

Journal of Organometallic Chemistry, 410 (1991) 117–126
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
JOM 21662

Neuartige Ni^0 -katalysierte Reaktionen zwischen 1,3-Butadien und Phenylisocyanat

Heinz Hoberg *, Dieter Bärhausen, Richard Mynott * und Gerhard Schroth *

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

(Eingegangen den 14. Dezember 1990)

Abstract

By varying the $(\text{Lig})\text{Ni}^0$ -system and the reaction conditions, new catalytic products are obtained from 1,3-butadiene and phenyl isocyanate in which two, three or four 1,3-diene molecules are coupled with one isocyanate. The structures of the products were determined by ^1H and ^{13}C NMR by techniques including 2D-INADEQUATE. The reported reactions open up the possibility of producing either δ -lactams or cyclopentancarboxylic acid anilides with high selectivity. The reaction mechanisms are discussed.

Zusammenfassung

Durch Variation des $(\text{Lig})\text{Ni}^0$ -Systems und der Reaktionsführung werden bei der Umsetzung von 1,3-Butadien mit Phenylisocyanat neuartige Katalyseprodukte zugänglich, in denen entweder zwei, drei oder vier 1,3-Dienmoleküle mit einem Isocyanat verknüpft vorliegen. Die Strukturen der Produkte wurden durch ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie unter Anwendungen verschiedener Meßtechniken wie 2D-INADEQUATE bestimmt. Die berichteten Reaktionen eröffnen die Möglichkeit, wahlweise δ -Lactame oder funktionalisierte Cyclopentan-carbonsäureamide in hoher Selektivität herzustellen. Die Reaktionsmechanismen werden diskutiert.

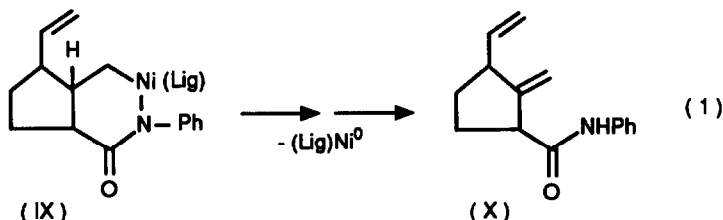
Einleitung

Am $(\text{Lig})\text{Ni}^0$ -System reagieren Isocyanate mit Alkenen im Sinne einer 1/1-CC-Kupplung zu Azanickelacyclopentanon-Komplexen, die als Intermediate für stöchiometrische und katalytische Umsetzungen von Bedeutung sind [1]. So lassen sich in die Ni-C- σ -Bindungen dieser Fünfringe ungesättigte Substrate sowohl inter- [2], als auch intramolekular [3] einschieben, wobei die resultierenden Nickelasienringe ihrerseits erneut Zwischenstufen für CC-Verknüpfungen darstellen.

Auch aus 1,3-Dienen und Isocyanaten entstehen nickelnkatalysiert entweder lineare 1/1- [4] oder cyclische 2/1-CC-Kupplungsprodukte [5,6]. Die 2/1-Umsetzungen werden jedoch abweichend zu den vorgenannten Reaktionsfolgen durch eine

* NMR-Spektroskopie.

Dimerisation des 1,3-Diens gestartet, erst danach findet eine CC-Verknüpfung mit dem Isocyanat statt. In Abhängigkeit vom Liganden und der Struktur des 1,3-Diens setzen unterschiedliche Folgereaktionen ein. Sie führen entweder zu funktionalisierten Cyclopentan-carbonsäureaniliden [5] oder zu δ -Lactamen [5,6]. Die Bildung des carbocyclischen Fünfrings läßt sich zwanglos verstehen, wenn als relevante Zwischenstufe ein bicyclischer Nickela-Komplex vom Typ IX [5] durchlaufen wird (Gl. 1).



In diesem Zusammenhang stellte sich nun die Frage, ob auch die in IX vorliegende Ni-C- σ -Bindung, die nun Bestandteil eines Metalla-Sechsrings ist, für Insertionsreaktionen mit dem Cosubstrat genutzt werden kann. Angestrebt wurde hierbei der Zugang zu neuartigen Katalyseprodukten, in denen mehr als zwei 1,3-Butadiene und ein Phenylisocyanat miteinander verknüpft sind.

Im folgenden werden wir belegen, daß sich dieses vor allem durch Änderung der elektronischen Eigenschaften des Liganden, der Lig/ Ni^0 -Stöchiometrie und der Temperatur erreichen läßt.

