

CC-VERKNÜPFUNG VON STYROL MIT ISOCYANATEN AN NICKEL(0), EINE KATALYTISCHE SYNTHESE VON ZIMTSÄUREAMIDEN

ELISA HERNANDEZ und HEINZ HOBERG*

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

(Eingegangen den 5. Juni 1986)

Summary

Isocyanates react with styrene at ligand-nickel(0) systems by 1/1 C–C coupling giving azanickelacyclopentanones. The nickela five-membered rings obtained in this way are characterized spectroscopically, and their reaction modes are described. Depending on the ligands and special reaction conditions it is shown that with continuous, slow addition of the isocyanate to the solution of styrene and the Lig-Ni⁰ starting complex catalytic formation of cinnamanilide occurs.

Zusammenfassung

Isocyanate reagieren mit Styrol am Ligand-Nickel(0)-System unter 1/1 CC-Kupplung zu Azanickelacyclopentanonen. Die so erhaltenen Nickela-Fünfringe werden spektroskopisch charakterisiert, ihr Reaktionsverhalten wird beschrieben. Es wird gezeigt, dass in Abhängigkeit vom Liganden und einer speziellen Reaktionsführung – kontinuierliche, langsame Zugabe des Isocyanates zur Lösung von Styrol und dem (Lig)Ni⁰-Startkomplex – auf katalytischem Wege Zimtsäureanilid entsteht.

Einleitung

Metallacyclen, CC- oder CX- (X = O, N, ...) Kupplungsprodukte sind aus CC- mit CX-Mehrfachsystemen an Übergangsmetall-Komplexen zugänglich. Sie besitzen als neuartige, isolierbare Intermediate schon bei einer Vielzahl stöchiometrischer oder katalytischer Reaktionen eine potentielle Bedeutung [1].

Während bisher überwiegend nur solche Metalla-Verbindungen mit zwei Metall–C- σ -Bindungen hergestellt wurden, deren Eigenschaften und Reaktionsverhalten schon eingehend untersucht sind, gewinnen nun auch solche Komplexe, die neben einer Metall–C- auch noch Metall–X- σ -Bindungen enthalten, zunehmendes Interesse [2].

Im folgenden werden wir zunächst die Herstellung, Charakterisierung und einige Eigenschaften von aus Styrol, Isocyanaten an (Lig)Ni⁰ entstehenden Azanickela-

Komplexen beschreiben. Weiterhin werden wir belegen, dass in Abhängigkeit vom Liganden, der Temperatur und vor allem der Reaktionsführung auf einem katalytischen Wege nun auch Zimtsäureamide zugänglich werden.

Ergebnisse

Synthese, Eigenschaften

Eine Suspension von einem Nickel(0)-Komplex z.B. Bis(cyclooctadien-1,5)-nickel, $(\text{COD})_2\text{Ni}$, (I), einem Liganden (Lig) (z.B. Phosphin, Amin) (II), dem Isocyanat (III) und Styrol (IV) (Molverhältnis 1/1/1/1) wird zunächst in THF bei -78°C hergestellt. Lässt man diese Mischung dann allmählich auf -10°C erwärmen, so erfolgt unter Farbänderung die Abscheidung eines farbigen, diamagnetischen Feststoffes.

Bei Einsatz von III mit $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ und $\text{Lig} = \text{TCP}$, entsteht Va in 97% Ausbeute.

Das Azanickelacyclopentanon Va mit dem einzähnigen Liganden TCP ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln wie Diethylether, THF oder Toluol schwer löslich. Dies ist verständlich, wenn man berücksichtigt, dass $14e$ -Komplexe offenbar assoziiert sind [3]. Tauscht man in Va den einzähnigen Liganden TCP gegen zweizählige z.B. DPPE, DCPE oder Bipy aus, so entstehen leichter lösliche Komplexe.

Die entsprechend vorstehender Reaktionsführung aus Styrol, Ni^0 , verschiedener Liganden und unterschiedlicher Alkyl- bzw. Aryl-Isocyanate so hergestellten Fünfring-Komplexe sind in der Tabelle 1 zusammengefasst.

