

Ni⁰-induzierte CC-Verknüpfung von fluorsubstituierten Alkenen mit Phenylisocyanat

Heinz Hoberg * und Dieter Guhl

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

(Eingegangen den 13. Juni 1989)

Abstract

Fluorine-substituted alkenes such as 3,3,3-trifluoropropene (Ia) and 1,1-difluoroethene (Ib) undergo highly regioselective 1/1 CC-coupling reactions with phenylisocyanate (II) on (Lig)Ni⁰ systems to form tricyclohexylphosphane-(2-trifluoromethyl)-5-azanickelacyclopentan-4-one (Va) and tricyclohexylphosphane-5-azadifluoronickelacyclopentan-4-one (Vb). The structures of these compounds were confirmed by ¹H-, ¹³C-, ³¹P and ¹⁹F NMR spectroscopy, which show that the coordination geometry about nickel is approximately square planar. The reactivity of Va/Vb differs strongly from that of known alkyl- or aryl-substituted nickela-systems, as shown by the effect of various protonolysis reagents, the reaction with electrophiles such as CO and MeI, the behaviour of Va and Vb during thermolysis.

Zusammenfassung

Fluorsubstituierte Alkene, wie 3,3,3-Trifluorpropen (Ia) und 1,1-Difluorethen (Ib), reagieren mit Phenylisocyanat (II) am (Lig)Ni⁰-System unter hoher Regioselektivität im Sinne einer 1/1 CC-Kupplung zu Tricyclohexylphosphan-(2-trifluormethyl)-5-azanickelacyclopentan-4-on (Va) und Tricyclohexylphosphan-5-aza-2-difluornickelacyclopentan-4-on (Vb). Zur Strukturabsicherung dieser Verbindungen wurden ¹H-, ¹³C-, ³¹P- und ¹⁹F-NMR-Messungen herangezogen, woraus sich eine annähernd quadratisch-planare Koordination am Nickel ergibt. Das Reaktionsverhalten von Va/Vb unterscheidet sich stark von dem bekannter alkyl- oder arylsubstituierter Nickelacyclen. Dieses wird durch Einwirkung verschiedener Protonolysereagenzien, Umsetzung mit Elektrophilen, wie CO und MeI, und ihr Thermolyseverhalten belegt.

Einleitung

Isocyanate weisen bekanntermassen ein grosses Synthesepotential auf, welches sowohl für die präparative organische Chemie [1] als auch im industriellen Rahmen [2] genutzt wird. Die Reaktivität dieser Verbindungsklasse lässt sich durch Einsatz von Übergangsmetallverbindungen erheblich ausdehnen [3].

In diesem Zusammenhang haben wir schon mehrfach belegt, dass (Lig)Ni⁰-Systeme mit Isocyanaten und Alkenen sowohl stöchiometrische als auch katalytische CC-Verknüpfungen einzuleiten vermögen [4].

Dieses Reaktionsprinzip ist nicht nur auf den Einsatz alkyl- oder arylsubstituierter CC-Mehrfachbindungssysteme beschränkt, sondern es lässt sich auch auf funktionalisierte Alkene ausdehnen, wobei elektronenziehende Substituenten R, wie z.B. R = CO₂Me, neuartige katalytische Reaktionsfolgen induzieren [5].

Im Rahmen der anstehenden Untersuchungen sollte nun das Reaktionsverhalten weiterer elektronenarmer Alkene, wie z.B. 3,3,3-Trifluorpropen (Ia) und 1,1-Difluorethen (Ib) [6], die industriell zugänglich sind, getestet werden, um auf diesem Wege fluorhaltige ungesättigte Carbonsäureamide oder fluorhaltige Heterocyclen zu erhalten.

Es stellte sich jedoch heraus, dass die angestrebten katalytischen Reaktionen der vorgenannten Alkene mit Phenylisocyanat (II) am (Lig)Ni⁰-System nicht zu realisieren waren. Es ergaben sich jedoch eine Fülle neuartiger stöchiometrisch verlaufender CC-Verknüpfungsreaktionen, die im folgenden vorgestellt werden sollen.

Ergebnisse

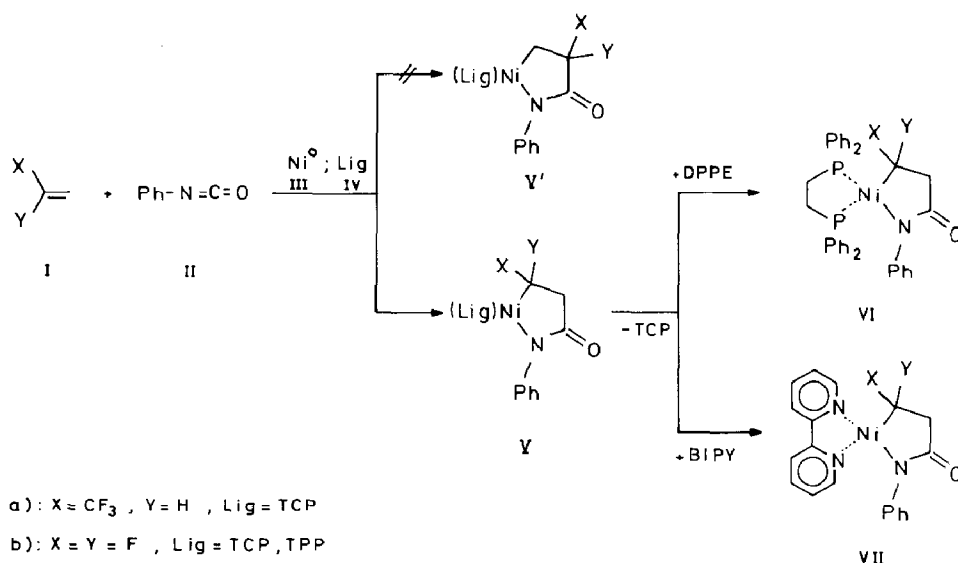
Herstellung der Azanickelacyclopentanon-Systeme

Zur Herstellung von Azanickelacyclopentanon-Komplexen aus Isocyanaten und Alkenen am (Lig)Ni⁰-System hat es sich als vorteilhaft erwiesen, zunächst die Edukte bei tiefen Temperaturen zu vermischen und anschliessend langsam zu erwärmen [6]. Wird dementsprechend bei -78 °C in Diethylether eine Suspension aus 3,3,3-Trifluorpropen (Ia), Phenylisocyanat (II), einem Nickel(0)-Komplex, z.B. Bis(cyclooctadien-1,5-)nickel, (COD)₂Ni, (III) [7] und Tricyclohexylphosphan, TCP, (IV) im Molverhältnis Ia/II/III/IV = 1/1/1/1 hergestellt und erwärmt sie dann auf Raumtemperatur, so erfolgt unter Farbänderung von blassgelb nach karminrot die Abscheidung eines roten Niederschlages.

Aus 1,1-Difluorethen (Ib) entsteht unter ähnlichen Bedingungen mit II am (Lig)Ni⁰-Komplex (Lig = TCP, TPP) eine entsprechende Verbindung (Schema 1).

