

**Preliminary communication**

---

## **Nickel(0)-katalysierte Synthese von Crotonsäureanilid aus Propen und Phenylisocyanat**

**Heinz Hoberg <sup>\*</sup>, Klaus Sümmermann, Elisa Hernandez, Christophe Ruppin und Dieter Guhl**

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

(Eingegangen den 29. Januar 1988)

### **Abstract**

Isocyanates react with propene at ligand–nickel(0) systems by 1/1 CC coupling to give two isomer azanickelacyclopentanones. The nickela five-membered rings thus obtained were characterized and their reaction modes are described. Depending on the ligand present and under special reaction conditions, with continuous, slow addition of the isocyanate to a solution of propene and the (lig)Ni<sup>0</sup> starting complex, that there is catalytic formation of crotonic acid anilide.

---

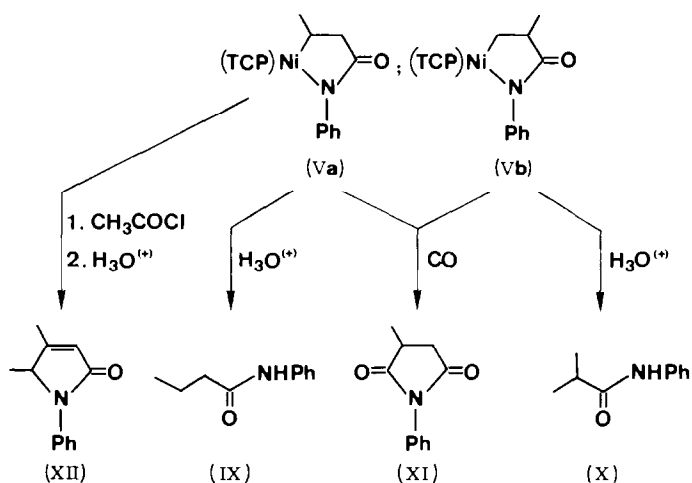
Isocyanate und Olefine werden an (Lig)Ni<sup>0</sup>-Systemen so aktiviert, dass sie unter oxidativer Kupplung Azanickelacyclopentanone bilden, die als Intermediate für stöchiometrische und/oder katalytische CC-Verknüpfungsreaktionen genutzt werden können [1]. So berichteten wir weiterhin, dass z.B. aus Ethen und Isocyanaten am (Lig)Ni<sup>0</sup>-System in Abhängigkeit vom Liganden selektiv Acrylsäure- oder Pentensäureanilide in einer katalytischen Reaktionsfolge zugänglich sind [2].

Entsprechende katalytische Verknüpfungsreaktionen mit Propen (I) waren bisher nicht bekannt. Beim Edukt (I) sind, wenn eine Katalyse eintritt, prinzipiell zwei 1/1 CC-Verknüpfungsprodukte VI und VII zu erwarten.

Unsere Untersuchungen zeigen, dass auch I und Phenylisocyanat (II) am (Lig)Ni<sup>0</sup>-System so zu aktivieren sind, dass eine Katalyse abläuft, wobei überwiegend nur das Isomere (VI) gebildet wird. Werden I mit II am Ni<sup>0</sup> (III) unter Zusatz des Liganden Triethylphosphan (IV) (Molverhältnis 40/5/1/1) in THF bei 70 °C umgesetzt, so entstehen zwei ungesättigte Carbonsäureamide VI und VII in ca. 63 bzw. 2.8% (bezogen auf II). Dieses Ergebnis bedeutet, dass von den auf III bezogenen 5 theoretisch möglichen Katalysecyclen schon ca. 3.7 realisiert sind.

Als Katalysecyclus schlagen wir vor: Die Katalyse von I mit II an (Lig)Ni<sup>0</sup> wird durch die 1/1 CC-Kupplung zu Va bzw. Vb eingeleitet. Eine  $\beta$ -H-Eliminierung führt zu den Zwischenkomplexen ZKa und ZKb, woraus im Zuge einer reduktiven Eliminierung VI bzw. VII freigesetzt werden und der (Lig)Ni<sup>0</sup>-Startkomplex regeneriert wird (Schema 1).





Schema 2.

*Katalytische Darstellung von Crotonsäureanilid (VI).* In einem Stahlautoklaven (200 ml) werden 0.24 g (0.87 mmol)  $\text{Ni}(\text{COD})_2$  [4] (III), 0.1 g (0.87 mmol) Triethylphosphan (IV) und 1.46 g (34.8 mmol) Propen (I) in ca. 30 ml THF bei  $-20^\circ\text{C}$  eingefüllt. Unter Rühren wird die Reaktionsmischung innerhalb 1 h auf  $+70^\circ\text{C}$  erwärmt. Mit Hilfe einer Dosierpumpe [5] werden 0.53 g (4.4 mmol) Phenylisocyanat (IV) in Form einer 1 M Lösung in THF in einem Zeitraum von ca. 6.5 h zugeführt und noch ca. 40 h bei der Temperatur gehalten. Die erkaltete Reaktionslösung wird mit ca. 20 ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  hydrolysiert, mit Diethylether extrahiert, die organische Phase über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand gaschromatographisch untersucht.