Das Infrarot-Spektrum (KBr) von Va weist eine starke Bande bei 1505 cm^{-1} aus, die einer $\text{C}=\text{O}$ -Gruppe zuzuordnen ist [4]. Die Elementaranalyse belegt, dass in Va die Komponenten TCP, Ni, III und IV im Molverhältnis 1/1/1/1 vorliegen. Das MS-Spektrum liefert keinen Molekülpeak, sondern ein charakteristisches Fragmention von m/z 223, was belegt, dass III und IV in Va 1/1 verknüpft vorliegen. Die Hydrolyse ($2\text{ N H}_2\text{SO}_4$) liefert nur ein Amid. Es entsteht ausschliesslich das in β -Position substituierte VIa und nicht auch das dazu α -Isomere VIa' (Schema 1).

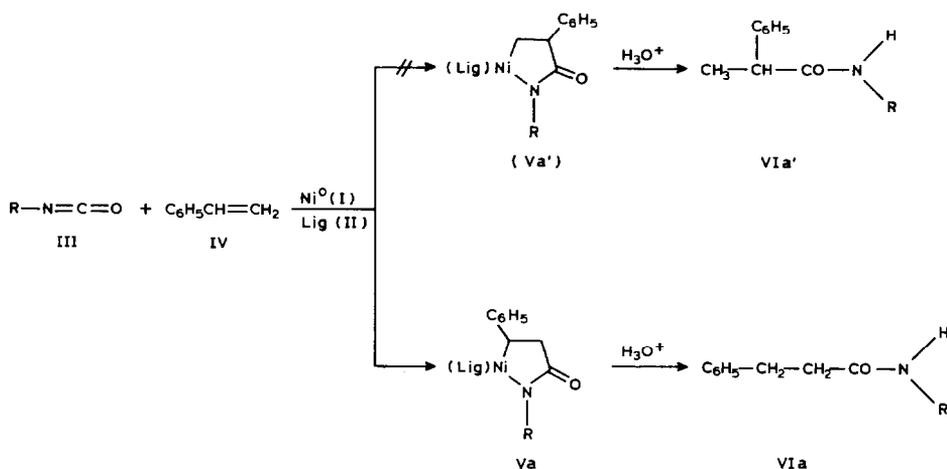
Die zwischen III und IV an $(\text{Lig})\text{Ni}^0$ ablaufende CC-Kupplungsreaktion erfolgt demnach auch hier, wie bei den alkylsubstituierten Alkenen, offensichtlich in einer kinetisch kontrollierten, irreversibel verlaufenen Reaktion [5]. Wäre der CC-Kupplungsschritt reversibel, so sollten sich in Abhängigkeit sowohl von der Temperatur als auch der Reaktionszeit, Hinweise auch auf das Vorliegen des α -Isomeren Va' ergeben (Stabilität $\text{Ni}-\text{C}_{\text{prim}} > \text{Ni}-\text{C}_{\text{sek}}$), dies wird jedoch nicht beobachtet.

Der Nickela-Fünfring Va mit dem einzähnigen Liganden TCP reagiert mit Kohlenmonoxid (1 bar) nicht, wie die entsprechenden alkylsubstituierten Fünfringe [5], unter Insertion zu VIIa', sondern CO bewirkt eine reduktive Eliminierung zum Zimtsäureanilid (VIIIa) in ca. 30% Ausbeute.

Der in α -Position zum Nickel fixierte Phenylkern bewirkt demnach eine Änderung des Reaktionsverhaltens.

Wird Va in THF auf ca. 60°C erwärmt, so entsteht ebenfalls schon VIIIa in ca. 40% Ausbeute. Die überraschend leichte Bildung des ungesättigten Amids VIIIa aus Va lässt sich so erklären: Der $14e$ -Komplex Va wird bei 20°C noch durch den raumerfüllenden TCP-Liganden stabilisiert. Bei zunehmender Temperatur wird jedoch eine β -H-Eliminierung eingeleitet, welche letztlich zu VIIIa führt.

Weitere neuartige Reaktionsabläufe werden beobachtet, wenn der Komplex Va mit Acetylchlorid oder mit FeCl_3 umgesetzt wird. So erfolgt bei Umsetzung von Va

