Journal of Organometallic Chemistry, 375 (1989) 245–257
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands
JOM 20049

Nickel(0) induzierte und katalysierte CC-Verknüpfungen von Phenylisocyanat mit funktionalisierten Alkenen

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 28. April 1989)

Abstract

Monosubstituted alkenes $RCH{=}CH_2$ (R = OEt (Ia), SPh (Ib), CO_2Me (Ic)) react with phenyl isocyanate on (Lig)Ni^0 systems to form tricyclohexylphosphane-5-azanickelacyclopentan-4-one-derivatives (V). It is shown that the complexes V are intermediates in the catalytic CC coupling reaction. Further reactions by the system is dependent upon the nature of R. Thus when R = OEt (Ia) a β-elimination is induced, which ultimately leads to 3-ethoxyacrylic acid anilide (XIa), the unsaturated product of a 1/1 CC coupling. On the other hand, when R = CO_2Me (Ic) further insertion of isocyanate occurs, to give 1,5-diphenyl-2,6-dioxo-hexahydropyrimidine-4-acidmethylester (XII). Characteristic features are described, and the reaction mechanisms are discussed.

Zusammenfassung

Monosubstituierte Alkene, $RCH{=}CH_2$, (R = OEt (Ia), SPh (Ib), CO_2Me (Ic)), reagieren mit Phenylisocyanat am (Lig)Ni^0-System zu Tricyclohexylphosphan-5-Azanickelacyclopentan-4-on-Derivaten (V). Es wird gezeigt, daß die Komplexe V Intermediate von Katalysen sind. In Abhängigkeit von R werden unterschiedliche Folgereaktionen eingeleitet. So wird bei R = OEt (Ia) zunächst eine β-H-Eliminierung induziert, die letztlich zum ungesättigten 1/1 CC-Kupplungsprodukt 3-Ethoxyacrylsäureanilid (XIa) führt. Bei R = CO_2Me (Ic) erfolgt hingegen Insertion von weiterem Isocyanat, woraus dann 1,5-Diphenyl-2,6-dioxo-hexahydropyrimidin-4-carbonsäuremethylester (XII) gebildet wird. Die Reaktionsmechanismen werden diskutiert und Besonderheiten aufgezeigt.

Einleitung

Ein Schwerpunkt der metallorganischen Chemie besteht darin, gezielte CC-Verknüpfungen zu präparativ interessanten Produkten zu entwickeln. Von be-

0022-328X/89/$03.50 © 1989 Elsevier Sequoia S.A.

sonderem Interesse ist der Einsatz von Übergangsmetallkomplexen, da diese für katalytische Reaktionsführungen besonders geeignet sind. In diesem Zusammenhang seien die Dimerisation, Oligomerisation und Polymerisation von Alkenen angeführt, die bereits technische Bedeutung erlangt haben [1]. Maßgeschneiderte Katalysatorsysteme induzieren mit hoher Stereoselektivität 1/1 CC-Verknüpfungsreaktionen zwischen Alkenen, wobei die Produkte naturgemäß wiederum ungesättigte Kohlenwasserstoffe sind [2].

Wir haben schon mehrfach gezeigt, daß es auch möglich ist, Alkene mit Kohlendioxid bzw. Isocyanaten so an (Lig)Ni^0-Systemen umzusetzen, daß in katalytischen Reaktionsfolgen ungesättigte Carbonsäuren bzw. Carbonsäureamide zugänglich sind [3,4]. Im folgenden wollen wir nun belegen, daß dieses Reaktionsprinzip nicht nur auf den Einsatz einfacher Alkene des Typs $RCH{=}CH_2$ mit R = H, Me, Ph, $(CH_2)_nCH{=}CH_2$ ($n = 0,2,3$) beschränkt ist, sondern auch auf solche mit R = OEt, SPh, CO_2Me ausgedehnt werden kann.

Wir beschreiben hier Umsetzungen zwischen Phenylisocyanat und den vorgenannten Alkenen am (Lig)Ni^0-System. Zunächst wird die Herstellung, Charakterisierung und einige Eigenschaften, der durch 1/1 CC-Kupplung zugänglichen Azanickelafünfringsysteme vorgestellt. Weiterhin wird dann erläutert, daß bei Einhaltung bestimmter Reaktionsführungen und Variation der Liganden (Ausnutzung sterischer und/oder elektronischer Effekte) die Azanickela-Komplexe Zwischenstufen von Katalysen sind.

Ergebnisse

Stöchiometrische Reaktionen

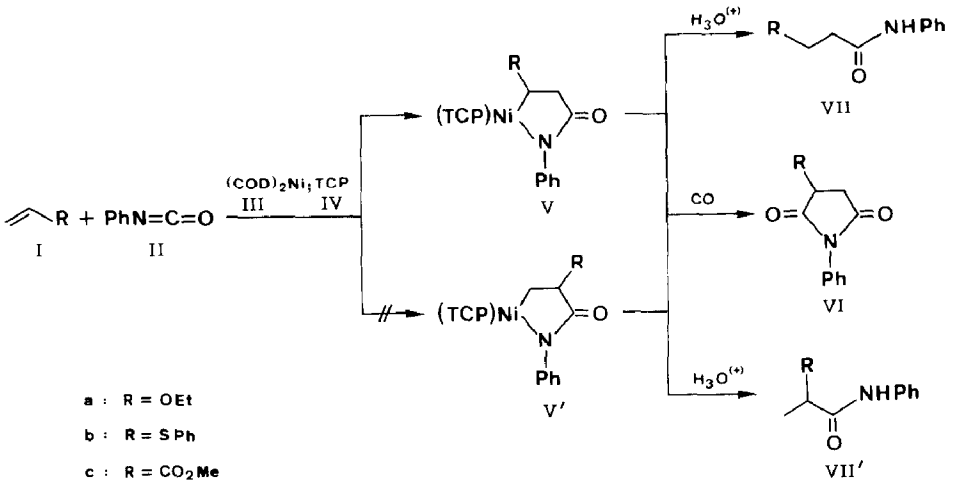
Herstellung der Azanickela-Ringsysteme

In Anlehnung an schon von uns erzielte Ergebnisse [4] wird auch hier zunächst eine Suspension aus Ethylvinylether (Ia), Phenylisocyanat (II), einem Nickel(0)-Komplex, z.B. Bis(cyclooctadien-1,5-)nickel, $(COD)_2Ni$ (III) [5] und Tricyclohexylphosphan, TCP (IV) (Molverhältnis: 2/1/1/1) in THF bei $-78\,^\circ C$ hergestellt. Erwärmt man die Mischung allmählich auf $-10\,^\circ C$, so wechselt die Farbe von blaßgelb nach hellbraun, es erfolgt die Abscheidung eines Niederschlages. Dies deutet darauf hin, daß eine Reaktion eingetreten ist.