Erhalten: 445 mg (2.75 mmol, 63% (das sind 3.5 Cyclen/Ni)) Crotonsäureanilid (VI) (Vergleichssubstanz). 19.5 mg (0.12 mmol, 2.8%) Methacrylanilid (VII) (Vergleichssubstanz). 14.5 mg (0.09 mmol, 2%) Butansäureanilid (IX) (Vergleichssubstanz). 3 mg (0.02 mmol, 0.4%) 2-Methylpropansäureanilid (X) (Vergleichssubstanz).

*Darstellung der Azanickelacyclopentanone Va/Vb.* Zu 0.55 g (2 mmol)  $\text{Ni}(\text{COD})_2$  [4] (III) in ca. 20 ml THF werden bei  $-78^\circ\text{C}$  0.56 g (2 mmol) TCP (VIII) und 0.24 g (2 mmol) Phenylisocyanat (II) sowie 448 ml (20 mmol) Propen (I) gegeben. Unter Rühren wird innerhalb von 20 h auf RT erwärmt, wobei eine dunkelrote Lösung entsteht. Nach Zusatz von 30 ml Pentan wird der entstehende Niederschlag abfiltriert, mit Diethylether gewaschen und am Hochvakuum getrocknet.

Erhalten: 0.74 g (1.48 mmol, 74%) (Va/Vb). Elementaranalyse: Gef.: C, 67.43; H, 8.49; N, 2.65; P, 5.8; Ni, 11.23;  $\text{C}_{28}\text{H}_{44}\text{NOPNi}$  (500.3) ber.: C, 67.21; H, 8.86; N, 2.79; O, 3.19; P, 6.19; Ni, 11.73%. Schmp.  $164^\circ\text{C}$ . IR (KBr):  $\nu(\text{CO})$   $1508\text{ cm}^{-1}$ .

*Hydrolyse von Va/Vb zu IX und X.* 0.225 g (0.45 mmol) Va/Vb werden in 20 ml Toluol suspendiert und mit 20 ml 1 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  hydrolysiert. Nach 5 h wird mit Diethylether ausgeschüttelt, die etherische Phase über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, das Lösungsmittel abdestilliert und der verbleibende Rückstand gaschromatographisch analysiert.

Erhalten: 62.4 mg (0.38 mmol, 85%) IX und X im rel. Molverhältnis von 95/5 (Referenzsubstanzen).

*Umsetzung von Va/Vb mit CO zu XI.* Auf eine Suspension von 0.63 g (1.27 mmol) Va/Vb in 30 ml THF lässt man bei  $-78^{\circ}\text{C}$  Kohlenmonoxid (1 bar) einwirken. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur und 15 h Reaktionszeit werden 68 ml (2.83 mmol) CO aufgenommen. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der Rückstand aus i-Propanol umkristallisiert.

Erhalten: 78.7 mg (0.42 mmol, 33%) XI (Referenzsubstanz).

*Umsetzung von Va/Vb mit Acetylchlorid zu XII.* Zu einer Suspension aus 1 g (2 mmol) Va/Vb in 20 ml THF werden bei  $-78^{\circ}\text{C}$  0.47 g (6 mmol) Acetylchlorid gegeben. Unter Rühren wird innerhalb von 24 h auf  $20^{\circ}\text{C}$  erwärmt und vom Niederschlag abfiltriert. Vom Filtrat wird THF abgezogen und der Rückstand nach Zugabe von Diethylether mit 2 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  hydrolysiert, die organische Phase über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand über Kieselgel 60 aufgetrennt (Elutionsmittel: Toluol/Diethylether 1/1).

Erhalten: 127.7 mg (0.68 mmol, 34%) (XII). Fp.  $72^{\circ}\text{C}$ , MS:  $m/z$  187. IR (KBr):  $1685 \nu(\text{C}=\text{O})$ ,  $1645 \nu(\text{C}=\text{C}) \text{ cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$ ,  $\delta$  (ppm),  $\text{CDCl}_3$ :  $\delta$  1.23 (d, 3H); 2.05 (s, 3H); 4.5 (q, 1H); 5.89 (s, 1H); 7.12 (t, 1H); 7.35 (t, 2H); 7.43 (d, 2H) ppm.

## Literatur

- 1 H. Hoberg, E. Hernandez und D. Guhl, *J. Organomet. Chem.*, 339 (1988) 213; H. Hoberg und E. Hernandez, *J. Organomet. Chem.*, 327 (1987) 429; H. Hoberg und E. Hernandez, *J. Organomet. Chem.*, 328 (1987) 403 und dort zit. Lit.
- 2 H. Hoberg und E. Hernandez, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1986) 544.
- 3 K. Sano, T. Yamamoto und A. Yamamoto, *Chem. Let.*, (1982) 695 (vgl. dort zit. Lit. 3); H. Hoberg, K. Sümmermann und A. Milchereit, *J. Organomet. Chem.*, 288 (1985) 237.
- 4 B. Bogdanovic, M. Kröner und G. Wilke, *Ann. Chem.*, 699 (1966) 1.
- 5 RCZ-Präzisionspumpe M 16 der Firma Reichelt, Chemietechnik, Heidelberg (B.R.D.).