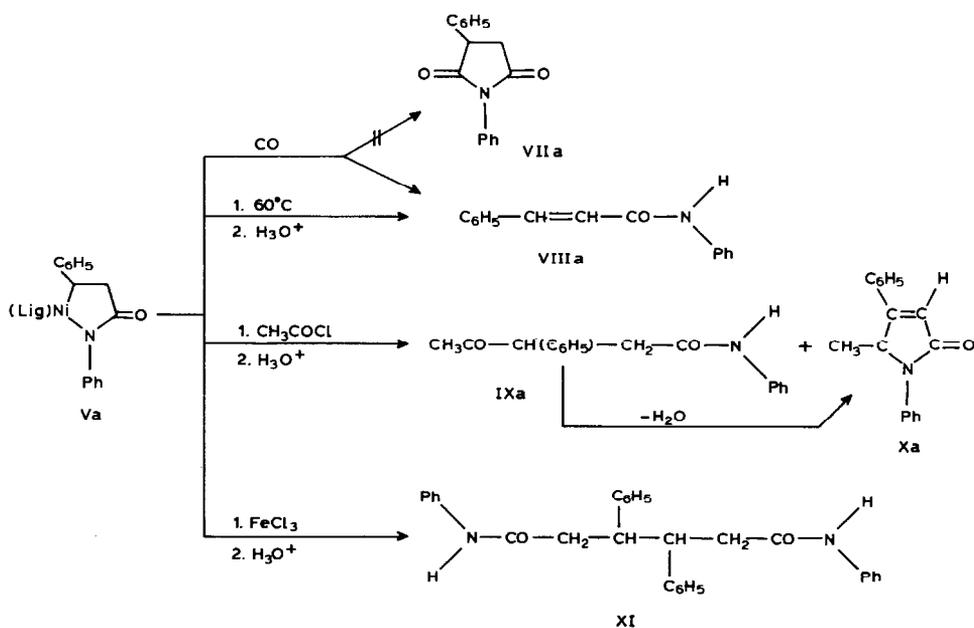


SCHEMA 1

mit CH_3COCl (1/3) offenbar zunächst die zu erwartende Substitution an der Ni-C- σ -Bindung, woraus die Hydrolyse das offenkettige Amid IXa (5%) freisetzt. Die Enolform von IXa liefert durch intramolekulare H_2O -Abspaltung unter gleichzeitiger CC-Doppelbindungsisomerisierung den Heterocyclus Xa in 37% Ausbeute.

Die Zugabe von FeCl_3 zu Va (2/1) induziert hingegen eine intermolekulare CC-Verknüpfung, durch Hydrolyse wird dann das α,ω -Disäureanilid (XI) in 35% Ausbeute freigesetzt [6] (Schema 2).

(Fortsetzung s. S. 250)



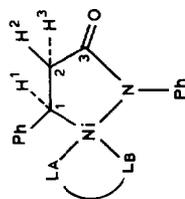
SCHEMA 2

TABELLE 1
 AUS ISOCYANATEN (III) MIT STYROL (IV) AM (Lig)Ni⁰-SYSTEM ERHALTENE AZANICKELACYCLOPENTANONE (Va–Vh)

Komplex	RN=C=O R	Lig ^a	Ausbeute (%)	IR (KBr) ν (C=O) (cm ⁻¹)	Fp (Zers.) (°C)	Elementaranalysen (Gef. (ber.) (%))				
						C	H	N	P	Ni
Va	C ₆ H ₅	TCP	97	1505	(152)	70.12 (70.50)	7.98 (8.19)	2.52 (2.49)	5.70 (5.52)	10.78 (10.45)
Vb	C ₆ H ₅	DPPE	60 ^b	1575	165	72.36 (72.38)	5.80 (5.44)	2.33 (2.06)	9.55 (9.12)	9.15 (8.63)
Vc	C ₆ H ₅	Bipy	50 ^b	1580	(94)	67.90 (68.53)	5.53 (4.83)	9.05 (9.59)	—	12.62 (13.40)
Vd	C ₆ H ₅	DCPE	75 ^b	1580	183	69.69 (69.89)	8.39 (8.73)	2.08 (1.99)	8.53 (8.33)	8.94 (8.79)
Ve	<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	TCP	97	1500	(130)	70.86 (70.87)	8.10 (8.34)	2.11 (2.43)	4.76 (5.38)	9.18 (10.20)
Vf	<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	Bipy	45 ^c	1578	(89)	69.12 (69.07)	5.01 (5.09)	9.34 (9.30)	—	12.91 (12.99)
Vg	CH ₃	TCP	47	1550	(161)	66.92 (67.21)	8.90 (8.86)	2.79 (2.79)	5.93 (6.19)	11.30 (11.73)
Vh	CH ₃	Bipy	83 ^d	1578	(156)	63.62 (63.88)	5.46 (5.06)	11.17 (11.18)	—	15.68 (15.63)

^a TCP = Tricyclohexylphosphin; DPPE = 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan; Bipy = α, α' -Bipyridyl; DCPE = 1,2-Bis(dicyclohexylphosphino)ethan. ^b Bezogen auf Va.
^c Bezogen auf Ve. ^d Bezogen auf Vg.