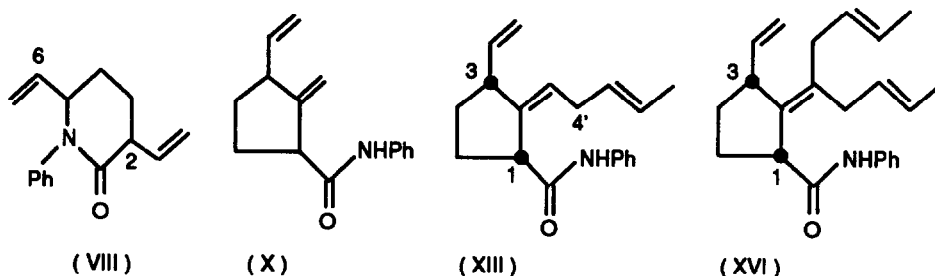
Ergebnisse und Diskussion

Für die katalytische Synthese des in Literatur [5] beschriebenen carbocyclischen Fünfring-Amids X hat sich der Einsatz eines basischen Phosphanliganden, z.B. Triphenylphosphan TPP, und eine Reaktionstemperatur von 20 °C als vorteilhaft erwiesen. Der beabsichtigte Butadieneinschub in die Ni-C- σ -Bindung von IX sollte dann möglich sein, wenn die Konzentration des 1,3-Diens gesteigert und die Reaktionstemperatur deutlich erhöht wird. Zur Überprüfung, ob die Einhaltung dieser Rahmenbedingungen schon zum Erfolg führt, wurde in einem Stahlautoklaven eine Mischung aus $(COD)_2Ni$ (I), TPP (II), 1,3-Butadien (III) und Phenylisocyanat (IV) (Molverhältnis 1/1/200/10) bei -40 °C in THF vorgelegt und 48 h auf +70 °C erhitzt. Die hydrolytische Aufarbeitung mit 2 N H_2SO_4 liefert ein Produktgemisch, dessen Zusammensetzung anschließend mit Hilfe der GC/MS-Kopplung bestimmt wird. Neben geringen Mengen des erwarteten Amids X, lassen sich zwei Hauptkomponenten mit den Molmassen m/z 281 (XIII) und m/z 335 (XVI) nachweisen, in denen drei bzw. vier Butadienmoleküle mit jeweils einem Moläquivalent Phenylisocyanat verknüpft vorliegen. Folglich gelingt es prinzipiell, außer den bereits bekannten 2/1-, auch neuartige 3/1- und 4/1-CC-Kupplungsprodukte aus 1,3-Butadien und Phenylisocyanat am $(Lig)Ni^0$ -System herzustellen.

NMR-Charakterisierung von VIII, XIII und XVI

Spektroskopische und GC-Analysen zeigen, daß die isolierten Fraktionen der Produkte jeweils überwiegend aus einer Komponente bestehen. Die Strukturen von

XIII und XVI, die analog zu X jeweils ein Cyclopentan-Grundgerüst mit Vinyl- und Säureamid-Substituenten enthalten, wurden mittels ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie eindeutig belegt.



Schon das ^1H -NMR-Spektrum von XVI hat die angegebene Struktur wahrscheinlich gemacht. Um das zunächst unerwartete Ergebnis zu bestätigen, wurde das Kohlenstoffgerüst direkt durch ein 2D-INADEQUATE Spektrum bestimmt [7]. Die *cis*-Anordnung der Amido- und Vinyl-Substituenten an den Ringkohlenstoffatomen C(1) und C(3) folgt aus den ^1H -NOE-Differenzspektren, während die Struktur der Seitenkette an C(2) unmittelbar aus den ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten abzuleiten ist.

Ein Vergleich der NMR-Daten zeigt eindeutig, daß sich XIII von XVI lediglich darin unterscheidet, daß statt zwei nur eine 2-Butenyl-Seitenkette im Molekül vorliegt. Obwohl hier zwei geometrische Isomere prinzipiell möglich wären (C(4') der 2-Butenylgruppe könnte in *E*- oder *Z*-Stellung zu C(1) sein), war die Probe einheitlich. Die ^1H -NOE-Differenzspektren belegen, daß dieser Substituent eine *E*- und diejenigen an den Ringkohlenstoffen C(1) und C(3), wie in XVI, eine *cis*-Konfiguration besitzen.

Offensichtlich stammen demnach die beiden neuen Verbindungen XIII und XVI von der gemeinsamen Zwischenstufe IX ab, wo der charakteristische Fünfring bereits vorgebildet ist. Ihre Entstehung läßt sich durch Insertion eines bzw. zweier Butadiene in die Ni-C- σ -Bindung von IX sowie anschließende Folgereaktionen plausibel erklären (siehe Kapitel "Zum Reaktionsmechanismus").

Verbindung VIII war ebenfalls überwiegend einheitlich. Es ließ sich jedoch nicht aus den NMR-Untersuchungen feststellen, ob die Vinylsubstituenten an C(2) und C(5) *cis* oder *trans* zueinander stehen. Selbst im 400 MHz ^1H -NMR-Spektrum war keine vollständige Analyse der Kopplungen der Protonen H(2) bis H(6) möglich, so daß daraus keine Aussage weder über die Konfiguration noch die Konformation des Ringes getroffen werden kann. Auch ^1H -NOE-Differenzspektren erlauben keine zuverlässige Unterscheidung zwischen *cis* und *trans*.

