

Preliminary communication

**Ligandgesteuerte Produktbildung bei Umsetzung
 von 1,7-Octadien mit Phenylisocyanat an Nickel(0)**

Heinz Hoberg * und Dieter Guhl

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a.d. Ruhr (B.R.D.)
 (Eingegangen den 14. Dezember 1989)

Abstract

1,7-Octadiene and phenylisocyanate react with the (Lig)Ni⁰-system, depending on the ligand, to give differing products. Thus with tricyclohexylphosphane the reaction is accompanied by cyclization and (2-methylenecyclohexyl)acetanilide(V) is formed. On the other hand, reaction with the weakly basic tricyclohexylphosphite gives the acyclic nona-2,8-dienecarboxanilide (VI).

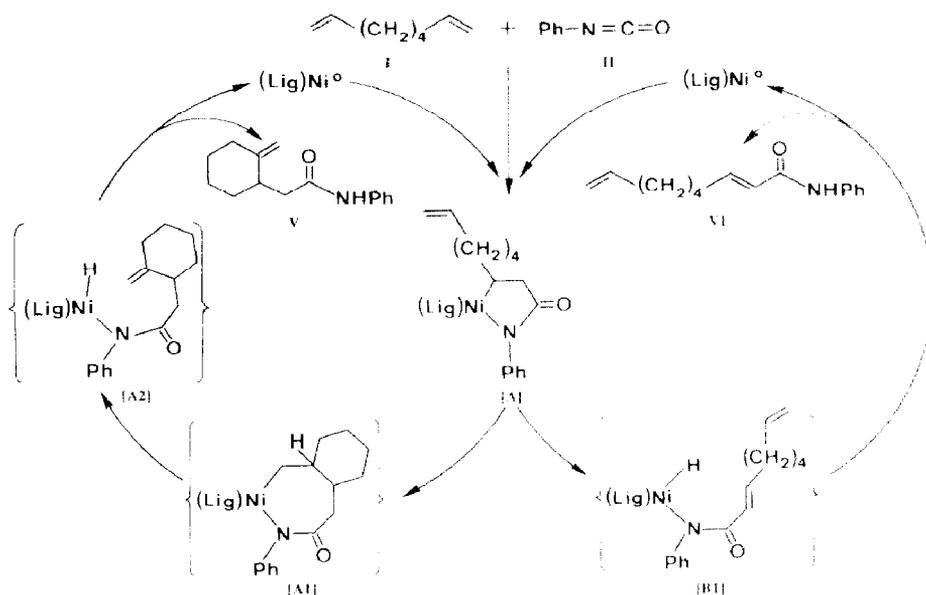
Über die katalytische CC-Verknüpfung von Isocyanaten mit CC-Mehrfachbindungen an (Lig)Ni⁰-Systemen zu ungesättigten Carbonsäureamiden ist von uns bereits mehrfach berichtet worden [1].

Kürzlich konnten wir weiterhin zeigen, dass sowohl durch Ausnutzung sterischer und/oder elektronischer Ligandeigenschaften beim Vinylcyclohexan [2] als auch durch geeignete Wahl der Substrate, den Cyclopenten [3], mit hoher Selektivität unterschiedliche β -H-Positionen zur H-Eliminierung aktiviert werden. Im Verlauf von Folgereaktionen sind erstmals neben den bekannten α,β - nun auch β,γ -ungesättigte Carbonsäureamide katalytisch zugänglich.

Weiterhin ist es schon möglich, aus α,ω -Dienen wie 1,5-Hexa- mit 2 CH₂- und 1,6-Heptadien mit 3 CH₂-Gruppen fünfgliedrige carbocyclische Amide herzustellen; hierbei reagiert zunächst nur eine der terminalen CC-Doppelbindungen mit Phenylisocyanat an (Lig)Ni⁰, anschließend wird dann im Zuge einer intramolekularen Cyclisierung der Ringschluss eingeleitet [4].

Da höhergliedrige Ringverbindungen abnehmende Bildungstendenzen aufweisen, ist zu erwarten, dass bei Einsatz von α,ω -Dienen mit mehr als 5 CH₂-Gruppen, die zu sieben- oder höhergliedrigen Ringsystemen führen würden, die Cyclisierungsreaktion zurückgedrängt wird. So führt die Umsetzung von 1,9-Decadien auch nur zu linearen Undecadiencarbonsäureamiden [5].