Die Elementaranalyse belegt, daß die signifikanten Elemente Ni, N und P im Atomverhältnis 1/1/1 vorliegen, was für die angestrebte 1/1 CC-Kupplung von Ia mit II am (Lig)Ni^0-System zu Va spricht.

Da das Ni/P-Verhältnis in Va 1/1 beträgt, somit formal ein 14e-Komplex vorliegt, ist eine Assoziation zu erwarten [6]. In Übereinstimmung hiermit weist das IR-Spektrum (KBr) eine starke Bande bei 1520 cm^{-1} auf, die einer ν(C=O)-Schwingung zugeordnet werden kann. Die Verschiebung der ν(C=O)-Schwingung zu kleineren Wellenzahlen und die Unlöslichkeit in gängigen Lösungsmitteln belegen eine Assoziation des Komplexes Va. Eine ebenfalls mögliche inter- oder intramolekulare Koordination des O-Atoms der Etherfunktion ist auf Grund der Lage der ν(CO)-Schwingung im IR-Spektrum unwahrscheinlich.

Das durch Umsetzung von Va mit CO entstehende Succinimid VIa gilt als Beleg, daß Va als Nickelafünfring-Komplex und nicht als ein offenkettiger Komplex vorliegt. Es gibt jedoch keine Auskunft über die Regioselektivität der CC-



Schema 1. Stöchiometrische Produkte bei Umsetzung von PhN=C=O mit funktionalisierten Alkenen an (Lig)Ni^0.

Verknüpfung zwischen Ia und II am (Lig)Ni^0-System. Da das elektrophile C-Atom des Isocyanats sowohl mit dem C^1- als auch mit dem C^2-Atom von Ia verknüpft werden kann, sollten prinzipiell zwei Nickelaheterocyclen Va und Va′ entstehen. Die Hydrolyse (2 *N* H_2SO_4) von Va ergibt nur das in β-Position funktionalisierte Propionsäureamid VIIa und nicht das α-Isomere VIIa′ (Schema 1).

Die CC-Kupplungsreaktion zwischen Ia und II am (TCP)Ni^0-System verläuft demnach mit hoher Regioselektivität zu Va und nicht zu Va′. Dieses Rekationsverhalten ist auch schon bei Einsatz des Styrols [7] beobachtet worden und weicht von dem alkylsubstituierter Alkene ab [8].

Wird der im Assoziat Va vorliegende einzähnige Ligand TCP gegen den Chelatbildner 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan, dppe (VIII), ausgetauscht, geht der 14e- in einen 16e-Komplex IXa über.

$$\text{Va} \xrightarrow[-\text{TCP}]{+\text{dppe}} \text{IXa}$$

Als Folge der dadurch bedingten Entassoziierung, ist die ν(C=O)-Bande um etwa 80 Wellenzahlen nach ca. 1600 cm^{-1} verschoben. Wie zu erwarten, ist IXa im Vergleich zu Va nun in CH_2Cl_2 besser löslich, somit einer NMR-spektroskopischen Strukturabsicherung als Nickelafünfringkomplex zugänglich.

Das $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektrum zeigt zwei unterschiedliche Resonanzsignale, die deutlich machen, daß IXa am zentralen Ni-Atom eine annähernd quadratisch planare Geometrie aufweist. In dem ^{13}C-NMR-Spektrum stimmen die Signallagen der drei Ring-C-Atome C^1, C^2, C^3 unter Berücksichtigung des Substituenteneffektes gut mit denen bereits bekannter Nickelaheterocyclen überein [6,7], was wiederum für Va und nicht für Va′ spricht.

Wie Ia reagieren auch Phenylvinylthioether (Ib) und Acrylsäuremethylester (Ic) mit II am (TCP)Ni^0-System unter 1/1 CC-Kupplung zu den entsprechenden Nickelaheterocyclen Vb und Vc.

In ihren typischen Merkmalen stimmen Vb und Vc mit Va überein. Dies wird belegt durch:

(a) Die IR-Spektren weisen ebenfalls ν(C=O)-Schwingungsbanden bei ca. 1500 cm^{-1} auf, was für assoziierte 14e-Komplexe spricht.

(b) Wie bei Va diskutiert, läßt sich auch bei Vb und Vc keine durch Heteroatome der funktionellen Gruppen ausgelöste innter-/intramolekulare Koordination nachweisen.

(c) Einwirkung von CO auf Vb und Vc führt wiederum zu Succinimiden VIb und VIc.

(d) Die Protonolyseprodukte liefern Auskunft über die Art der CC-Verknüpfungsreaktionen. Aus Vb entsteht VIIb, aus Vc nur VIIc. Hinweise auf die Entstehung der Regioisomeren VII′ finden sich nicht.

(e) Durch Ligandenaustausch mit dppe entstehen die löslichen monomeren 16e-Komplexe IXb und IXc. Ihre NMR-Daten sind im experimentellen Teil aufgeführt.

Diese Ergebnisse bestätigen, daß es möglich ist, auch Alkene des Typs $RCH{=}CH_2$ (R = OEt (Ia), SPh (Ib), CO_2Me (Ic)) mit Phenylisocyanat am (TCP)Ni^0-System unter 1/1 CC-Kupplung zu Azanickelacyclopentanon-Komplexen umzusetzen.