Weitere Experimente

Es galt nun zu prüfen, ob sich durch Änderung der elektronischen Eigenschaften des Liganden, Variation der Lig/Ni-Stöchiometrie oder der Temperatur eine Ausbeutesteigerung bzw. eine Lenkung der Selektivität des Reaktionsablaufs erreichen läßt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Besonders hervorgehoben sei, daß beim Übergang vom basischen Triphenylphosphan (II) zum schwach basischen Tricyclohexylphosphit, $\text{P}(\text{O-cyclo-C}_6\text{H}_{11})_3$ (V), neben den carbocyclischen Fünfring-Amiden XIII und XVI, auch ein neues 2/1-

Tabelle 1

Ausbeuten an VIII, X, XIII und XVI bei der Umsetzung von 1,3-Butadien (III) mit Phenylisocyanat (IV) in Abhängigkeit vom Liganden, der Lig/Ni-Stöchiometrie und der Temperatur (*T*)

Versuchs-Nr.	Lig ^a	Lig/Ni	<i>T</i> (°C)	Ausbeuten (%) ^{a,b}			
				VIII	X	XIII	XVI
1	II	1/1	70	–	5	42	139
2	V	1/1	20	–	196	28	–
3	V	1/1	40	–	219	57	–
4	V	1/1	70	52	–	–	534
5	V	3/1	70	144	14	155	150
6	V	5/1	70	667	43	93	51

^a II = P(C₆H₅)₃; V = P(O-cyclo-C₆H₁₁)₃. ^b Bezogen auf Ni⁰ (I), beim Molverhältnis I/III/IV von 1/200/10.

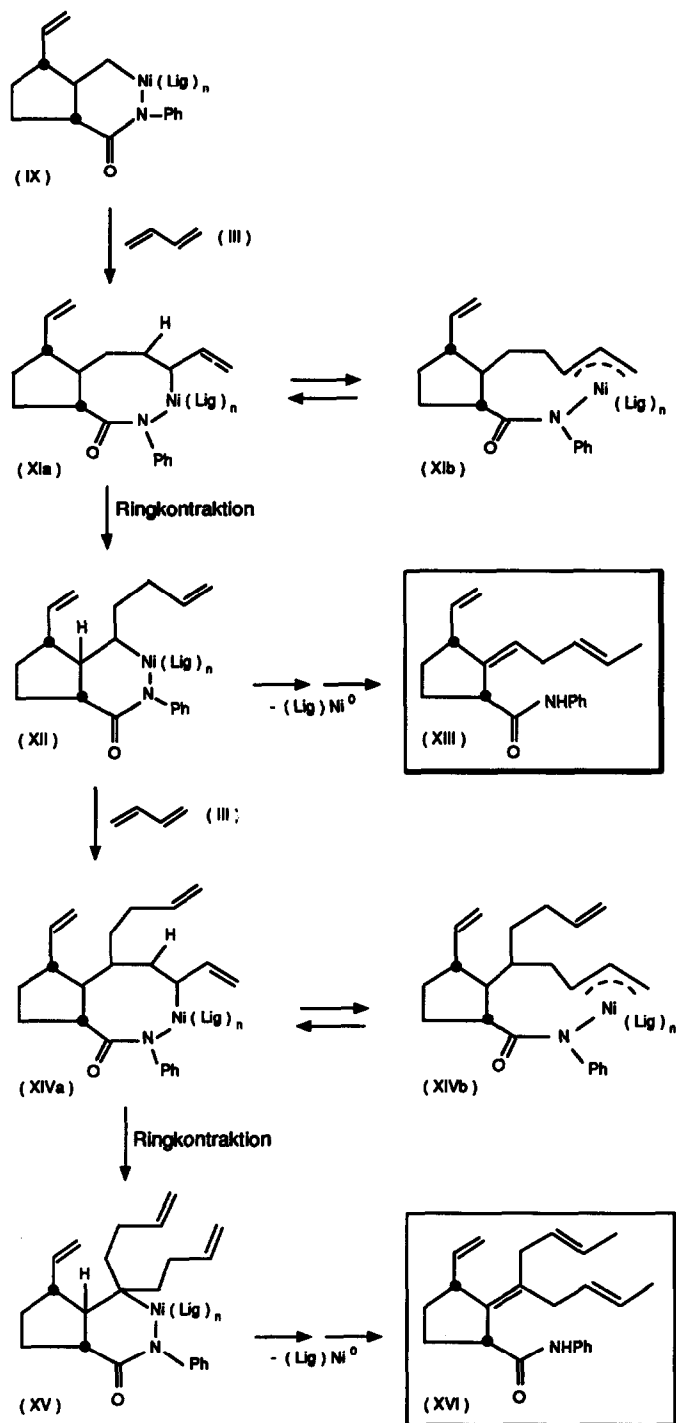
CC-Kupplungsprodukt, das Piperidon-Derivat VIII, in Abhängigkeit von der Temperatur entsteht (vergleiche Versuch Nr. 2, 3 mit Nr. 4, 5, 6). Hierbei handelt es sich um einen isomeren Vertreter der bereits aus 1,3-Butadien und Phenylisocyanat am (Lig)Ni⁰ [5] stöchiometrisch und an Pd-Komplexen [8] katalytisch zugänglichen δ -Lactame. Ein Lig/Ni-Verhältnis von 5/1 und eine Temperatur von 70 °C (Versuch Nr. 6) führen sogar mit hoher Selektivität in ca. 670% Ausbeute bezogen auf eingesetztes Ni⁰ zu VIII, d.h. 6.7 der 10 unter diesen Reaktionsbedingungen maximal zu erzielenden Katalysezyklen werden bereits realisiert. So bietet sich jetzt erstmals die Möglichkeit, auch aus 1,3-Butadien und Phenylisocyanat δ -Lactame nickelkatalysiert herzustellen.