TABELLE 2

 ^1H - ^3P - UND ^{13}C -NMR SPEKTREN DER AZANICKELACYCLOPENTANONE Vb, Vc, Vd UND Vf (CD_2Cl_2 , 20 °C, δ (ppm), J (Hz))


Komplex	^1H	$^3\text{P}\{^1\text{H}\}$	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ^a
Vb	2.18 (trd, 1H, H ³); J_{12} 7.4; $J_{1\text{P}}$ 18.5, 4.8 3.06 (dtr, 1H, H ¹); $J_{13} \leq 1$; $J_{2\text{P}} = 0$ 3.27 (dd, 1H, H ²); J_{23} 17.1; $J_{3\text{P}} = 15.2$; 5.2	52.2 (P _A , d) 44.7 (P _B , d) $J(\text{PP})$ 4.6	34.9 (dd, 1C, C ¹); $J(\text{CH})$ 140 ± 2; $J(\text{PC})$ 15.4/48.6 44.4 (tr, 1C, C ²); $J(\text{CH})$ 126 ± 1; $J(\text{PC})$ 3.4/n.a. 187.5 (dd, 1C, C ³); $J(\text{PC})$ 1.6/10.0
Vc	1.61 (d, 1H, H ³); J_{12} 7.8 2.84 (d, 1H, H ¹); $J_{13} = 1$ 3.08 (dd, 1H, H ²); J_{23} 16.2		
Vd		59.2 (P _A , d) 58.3 (P _B , d) $J(\text{PP})$ 1.8	28.1 (d, 1C, C ¹); $J(\text{PC})$ 20.9/50.8 45.2 (tr, 1C, C ²); $J(\text{CH})$ 126 ± 1; $J(\text{PC})$ 3.7 187.0 (s, 1C, C ³); $J(\text{PC})$ 10.0
Vf	1.61 (d, 1H, H ³) 2.86 (d, 1H, H ¹) 3.06 (dd, 1H, H ²)		

^a Gemessen bei -30 °C.

NMR-spektroskopische Charakterisierung

Zur Strukturabsicherung der neuartigen Azanickelacyclopentanone wurden von den in CDCl_2 löslichen Komplexen ^1H -, ^{13}C - und auch ^{31}P -NMR Spektren aufgenommen.

Die ^1H -NMR Spektren der Verbindungen Vb, Vc und Vf ergeben folgende Hinweise: Sowohl die Lage der Ringprotonen H^1 , H^2 und H^3 , als auch die Kopplungskonstanten von $J_{\text{gem}}(\text{H}^2-\text{H}^3)$ bzw. $J_{\text{viz}}(\text{H}^1-\text{H}^3)$ und $J_{\text{viz}}(\text{H}^1-\text{H}^2)$ korrelieren mit der vorgeschlagenen Fünfring-Struktur [7].

Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektren von Vb und Vd liefern jeweils zwei unterschiedliche Resonanzsignale. Dieses macht deutlich, dass beide Komplexe eine annähernd quadratisch planare Anordnung einnehmen.

Von Vb und Vd wurden darüber hinaus auch noch die ^{13}C -NMR Spektren gemessen. Auch hier wird wiederum belegt, dass die Signallagen der drei Ring-C-Atome C^1 , C^2 und C^3 den Erwartungen entsprechen [5]. Die Kopplungskonstante des phenylsubstituierten C_α -Atoms von 140 ± 2 Hz belegt die σ -Bindung zum zentralen Ni-Atom.

Wie für die Phenylkerne der Verbindungen Vb und Vd zu erwarten, erscheinen die Resonanzsignale auch an sechs bzw. zwei verschiedenen Bereichen (Tabelle 2).

Katalytische Bildung von Zimtsäureanilid

Aus Phenylisocyanat (III), Styrol (IV) und $(\text{Lig})\text{Ni}^0$ ist in guten Ausbeuten das 1/1 CC-Kupplungsprodukt in Form des Nickela-Fünfringkomplexes z.B. Va zugänglich. Wir haben schon darauf hingewiesen, dass diese Komplexe sowohl durch Erhitzen als auch durch Zugabe von CO Zimtsäureanilid (VIIIa) in 40 bzw. 30% Ausbeute liefern. Da sich VIIIa aus je einem Moläquivalent III und IV zusammensetzt, sollte es grundsätzlich möglich sein, diese stöchiometrische Reaktion in eine Katalyse umzuwandeln.