Katalytische Reaktionen

Schon mehrfach haben wir diskutiert, daß die durch 1/1 CC-Verknüpfungen zwischen Alkenen und Phenylisocyanat am (Lig)Ni^0-System entstehenden Azanikkelacyclopentanon-Komplexe Zwischenstufen von Katalysen sind. Es galt also zu prüfen, ob dieses Katalyseprinzip auch auf die aus Ia,b,c entstehenden Nickelafünfringkomplexe Va,b,c übertragbar ist.

Wie bereits aufgezeigt, lassen sich Alkene mit Phenylisocyanat II an (Lig)Ni^0 nur dann katalytisch miteinander verknüpfen, wenn bestimmte Rahmenbedingungen eingehalten werden [4]. Von herausragender Bedeutung ist hierbei, daß zum einen die Reaktionstemperatur $> 40\,°C$ ist und zum anderen II immer mit Hilfe einer automatischen Dosiervorrichtung zum Reaktionsgemisch aus Alken und (Lig)Ni^0 gegeben wird, so daß, um Nebenreaktionen zu vermeiden, die Konzentration an II < (Lig)Ni^0 ist [9].

Orientierende Vorversuche zeigten, daß auch Ia und Ic für katalytische Reaktionen geeignet sind. Hingegen führt Ib nur zu polymeren Produkten.

Eine katalytische Umsetzung gestaltet sich folgendermaßen:
In einem Stahlautoklaven wird bei $-30\,°C$ eine Suspension aus Ia, III und Triisopropylphosphit, $P(O^iPr)_3$, (X) (Molverhältnis 20/1/1) in THF vorgelegt. Während der Erwärmung auf $+70\,°C$ wird mittels einer Dosierpumpe eine Lösung von II (ca. 18 Moläquivalente, 1 *M* Lösung in THF) innerhalb von ca. 14 h zugegeben. Die hydrolytische Aufarbeitung liefert neben geringen Mengen an VIIa das Katalyseprodukt XIa in einer Ausbeute von 360% (bezogen auf eingesetztes Ni^0), d.h. ca. 4 von 18 theoretisch möglichen Cyclen werden bereits realisiert.

Dieses Ergebnis macht deutlich, daß die Umsetzung von Ia mit II am (Lig)Ni^0 analog zu denen alkyl- oder arylsubstituierter Alkene verläuft [4].
Wird jedoch Ic mit II am (TCP)Ni^0-System bei einem Molverhältnis Ic/II = 10/5 umgesetzt, entsteht das erwartete 1/1 CC-Verknüpfungsprodukt XIc nur in geringen Mengen an. Hingegen findet sich ein neuartiges cyclisches Produkt XII, dessen Molmasse *m/z* 324 eine 1/2 CC-Verknüpfung aus Ic und II belegt.

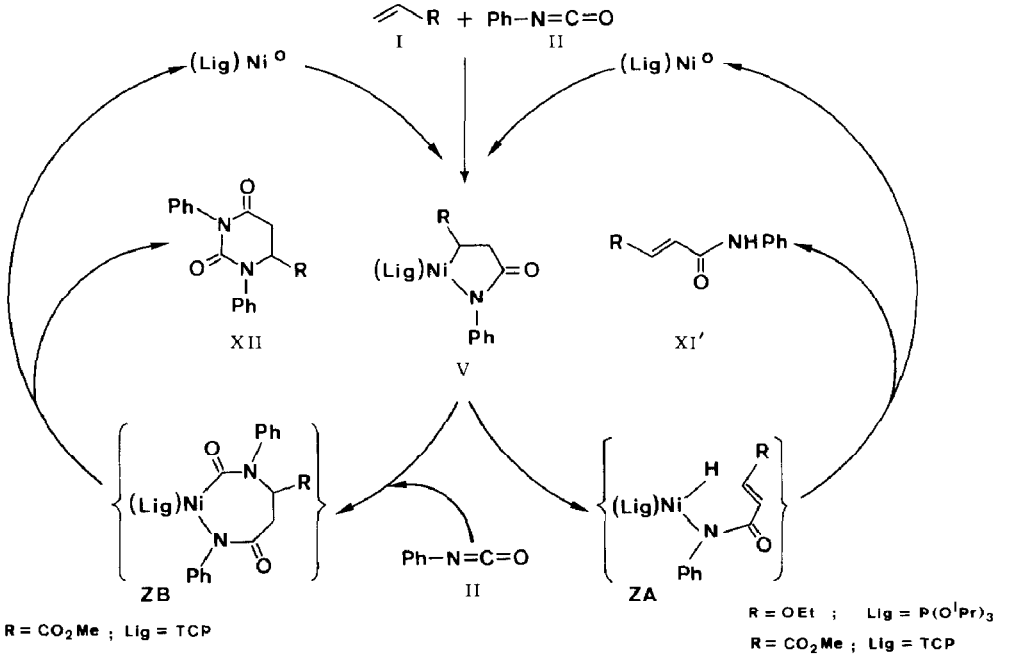
Eine Zunahme an XII sollte sich einstellen, wenn die Konzentration an II erhöht wird. So bewirkt auch die Änderung des Molverhältnisses Ic/II von 10/5 auf 10/20 eine drastische Ausbeutesteigerung des cyclischen Produktes XII auf ca. 610%, d.h. 6 von 10 theoretisch möglichen Cyclen werden so schon erhalten. Als Nebenprodukt entsteht noch ca. 10% XIc.

Aus dem Vorstehenden ergibt sich, daß die in α-Position zum zentralen Ni in Vc fixierte Estergruppe (−I-Effekt) offenbar eine Aktivierung der Ni–C-σ-Bindung für Insertionsreaktionen bewirkt. Der Wechsel vom elektronenreichen π-System Ia zum elektronenarmen Ic eröffnet hier neuartige und unerwartete Reaktionsfolgen. Es bleibt weiteren Versuchen vorbehalten, sowohl durch Optimierung der Reaktionsbedingungen als auch durch Variation der Liganden eine jeweilige Ausbeutesteigerung an XIa bzw. XII zu erhalten, um diese Erkenntnisse dann beim Einsatz anderer π-Systeme auszunutzen.