Wie darüber hinaus aus Tabelle 1 ersichtlich, favorisiert eine schrittweise Erniedrigung der Ligandkonzentration unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen die Entstehung der Fünfring-Amide XIII und XVI. Während eine Lig/Ni-Stöchiometrie von 3/1 (Versuch Nr. 5) überwiegend, in ca. 155%, zu XIII führt, dominiert beim 1/1-Verhältnis (Versuch Nr. 4) deutlich XVI, das mit hoher Selektivität und ca. 530% Ausbeute anfällt. Eine weitere Optimierung zur Selektivitäts- bzw. Ausbeutesteigerung wurde bisher nicht vorgenommen, da es hier nur Gegenstand der Untersuchungen war, neuartige Reaktionsprinzipien zu erkennen.

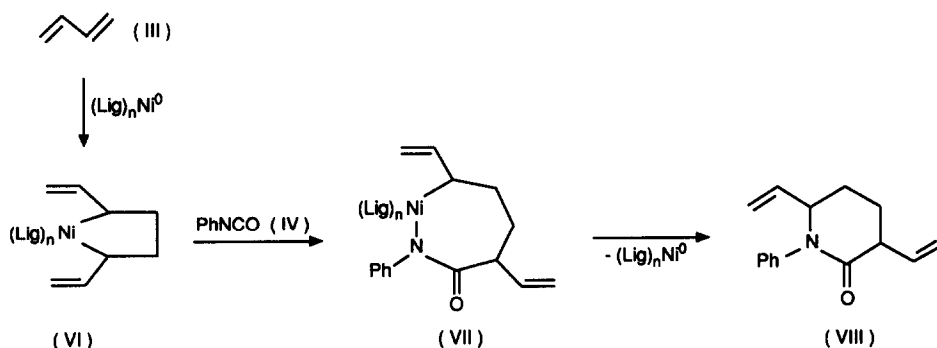
Zum Reaktionsmechanismus

Für die Bildung der funktionalisierten Carbocyclen XIII und XVI schlagen wir den folgenden Mechanismus vor (Schema 1).

Aus 1,3-Butadien und Phenylisocyanat entsteht am (Lig)Ni⁰-System zunächst in bekannter Weise [5] der bicyclische Nickela-Komplex IX. Erst danach findet ein Butadieneinschub in die Ni–C- σ -Bindung von IX zum Metalla-Achtring XIa statt. Dieser steht im Gleichgewicht mit der stabileren η^3 -komplexierten Nickela-Verbindung XIb. Unter Ringkontraktion [2,9] entsteht aus XIa das bicyclische System XII, das wie IX einen Metalla-Sechsring enthält. Der Übergang von XI zu XII läßt sich zwanglos deuten, wenn sukzessiv eine β -H-Eliminierung und Readdition der entstandenen Ni–H-Spezies zweimal erfolgt. Hierbei wird intermediär ein bicyclisches System mit einem Nickela-Siebenring durchlaufen, das in Schema 1 nicht aufgeführt ist.



Schema 1. Reaktionsfolge zur Bildung der carbocyclischen Fünfringamide XIII und XVI bei der Umsetzung von 1,3-Butadien mit Phenylisocyanat am $(\text{Lig})\text{Ni}^0$ -Katalysator.



Schema 2. Reaktionsmechanismus zur Darstellung des δ -Lactams VIII aus 1,3-Butadien und Phenylisocyanat am $(\text{Lig})\text{Ni}^0$ -System.

