbeitsvorschrift)

1.88 g (3.34 mmol) Va werden in ca. 40 ml THF bei -78 °C suspendiert. Das Argon wird abgepumpt, mit CO aufgefüllt und innerhalb von ca. 20 h auf +20 °C erwärmt, wobei 293 ml (12.2 mmol) CO aufgenommen werden. Es bildet sich eine gelbliche Lösung, die mit 20 ml 5%iger NH₄Cl-Lösung versetzt und anschliessend mit Et₂O extrahiert wird. Die organische Phase wird über MgSO₄ getrocknet, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand säulenchromatographisch (Kieselgel 60, Elutionsmittel: Toluol/Et₂O 1/1) aufgetrennt. Erhalten: 0.2269 g (0.94 mmol, 28.2%) IXa. Elementaranalyse: Gef.: C, 69.61; H, 4.58; N, 5.72. C₁₄H₁₁NO₃ (241.2) ber.: C, 69.70; H, 4.6; N, 5.8%. Schmp. 154 °C. MS: *m/z* 241 (*M*⁺). IR(KBr): 1710

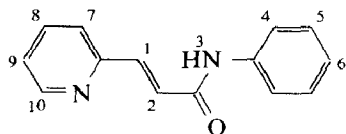


(IXa)

$\nu(\text{C}=\text{O}) \text{ cm}^{-1}$. $^1\text{H-NMR}$, δ (ppm), J (Hz), CDCl_3 , 27°C : H(1), H(2), H(3): 6.37 m (3H); H(5): 4.28 dd (1H) (J 9.2, 5.7); H(6a): 3.23 dd (1H) (J 9.2, -18.4); H(6b): 3.13 dd (1H) (J 5.7, -18.4); H(10): 7.29 m (2H); H(12): 7.4 m (1H). $^{13}\text{C-NMR}$, δ (ppm), J (Hz), CDCl_3 , 27°C : C(1): 142.5 d; C(2): 110.4 d; C(3): 107.9 d; C(4): 148.2 s; C(5): 39.8 d; C(6): 33.9 t; C(7), C(8): 173.8 s, 174.2 s; C(9): 131.5 s; C(10): 126.2 d; C(11): 128.9 d; C(12): 128.4 d.

Herstellung von Xb

Ansatz: 1.26 g (2.23 mmol) Vb; 210 ml (8.8 mmol) CO; 40 ml THF. Auftrennung: Kieselgel 60, Elutionsmittel: Toluol/ Et_2O 1/1, Umkristallisation aus Et_2O /Pentan/Aceton. Erhalten: 0.0293 g (0.13 mmol, 5.9%) Xb. Schmp. 103°C . MS: m/z 224 (M^+). IR(KBr): 1670, 1630 $\nu(\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O})$, 1550 $\delta(\text{NH})$, 960 $\gamma(\text{CH})$

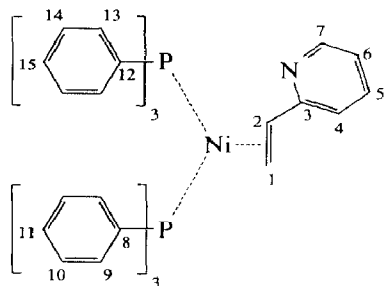


(Xb)

cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$, δ (ppm), J (Hz), Aceton- d_6 , 27°C : H(1): 7.68 d (1H) (J 15); H(2): 7.33 d (1H) (J 15); H(3): 9.52 s (1H); H(4), H(8): 7.81 m, 7.84 m; H(5), H(9): 7.34 m, 7.33 m; H(6): 7.09 m (1H); H(7): 7.58 m (1H); H(10): 8.63 m (1H).