Zum Mechanismus

Für die katalytischen CC-Verknüpfungen von Ia bzw. Ic mit II am (Lig)Ni^0-System schlagen wir folgende Mechanismen vor (Schema 2):

Gestartet werden die Katalysen zur Bildung sowohl von XI als auch von XII durch eine 1/1 CC-Kupplung von I mit II am (Lig)Ni^0 zu Azanickelaringsystemen V, wobei sich gleichzeitig die Oxidationsstufe von Ni^0 auf Ni^{2+} ändert. In Abhängigkeit vom eingesetzten Alken I und den Liganden werden unterschiedliche Folgereaktionen induziert. So führt bei Einsatz von Ia eine β-H-Eliminierung zur instabilen Zwischenstufe ZA, aus der im Verlauf einer reduktiven Eliminierung das ungesättigte 1/1 CC-Verknüpfungsprodukt XIa freisetzt und der (Lig)Ni^0-Startkomplex regeneriert wird. Abweichend hiervon findet beim Edukt Ic die vorsteh-



Schema 2. Katalysecyclen und Produkte aus monosubstituierten Alkenen und Phenylisocyanat am (Lig)Ni-System.

ende Reaktionsfolge nur in untergeordnetem Maße statt. Statt dessen erfolgt offenbar unter dem Einfluß der Estergruppierung- zunächst die weitere Insertion von II in die Ni–C-σ-Bindung von V unter Ausbildung eines Nickela-sieben-ringes ZB. Eine den Katalysecyclus abschließende reduktive Eliminierung liefert das cyclische 1/2 CC-Verknüpfungsprodukt XII unter gleichzeitiger Abspaltung von (Lig)Ni^0.

Die zur Herstellung der cyclischen Verbindung XII postulierten Nickela-Zwischenstufen, 5-Ring-Komplex und 7-Ring-Komplex vom Typ V bzw. ZB, sind bereits mehrfach bei Umsetzungen von Alkenen und Alkinen mit Heterokumulenen, wie CO_2 [10] und Isocyanaten [11] als Intermediate belegt worden.

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; ^{1}H-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; ^{31}P-NMR-Spektren (H_3PO_4 externer Standard): Bruker WP 80 bei 32.4 MHz. Die Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium der Firma Dornis & Kolbe, Mülheim a.d. Ruhr, durchgeführt.

Herstellung des Azanickelacyclopentanons Va (typische Arbeitsvorschrift)

Zu 2.33 g (8.47 mmol) $(COD)_2Ni$ (III) [5] in ca. 80 ml THF werden bei −78°C 2.37 g (8.47 mmol) TCP (IV), 1.11 g (9.32 mmol) Phenylisocyanat (II) und 1.22 g (16.94 mmol) Ethylvinylether (Ia) gegeben. Unter Rühren wird auf −10°C erwärmt, es entsteht eine braungelbe Suspension, die nach zwei Tagen eingeengt und mit kaltem Pentan versetzt wird. Der ausgefallene Feststoff wird bei −10°C abfiltriert, mit kaltem Pentan gewaschen und am Hochvakuum getrocknet.

Erhalten: 4.12 g (7.77 mmol, 91.7%) Va.

Elementaranalyse: Gef.: C, 65.70; H, 7.95; N, 2.64; P, 6.02; Ni, 11.40; $C_{29}H_{46}NO_2PNi$ (530.4) ber.: C, 65.67; H, 8.74; N, 2.64; O, 6.03; P, 5.84; Ni, 11.06%. Schmp. (Zers.) 145°C. IR (KBr): 1520 ν(C=O), 1050 ν(CO) cm^{-1}.

Herstellung von Vb. Ansatz: 3.18 g (11.56 mmol) III. 3.23 g (11.56 mmol) IV. 1.73 g (12.72 mmol) Ib. 1.51 g (12.72 mmol) II. in ca. 40 ml THF.

Erhalten: 5.73 g (9.64 mmol, 83.4%) Vb.

Elementaranalyse: Gef.: C, 66.21; H, 8.10; N, 2.34; S, 5.79; P, 5.42; Ni, 10.55; $C_{33}H_{46}NOSPNi$ (594.5) ber.: C, 66.67; H, 7.79; N, 2.35; O, 2.69; S, 5.39; P, 5.21; Ni, 9.87%. Schmp. (Zers.) 170°C. IR(KBr): 1510 ν(C=O) cm^{-1}.

Herstellung von Vc. Ansatz: 1.74 g (6.3 mmol) III. 1.77 g (6.3 mmol) IV. 0.54 g (6.3 mmol) Ic. 0.75 g (6.3 mmol) II. in ca. 40 ml THF.

Erhalten: 2.1 g (3.86 mmol, 61.2%) Vc.

Elementaranalyse: Gef.: C, 63.81; H, 8.40; N, 2.61; P, 5.58; Ni, 10.79; $C_{29}H_{44}NO_3PNi$ (544.4) ber.: C, 63.98; H, 8.15; N, 2.57; O, 8.2; P, 5.69; Ni, 10.78%. Schmp. (Zers.) 174°C. IR(KBr): 1700 ν(COOMe), 1510 ν(C=O) cm^{-1}.

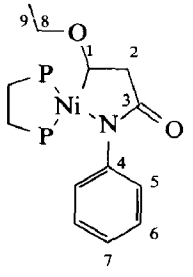
Ligandenaustausch mit dppe (typische Arbeitsvorschrift)

Herstellung von IXa. Zu 1.27 g (2.39 mmol) Va in ca. 40 ml THF werden bei

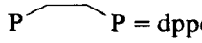
−78°C 1.14 (2.87 mmol) dppe gegeben und innerhalb von 16 h auf 0°C erwärmt. Die klare rote Lösung wird eingeengt, mit 40 ml Diethylether, Et_2O, versetzt, anschließend der ausgefallene gelbe Feststoff abfiltriert, gewaschen mit Et_2O und am Hochvakuum getrocknet.

Erhalten: 0.88 g (1.36 mmol, 56.8%) IXa.

Elementaranalyse: Gef.: C, 68.02; H, 6.39; N, 2.25; P, 9.42; Ni, 8.91; $C_{37}H_{37}NO_2P_2Ni$ (648.4) ber.: C, 68.54; H, 5.75; N, 2.16; O, 4.94; P, 9.55; Ni, 9.06%. Schmp. 156°C. IR(KBr): 1610 ν(C=O), 1050 ν(CO).