Die Elementaranalysen der isolierten Niederschläge belegen, dass jeweils die charakteristischen Elemente Ni, N und P im Atom-Verhältnis 1/1/1 vorliegen, was für die angestrebten 1/1 CC-Verknüpfungsreaktionen von Ia/Ib mit II am (Lig)Ni⁰ zu Va/Vb spricht. Die wesentlichen Merkmale von Va/Vb stimmen mit denen bereits bekannter Azanickelacyclopentanon-Komplexe überein [8]:

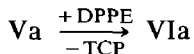
- Da die Ni/P-Atomverhältnisse auch hier jeweils 1/1 betragen, stellen sie formal 14e-Komplexe dar, die sich durch eine intermolekulare Assoziation stabilisieren [9].
- Als Hinweis für diese Assoziation gilt einmal die Schwerlöslichkeit von Va/Vb in den gängigen Lösungsmitteln und zum anderen die Lagen der $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Bande in



Schema 1. Azanickelafünfringkomplexe aus Phenylisocyanat und fluorsubstituierten Alkenen Ia/Ib an $(Lig)Ni^0$.

den IR-Spektren (KBr), denn die für monomere Nickelafünfringe typische $\nu(C=O)$ -Schwingungsbande ist zu kleineren Wellenzahlen nach ca. 1520 cm^{-1} verschoben.

- Durch Austausch der in Va/Vb fixierten einzähligen Liganden TCP und TPP gegen chelatbildende wie 1,2-Bis-(diphenylphosphino)ethan (DPPE) oder 2,2'-Bipyridyl (BIPY) wird die Assoziation aufgehoben; es entstehen die löslichen 16c-Komplexe VIa/VIb und VIIa/VIIb, z.B.:



Als Folge des nunmehr monomeren Charakters von VIa/VIb sind in den IR-Spektren (KBr) die $\nu(C=O)$ -Banden um jeweils ca. 90 Wellenzahlen nach ca. 1610 cm^{-1} verschoben.

Die, durch den Ligandenaustausch erreichten, verbesserten Löslichkeiten von VIa/VIb ermöglichen NMR-spektroskopische Charakterisierungen, die auch Hinweise auf die Regioselektivität der CC-Verknüpfungen zwischen Ia/Ib und II am $(Lig)Ni^0$ -System geben. Prinzipiell könnten jeweils zwei Nickelheterocyklen Va/Vb und Va'/Vb' entstehen, wenn die CC-Verknüpfung des elektrophilen Iso-cyanats entweder mit dem substituierten oder mit dem unsubstituierten C-Atom des Alkens erfolgt.

Die ^{19}F -NMR-Spektren von Va/Vb belegen jedoch, dass es sich jeweils um eine einheitliche Verbindung handelt und kein Gemisch vorliegt. Den Beleg, dass die 1/1 CC-Verknüpfungsreaktionen mit hoher Regioselektivität zu Va/Vb und nicht zu Va'/Vb' verlaufen, liefern die ^{13}C -NMR-Spektren.

Auf Grund seines Aufspaltungsmusters lässt sich das Signal mit $\delta = 24.5\text{ ppm}$ eindeutig als das zum zentralen Ni-Atom α -ständige C^1 -Atom des Nickelarings VIa identifizieren. Es zeigt weiterhin zwei unterschiedliche $^{13}C/^{31}P$ -Kopplungen: die grössere mit $J(CP) = 57\text{ Hz}$ kann der Kopplung mit einem *trans*-ständigen P-Atom zugeordnet werden, die kleinere mit $J(CP) = 24\text{ Hz}$ derjenigen zu einem Phos-

phoratom in *cis*-Position. Das zusätzlich auftretende Quartett an $^{13}\text{C}/^{19}\text{F}$ -Kopplungen belegt die Substitution des C^1 -Atoms mit der Trifluormethylgruppe.

Ähnliche Verhältnisse liegen in VIb vor: das Signal des C^1 -Atoms ist hier jedoch mit $\delta = 136.5$ ppm durch die Fluorsubstitution stark zu tiefem Feld verschoben. Auch dieses Signal weist zwei unterschiedlich grosse $^{13}\text{C}/^{31}\text{P}$ -Kopplungen mit $J(\text{PC}) = 24.9$ und 94.6 Hz auf. Dieses Aufspaltungsmuster belegt zugleich eine annähernd quadratisch-planare Koordination am zentralen Ni-Atom in VIa/VIb.

Die Signallagen sowohl des unsubstituierten Ring- C^2 -Atoms als auch des der Carbonylgruppe zuordbaren C^3 stimmen gut mit denen bereits bekannter Azanickelacyclopentanon-Komplexe überein [8/9].

Die Strukturhinweise aus den ^{13}C -NMR-Spektren sind konsistent mit den ^{31}P -NMR-Daten. VIa und VIb liefern in den ^{31}P -NMR-Spektren jeweils zwei Signale, welche durch $^{31}\text{P}/^{19}\text{F}$ -Kopplungen weiter aufgespalten sind. Die Grössenordnungen der Fluorkopplungen liegen in einem Bereich, der für Nickelacyklen dieses Typs charakteristisch ist [10].

Die 1/1 CC-Kupplungsreaktion von Ia/Ib mit II an $(\text{Lig})\text{Ni}^0$ verläuft demnach mit hoher Regioselektivität zu Va/Vb und nicht zu den korrespondierenden V' -Derivaten. Dieses Reaktionsverhalten belegt erneut, wie bei anderen monosubstituierten Alkenen gezeigt, dass das unsubstituierte C-Atom des Alkens bevorzugt eine Bindung mit dem elektrophilen Zentrum des Isocyanates eingeht.

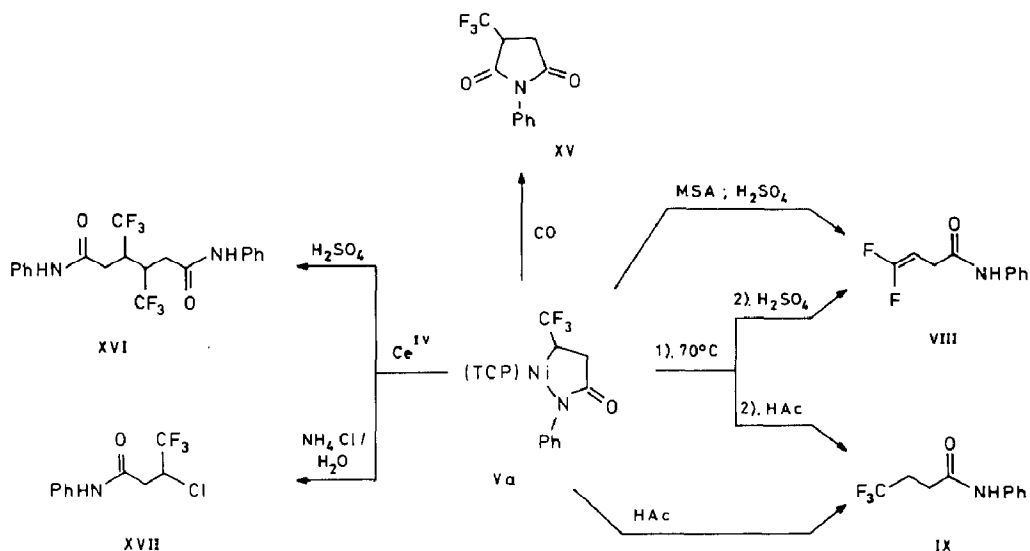
Reaktivität von Va / Vb

Die aus Isocyanaten und Alkenen am $(\text{Lig})\text{Ni}^0$ -System zugänglichen Azanickelacyclopentanon-Komplexe enthalten neben den Ni-N- noch jeweils reaktive Ni-C- σ -Bindungen, die von uns schon in vielfältiger Weise für die präparative Chemie genutzt worden sind [4].