Komplex XII stellt offenbar die Schlüsselverbindung für die stereospezifische Bildung der Fünfringamide XIII und XVI dar. Ein Lig/Ni-Verhältnis von 3/1 (Versuch Nr. 5) begünstigt die Induktion einer β -H-Eliminierung, da die zur weiteren Umsetzung mit dem 1,3-Dien notwendigen freien Koordinationsstellen am zentralen Ni-Atom teilweise blockiert sind. Im Verlauf der nun eingeleiteten reduktiven Eliminierung wird XIII und der $(\text{Lig})\text{Ni}^0$ -Startkomplex freigesetzt. Eine Erniedrigung der Lig/Ni-Stöchiometrie auf 1/1 (Versuch Nr. 4) führt hingegen zur weiteren Insertion eines 1,3-Butadiens in die Ni-C- σ -Bindung von XII unter erneuter Achtringbildung. Durch nachfolgende zweifache Ringkontraktion (XIVa $\rightarrow$ XV) bildet sich XV, woraus anschließende β -H- und reduktive Eliminierung XVI und $(\text{Lig})\text{Ni}^0$ liefern. Es sei angemerkt, daß der hier postulierte Mechanismus lediglich anzeigen soll wie die C-Grundgerüste von XIII und XVI entstanden sein könnten; er gibt jedoch keine Auskunft darüber, in welcher Reaktionsphase die terminalen CC-Doppelbindungen der C_5 -Seitenketten von XII und XV in 2- bzw. 2'-Position zu XIII und XVI isomerisieren.

Wie in Tabelle 1 gezeigt, ist die Bildung des δ -Lactams VIII neben der Temperatur in verstärktem Maße von der Lig/Ni-Stöchiometrie abhängig; sie dominiert insbesondere bei einem 5/1-Molverhältnis. Die zur Ausbildung des Bicyclus IX führende intramolekulare Cyclisierung (VII $\rightarrow$ IX) [5] wird durch die hohe Ligandkonzentration, Blockierung freier Koordinationsstellen, offenbar derart unterdrückt, daß im Zuge der unmittelbar einsetzenden reduktiven Eliminierung das Lactam VIII abgelöst und das $(\text{Lig})\text{Ni}^0$ -System wieder dem Katalysezyklus zugeführt wird (Schema 2).

Anhand der NMR-Spektren konnte nicht eindeutig bestimmt werden, ob die Vinylsubstituenten in VIII eine *cis*- oder *trans*-Position einnehmen. Da jedoch XIII und XVI *cis* vorliegen, ist folgender Schluß zulässig:

Die Nickelacyclopentan-Zwischenstufe VI, von der sich sowohl die Fünfringamide XIII und XVI als auch das Piperidon-Derivat VIII durch Isocyanat-Insertion zwanglos ableiten lassen, kann entweder eine *cis*- oder *trans*-Konfiguration aufweisen.

Aus dem *cis*-VI entstehen somit über *cis*-VII die Verbindungen *cis*-XIII und *cis*-XVI. Wenn jedoch das Lactam VIII *trans* vorliegt, dann sollte es auch aus *trans*-VI und *trans*-VII entstanden sein.

Zur Absicherung dieses Reaktionsvorschlages ist es demnach unerlässlich die Stereochemie von VIII zu bestimmen. Es gilt nun zu versuchen entweder direkt aus VIII oder durch Komplexbildung der in VIII vorliegenden C=C-Doppelbindungen an ein Übergangsmetall, geeignete Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse zu gewinnen.

Bestätigt diese das aufgestellte Postulat, daß VIII *trans*-konfiguriert ist, so lassen sich hieraus wichtige Rückschlüsse auch für weitere Übergangsmetall-induzierte oder -katalysierte Umsetzungen von Cosubstraten mit 1,3-Butadien ziehen.

Experimenteller Teil

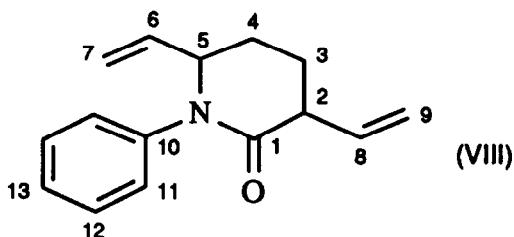
Die Versuchsdurchführung erfolgte unter Argon als Schutzgas in ausgeheizten Apparaturen und mit getrockneten Lösungsmitteln. Die Schmelzpunkte wurden in Kapillarröhrchen mit einer Büchi-Schmelzpunktsapparatur ermittelt und sind nicht korrigiert. IR-Spektren: Nicolet 7199 FT-IR. Massenspektren: Finnigan MAT CH5 und Varian MAT CH7 (GC/MS-Kopplung) bei 70 eV. Analytische Gaschromatographie: Gerät, Varian 3700; Säulentyp, 25m SE 54 FS 479; Säulentemperatur, 150–260 °C; Trägergas, 1.0 bar H₂; FID-Detektor. NMR: ¹H-NMR-Spektren, Bruker AMX 400 bei 400.1 MHz, interner Standard TMS; ¹³C-NMR-Spektren, Bruker AC 200 bei 50.3 MHz oder Bruker WM 300 bei 75.5 MHz, die chemischen Verschiebungen wurden auf die Lösungsmittelsignale bezogen und auf TMS umgerechnet. Die Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium der Firma Dornis & Kolbe, Mülheim a.d. Ruhr durchgeführt.