(IXa)



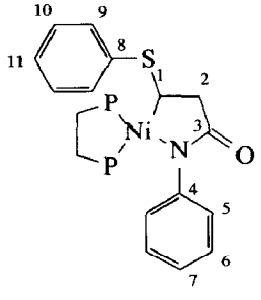
P = dppe

$^{31}P\{^1H\}$-NMR, δ (ppm), J(Hz), CD_2Cl_2, −30°C: 56.2 d (J 10.1), 39.2 d (J 10.1). ^1H-NMR, δ (ppm), J (Hz), CD_2Cl_2, −30°C: H(1): 3.73 m (1H) (J(HP) 12.5, J 4.6, 1.8); H(2a): 2.37 m (1H) (J(HP) 21, J − 16.8, 1.8); H(2b): 2.87 m (1H) (J(HP) 1.8, J − 16.8, 4.6); H(8a): 3.23 m (1H) (J − 8.6); H(8b) 2.49 (1H) (J − 8.6); H(9): 0.88 t (3H).

^{13}C-NMR, δ (ppm), J (Hz), CD_2Cl_2, −30°C: C(1): 74.6 d (J(PC) 22.7, 66.5, J(CH) 149 ± 1); C(2): 45.6 t (J(CH) 125 ± 1); C(3): 185.6 s (J(PC) 1.9, 9.7); C(4): 152.4 s (J(PC) 1.0, 3.6); C(5), C(6): 127.21 d, 127.16 d (J(CH) 158 ± 2); C(7): 122.6 d (J(CH) 160 ± 2); C(8): 65.5 t (J(PC) 4.0, J(CH) 141 ± 1); C(9) 15.5 q (J(CH) 126 ± 1).

Herstellung von IXb. Ansatz: 1.65 g (2.77 mmol) Vb. 1.22 g (3.06 mmol) dppe. in ca. 40 ml THF. Reaktionstemperatur: −78 bis −20°C. Erhalten: 1.33 g (1.87 mmol, 67.4%) IXb.

Elementaranalyse: Gef.: C, 68.76; H, 5.66; N, 2.03; S, 4.3; P, 8.58; Ni, 8.16; $C_{41}H_{37}NOSP_2Ni$ (712.5) ber.: C, 69.2; H, 5.2; N, 2.0; O, 2.3; S, 4.5; P, 8.7; Ni, 8.24%. Schmp. 162°C. IR(KBr): 1600 ν(C=O) cm^{-1}.



(IXb)

P = dppe

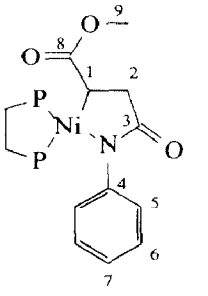
$^{31}P\{^1H\}$-NMR, δ (ppm), J (Hz), CD_2Cl_2, −30°C: 59.5 d (J 11.0), 48.5 d (J 11.0). ^1H-NMR, δ (ppm), J (Hz), CD_2Cl_2, −30°C: H(1) 2.61 m; H(2): 3.22 m. ^{13}C-NMR, δ (ppm), J (Hz), CD_2Cl_2, −30°C: C(1): 33.8 d (J(CP) 21.1, 57.0,

J(CH) 150 ± 1); C(2): 45.9 t (J(CP) 1.8, J(CH) 123 ± 1); C(3): 185.3 s (J(CP) 1.6, 7.6); C(4): 152.2 s (J(CP) 1.0, 3.6); C(5), C(6): 127.1 d (J(CH) 159 ± 2); C(7): 122.5 d (J(CH) 158 ± 2); C(8): 140.7 s (J(PC) 4.4); C(9): 126.8 d (J(CH) überlagert); C(10): 127.9 d (J(CH) 160 ± 2); C(11): 124.0 d (J(CH) 161 ± 2).

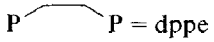
Herstellung von IXc. Ansatz: 1.14 g (2.09 mmol) Vc. 0.92 g (2.31 mmol) dppe. in ca. 40 ml THF. Reaktionstemperatur: −78 bis −20 °C. Erhalten: 0.70 g (1.1 mmol, 50.6%) IXc.

Elementaranalyse: Gef.: C, 66.34; H, 5.79; N, 2.20; P, 9.58; Ni, 9.10; $C_{37}H_{35}NO_3P_2Ni$ (662.4) ber.: C, 67.09; H, 5.32; N, 2.12; O, 7.24; P, 9.35; Ni, 8.86%.

Schmp. (Zers.) 210 °C. IR(KBr): 1700 ν(COOMe), 1610 ν(C=O) cm^{-1}.



(IXc)

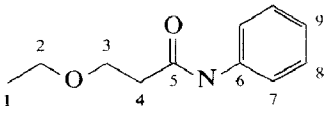


$^{31}P\{^1H\}$-NMR, δ (ppm), J (Hz), CD_2Cl_2, −30 °C: 56.8 d (J 16.2), 44.0 d (J 16.2). ^1H-NMR, δ (ppm), J (Hz), CD_2Cl_2, −30 °C: breite nicht aufgelöste Signale. ^{13}C-NMR, δ (ppm), J (Hz), CD_2Cl_2, −30 °C: C(1): 28.9 d (J(CP) 17.6, 46.8, J(CH) 142 ± 1); C(2): 39.1 t (J(CP) nicht aufgelöst, J(CH) 128 ± 1); C(3): 187.0 s (J(CP) n.a., 8.1); C(4): 151.2 s (J(CP) 3.4); C(5): 127.0 d (J(CH) 160 ± 2); C(6): 127.7 d (J(CH) 159 ± 2); C(7): 123.0 d (J(CH) 159 ± 2); C(8): 178.5 s (J(CP) 4.0); C(9): 50.0 q (J(CH) 145 ± 1).

Hydrolyse von Va (typische Arbeitsvorschrift)

2.46 g (4.64 mmol) Va werden in ca. 20 ml Et_2O suspendiert, auf 0 °C gekühlt und mit 15 ml 2 N H_2SO_4 versetzt. Anschließend wird langsam auf +20 °C erwärmt, mit Et_2O mehrfach extrahiert, die organische Phase über $MgSO_4$ getrocknet, das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand säulenchromatographisch (Kieselgel 60, Elutionsmittel: Toluol/Et_2O 1/1) aufgetrennt.