Über die Reaktivität der Ni-C- σ -Bindungen, die am α -C-Atom stark elektronenziehende Substituenten wie Fluor oder eine CF_3 -Gruppe tragen, ist wenig bekannt [10/11]. Die an Nickelaoctafluorocyclopentan-Komplexen durchgeführten Untersuchungen belegen, wie zu erwarten, die geringe Reaktivität bzw. hohe Stabilität der in α -Position fluorierten Komplexe. Ziel der nun folgenden Umsetzungen mit Va/Vb war es, zu erkennen, ob sich dieses Reaktionsverhalten auch bei den Nickelafünfrigen Va/Vb wiederfindet.

Zur Ablösung des am zentralen Ni-Atom gebundenen organischen Restes wurde die Protonolyse herangezogen. Dabei zeigte sich, dass in Abhängigkeit vom Protonolyseagens unterschiedliche Produkte entstehen. Während durch Einwirkung von $2N$ H_2SO_4 auf Va VIII (HF-Eliminierung) und aus Vb X (CC-Bindungsbruch) entstehen, werden durch Protonolyse mit Essigsäure die angestrebten Fluorpropionsäureanilide IX und XI erhalten, wodurch chemische Beweise für die Bildung von Va/Vb und gegen die V' -Derivate vorliegen (Reaktionen Va vergleiche Schema 2; Reaktionen Vb siehe Schema 3).

Bekannt ist, dass durch Einwirkung von Liganden mit ausgeprägtem π -Akzeptorcharakter, wie z.B. Maleinsäureanhydrid (MSA) oder Phosphite, auf Nickelacyclen oder durch Erwärmen dieser Verbindungsklasse eine β -H- oder unmittelbar eine reduktive Eliminierung eingeleitet werden kann. Im Verlauf dieser Reaktionen können entweder ungesättigte Derivate oder Vierringverbindungen entstehen [12]. Setzt man Va/Vb mit MSA um, werden weder eine β -H- noch eine reduktive



Schema 2. Azanickelacyclopentringkomplex Va als Edukt zur Herstellung fluorhaltiger Carbonsäureamide.

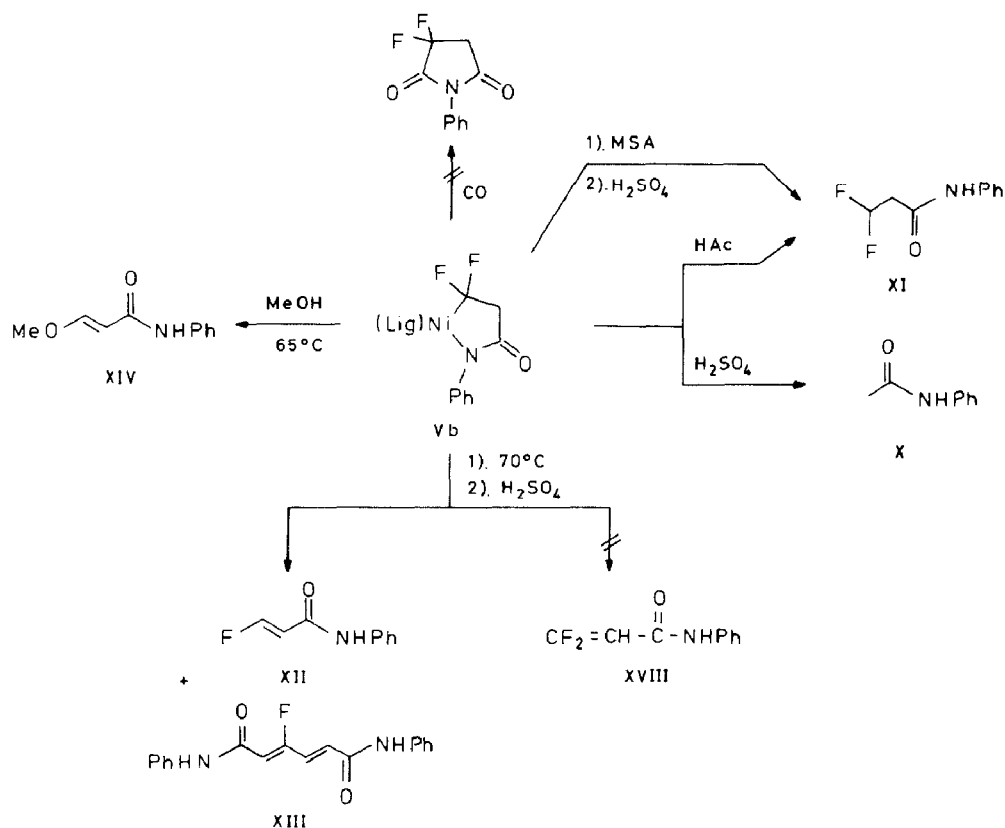
Eliminierung eingeleitet. Im Zuge der Protonolyse ($2N$ H_2SO_4) werden aus Va VIII und aus Vb XI erhalten.

Ein abweichendes Reaktionsverhalten zwischen Va und Vb wird beobachtet, wenn diese Verbindungen in Toluol auf ca. $70^\circ C$ erwärmt werden. So wird bei Va weder eine β -H- noch eine reduktive Eliminierung induziert, denn die Protonolyse liefert mit $2N$ H_2SO_4 das bekannte VIII und die mit Essigsäure IX. Beim Erwärmen von Vb werden hingegen Eliminierungsreaktionen eingeleitet, die jedoch nicht zum angestrebten Difluoracrylsäureanilid (XVIII) führten, sondern zu einer Produktpalette, aus der die Verbindungen XII und XIII isoliert und eindeutig charakterisiert werden konnten (Schema 3).

Über die Mechanismen zur Bildung von XII und XIII können keine definierten Aussagen gemacht werden, es bleibt nur festzustellen, dass sie durch mehrere Reaktionsfolgen, wie z.B. HF-Eliminierungen bzw. intermolekulare CC-Verknüpfungen, entstehen.

Angemerkt sei noch, dass durch Einwirkung von Methanol auf Vb bei $65^\circ C$ eine fluorfreie Verbindung, das ungesättigte Carbonsäureanilid XIV, in guten Ausbeuten anfällt (Schema 3). Wir haben schon mehrfach gezeigt, dass die Ni-C- σ -Bindung in Nickelheterocyclen weiteren Reaktionen mit Elektrophilen zugänglich ist [4/13]. Das bei Einsatz von Va/Vb ermittelte, abgestufte Reaktionsverhalten findet sich auch bei der Umsetzung mit Elektrophilen wieder. So entsteht aus Va durch Einwirkung von CO (1 bar) unter (Lig)Ni⁰-Abspaltung das erwartete trifluormethylsubstituierte Succinimid XV.