Wir wollen nun belegen, dass aus dem C₈-Baustein 1,7-Octadien (I) mit 4 CH₂-Gruppen durch Variation der Liganden wahlweise sechsgliedrige carbocyclische oder offenkettige Dienecarbonsäureamide zugänglich werden. So reagiert



Schema 1. Katalysezyklen und Produktsteuerung durch die Liganden IIIa (lig = P(cyclo-C₆H₁₁)₃) und IIIb (lig = Ph(O-cyclo-C₆H₁₁)₃).

unter dem Einfluss des stark basischen Liganden Tricyclohexylphosphan, P(cyclo-C₆H₁₁)₃ (IIIa), 1,7-Octadien (I) mit Phenylisocyanat (II) am Ni⁰-System, z.B. Bis(cyclooctadien-1,5-)nickel, (COD)₂Ni (IV) [6], (Molverhältnis I/II/IIIa/IV = 60/10/1/1) in THF bei 70 °C zu dem carbocyclischen Amid (V) als Hauptprodukt. Lineares Nonadiencarbonsäureanilid (VI) wird nur in geringen Anteilen gebildet. Wird hingegen das schwächer basische Tricyclohexylphosphit, P(O-cyclo-C₆H₁₁)₃ (IIIb), bei der Umsetzung von I mit II an IV als steuernder Ligand eingesetzt, entsteht nun mit hoher Selektivität das offenkettige Produkt VI. Dieses sogar schon in einer katalytischen Reaktionsfolge, denn von 10 theoretisch möglichen Cyclen werden bereits 3 durchlaufen.

Für die Carbonsäureamidbildungen schlagen wir den in Schema 1 formulierten Mechanismus vor:

Gestartet werden die Katalysen durch eine 1/1 CC-Kupplung von I mit II am (Lig)Ni⁰-System zu dem Azanickelacyclopentanringkomplex [A]. In Abhängigkeit vom eingesetzten Liganden III finden dann unterschiedliche Folgereaktionen statt. So bewirkt der stark basische Ligand P(cyclo-C₆H₁₁)₃ (IIIa) durch Erhöhung der Elektronendichte am Metall eine Aktivierung der Ni-C-σ-Bindung, in die nun die zweite terminale CC-Doppelbindung von I unter Ausbildung eines Nickelacyclopentans [A1] insertiert. Da 7-gliedrige Metallacyklen rasch Folgereaktionen eingehen [7], erfolgt auch hier, zusätzlich favorisiert durch das Vorliegen eines tertiären β-H-Atoms, die zur Bildung von ungesättigten Carbonsäureamiden relevante β-H-Eliminierung zu [A2]. Die anschließende reduktive Eliminierung liefert V und regeneriert den (Lig)Ni⁰-Startkomplex (linker Cyclus in Schema 1).

Der schwächer basische Ligand P(O-cyclo-C₆H₁₁)₃ (IIIb) inhibiert die intramolekulare Cyclisierungsreaktion zu [A1] und leitet durch die nun erhöhte Elektrophilie des zentralen Ni-Atoms in [A] unmittelbar die β-H-Eliminierung zu [B1] ein. Im

Zuge der reduktiven Eliminierung wird lineares VI und (Lig)Ni⁰ freigesetzt (rechter Cyclus in Schema 1).

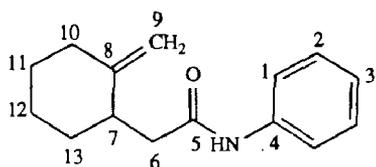
Die vorliegenden Ergebnisse belegen, dass durch gezielte Variation der Liganden unterschiedliche Reaktionsfolgen bei der Umsetzung von 1,7-Octadien mit Phenylisocyanat an (Lig)Ni⁰ eingeleitet und so wahlweise lineare oder carbocyclische Sechsring-Amide zugänglich werden. Weitere Versuche sind erforderlich, um die zur Steigerung von Selektivität und Ausbeute relevanten Faktoren zu erkennen.

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 AM 200 und AC 200; ¹³C-NMR-Spektren: Bruker AC 200 bei 50.3 MHz. Die Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium der Firma Dornis & Kolbe, Mülheim a.d. Ruhr, durchgeführt.

Herstellung von V. 0.23 g (0.83 mmol) IV und 0.23 g (0.83 mmol) IIIa werden in ca. 30 ml THF bei -78°C suspendiert, mit 5.52 g (50.18 mmol) I versetzt und in einen auf -50°C gekühlten Autoklaven gegeben. In 1.5 h wird auf 70°C erwärmt, während gleichzeitig 0.99 g (8.36 mmol) II in Form einer 1 M THF-Lösung innerhalb von 8.5 h mit einer Dosierpumpe [8] zugegeben werden. Nach weiteren 14 h Reaktionszeit wird die erkaltete Reaktionsmischung mit ca. 20 ml 2 N H₂SO₄ hydrolysiert, mehrfach mit Et₂O extrahiert und die organische Phase über MgSO₄ getrocknet. Der nach Entfernen des Lösungsmittels verbleibende Rückstand (1.3438 g) wird zunächst gas- (Varian 3700, OV1, 30 m, 100–290°C) und anschließend säulenchromatographisch (Elutionsmittel: Toluol/Et₂O 1/1) aufgetrennt.