Herstellung von Bis(triphenylphosphan)-2-vinylpyridin-nickel (XIII)

0.99 g (1.62 mmol) Bis(triphenylphosphan)ethen-nickel wird bei -78°C in ca. 30 ml Et_2O suspendiert und mit 0.17 g (1.62 mmol) Ib versetzt. Unter Rühren wird langsam auf RT erwärmt, wobei eine dunkelrote Lösung entsteht, die nach weiteren 48 h auf ca. 5 ml eingengt wird. Anschliessend werden ca. 30 ml Hexan zugegeben, der ausgefallene Niederschlag wird abfiltriert, mit Hexan gewaschen und am HV getrocknet. Erhalten: 0.56 g (0.81 mmol, 50.3%) XIII. IR (KBr): 3040 $\nu(\text{CH})$, 1640,



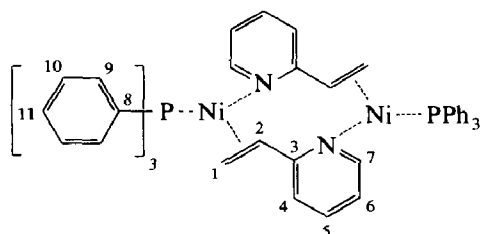
(XIII)

1580 $\nu(\text{Py}) \text{ cm}^{-1}$. $^{31}\text{P-NMR}$, δ (ppm) J (Hz), CD_2Cl_2 , -30°C : 36.3 d (J 37.5); 30.4 d (J 37.5). $^1\text{H-NMR}$, δ (ppm), J (Hz), CD_2Cl_2 , -30°C : nur breite Signale. $^{13}\text{C-NMR}$, δ (ppm), J (Hz), CD_2Cl_2 , -30°C : C(1): 44.6 t ($J(\text{CP})$ 16.2, $J(\text{CH})$ 152 ± 1); C(2): 62.9 d ($J(\text{CP})$ 13.2, $J(\text{CH})$ 152 ± 1); C(3): 163.7 s ($J(\text{CP})$ 2.0, 4.6); C(4): 119.0 d ($J(\text{CH})$ 163 ± 1); C(5): 134.6 d ($J(\text{CH})$ 159 ± 2); C(6): 116.6 d ($J(\text{CH})$ 163 ± 1); C(7): 148.1 d ($J(\text{CH})$ 173 ± 1); C(8): 136.3 s ($J(\text{CP})$ 2.7, 32.4);

C(9): 133.5 d ($J(\text{CP})$ 12.0, $J(\text{CH})$ 162 \pm 2); C(10): 127.6 d ($J(\text{CP})$ 9.0, $J(\text{CH})$ 161 \pm 2); C(11): 128.5 d ($J(\text{CH})$ 162 \pm 2); C(12): 135.0 s ($J(\text{CP})$ 2.5, 32.2); C(13): 133.3 d ($J(\text{CP})$ 12.9, $J(\text{CH})$ 162 \pm 2); C(14): 127.5 d ($J(\text{CP})$ 8.9, $J(\text{CH})$ 161 \pm 2); C(15): 128.4 d ($J(\text{CH})$ 161 \pm 2).

Herstellung von XIIb

2.79 g (10.15 mmol) III und 2.66 g (10.15 mmol) XI werden bei -78°C in ca. 100 ml Et_2O suspendiert und mit 1.07 g (10.15 mmol) Ib versetzt. Unter Rühren wird langsam auf -10°C erwärmt, wobei nach 72 h eine rote Suspension entsteht. Das Lösungsmittel wird etwa zur Hälfte abgezogen und ca. 40 ml kaltes Pentan zugefügt. Bei -10°C wird filtriert, der Feststoff mit kaltem Pentan gewaschen, am HV getrocknet, anschliessend bei Raumtemperatur aus Toluol umkristallisiert. Erhalten: 4.04 g (4.74 mmol, 46.7%) XIIb. Elementaranalyse: Gef.: C, 70.66; H, 5.10; N, 3.31; P, 7.62; Ni, 14.16. $\text{C}_{50}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{P}_2\text{Ni}_2$ (852.2) ber.: C, 70.47; H, 5.20; N, 3.29; P, 7.27; Ni, 13.78%. Schmp. (Zers.) 140°C . MS: Zersetzung des Komplexes. IR(KBr): 3060, 1580, 1530, 1490 $\nu(\text{Py})$ cm^{-1} . ^{31}P -NMR, δ (ppm), $\text{THF-}d_8$, -30°C :