Hingegen wird bei Vb keine analoge Cyclisierungsreaktion beobachtet. Mit Alkylhalogeniden wie Methyljodid ist weder bei Va noch bei Vb eine CC-Verknüpfungsreaktion zu erzielen. Anknüpfend an unsere Untersuchungen über das Verhalten von Azanickelacyclopentringen gegenüber Oxidationsmitteln wie $FeCl_3$, Iod oder Ce^{IV} -Salzen, galt es auch hier zu erkennen, ob aus Va unter intermolekularer CC-Verknüpfung ein α,ω -Dicarbonsäureamid zugänglich ist [4/14]. So leitet die Einwirkung von $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ auf Va in Acetonitril offensichtlich den CC-



Schema 3. Reaktionsverhalten des Azadifluoronickelafünfringskomplexes Vb.

Verknüpfungsschritt ein, jedoch ist die Produktbildung vom Protonolyseagens abhängig. Während die Aufarbeitung mit 2N H_2SO_4 zum erwarteten Adipinsäurederivat (XVI) führt, bildet sich hingegen bei Einsatz einer wässrigen NH_4Cl -Lösung ein in α -Position chloriertes Monoanilid XVII.

Diskussion und Ausblick

Am $(\text{Lig})\text{Ni}^0$ -System lassen sich Ia/Ib und II im Sinne einer 1/1 CC-Kuppelungsreaktion zu neuartigen Azanickelacyclopentanon-Komplexen Va/Vb umsetzen, deren Reaktivität durch die Fluorsubstitution geprägt ist.

So ähnelt das Reaktionsverhalten von Va in wesentlichen Merkmalen dem entsprechender fluorfreier Nickelafünfringkomplexe. Jedoch bewirkt die Trifluormethylgruppe, offenbar durch ihren starken $-I$ -Effekt, eine drastische Desaktivierung der β -C-Ringposition, denn eine β -H-Eliminierung, die für eine katalytische Reaktionsführung unerlässlich ist, konnte nicht realisiert werden.

Die Eigenschaften von Vb hingegen weichen in wesentlich stärkerem Masse als Va von denen alkyl- oder arylsubstituierter Nickelaheterocyclen ab. Dieses ist offensichtlich darauf zurückzuführen, dass die unmittelbare Fixierung von zwei Fluoratomen am α -C-Atom eine sehr starke Inaktivierung der resultierenden $\text{Ni}-\text{CF}_2$ - σ -Bindung bewirkt [15].

Ob ein Wechsel vom hier eingesetzten 1,1-Difluorethen (Ib) zum Vinylfluorid ($\text{CH}_2=\text{CHF}$), die Herstellung der entsprechenden ungesättigten Carbonsäureamide $\text{CHF}=\text{CHCONHPh}$ ermöglicht, ist Gegenstand weiterer Untersuchungen.

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; Bruker AM 200, Bruker AC 200; ^{13}C -NMR-Spektren: Bruker WM 300 bei 75.46 MHz, Bruker AC 200 bei 50.3 MHz (die angegebenen Multiplizitäten s, d, t, q beziehen sich nur auf $^1\text{J}(\text{CH})$ -Kopplungen); ^{31}P -NMR-Spektren (H_3PO_4 externer Standard): Bruker WP 80 bei 32.4 MHz; ^{19}F -NMR-Spektren (rel. zu CFCl_3): Bruker AM 200 bei 188.3 MHz. Die Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium der Firma Dornis & Kolbe, Mülheim a.d. Ruhr, durchgeführt.

Herstellung des Azanickelacyclopentanon-Komplexes Va (typische Arbeitsvorschrift)

Zu 4.69 g (17.05 mmol) $(\text{COD})_2\text{Ni}$ (III) [7] in ca. 100 ml Et_2O werden bei -78°C 4.77 g (17.05 mmol) TCP (IV) und 2.03 g (17.05 mmol) Phenylisocyanat (II) gegeben. Über eine Bürette werden 409 ml (17.05 mmol) 3,3,3-Trifluorpropen (Ia) eingefüllt. Unter Rühren wird auf Raumtemperatur erwärmt, es entsteht eine karminrote Suspension, die nach 2 Tagen Reaktionszeit am Ölpumpenvakuum eingengt, anschliessend mit ca. 20 ml Pentan versetzt und filtriert wird. Der Rückstand wird mehrfach mit Pentan gewaschen und am Hochvakuum getrocknet.

Erhalten: 7.54 g (13.62 mmol, 80%) Va. Elementaranalyse: Gef.: C, 61.23; H, 7.75; N, 2.88; P, 5.29; Ni, 10.45; $\text{C}_{28}\text{H}_{41}\text{NOF}_3\text{PNi}$ (554.3) ber.: C, 60.67; H, 7.45; N, 2.53; O, 2.89; F, 10.28; P, 5.59; Ni, 10.59%. Fp. (Zers.) 123°C . IR (KBr): $1510 \nu(\text{C}=\text{O}) \text{ cm}^{-1}$.

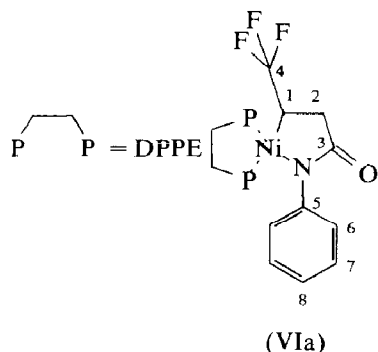
Herstellung von Vb mit TCP. Ansatz: 3.92 g (14.25 mmol) III, 3.99 g (14.25 mmol) IV, 1.87 g (15.68 mmol) II, 640 ml (26.67 mmol) Ib, in ca. 100 ml Et_2O . Reaktionstemperatur: -78 bis -10°C . Erhalten: 6.94 g (13.3 mmol, 93.4%) Vb. Elementaranalyse: Gef.: C, 62.85; H, 7.68; N, 2.68; F, 7.05; P, 5.79; Ni, 10.84; $\text{C}_{27}\text{H}_{40}\text{NOF}_2\text{PNi}$ (522.3) ber.: C, 62.09; H, 7.72; N, 2.68; O, 3.06; F, 7.27; P, 5.93; Ni, 11.24%. Fp. (Zers.) 165°C . IR (KBr): $1520 \nu(\text{C}=\text{O}) \text{ cm}^{-1}$.

Herstellung von Vb mit TPP. Ansatz: 4.34 g (15.78 mmol) III, 4.13 g (15.78 mmol) Triphenylphosphan, 2.07 g (17.36 mmol) II, 707 ml (29.46 mmol) Ib, in ca. 200 ml Et_2O . Reaktionstemperatur: -78 bis $+20^\circ\text{C}$. Erhalten: 6.96 g (13.82 mmol, 88%) Vb. Elementaranalyse: Gef.: C, 64.53; H, 4.58; N, 2.64; F, 7.59; P, 6.12; Ni, 11.7; $\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{NOF}_2\text{PNi}$ (504.2) ber.: C, 64.32; H, 4.40; N, 2.78; O, 3.17; F, 7.54; P, 6.14; Ni, 11.64%. Fp. 158°C , MS: Zersetzung. IR (KBr): $1520 \nu(\text{C}=\text{O}) \text{ cm}^{-1}$.