Herstellung von 3,6-Divinyl-1-phenyl-2-piperidon (VIII); Typische Arbeitsvorschrift

In einen Stahlautoklaven (200 ml) wird bei –40 °C eine Lösung aus 0.18 g (0.65 mmol) (COD)₂Ni (I), 1.07 g (3.27 mmol) Tricyclohexylphosphit (V), 7.5 g (139 mmol) 1,3-Butadien (III) und 0.78 g (6.54 mmol) Phenylisocyanat (IV) in 40 ml THF eingefüllt. Die Reaktionsmischung wird unter Rühren innerhalb von ca. 2 h auf +70 °C erhitzt und noch 2 d bei dieser Temperatur gehalten. Die erkaltete Reaktionslösung wird dann mit ca. 20 ml 2 N H₂SO₄ hydrolysiert, mit Diethylether extrahiert, die organische Phase über MgSO₄ getrocknet, vom Lösungsmittel befreit, und der zurückbleibende Feststoff an Kieselgel 60 (Elutionsmittel: Toluol/Et₂O 1/1) aufgetrennt.

Erhalten: 0.98 g (4.34 mmol, 667%) VIII.

Elementaranalyse: Gef.: C, 78.60; H, 7.55; N, 5.53. C₁₅H₁₇NO (227.3) ber.: C, 79.25; H, 7.54; N, 6.16%. Schmp.: 54 °C. MS: *m/z* 227 (*M*⁺). IR (KBr): 1650 ν (C=O), 990 γ (=C–H), 925 γ (=CH₂) cm^{–1}.



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400.1 MHz, 300 K): H(2) δ = 3.24 (1H, q, $J(2,8)$ = 6.0 Hz); H(3), H(4) 2.21 (2H, m), 1.84 (2H, m); H(5) 4.30 (1H, q, $J(5,6)$ = 7.6 Hz); H(6) 5.72 (1H, ddd, $J(6,7E)$ = 10.5 Hz, $J(6,7Z)$ = 16.8 Hz); H(7E) 5.00 (1H, dm); H(7Z) 4.96 (1H, dm); H(8) 6.09 (1H, ddd, $J(8,9E)$ = 10.4 Hz, $J(8,9Z)$ = 18.1 Hz); H(9E) 5.18 (1H, dm); H(9Z) 5.18 (1H, dm); H(11) 7.13 (2H, d); H(12) 7.32 (2H, t); H(13) 7.14 (1H, t).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 50.3 MHz, 300 K): C(1) δ = 170.6 (s); C(2) 45.1 (d); C(3), C(4) 27.4 (t), 23.7 (t); C(5) 63.3 (d); C(6), C(8) 138.0 (d), 136.8 (d); C(7), C(9) 116.7 (t), 115.6 (t); C(10) 141.5 (s); C(11) 127.5 (d); C(12) 128.5 (d); C(13) 126.5 (d).

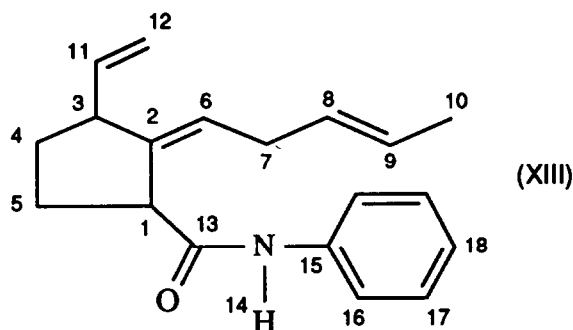
Herstellung von cis-3-Vinyl-2-[(E)-3-penten-(Z)-1-yliden]cyclopentancarbonsäureanilid (XIII)

Ansatz: 0.19 g (0.69 mmol) I, 0.68 g (2.07 mmol) V, 7.5 g (139 mmol) III und 0.83 g (6.97 mmol) IV.

Erhalten: 0.30 g (1.07 mmol, 155%) XIII.

Die Abtrennung und Anreicherung des Produktes erfolgte mit Hilfe der präparativen Gaschromatographie: Gerät, Gerstel AMPG-60; Säulentyp, Volaspher A4, 60–80 mesh, Belegung mit 20% SF-96, Länge 6 m, $\varnothing$ 14 mm; Säulentemperatur, 240 °C; Trägergas, 6.5 l/min N_2 .