Erhalten: 0.370 g (1.9 mmol, 41.3%) VIIa. Schmp. 35 °C, MS: m/z 193 (M^+). IR (KBr): 3300 ν(NH), 1665 ν(C=O), 1110 ν(CO) cm^{-1}



(Va)

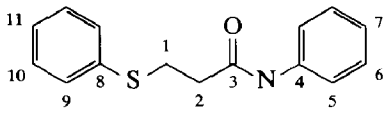
^1H-NMR, δ (ppm), J (Hz), Aceton-d_6, 20 °C: H(1): 1.26 t (3H) (J 7); H(2): 3.56 q (2H) (J 7); H(3): 3.75 t (2H) (J 6); H(4): 2.61 t (2H) (J 6); H(7): 7.46 m (2H); H(8): 7.28 m (2H); H(9): 7.04 m (1H); H(NH): 8.53 s (1H).

$^{13}C\{^1H\}$-NMR, δ(ppm), Aceton-d_6, 20 °C: C(1): 15.4 q; C(2),C(3): 66.6 t, 67.0 t; C(4): 38.5 t; C(5): 170.2; C(6): 140.1 s; C(7): 120.1 d; C(8): 129.4 d; C(9): 124.0 d.

Hydrolyse von Vb

Ansatz: 1.50 g (2.53 mmol) Vb. in ca. 30 ml Et_2O. Reaktionstemperatur: 20 °C. Erhalten: 0.182 g (0.7 mmol, 28%) VIIb.

Elementaranalyse: Gef.: C, 70.1; H, 5.82; N, 5.44; S, 12.36; $C_{15}H_{15}NOS$ (257.4) ber.: C, 70.01; H, 5.88; N, 5.44; O, 6.22; S, 12.46%. Schmp. 47 °C, MS: *m/z* 257 (M^+). IR (KBr): 3320 ν(NH), 1670 ν(C=O).



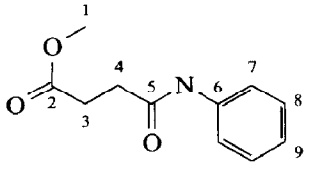
(Vb)

^{1}H-NMR, δ (ppm), J (Hz), Aceton-d_6, 20 °C: H(1): 2.70 t (2H) (J 7.2); H(2): 3.29 t (2H) (J 7.2); H(5): 7.63 m (2H); H(7): 7.04 m (1H); H(6), H(9), H(10), H(11): 7.19–7.40 m (7H); H(NH): 9.2 s (1H).

^{13}C-NMR, δ (ppm), J (Hz), Aceton-d_6, 20 °C: C(1): 29.1 t (J(CH) 142 ± 1); C(2): 37.2 t (J(CH) 128 ± 2); C(3): 169.7 s; C(4): 140.0 s; C(5): 119.9 d (J(CH) 161 ± 1); C(6), C(9), C(10): 129.4 d, 129.2 d, 129.6 d; C(7): 123.9 d (J(CH) 163 ± 1); C(8): 136.9 s; C(11): 126.5 d (J(CH) überl.).

Hydrolyse von Vc

Ansatz: 1.79 g (3.29 mmol) Vc. in ca. 30 ml Et_2O. Reaktionstemperatur: 20 °C. Erhalten: 0.219 g (1.06 mmol, 32.3%) VIIc. Schmp. 107 °C, MS: *m/z* 207 (M^+). IR (KBr): 3360 ν(NH), 1725, 1685 ν(C=O) cm^{-1}.



(Vc)

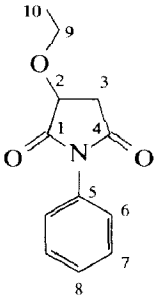
^{1}H-NMR, δ (ppm), J (Hz), $CDCl_3$, 20 °C: H(1): 3.69 s (3H); H(3), H(4): 2.66, 2.74 m (4H) (J 6); H(7) 7.49 m (2H); H(8): 7.28 m (2H); H(9): 7.09 m (1H); H(NH): 7.84 s (1H). ^{13}C-NMR, δ (ppm), J (Hz), $CDCl_3$, 34 °C: C(1): 52.0 q (J(CH) 147 ± 1); C(2): 173.6 s; C(3), C(4): 32.3 t (J(CH) 131 ± 2), 29.4 t (J(CH) 131 ± 2); C(5): 169.6 s; C(6): 137.9 s; C(7): 119.9 d (J(CH) 163 ± 2); C(8): 129.0 d (J(CH) 162 ± 2); C(9): 124.3 d (J(CH) 162 ± 2).

Umsetzung von Va mit CO (typische Arbeitsvorschrift)

1.28 g (2.41 mmol) Va werden in ca. 20 ml THF bei −78 °C suspendiert. Das Argon wird abgepumpt, mit CO aufgefüllt und innerhalb von 20 h auf +20 °C erwärmt, wobei 190 ml (7.9 mmol) CO aufgenommen werden. Es bildet sich eine gelbe Lösung, die mit 20 ml 5% 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: 0.272 g (1.24 mmol, 51.5%) VIa.

Elementaranalyse: Gef.: C, 66.36; H, 6.25; N, 6.60; N, 6.60; $C_{12}H_{13}NO_3$ (219.2) ber.: C, 65.74; H, 5.98; N, 6.40; O, 21.88%.
Schmp. 98 °C, MS: *m/z* 219 (M^+).

IR (KBr): 1710 ν(C=O), 1390 ν(C–N), 1120 ν(CO) cm^{-1}.



(VIa)

^{1}H-NMR, δ (ppm), J (Hz), $CDCl_3$, 20 °C: H(2): 4.42 dd (1H) (J 4.4, 8.3); H(3a) 2.78 dd (1H) (J – 18.3, 4.4); H(3b): 3.14 dd (1H) (J – 18.3, 8.3); H(6), H(7), H(8): 7.1–7.5 m (5H); H(9a): 3.72 m (1H) (J – 9.2, 7.0); H(9b): 4.04 m (1H) (J – 9.2, 7.0); H(10): 1.26 t (3H) (J 7.0).