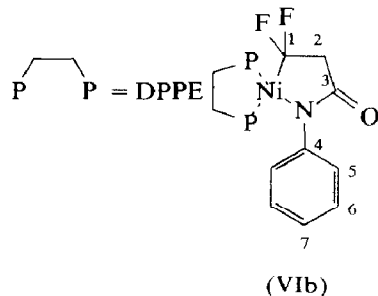
Ligandenaustausch mit DPPE (typische Arbeitsvorschrift)

Herstellung von VIa. Zu 1.9 g (3.45 mmol) Va in ca. 40 ml THF werden bei -78°C 1.5 g (3.8 mmol) DPPE gegeben und langsam unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmt. Nach 2 Tagen Reaktionszeit wird die rot-braune Lösung am Ölpumpenvakuum eingengt, mit ca. 20 ml Pentan versetzt und filtriert. Der Rückstand wird mit Pentan gewaschen und am Hochvakuum getrocknet.

Erhalten: 2.21 g (3.3 mmol, 95.8%) VIa. Elementaranalyse: Gef.: C, 63.75; H, 5.10; N, 2.06; F, 7.76; P, 8.62; Ni, 8.16; $C_{36}H_{32}NOF_3P_2Ni$ (672.3) ber.: C, 64.31; H, 4.79; N, 2.08; O, 2.38; F, 8.47; P, 9.21; Ni, 8.73%. Fp. (Zers.) 184°C. IR (KBr): 1615 $\nu(C=O)$ cm^{-1} . $^{31}P\{^1H\}$ -NMR, δ (ppm), J (Hz), CD_2Cl_2 , $-30^\circ C$: P: 56.2 d ($J(PP)$ 19.5); P: 44.5 d ($J(PP)$ 19.5, $J(PF)$ 8.5). ^{19}F -NMR, δ (ppm), CD_2Cl_2 , $27^\circ C$: -55.1 s. 1H -NMR, δ (ppm), J (Hz), CD_2Cl_2 , $-30^\circ C$: H(2): 2.90 m. ^{13}C -NMR, δ (ppm), J (Hz), CD_2Cl_2 , $-30^\circ C$: C(1): 24.5 d ($J(CP)$ 24, 57, $J(CF)$ 24; $J(CH)$ 135 ± 2); C(2): 37.9 t ($J(CH)$ 128 ± 1); C(3): 185.2 s ($J(CP)$ 7.4); C(4): 131.7 s ($J(CF)$ 278); C(5): 151.1 s ($J(CP)$ 4.2); C(6), C(7): 127.3 d, 126.9 d; C(8): 122.8 d ($J(CH)$ 159 ± 2).



Herstellung von VIb. Ansatz: 0.85 g (1.63 mmol) Vb, 0.71 g (1.79 mmol) DPPE, in ca. 20 ml THF. Reaktionstemperatur: -20 bis $+20^\circ C$. Erhalten: 0.76 g (1.18 mmol, 73%) VIb. Elementaranalyse: Gef.: C, 65.05; H, 5.13; N, 2.01; F, 5.43; P, 9.12; Ni, 8.62; $C_{35}H_{31}NOF_2P_2Ni$ (640.3) ber.: C, 65.66; H, 4.88; N, 2.19; O, 2.49; F, 5.93; P, 9.67; Ni, 9.17%. Fp. (Zers.) $146^\circ C$. IR(KBr): 1610 $\nu(C=O)$ cm^{-1} . $^{31}P\{^1H\}$ -NMR, δ (ppm), J (Hz), CD_2Cl_2 , $-30^\circ C$: P: 58.2 d ($J(PF)$ 36.9, $J(PP)$ 13.9); P: 41.7 d ($J(PF)$ 35.9, $J(PP)$ 13.9). ^{19}F -NMR, δ (ppm), CD_2Cl_2 , $27^\circ C$: -68.5 ($J(FP)$ 35.8, 37.7). 1H -NMR, δ (ppm), J (Hz), CD_2Cl_2 , $-30^\circ C$: H(2): 2.86 m (2H) ($J(HF)$ 17, $J(HP)$ 3.6); H(5-7): 6.49 m (5H). ^{13}C -NMR, δ (ppm), J (Hz), CD_2Cl_2 , $-30^\circ C$: C(1): 136.5 s ($J(CF)$ 302, $J(CP)$ 24.9, 94.6); C(2): 51.7 t ($J(CF)$ 19.2, $J(CH)$ 129 ± 1); C(3): 179.9 s ($J(CF)$ 10.8, $J(CP)$ 3.7); C(4): 151.4 s ($J(CP)$ 1.5, 4.5); C(5), C(6): 127.4 d, 127.3 d ($J(CH)$ 159 ± 2); C(7): 123.3 d ($J(CH)$ 160 ± 2).

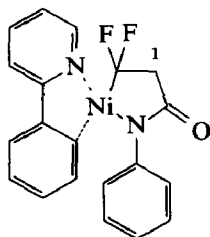


Ligandenaustausch mit BIPY

Herstellung von VIIa. Ansatz: 1.58 g (2.85 mmol) Va, 0.45 g (2.85 mmol) BIPY, in ca. 30 ml THF. Reaktionstemperatur: -78 bis $+20^\circ C$. Erhalten: 0.91 g (2.12 mmol, 74.2%) VIa. Elementaranalyse: Gef.: C, 57.05; H, 4.18; N, 9.47; F, 13.8; Ni,

13.39; $C_{20}H_{16}N_3OF_3Ni$ (430.0) ber.: C, 55.85; H, 3.75; N, 9.77; O, 3.72; F, 13.25; Ni, 13.65%. Fp. 154°C. IR(KBr): 1540 $\nu(C=O)$ cm^{-1} . 1H -NMR, δ (ppm), J (Hz), $DMF-d_8$, $-30^\circ C$: breite, nicht aufgelöste Signale.

Herstellung von VIIb. Ansatz: 1.18 g (2.26 mmol) Vb, 0.74 g (4.74 mmol) BIPY, in ca. 40 ml THF. Reaktionstemperatur; -78 bis $+20^\circ C$. Erhalten: 0.76 g (1.91 mmol, 84.5%) VIIb. Elementaranalyse: Ber.: C, 57.28; H, 4.02; N, 10.46; F, 9.48; Ni, 14.62; $C_{19}H_{15}N_3OF_2Ni$ (398.1) ber.: C, 57.33; H, 3.79; N, 10.56; O, 4.02; F, 9.54; Ni, 14.75%. Fp. 164°C. MS: Zersetzung. IR(KBr): 1620 $\nu(C=O)$ cm^{-1} . ^{19}F -NMR, δ (ppm), $CDCl_3$, $-30^\circ C$: -79.2 s. 1H -NMR, δ (ppm), J (Hz), $CDCl_3$, $-30^\circ C$: H(1): 2.85 m (2H) ($J(HF)$ 16).