Elementaranalyse: Gef.: C, 79.6; H, 8.17; N, 4.38. $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{NO}$ (281.4) ber.: C, 81.1; H, 8.24; N, 4.98%. Schmp.: 94 °C. MS: m/z 281 (M^+). IR (KBr): 3260 $\nu(\text{N-H})$, 1655 $\nu(\text{C=O})$, 1545 $\delta(\text{N-H})$, 995, 960 $\gamma(\text{=C-H})$, 910 $\gamma(\text{=CH}_2)$ cm^{-1} .



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400.1 MHz, 300 K): H(1) δ = 3.57 (1H, dm, $J(1,6)$ $\approx$ 2.0 Hz); H(3) 3.12 (1H, qm, $J(3,6)$ $\approx$ 2.0 Hz, $J(3,11)$ = 7.8 Hz); H(4a) 1.9 (1H, m); H(4b) 1.6 (1H, m); H(5a) 2.0 (1H, m); H(5b) 2.3 (1H, m); H(6) 5.64 (1H, tt, $J(6,7)$ = 7.5 Hz); H(7) 2.77 (2H, m); H(8), H(9) 5.42 (1H, m, $J(8,9)$ $\approx$ 15 Hz) 5.38 (1H, m); H(10) 1.56 (3H, d); H(11) 5.76 (1H, ddd, $J(11,12E)$ = 10.0 Hz, $J(11,12Z)$ = 17.0 Hz); H(12E) 5.08 (1H, d); H(12Z) 5.12 (1H, d); H(14) 7.70 (1H, s); H(16) 7.45 (2H, d); H(17) 7.28 (2H, t); H(18) 7.07 (1H, t).

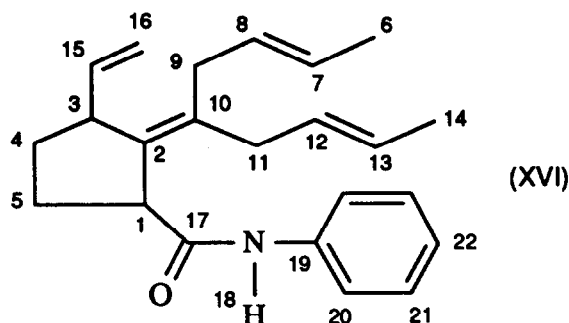
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75.5 MHz, 311 K): C(1) δ = 50.2 (d, J 134 $\pm$ 2); C(2) 144.4 (s); C(3) 49.6 (d, J 130 $\pm$ 2); C(4), C(5) 31.6 (t, J 132 $\pm$ 2), 31.0 (t, J 132 $\pm$ 1); C(6), C(8), C(9) 128.1 (d, J 154 $\pm$ 2), 127.1 (d, J 153 $\pm$ 2), 126.3 (d); C(7) 33.4 (t, J 126 $\pm$ 2); C(10) 17.8 (q, J 126 $\pm$ 1); C(11) 141.2 (d, J 151 $\pm$ 2); C(12) 115.1 (t, J 159 $\pm$ 2, 155 $\pm$ 2); C(13) 171.3 (s); C(15) 137.9 (s); C(16) 119.6 (d, J 162 $\pm$ 2); C(17) 128.9 (d, J 161 $\pm$ 2); C(18) 124.2 (d, J 163 $\pm$ 2).

Herstellung von cis-3-Vinyl-2-[(E)-2,(E)-7-nonadien-5-yliden]cyclopentancarbonsäure-anilid (XVI)

Ansatz: 0.19 g (0.69 mmol) I, 0.25 g (0.76 mmol) V, 7.5 g (139 mmol) III und 0.83 g (6.97 mmol) IV.

Erhalten: 1.23 g (3.68 mmol, 534%) XVI. Die Isolierung des Produktes erfolgte säulenchromatographisch an Kieselgel 60 (Elutionsmittel: Hexan/Et₂O 2/1).

Elementaranalyse: Gef.: C, 82.25; H, 8.81; N, 4.13. C₂₃H₂₉NO (335.5) ber.: C, 82.34; H, 8.71; N, 4.18%. Schmp.: 121°C. MS: *m/z* 355 (*M*⁺). IR (KBr): 3290 ν (N-H), 1655 ν (C=O), 1540 δ (N-H), 990, 965 γ (=C-H), 910 γ (=CH₂) cm⁻¹.