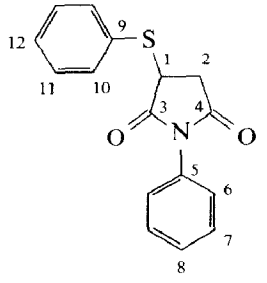
^{13}C-NMR, δ (ppm), J (Hz), $CDCl_3$, 34 °C: C(1), C(4): 174.8 s, 173.2 s; C(2): 73.4 d (J(CH) 147 ± 2); C(3): 36.6 t (J(CH) 136 ± 1); C(5): 131.6 s; C(6): 126.4 d (J(CH) 163 ± 2); C(7): 129.2 d (J(CH) 162 ± 2); C(8): 128.7 d (J(CH) 162 ± 2); C(9): 67.2 t (J(CH) 140,145 ± 2); C(10): 15.2 q (J(CH) 127 ± 1).

Umsetzung von Vb mit CO

Ansatz: 1.34 g (2.26 mmol) Vb. 148 ml (6.6 mmol) CO. in ca. 30 ml THF. Erhalten: 0.194 g (0.68 mmol, 30.3%) VIb. Schmp. 141 °C, MS: m/z 283 (M^+). IR (KBr): 1710 ν(C=O), 1390 ν(C–N) cm^{-1}.

^{1}H-NMR, δ (ppm), J(Hz), $CDCl_3$, 20 °C: H(1): 4.11 dd (1H) (J 4.0, 9.5); H(2a): 2.85 dd (1H) (J 4.0, – 19.0); H(2b): 3.28 dd (1H) (J 9.5, – 19); H(6–8), H(10–12): 7.0–7.6 m (10H).

^{13}C-NMR, δ (ppm), J (Hz), $CDCl_3$, 20 °C: C(1): 44.0 d (J(CH) 147 ± 1); C(2): 36.9 t (J(CH) 135 ± 1); C(3): 174.5 s; C(4): 173.5 s; C(5): 131.4 s;

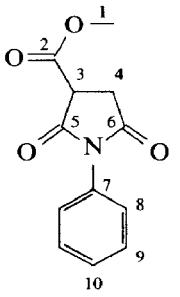


(VIb)

C(6): 126.3 d (J(CH) 161); C(7), C(11): 129.0, 129.4 d; C(8): 128.7 d; C(9): 129.7 s; C(10): 134.9 d (J(CH) 162); C(12): 129.6 d.

Umsetzung von Vc mit CO

Ansatz: 1.46 g (2.68 mmol) Vc. 165 ml (7.4 mmol) CO. in ca. 30 ml THF. Erhalten: 0.204 g (0.88 mmol, 32.7%) VIc. Schmp. 60 °C, MS: m/z 233 (M^+). IR (KBr): 1740, 1710 ν(C=O), 1390 ν(C–N) cm^{-1}.



(VIc)

^{1}H-NMR, δ (ppm), J (Hz), Aceton-d_6, 20 °C: H(1): 3.78 s (3H); H(3): 4.11 m (1H); H(4): 3.16 m (2H); H(8), H(9), H(10): 7.2–7.6 m (5H).

^{13}C-NMR, δ (ppm), J (Hz), Aceton-d_6, 20 °C: C(1) 53.1 q; C(2), C(5), C(6): 175.0, 172.3, 169.2 s; C(3): 47.4 d; C(4): 33.1 t; C(7): 133.4 s; C(8): 127.5 d; C(9) 129.5 d; C(10) 129.0 d.

Katalytische Darstellung von XIa

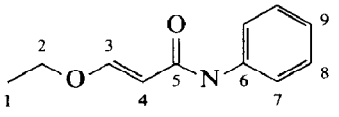
In einen auf −30 °C gekühlten Stahlautoklaven (200 ml) wird eine Suspension aus 0.22 g (0.8 mmol) III, 0.17 g (0.8 mmol) X und 1.15 g (16 mmol) Ia in ca. 30 ml THF eingefüllt. Unter Rühren werden 1.71 g (14.1 mmol) II als 1 *M* Lösung in THF mit einer Dosierpumpe [12] innerhalb von 14 h in die Reaktionsmischung gepumpt und gleichzeitig auf +70 °C erwärmt. Nach einer Reaktionszeit von weiteren 60 h hydrolysiert man die erkaltete Lösung mit ca. 10 ml 2 *N* H_2SO_4. Anschließend wird mehrfach mit Et_2O extrahiert, die organische Phase über $MgSO_4$ getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wird säulenchromatographisch (Kieselgel 60, Elutionsmittel: Toluol/Et_2O 1/1) aufgetrennt.

Erhalten: 0.5484 g (2.87 mmol, 20%) XIa.

Elementaranalyse: Gef.: C, 69.17; H, 6.80; N, 7.36; $C_{11}H_{13}NO_2$ (191.2) ber.: C, 69.09; H, 6.85; N, 7.32; O, 16.73%.

Schmp. 142 °C, MS: m/z 191 (M^+).

IR(KBr): 3250 ν(NH), 1660, 1620 ν(C=O/C=C), 1240, 1160 ν(CO) cm^{-1}.



(XIa)

^{1}H-NMR, δ (ppm), J (Hz), $CDCl_3$, 20 °C: H(1): 1.26 t (3H) (J 7.1); H(2): 3.79 q (2H) (J 7.1); H(3): 7.59 d (1H) (J 12.1); H(4): 5.41 d (1H) (J 12.1); H(7): 7.56 m (2H); H(8): 7.27 m (2H); H(9): 7.05 m (1H); H(NH): 7.93 s.

^{13}C-NMR, δ (ppm), J (Hz), $CDCl_3$, 38 °C: C(1): 14.5 q (J(CH) 127 ± 1); C(2): 67.2 t (J(CH) 145 ± 1); C(3): 160.9 d (J(CH) 182 ± 2); C(4): 99.2 d (J(CH) 158 ± 2); C(5): 165.6 s; C(6): 138.5 s; C(7): 120.2 d (J(CH) 162 ± 3); C(8): 128.8 d (J(CH) 160 ± 2); C(9): 123.8 (J(CH) 163 ± 2).