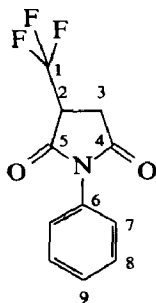


(VIIb)

Umsetzung von Va mit CO

1.11 g (2.02 mmol) Va werden bei $-78^\circ C$ in ca. 30 ml THF suspendiert. Das Argon wird abgepumpt, mit CO aufgefüllt und innerhalb von 20 h auf $+20^\circ C$ erwärmt, wobei 227 ml (9.46 mmol) CO aufgenommen werden. Es bildet sich eine rot-braune Lösung, die mit ca. 20 ml 5%iger NH_4Cl -Lösung versetzt und anschließend mit Et_2O extrahiert wird. Die organische Phase wird über $MgSO_4$ getrocknet, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand säulenchromatographisch (Kieselgel 60, Elutionsmittel: Toluol/ Et_2O 1/1) aufgetrennt.

Erhalten: 0.1017 g (0.42 mmol, 20.7%) XV. Fp. 115°C, MS: m/z 243 (M^+). IR(KBr): 1720 $\nu(C=O)$ cm^{-1} . ^{19}F -NMR, δ (ppm), $CDCl_3$, $27^\circ C$: -69.0 s. 1H -NMR, δ (ppm), J (Hz), $CDCl_3$, $27^\circ C$: H(2): 3.73 m (1H) ($J(HF)$ 8.8, J 9.4, 5.6); H(3a): 3.15 dd (1H) (J 9.4, -18.6); H(3b): 3.01 dd (1H) (J 5.6, -18.6); H(7): 7.29 m (2H); H(8): 7.4 m (2H); H(9): 7.5 m (1H). ^{13}C -NMR, δ (ppm), J (Hz), $CDCl_3$, $27^\circ C$: C(1): 123.8 s ($J(CF)$ 279); C(2): 44.6 d ($J(CF)$ 30); C(3): 29.2 t; C(4): 172.4 s; C(5): 168.6 s ($J(CF)$ 3); C(6): 131.1 s; C(7): 126.4 d; C(8): 129.4 d; C(9): 129.3 d.

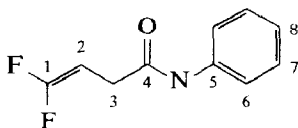


(XV)

Protonolyse von Va (typische Arbeitsvorschrift)

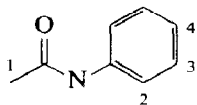
1.74 g (3.14 mmol) Va werden in ca. 30 ml Et₂O suspendiert und mit ca. 15 ml 2N H₂SO₄ versetzt. Anschliessend wird mit Et₂O mehrfach extrahiert, die organische Phase über MgSO₄ getrocknet, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand säulenchromatographisch (Kieselgel 60, Elutionsmittel: Pentan/Et₂O 1/1) aufgetrennt.

Erhalten: 0.2184 g (1.1 mmol, 35.3%) VIII. Elementaranalyse: Gef.: C, 60.87; H, 4.59; N, 7.22; F, 19.16; C₁₀H₉NOF₂ (197.2) ber.: C, 60.91; H, 4.6; N, 7.1; O, 8.1; F, 19.27%. Fp. 54°C, MS: *m/z* 197 (*M*⁺). IR(KBr): 1750 ν (C=CF₂), 1660 ν (C=O) cm⁻¹. ¹⁹F-NMR, δ (ppm), CDCl₃, 27°C: -86.1 d (*J* 38); -88.7 d (*J* 38). ¹H-NMR, δ (ppm), *J* (Hz), CDCl₃, 22°C: H(2): 4.46 m (1H) (*J*(HF) 7.5, 24.7, *J* 7.6); H(3): 3.02 m (2H), (*J*(HF) 1.7, *J* 7.6); H(6-8): 7.0-7.5 m (5H); H(NH): 8.2 s (1H). ¹³C-NMR, δ (ppm), *J* (Hz), CDCl₃, 27°C: C(1): 156.9 s (*J*(CF) 288); C(2): 72.5 d (*J*(CF) 19.6, *J*(CH) 166); C(3): 30.6 t (*J*(CF) 3, *J*(CH) 130); C(4): 168.4 s; C(5): 137.5 s; C(6): 120.5 d (*J*(CH) 162); C(7): 128.8 d (*J*(CH) 161); C(8): 124.6 d (*J*(CH) 162).



(VIII)

Protonolyse von Vb. Ansatz: 2.77 g (5.3 mmol) Vb, ca. 20 ml 2N H₂SO₄, in ca. 30 ml Et₂O. Reaktionstemperatur: 20°C. Erhalten: 0.3459 g (2.56 mmol, 48.3%) X. Fp. 104°C, MS: *m/z* 135 (*M*⁺). ¹H-NMR, δ (ppm), *J* (Hz), CDCl₃, 22°C: H(1): 2.1 s (3H); H(2-4): 7.1-7.6 m (5H); H(NH): 8.5 s (1H).

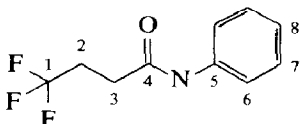


(X)

Umsetzung von Va mit Essigsäure (typische Arbeitsvorschrift)

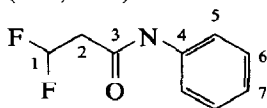
1.82 g (3.6 mmol) Va werden in ca. 30 ml Et₂O suspendiert und mit ca. 20 ml verdünnter Essigsäure versetzt. Anschliessend wird mehrfach mit Et₂O extrahiert, die organische Phase über MgSO₄ getrocknet, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand säulenchromatographisch (Kieselgel 60, Elutionsmittel: Toluol/Et₂O 1/1) aufgetrennt.

Erhalten: 0.3003 g (1.38 mmol, 38.4%) IX. Fp. 95°C, MS: *m/z* 217 (*M*⁺). IR(KBr): 3250 ν (NH), 1660 ν (C=O) cm⁻¹. ¹⁹F-NMR, δ (ppm), Aceton-*d*₆, 27°C: -66.7 s. ¹H-NMR, δ (ppm), *J* (Hz), Aceton-*d*₆, 27°C: H(2): 2.60 m (2H) (*J*(HF) 11.2, *J* 7.6); H(3): 2.68 m (2H) (*J* 7.6); H(6): 7.64 m (2H); H(7): 7.29 m (2H); H(8): 7.05 m (1H); H(NH): 9.27 s (1H). ¹³C-NMR, δ (ppm), *J* (Hz), CDCl₃, 27°C: C(1): 127.6 s (*J*(CF) 276); C(2): 29.7 t (*J*(CF) 30); C(3): 29.8 t (*J*(CF) 3); C(4): 168.8 s; C(5): 138.1 s; C(6): 120.7 d; C(7): 129.3 d; C(8): 125.0 d.