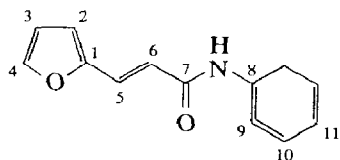
(XIIb)

38.6 s. ^1H -NMR, δ (ppm), J (Hz), $\text{THF-}d_8$, 27°C : H(1a): 1.80 m (1H) ($J(\text{HP})$ 4.8, J 4.4, 8.6); H(1b): 1.57 m (1H) ($J(\text{HP})$ 6.3, J 4.4, 13.1); H(2): 5.11 m (1H) ($J(\text{HP})$ 7.5, J 8.6, 13.1); H(4): 6.44 d (1H); H(5): 6.88 t (1H); H(6): 5.78 t (1H). ^{13}C -NMR, δ (ppm), $J(\text{Hz})$, $\text{THF-}d_8$, 38°C : C(1): 29.9 t ($J(\text{CH})$ 146 \pm 1, 152 \pm 1); C(2): 59.9 d ($J(\text{CP})$ 13, $J(\text{CH})$ 153 \pm 1); C(3): 160.9 s ($J(\text{CP})$ 6.0); C(4): 114.1 d ($J(\text{CP})$ 1.9, $J(\text{CH})$ 159 \pm 2); C(5): 133.0 d ($J(\text{CH})$ 159 \pm 1); C(6): 111.9 d ($J(\text{CP})$ 2.9, $J(\text{CH})$ 163 \pm 2); C(7): 150.5 d ($J(\text{CP})$ 2.5, 2.5, $J(\text{CH})$ 174 \pm 1); C(8): 137.0 s ($J(\text{CP})$ 31.3); C(9): 131.4 d ($J(\text{CP})$ 13.5, $J(\text{CH})$ 161 \pm 1); C(10): 128.8 d ($J(\text{CP})$ 8.9, $J(\text{CH})$ 161 \pm 1); C(11): 129.5 d ($J(\text{CP})$ 1.2, $J(\text{CH})$ 160 \pm 1).

Katalytische Herstellung von Xa

In einem auf -50°C gekühlten Stahlautoklaven (200 ml) werden 0.3 g (1.09 mmol) III, 0.23 g (1.09 mmol) XIV und 2.05 g (21.18 mmol) Ia in ca. 40 ml THF eingefüllt. Unter Rühren wird die Reaktionsmischung innerhalb von 2.5 h auf 70°C erwärmt. Mit Hilfe einer Dosierpumpe [13] werden 2.33 g (19.64 mmol) II in Form einer 1 M Lösung in THF in einem Zeitraum von 19 h zugeführt und noch weitere 24 h bei der Temperatur gehalten. Die erkaltete Reaktionslösung wird mit ca. 20 ml 2 N H_2SO_4 hydrolysiert, mit Et_2O extrahiert, die organische Phase über MgSO_4 getrocknet, vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand gaschromatographisch aufgetrennt. Die präparative Auftrennung erfolgt säulenchromatographisch (Kieselgel 60, Elutionsmittel: Toluol/ Et_2O 2/1). Erhalten: 0.177 g (0.83 mmol, 75.7%) VIIa; 1.050 g (4.93 mmol, 452.0%) Xa.

Xa. Elementaranalyse: Gef.: C, 73.04; H, 5.16; N, 6.56. $C_{13}H_{11}NO_2$ (213.2) ber.: C, 73.22; H, 5.20; N, 6.57%. Schmp. 132°C. MS: m/z 213 (M^+). IR(KBr): 3300 ν (NH), 1665 ν (C=O), 1630 ν (C=C) cm^{-1} . 1H -NMR, δ (ppm), J (Hz), $CDCl_3$,



(Xa)