¹H-NMR (CDCl₃, 400.1 MHz, 300 K): H(1) δ = 3.56 (1H, dd, *J*(1,5a) = 5.8 Hz, *J*(1,5b) = 8.2 Hz); H(3) 3.43 (1H, qm, *J*(3,4a) = 7.5 Hz, *J*(3,4b) = 5.0 Hz, *J*(3,15) = 7.0 Hz); H(4a) 1.87 (1H, dq, *J*(4a,4b) = -12.7 Hz, *J*(4a,5a) $\approx$ 7.5 Hz, *J*(4a,5b) $\approx$ 7.1 Hz); H(4b) 1.71 (1H, dtd, *J*(4b,5a) $\approx$ 6.9 Hz, *J*(4b,5b) $\approx$ 6.4 Hz); H(5a) 2.15 (1H, dq, *J*(5a,5b) = -12.8 Hz); H(5b) 2.04 (1H, ddt); H(6) 1.50 (3H, dq, *J*(6,7) = 6.0 Hz, *J*(6,8) = -1.3 Hz, *J*(6,9) = 1.3 Hz); H(7) 5.39 (1H, m); H(8) 5.32 (1H, m, *J*(8,9a) = 6.5 Hz, *J*(8,9b) = 6.5 Hz); H(9a) 2.82 (1H, ddm, *J*(9a,9b) = -14.6 Hz); H(9b) 2.90 (1H, ddm); H(11) 2.76 (2H, dm, *J*(11,12) = 6.1 Hz, *J*(11,13) = -1.2 Hz, *J*(11,14) = 1.3 Hz); H(12) 5.36 (1H, m, *J*(12,13) = 15.1 Hz, *J*(12,14) = -1.3 Hz); H(13) 5.46 (1H, dq, *J*(13,14) = 6.1 Hz); H(14) 1.67 (3H, dq); H(15) 5.88 (1H, ddd, *J*(15,16*E*) = 10.2 Hz, *J*(15,16*Z*) = 17.2 Hz); H(16*E*) 5.09 (1H, dm); H(16*Z*) 5.14 (1H, dm); H(18) 7.78 (1H, s); H(20) 7.45 (2H, d); H(21) 7.28 (2H, t); H(22) 7.06 (1H, t).

¹³C-NMR (DMF-*d*₇, 75.5 MHz, 311 K): C(1) δ = 50.8 (d, *J* 132 $\pm$ 2); C(2) 139.6 (s); C(3) 47.8 (d, *J* 131 $\pm$ 2); C(4) 33.4 (t, *J* 130 $\pm$ 3); C(5) 31.2 (t, *J* 132 $\pm$ 2); C(6), C(14) 17.9 (q, *J* 126 $\pm$ 1), 17.8 (q, *J* 126 $\pm$ 1); C(7), C(13) 126.2 (d, *J* 152 $\pm$ 2), 126.1 (d, *J* 152 $\pm$ 2); C(8), C(12) 129.2 (d, *J* 153 $\pm$ 2), 128.9 (d, *J* 153 $\pm$ 2); C(9), C(11) 36.5 (t, *J* 126 $\pm$ 2), 35.4 (t, *J* 126 $\pm$ 1); C(10) 133.1 (s); C(15) 142.3 (d, *J* 155 $\pm$ 2); C(16) 113.4 (t, *J* 156 $\pm$ 2, 155 $\pm$ 2); C(17) 174.1 (s); C(19) 140.5 (s); C(20) 119.8 (d, *J* 161 $\pm$ 2); C(21) 129.0 (d, *J* 160 $\pm$ 2); C(22) 123.4 (d, *J* 161 $\pm$ 2).

Dank

Frau U.-R. Herbrand danken wir für die sorgfältige Mithilfe bei der Durchführung der Experimente und Frau S. Palm für die Durchführung der ¹³C-NMR- und 2D-INADEQUATE-Spektren.

Literatur

- 1 H. Hoberg, *J. Organomet. Chem.*, 358 (1988) 507.
- 2 H. Hoberg und E. Hernandez, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1986) 544.
- 3 E. Hernandez und H. Hoberg, *J. Organomet. Chem.*, 328 (1987) 403; H. Hoberg und D. Guhl, *J. Organomet. Chem.*, 384 (1990) C43.
- 4 H. Hoberg und E. Hernandez, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 987; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 961.
- 5 E. Hernandez und H. Hoberg, *J. Organomet. Chem.*, 327 (1987) 429.
- 6 H. Hoberg und D. Bärhausen, *J. Organomet. Chem.*, 397 (1990) C20.
- 7 A. Bax, R. Freeman und T.A. Frenkiel, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 2102; A. Bax, R. Freeman, T.A. Frenkiel und M.H. Levitt, *J. Magn. Reson.*, 44 (1982) 409.
- 8 K. Ohno und J. Tsuji, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1971) 247; M. Green, G. Scholes und F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1978) 153.
- 9 H. Hoberg, K. Jenni, K. Angermund und C. Krüger, *Angew. Chem.*, 99 (1987) 141; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 26 (1987) 153; T. Yamamoto, K. Sano und A. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, 109 (1987) 1092; G.K. Yang und R.G. Bergman, *Organometallics*, 4 (1985) 129; E. Lindner, G. Funk und S. Hoehne, *Chem. Ber.*, 114 (1981) 3855; S.J. McLain, J. Sancho und R.R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 5610; G.B. Young und G.M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 5808.