Zur Überprüfung ob dies auch möglich ist, wurde zunächst eine Mischung von III, IV und TCP-Ni^0 (Molverhältnis 5/8/1) bei -78°C hergestellt, danach innerhalb von ca. 8 h auf 90°C erwärmt und danach noch ca. 40 h bei dieser Temperatur gehalten. Die Hydrolyse liefert nun VIIIa in ca. 225% bezogen auf Ni^0 . Das $(\text{TCP})\text{Ni}^0$ -System hat somit von den theoretisch möglichen 5 Katalyseschritten schon 2.25 Cyclen ermöglicht. Unter den vorgegebenen Bedingungen wird die Aktivität des die Reaktion auslösenden Ni^0 -Startkomplexes offenbar durch Umsetzung mit dem Isocyanat, unter Ausbildung von Ni^{2+} -Heterocyclen [8], stark herabgesetzt.

Eine erhebliche Ausbeutesteigerung lässt sich jedoch erreichen, wenn eine Reaktionsführung angewendet wird, bei der die Konzentration an Isocyanat während der Umsetzung möglichst gering gehalten wird. Als besonders erfolgreich erwies sich hierbei folgende Vorgehensweise. Zunächst wird in einem Stahlautoklaven eine Lösung von TCP, Ni^0 und Styrol (1/1/10) in THF bei 20°C vorgelegt, das Reaktionsgefäß anschliessend rasch auf 70°C erwärmt und dann unter Einsatz einer Dosierpumpe [9] eine ca. 1 M-Lösung von IV in THF im Verlauf von ca. 45 h kontinuierlich zugegeben.

Bei Einhaltung dieser Bedingungen wird VIIIa nun in 600%, d.h. von den 8 zu erwartenden sind schon 6 Katalysezyklen realisiert, gebildet. Eine weitere Optimierung der Versuchsbedingungen zu einer erhöhten Ausbeutesteigerung wurde nicht vorgenommen.

Thermolyse von Va

0.97 g (1.73 mmol) Va werden in 20 ml THF suspendiert und ca. 24 h unter Rückfluss erwärmt. Anschliessend wird das THF abdestilliert, der Rückstand in ca. 30 ml Diethylether aufgenommen und mit 1N H₂SO₄ hydrolysiert, die etherische Phase über Magnesium-sulfat getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen.

Erhalten: 0.15 g (0.69 mmol, 40%) Zimtsäureanilid VIIIa. Identisch mit Vergleichspräparat [12].

Umsetzung von Va mit CO

0.71 g (1.04 mmol) Va in 20 ml Diethylether werden bei -78°C mit Kohlenmonoxid (1 bar) versetzt und unter Rühren auf 20°C erwärmt. Die flüchtigen Bestandteile werden dann abdestilliert und der Rückstand an Kieselgel 60 gereinigt (Elutionsmittel Toluol/Ether 1/1).

Erhalten: 139 mg (0.62 mmol, 80%) VIIIa. Identisch mit Vergleichspräparat [12].

Umsetzung von Va mit CH₃COCl

Zu einer Suspension von 0.97 g (1.73 mmol) Va in 20 ml THF werden bei -78°C eine Lösung von 0.40 g (5.18 mmol) CH₃COCl in 5 ml THF gegeben. Unter Rühren wird innerhalb von ca. 24 h auf 20°C erwärmt und vom Niederschlag abfiltriert. Vom Filtrat wird das THF abdestilliert und der Rückstand nach Zugabe von Ether mit 2N H₂SO₄ hydrolysiert, die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel abgezogen und den Rückstand über Kieselgel 60 aufgetrennt (Elutionsmittel Toluol/Diethylether).

Erhalten: 29 mg (0.11 mmol, 6%) IXa. MS: *m/z* 267 (*M*⁺). ¹H-NMR (CDCl₃, TMS δ 0 (ppm) 60 MHz): δ 2.03 (s, 3H, CH₃), 2.35 (d, 2H, CH₂), 2.80 (tr, 1H, CH), 7.3–7.7 (m, 5H, C₆H₅).

Erhalten: 160 mg (0.64 mmol, 37%) Xa. MS: *m/z* 249 (*M*⁺). ¹H-NMR (CDCl₃, TMS, δ 0 (ppm) 200 MHz): δ 1.32 (d, 3H, CH₃), 5.25 (q, 1H, CH), 6.44 (d, 1H, =CH), *J*₁₃ 1.1, *J*₃₄ 6.7 Hz. IR (Kap): 1680 ν(C=O), 1375 ν(CH₃) cm⁻¹.