Erhalten: 0.3041 g (1.33 mmol, 15.9%; das entspricht 1.6 Cyclen/Ni) V. Schmp. 119°C. MS: *m/z* 229 (*M*⁺). Elementaranalyse: Gef.: C, 78.49; H, 8.51; N, 6.05; C₁₅H₁₉NO (229.3) ber.: C, 78.56; H, 8.35; N, 6.11%. IR(KBr): 3300 ν(NH), 1650 ν(C=O), 895 γ(CH) cm⁻¹.

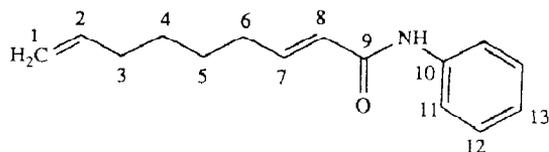


V

¹H-NMR, δ (ppm), THF-*d*₈, 27°C: H(1): 7.61 m (2H); H(2): 7.20 m (2H); H(3): 6.95 m (1H); H(6a): 2.30 m (1H); H(6b): 2.60 m (1H); H(7): 2.60 m (1H); H(9a): 4.63 s (1H); H(9b): 4.57 s (1H); H(NH): 9.03 s (1H). ¹³C-NMR, δ (ppm), *J* (Hz), THF-*d*₈, 27°C: C(1): 119.9 d (*J*(CH) 161); C(2): 129.2 d (*J*(CH) 154); C(3): 123.7 d (*J*(CH) 161); C(4): 140.7 s; C(5): 170.7 s; C(6): 41.3 t (*J*(CH) 126); C(7): 40.8 d (*J*(CH) 128); C(8): 153.1 s; C(9): 105.4 t (*J*(CH) 153); C(10): 36.6 t (*J*(CH) 126); C(11): 29.5 t (*J*(CH) 131); C(12): 26.1 t (*J*(CH) 126); C(13): 34.8 t (*J*(CH) 126).

Herstellung von VI. Ansatz: 0.19 g (0.69 mmol) IV, 0.23 g (0.69 mmol) IIIb, 4.56 g (41.45 mmol) I, 0.82 g (6.91 mmol) II, 40 ml THF. Durchführung: II in 7 h zudosiert, 16 h Reaktionszeit, Rohausbeute: 1.2654 g; Kieselgelsäule mit Elutionsmittel: Toluol/Et₂O 1/1.

Erhalten: 0.4904 g (2.14 mmol, 31%; das entspricht 3 Cyclen/Ni) VI, viskos. MS: m/z 229 (M^+). IR(KBr): 3300 ν (NH), 1670 ν (C=O), 1550 δ (NH), 1000, 910 γ (CH) cm^{-1} .



VI

$^1\text{H-NMR}$, δ (ppm), J (Hz), CDCl_3 , 27°C : H(1a): 4.92 m (1H); H(1b): 5.01 m (1H); H(2): 5.71 m (1H); H(7): 6.90 dd (1H) (J 16); H(8): 6.07 d (1H) (J 16); H(11): 7.63 m (2H); H(12): 7.23 m (2H); H(13): 7.04 m (1H); H(NH): 8.93 s (1H). $^{13}\text{C-NMR}$, δ (ppm), J (Hz), CDCl_3 , 27°C : C(1): 114.4 t (J (CH) 152); C(2): 138.3 d (J (CH) 150); C(3): 33.3 t (J (CH) 126); C(4), C(5): 28.2 t (J (CH) 127), 27.5 t (J (CH) 127); C(6): 31.6 t (J (CH) 126); C(7): 145.6 d (J (CH) 153); C(8): 124.3 d (J (CH) 158); C(9): 164.9 s; C(10): 138.2 s; C(11): 120.3 d (J (CH) 162); C(12): 128.5 d (J (CH) 158); C(13): 123.9 d (J (CH) 161).

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

Literatur

- 1 H. Hoberg, J. Organomet. Chem., 358 (1988) 507.
- 2 H. Hoberg, D. Guhl, Angew. Chem., 101 (1989) 1092, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 28 (1989) 1035.
- 3 H. Hoberg, M. Nohlen, J. Organomet. Chem., 382 (1990) C6.
- 4 E. Hernandez, H. Hoberg, J. Organomet. Chem., 328 (1987) 403.
- 5 D. Guhl, Dissertation, Universität Bochum, 1989.
- 6 B. Bogdanovic, M. Kröner, G. Wilke, Ann. Chem., 699 (1966) 1.
- 7 J.X. Dermott, J.F. White, G.M. Whitesides, J. Am. Chem. Soc., 98 (1976) 6521.
- 8 RCZ-Präzisionspumpe M16. Reichelt Chemietechnik, Heidelberg.