(IX)

Umsetzung von Vb mit Essigsäure. Ansatz: 1.05 g (2.08 mmol) Vb, 10 ml Essigsäure, in ca. 30 ml Et₂O. Reaktionstemperatur: 20 °C. Erhalten: 0.1227 g (0.66 mmol, 31.9%) XI. Fp. 105 °C, MS: *m/z* 185 (*M*⁺). IR(KBr): 3300 ν (NH), 1660 ν (C=O) cm⁻¹. ¹⁹F-NMR, δ (ppm), CDCl₃, 27 °C: -116.2 s. ¹H-NMR, δ (ppm), *J* (Hz), Aceton-*d*₆, 27 °C: H(1): 6.35 tt (1H) (*J*(HF) 56, *J* 5); H(2): 3.06 dt (2H) (*J*(HF) 16, *J* 5); H(5): 7.63 m (2H); H(6): 7.30 m (2H); H(7): 7.07 m (1H); H(NH): 9.44 s (1H). ¹³C-NMR, δ (ppm), *J* (Hz), Aceton-*d*₆, 27 °C: C(1): 115.7 d (*J*(CF) 239, *J*(CH) 191); C(2): 41.8 t (*J*(CF) 24, *J*(CH) 131); C(3): 164.7 s (*J*(CF) 7.5); C(4): 138.7 s; C(5): 119.6 d (*J*(CH) 161); C(6): 128.8 d (*J*(CH) 161); C(7): 124.0 d (*J*(CH) 161).



(XI)

Umsetzung von Va mit Maleinsäureanhydrid (typische Arbeitsvorschrift)

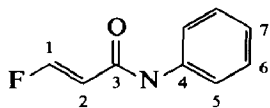
1.12 g (2.03 mmol) Va werden in ca. 40 ml THF suspendiert, mit 0.99 g (10.15 mmol) MSA versetzt und 2 Tage bei 40 °C gerührt. Es entsteht eine dunkelbraune Suspension, die mit 2*N* H₂SO₄ hydrolysiert wird. Die Aufarbeitung erfolgt wie oben beschrieben. Der organische Rückstand wird gaschromatographisch (DANI 3800, 30m OV1 vinyl, FID) aufgetrennt. Erhalten: 0.1389 g (0.7 mmol, 34.7%) VIII.

Umsetzung von Vb mit Maleinsäureanhydrid. Ansatz: 2.08 g (4.13 mmol) Vb 2.02 g (20.64 mmol) MSA, in ca. 40 ml THF. Reaktionstemperatur: -30 bis +20 °C. Erhalten: 0.2451 g (12.4 mmol, 30%) XI.

Thermolyse von Va (typische Arbeitsvorschrift)

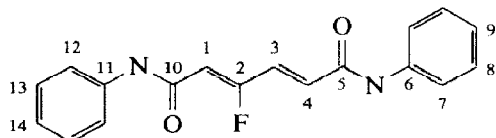
0.93 g (1.78 mmol) Va werden bei Raumtemperatur in ca. 40 ml Toluol gelöst, auf 70 °C erwärmt und ca. 40 h bei dieser Temperatur gerührt, wobei eine dunkelbraune Suspension entsteht. Nach dem Abkühlen werden ca. 20 ml 2*N* H₂SO₄ zugegeben und mit Et₂O mehrfach ausgeschüttelt. Die organische Phase wird über MgSO₄ getrocknet, das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand gaschromatographisch (DANI 3800, 25m PS240, FID) aufgetrennt. Erhalten: 0.1415 g (0.73 mmol, 40.4%) VIII.

Thermolyse von Vb. Ansatz: 2.19 g (4.34 mmol) Vb, ca. 40 ml Toluol. Reaktionstemperatur: +20 bis 70 °C. Reaktionszeit: ca. 20 h Trennung: der Gehalt an X und XII wird gaschromatographisch und der an XIII säulenchromatographisch (Kieselgel 60, Elutionsmittel: Toluol/Et₂O 1/1) bestimmt. Erhalten: 0.09 g (0.66 mmol, 15.3%) X, 0.033 g (0.2 mmol, 4.6%) XII, 0.1503 g (0.48 mmol, 11.7%) XIII. XII: Fp. 127 °C, MS: *m/z* 165 (*M*⁺). IR(KBr): 3280 ν (NH), 1680, 1640 ν (C=C-C=O), 1110 ν (CF) cm⁻¹. ¹⁹F-NMR, δ (ppm), CDCl₃, 27 °C: -115.8 s. ¹H-NMR, δ (ppm), *J*(Hz), Aceton-*d*₆, 27 °C: H(1): 7.61 dd (1H) (*J*(HF) 81, *J* 11); H(2): 6.13 dd (1H) (*J*(HF) 16, *J* 11); H(5): 7.63 m (2H); H(6): 7.28 m (2H); H(7): 7.06 m (1H); H(NH): 9.27 s (1H). ¹³C-NMR, δ (ppm), *J* (Hz), Aceton-*d*₆, 27 °C: C(1): 161.0 d (*J*(CF) 272); C(2): 109.3 d (*J*(CF) 15); C(3): 162.2 s (*J*(CF) 20); C(4): 138.6 s; C(5): 119.5 d; C(6): 128.5 d; C(7): 123.7 d.



(XII)

XIII: Fp. 180 °C, MS: m/z 310 (M^+). IR(KBr): 3300 ν (NH), 1655, 1640 ν (C=C-C=O) cm^{-1} . ^{19}F -NMR, δ (ppm), Aceton- d_6 , 27 °C: -105.2 s. ^1H -NMR, δ (ppm), J (Hz), Aceton- d_6 , 27 °C: H(1): 6.16 d (1H) (J (HF) 20); H(3): 8.50 dd (1H) (J (HF) 30, J 16); H(4): 6.82 d (1H) (J 16); H(7/12): 7.75 m (4H); H(8/13): 7.32 m (4H); H(9/14): 7.06 m (2H); H(NH): 9.6, 9.5 s (2H).

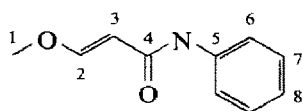


(XIII)

Umsetzung von Vb mit Methanol

2.62 g (5.2 mmol) Vb werden bei Raumtemperatur mit ca. 80 ml Methanol versetzt und unter Rühren langsam auf +65 °C erwärmt. Nach 3 Tagen Reaktionszeit wird die orangefarbene Suspension nach dem Abkühlen mit ca. 20 ml 5%iger NH_4Cl -Lösung versetzt, anschliessend mit Et_2O mehrfach extrahiert, die organische Phase über MgSO_4 getrocknet. Nach Abdestillation des Lösungsmittels wird der Rückstand säulenchromatographisch (Kieselgel 60, Elutionsmittel: Toluol/ Et_2O 1/1) aufgetrennt.

Erhalten: 0.2291 g (1.29 mmol, 24.9%) XIV. Elementaranalyse: Gef.: C, 67.71, H, 6.28; N, 7.87; $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NO}_2$ (177.2) ber.: C, 67.78; H, 6.26; N, 7.90; O, 18.06%. Fp. 105 °C, MS: m/z 177 (M^+). IR(KBr): 3260 ν (NH), 1690, 1670, 1620 ν (C=C-C=O), 970 δ (CH) cm^{-1} . ^1H -NMR, δ (ppm), J (Hz), Aceton- d_6 , 27 °C: H(1): 3.66 s (3H); H(2): 7.58 d (1H) (J 12.5); H(3): 5.56 d (1H) (J 12.5); H(6): 7.69 m (2H); H(7): 7.26 d (2H); H(8): 7.00 m (1H); H(NH): 9.01 s (1H). ^{13}C -NMR, δ (ppm), J (Hz), Aceton- d_6 , 27 °C: C(1): 57.8 q (J (CH) 143); C(2): 161.6 d (J (CH) 184); C(3): 100.0 d (J (CH) 158); C(4): 165.5 s; C(5): 140.6 s; C(6): 120.0 d (J (CH) 158); C(7): 129.4 d (J (CH) 156); C(8): 123.7 d (J (CH) 161).