27°C: H(2): 6.50 m (1H) (J 3.4); H(3): 6.43 m (1H) (J 3.4, 1.8); H(4): 7.39 d (1H) (J 1.8); H(5): 7.51 d (1H) (J 15.3); H(6): 6.53 d (1H) (J 15.3); H(9): 7.62 m (2H); H(10): 7.30 m (2H); H(11): 7.09 m (1H); H(NH): 7.89 s (1H). ^{13}C -NMR, δ (ppm), J (Hz), $CDCl_3$, 38°C: C(1): 151.4 s; C(2): 114.2 d (J (CH) 176 \pm 1); C(3): 112.2 d (J (CH) 176 \pm 1); C(4): 144.2 d (J (CH) 202 \pm 1); C(5): 128.9 d (J (CH) 159 \pm 1); C(6): 118.8 d (J (CH) 159 \pm 1); C(7): 164.4 s; C(8): 138.2 s; C(9): 120.4 d (J (CH) 161 \pm 1); C(10): 129.0 d (J (CH) 160 \pm 1); C(11): 124.4 d (J (CH) 162 \pm 1).

Dank

Frau M. Blumenthal danken wir für die sorgfältige Mithilfe bei der Durchführung der Versuche. P. Betz dankt der DFG für ein Stipendium.

Literatur

- 1 H. Hoberg, *J. Organomet. Chem.*, 358 (1988) 507; H. Hoberg, D. Guhl, *Angew. Chem.*, 101 (1989) 1092, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 28 (1989) 1035.
- 2 H. Hoberg, D. Guhl, *J. Organomet. Chem.*, 375 (1989) 245; H. Hoberg, D. Guhl, *J. Organomet. Chem.*, 378 (1989) 279.
- 3 H. Hoberg, K. Sümmermann, A. Milchereit, *J. Organomet. Chem.*, 288 (1985), 237; K. Sümmermann, Dissertation, Universität Bochum, 1984.
- 4 B. Bogdanovic, M. Kröner, G. Wilke, *Ann. Chem.*, 699 (1966) 1.
- 5 K. Sano, T. Yamamoto, A. Yamamoto, *Chem. Lett.*, (1982) 695 (Vgl. dort zit. Lit. 3); T. Yamamoto, K. Igarashi, S. Komiya, A. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 7448.
- 6 E. Hernandez, H. Hoberg, *J. Organomet. Chem.*, 315 (1986) 245.
- 7 R.H. Grubbs, A. Miyashita, M. Liu, P. Burk, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 2418.
- 8 Ch. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallics*, Teubner Verlag, Stuttgart, 2. Aufl., 1988, S. 349 ff; P.W. Jolly, R. Mynott, *Adv. Organomet. Chem.*, 19 (1981) 257.
- 9 $C_{50}H_{44}N_2P_2Ni_2 \cdot C_7H_8$, $M = 944.4$, triklin, $P\bar{1}$, a 10.895(1), b 14.523(1), c 15.312(1) Å, α 94.54(1), β 99.85(1), γ 92.04(1)°, V 2376.6 Å³, $Z = 2$, d_{ber} 1.32 g cm^{-3} , μ 19.04 cm^{-1} , λ 1.54178 Å Enraf Nonius CAD 4 Diffraktometer, 9409 gemessene Reflexe ($\pm h$, $\pm k$, $\pm l$), davon 7288 beobachtet ($I > 2\sigma(I)$), 568 Parameter verfeinert, $R = 0.049$, $R_w = 0.053$. Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Informations mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD54278 des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 10 P.W. Jolly, G. Wilke, *The Organic Chemistry of Nickel*, Academic Press, New York, London, Vol. 1, 1974, S. 263 ff.
- 11 E. Carmona, M. Paneque, M.L. Poveda, E. Gutierrez-Puebla, A. Monge, *Polyhedron*, 8 (1989) 1069.
- 12 D.M.P. Mingos, in: G. Wilkinson, F.G.A. Stone, E.W. Abel (Hrsg.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon Press, Oxford, New York, Toronto, Sydney, Paris, Frankfurt, Vol. 3, 1982, S. 1 ff.
- 13 RCZ-Präzisionspumpe M16 der Firma Reichelt, Chemietechnik, Heidelberg (B.R.D.).
- 14 H. Hoberg, M. Nohlen, *J. Organomet. Chem.*, 382 (1990) C6.