Katalytische Darstellung von XII

Eine Suspension aus 0.2 g (0.73 mmol) III, 0.2 g (0.73 mmol) IV und 0.63 g (7.3 mmol) Ic in ca. 40 ml THF werden in einen auf −30 °C gekühlten Stahlautoklaven (200 ml) gefüllt. Unter Rühren werden 1.73 g (14.55 mmol) II in Form einer 1 *M*-THF-Lösung mit einer Dosierpumpe [12] innerhalb von 7 h in die Reaktionsmischung gegeben und gleichzeitig auf +70 °C erwärmt. Nach einer Reaktionszeit

von weiteren 16 h hydrolysiert man die erkaltete Lösung mit ca. 10 ml 2 *N* H_2SO_4. Die weitere Aufarbeitung erfolgt wie oben beschrieben.

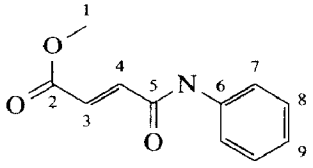
Erhalten: 0.012 g (0.06 mmol, 0.8%) XIc. 1.429 g (4.4 mmol, 60.4%) XII.

XIc: Elementaranalyse: Gef.: C, 64.56; H, 5.51; N, 6.84; $C_{11}H_{11}NO_3$ (205.2) ber.: C, 64.4; H, 5.4; N, 6.8; O, 23.4%. Schmp. 145 °C; MS: *m/z* 205 (M^+).

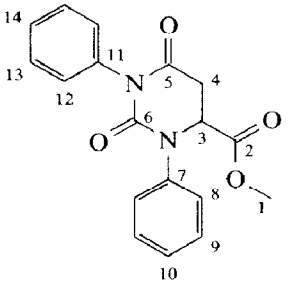
IR(KBr): 3240 ν(NH), 1720 ν(COOMe), 1660 ν(C=O) cm^{-1}.

^{1}H-NMR, δ (ppm), *J* (Hz), Aceton-d_6, 20 °C: H(1): 3.77 s (3H); H(3), H(4): 6.84, 7.24 d (1H) (*J* 15.0); H(7): 7.76 m (2H); H(8): 7.34 m (2H); H(9): 7.11 m (1H); H(NH): 9.65 s (1H).

^{13}C-NMR, δ (ppm), *J* (Hz), Aceton-d_6, 20 °C: C(1): 51.9 q (*J*(CH) 148 ± 2); C(2), C(5): 165.8 s, 161.9 s; C(3), C(4): 137.9 d (*J*(CH) 160 ± 2), 130.1 d (*J*(CH) 163 ± 2); C(6): 139.1 s; C(7): 120.0 d (*J*(CH) 158 ± 2); C(8): 129.2 d (*J*(CH) 158 ± 2); C(9): 124.6 d (*J*(CH) 161 ± 2).



(XIc)



(XII)

XII: Elementaranalyse: Gef.: C, 66.84; H, 4.89; N, 8.76; $C_{18}H_{16}N_2O_4$ (324.1) ber.: C, 66.66; H, 5.0; N, 8.64; O, 19.73%. Schmp. 157 °C: MS: *m/z* 324 (M^+). IR(KBr): 1720, 1710 ν(C=O) cm^{-1}.

^{1}H-NMR, δ (ppm), *J* (Hz), $CDCl_3$, 20 °C: H(1): 3.61 s (3H); H(3): 4.87 dd (1H) (*J* 4.7, 3.6); H(4a): 2.93 dd (1H) (*J* 4.7, −17.6); H(4b): 3.10 dd (1H) (*J* 3.6, −17.6); H(8), H(12): 7.50 m (4H); H(9), H(13): 7.25 m (4H); H(10), H(14): 7.40 m (2H).

^{13}C-NMR, δ (ppm), *J* (Hz), $CDCl_3$, 20 °C: C(1) 52.2 q (*J*(CH) 148 ± 2); C(2): 169.2 s; C(3): 56.6 d (*J*(CH) 146 ± 2); C(4): 33.0 t (J(CH) 131 ± 2); C(5): 170.5 s; C(6): 153.8 s; C(7): 135.0 s; C(8): 122.9 d; C(9), C(13): 129.5 d, 129.1 d; C(10) 126.2 d; C(11): 131.7 s; C(12): 126.5 d; C(14): 128.4 d.

Dank

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

Literatur

1 P. Heimbach, P.W. Jolly und G. Wilke, Adv. Organomet. Chem., 8 (1970) 29; G. Wilke, J. Organomet. Chem., 200 (1980) 349.

2 B. Bogadanovic, Angew. Chem., 85 (1973) 1013, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 12 (1973) 954; G. Wilke, Angew. Chem., 100 (1988) 189; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 27 (1988) 185.

3 H. Hoberg, S. Groß und A. Milchereit, Angew. Chem., 99 (1987) 567; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 26 (1987) 571.

4 H. Hoberg, J. Organomet. Chem., 358 (1988) 507; H. Hoberg und D. Guhl, Angew. Chem., im Druck.
5 B. Bogdanovic, M. Kröner und G. Wilke, Ann. Chem., 699 (1966) 1.
6 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.
7 H. Hernandez und H. Hoberg, J. Organomet. Chem., 315 (1986) 245.
8 H. Hoberg, K. Sümmermann, E. Hernandez, C. Ruppin und D. Guhl, J. Organomet. Chem., 344 (1988) C35.
9 H. Hoberg, B.W. Oster, C. Krüger und Y.H. Tsay, J. Organomet. Chem., 252 (1983) 365.
10 H. Hoberg, D. Schaefer, G. Burkhart, C. Krüger, M.J. Romao, J. Organomet. Chem., 266 (1984) 203; H. Hoberg, Y. Perez, C. Krüger und Y.H. Tsay, Angew. Chem., 99 (1987) 237; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 26 (1987) 771.
11 H. Hoberg und B.W. Oster, J. Organomet. Chem., 252 (1983) 359.
12 RCZ-Präzisionspumpe M16 der Firma Reichelt, Chemietechnik, Heidelberg (B.R.D.)