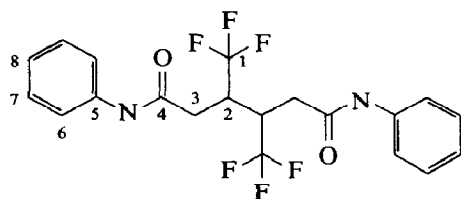
(XIV)

Oxidation von Va mit $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$

1.17 g (2.11 mmol) Va werden bei -30 °C in Acetonitril suspendiert und mit 2.31 g (4.22 mmol) $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ zugegeben. Die Suspension wird 1 h bei dieser Temperatur gerührt, dann mit ca. 10 ml 1N H_2SO_4 versetzt und auf Raumtemperatur erwärmt. Anschliessend wird mehrfach mit Chloroform extrahiert, die organische Phase über MgSO_4 getrocknet, das Lösungsmittel entfernt, der verbleibende Rückstand säulenchromatographisch (Kieselgel 60, Elutionsmittel: Toluol/ Et_2O 1/1) aufgetrennt und die Fraktion in Toluol umkristallisiert.

Erhalten: 0.0936 g (0.22 mmol, 10.3%) XVI. Fp.: 185 °C, MS: m/z 432 (M^+). IR(KBr): 3320 ν (NH), 1660 ν (C=O) cm^{-1} . ^{19}F -NMR, δ (ppm), CDCl_3 , 27 °C: -67.0 s, -69.0 s. ^1H -NMR, δ (ppm), J (Hz), Aceton- d_6 , 27 °C: H(2): 3.64 m (2H);

H(3): 2.78 m (4H); H(6): 7.64 m (4H); H(7): 7.30 m (4H); H(8): 7.07 m (2H),
H(NH): 9.4 s (2H).

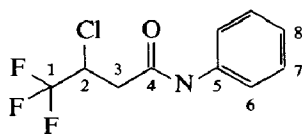


(XVI)

Herstellung von XVII

1.43 g (2.58 mmol) Va werden bei -30°C in ca. 30 ml Acetonitril suspendiert und mit 2.87 g (5.16 mmol) $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ versetzt. Nach 1 h werden der Reaktionslösung ca. 20 ml 5%ige NH_4Cl -Lösung zugesetzt. Anschliessend wird mehrfach mit CHCl_3 extrahiert, die organische Phase über MgSO_4 getrocknet, das Lösungsmittel abdestilliert und der verbleibende Rückstand säulenchromatographisch (Kieselgel 60, Elutionsmittel: Toluol/ Et_2O 1 : 1) aufgetrennt.

Erhalten: 0.20 g (0.79 mmol 31%) XVII. Fp. 103°C , MS: m/z 251 (M^+). IR(KBr): 3300 $\nu(\text{NH})$, 1660 $\nu(\text{C}=\text{O})$ cm^{-1} . ^{19}F -NMR, $\delta(\text{ppm})$, CDCl_3 , 27°C : -75.0 s. ^1H -NMR, $\delta(\text{ppm})$, $J(\text{Hz})$, CDCl_3 , 27°C : H(2): 4.76 m (1H) ($J(\text{HF})$ 6.7, J , 3.4, 10.2); H(3a): 3.05 dd (1H), (J 3.4, -15.4); H(3b): 2.76 dd (1H) (J 10.2, -15.4); H(6): 7.46 m (2H); H(7): 7.30 m (2H); H(8): 7.13 m (1H), H(NH): 7.91 s (1H). ^{13}C -NMR, $\delta(\text{ppm})$, J (Hz), CDCl_3 , 27°C : C(1): 123.8 s ($J(\text{CF})$ 277); C(2): 53.1 d ($J(\text{CF})$ 34, $J(\text{CH})$ 154); C(3): 39.3 t ($J(\text{CH})$ 128); C(4): 165.8 s; C(5): 136.9 s; C(6): 120.9 d ($J(\text{CH})$ 163); C(7): 129.0 d ($J(\text{CH})$ 161); C(8): 125.3 d ($J(\text{CH})$ 161).



(XVII)

Dank

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

Literatur

- 1 S. Patai, (Hrsg). The chemistry of Cyanates and their Derivatives, Part 1, Part 2, Wiley, Chichester - New York - Brisbane - Toronto (1977).
- 2 O. Bayer, Angew. Chem., 59 (1947) 257.
- 3 P. Braunstein and D. Nobel, Chem. Rev., im Druck.
- 4 H. Hoberg, J. Organomet. Chem., 358 (1988) 507; H. Hoberg und D. Guhl, Angew. Chem., 101 (1989) 1091; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 28 (1989) 1035.
- 5 H. Hoberg und D. Guhl, J. Organomet. Chem., 375 (1989) 245.
- 6 Ullmann's Encyclopedia of industrial chemistry, Vol. A11, VCH, Weinheim, 5th Ed., 1988, pp 360.

- 7 B. Bogdanovic, M. Kröner und G. Wilke, *Ann. Chem.*, 699 (1966) 1.
- 8 H. Hernandez und H. Hoberg, *J. Organomet. Chem.*, 315 (1986) 245; T. Yamamoto, K. Igarashi, S. Komiya und A. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 7448.
- 9 K. Sano, T. Yamamoto und A. Yamamoto, *Chem. Lett.*, (1982) 695 (vgl. dort zit. Lit. 3); H. Hoberg, K. Sümmermann und A. Milchereit, *J. Organomet. Chem.*, 288 (1985) 237.
- 10 R. Burch, J.C. Calabrese und S.D. Ittel, *Organometallics*, 7 (1988) 1642; W. Schröder, Dissertation Bochum, 1989.
- 11 C.S. Bundy, M. Green and F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc. A*, (1971) 1647.
- 12 H. Hoberg und A. Herrera, *Angew. Chem.*, 92 (1980) 951; *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, 10 (1980) 927; P. Binger, M.J. Doyle, C. Krüger und Y.H. Tsay, *Z. Naturforsch. B*, 34 (1979) 1289; K. Sano, T. Yamamoto und A. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 57 (1984) 2741.
- 13 H. Hoberg und K. Sümmermann, *J. Organomet. Chem.*, 275 (1984) 239.
- 14 H. Hoberg, E. Hernandez und K. Sümmermann, *J. Organomet. Chem.*, 295 (1985) C21; H. Hoberg und E. Hernandez, *J. Organomet. Chem.*, 311 (1986) 307.
- 15 C. Elschenbroich und A. Salzer, *Organometallics*, Teubner, Stuttgart, 2. Aufl., 1988, pp 247.