*Katalytische Herstellung von Zimtsäureanilid (VIIIa)**(a) Vermischung aller Komponenten bei -78°C danach Erwärmung*

Eine bei -78°C hergestellte Suspension von 1.04 g (3.78 mmol) (COD)₂Ni (I), 1.06 g (3.78 mmol) TCP (II), 3.15 g (30.25 mmol) Styrol (IV) und 2.25 g (18.91 mmol) Phenylisocyanat (III) in 30 ml THF wird in einem Stahlautoklaven langsam auf 90°C erwärmt und weitere 40 h gerührt. Von der erkalteten Lösung wird das THF abdestilliert und der Rückstand mit 2N H₂SO₄ hydrolysiert, die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet, vom Lösungsmittel befreit und den Rückstand über Kieselgel 70 chromatographiert (Elutionsmittel Toluol/Diethylether).

Erhalten: 1.9 g (8.4 mmol, 225%) VIIIa. Identisch mit Vergleichspräparat [12].

(b) Langsame Zugabe von Phenylisocyanat (III) zum Gemisch von (I), (II) und (IV)

In einem Stahlautoklaven (200 ml) werden zunächst bei 20°C 0.73 g (2.65 mmol) (COD)₂Ni (I), 0.74 g (2.65 mmol) TCP (II) und 2.76 g (26.5 mmol) Styrol (IV) in 20 ml THF vermischt, danach auf 70°C erwärmt und in die Reaktionslösung mithilfe einer Dosierpumpe [9] innerhalb von 45 h 22 ml einer 1 M Lösung von III in THF (Zudosierung: 0.46 ml h⁻¹) gepresst.

Weitere Aufarbeitung wie unter (a) aufgeführt.
Erhalten: 3.43 g (15.42 mmol, 582%) VIIIa.

Dank

Wir danken Frau M. Blumenthal für die gewissenhafte Mitarbeit.

Literatur

- 1 R.J. Puddephatt, *Comm. Inorg. Chem.*, 2 (1982) 69; A. Stockis und R. Hoffmann, *J. Amer. Chem. Soc.*, 102 (1980) 2952; H. Hoberg und K. Sümmermann, *Z. Naturforsch. B*, 39 (1984) 1032; H. Hoberg, D. Schaefer, G. Burkhardt, C. Krüger und M.J. Romão, *J. Organomet. Chem.*, 266 (1984) 203.
- 2 K. Sano, T. Yamamoto und A. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 57 (1984) 2741; H. Hoberg und E. Hernandez, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 987; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 961; H. Hoberg, K. Sümmermann und A. Milchereit, *J. Organomet. Chem.*, 288 (1985) 237; H. Hoberg und B.W. Oster, *J. Organomet. Chem.*, 252 (1983) 359.
- 3 K. Sano, T. Yamamoto und A. Yamamoto, *Chem. Lett.*, (1982) 695 (vgl. dort zit. Lit. 3).
- 4 C.J. Pouchert, *The Aldrich Library of Infrared Spectra*, Aldrich, Milwaukee, Wisconsin, 1975, dort S. 402.
- 5 H. Hoberg, K. Sümmermann und A. Milchereit, *J. Organomet. Chem.*, 288 (1985) 237.
- 6 H. Hoberg, E. Hernandez und K. Sümmermann, *J. Organomet. Chem.*, 295 (1985) C21; H. Hoberg und E. Hernandez, *J. Organomet. Chem.*, 311 (1986) 307.
- 7 K. Sano, T. Yamamoto und A. Yamamoto, *Chem. Lett.*, (1982) 695; T. Yamamoto, K. Igarashi, S. Komiya und A. Yamamoto, *J. Amer. Chem. Soc.*, 102 (1980) 7448.
- 8 H. Hoberg, B.W. Oster, C. Krüger und Y.H. Tsay, *J. Organomet. Chem.*, 252 (1983) 365.
- 9 RCT-Präzisionspumpe M 16 der Firma Reichelt, Chemietechnik, Heidelberg (B.R.D.).
- 10 B. Bogdanović, M. Kröner und G. Wilke, *Ann. Chem.*, 699 (1966) 1.
- 11 *Canonica, Gazz. Chim. Ital.*, 79 (1949) 738.
- 12 G. Tsatsaa, *Bull. Soc. Chim. France*, (1947) 1011.