

INTERMOLEKULARE CC-VERKNÜPFUNG VON AZANICKELACYCLOPENTANONEN, α,ω -DISÄUREAMIDE AUS ALKENEN UND PHENYLISOCYANAT

HEINZ HOBERG* und ELISA HERNANDEZ

*Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Postfach 10 13 53, Kaiser-Wilhelm Platz 1,
 D-4330 Mülheim a.d. Ruhr 1 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 18. März 1986)

Summary

The reaction mode of the nickela five-membered ring complexes, prepared from phenyl isocyanate and the alkenes ethene, propene and styrene at $(\text{Lig})\text{Ni}^0$ systems, with oxidizing reagents such as FeCl_3 and iodine are reported. Depending on the ligands, either unsaturated acid amides are formed or α,ω -diacid amides result by intermolecular C–C bond formation. In this way the azanickela seven-membered ring complexes yield linear 1,8-diacid amides.

Zusammenfassung

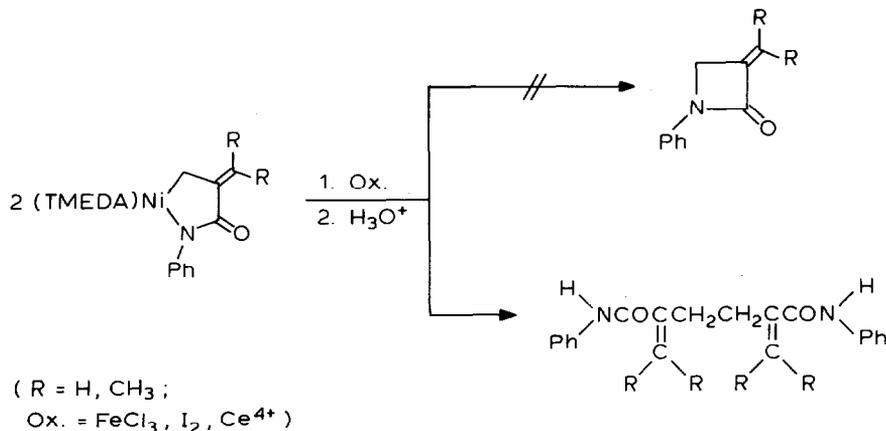
Das Reaktionsverhalten der aus Phenylisocyanat und den Alkenen Ethen, Propen und Styrol an $(\text{Lig})\text{Ni}^0$ -Systemen entstehenden Nickela-Fünfringkomplexen gegenüber Oxidationsmitteln wie FeCl_3 oder Jod wird aufgeführt. In Abhängigkeit vom Liganden entstehen neben ungesättigten Carbonsäureamiden noch die im Verlauf einer intermolekularen CC-Verknüpfung gebildeten α,ω -Disäureamide. Aus dem Azanickela-Siebenringkomplex lassen sich auf diesem Wege lineare 1,8-Disäureanilide gewinnen.

Einleitung

An $(\text{Lig})\text{Ni}^0$ -Systemen werden Isocyanate so aktiviert, dass sie mit Aldehyden [1], Iminen [2], Alkinen [3], Alkenen [4], 1,2-Dienen [5] sowie 1,3-Dienen [6] im Sinne einer oxidativen Kupplung unter 1/1-Verknüpfung zu Nickela-Ringkomplexen reagieren. Auf die Bedeutung dieser neuartigen Kupplungsprodukte sowohl für die Katalyse [7], als auch für den gezielten Einsatz in der präparativen Chemie [8], haben wir schon hingewiesen.

Bekannt ist weiterhin, dass Oxidationsmittel wie z.B. Ce^{4+} -Salze bei Einwirkung auf Heteroferra-Ringkomplexe eine intramolekulare Verknüpfung zu β -Lactamen induzieren [9].

Wir haben versucht, dieses Reaktionsprinzip auch auf die aus Isocyanaten und CC-Doppelbindungssystemen an $(\text{Lig})\text{Ni}^0$ entstehenden Azanickelacyclopentanone zu übertragen. In einer Kurzmitteilung wurde schon gezeigt, wie sich die aus 1,2-Dienen und Phenylisocyanat an $(\text{Lig})\text{Ni}^0$ zugänglichen Nickela-Fünfringe gegenüber den Oxidationsmitteln FeCl_3 , Jod oder Ce^{4+} -Salzen verhalten. Es erfolgte hierbei keine intra- sondern eine neuartige intermolekulare CC-Verknüpfungsreaktion. In guten Ausbeuten werden α,ω -Disäureamide gebildet [10].

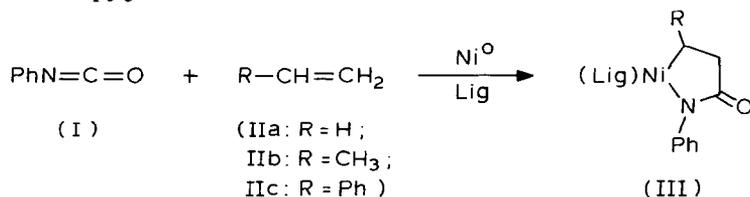


Wir wollen nun belegen, dass sich diese CC-Verknüpfungsreaktion auch auf die aus Alkenen und Phenylisocyanat entstehenden Azanickelacyclopentanone vom Typ III ausdehnen lässt, somit eine breitere Anwendungsmethode zur Herstellung von α,ω -Disäureamiden vorliegt.

Ergebnisse

Die aus Phenylisocyanat (I) und den Alkenen Ethen (IIa), Propen (IIb) und Styrol (IIc) an verschiedenen $(\text{Lig})\text{Ni}^0$ -Systemen in THF entstehenden Fünfring-Komplexe (III) wurden auf ihr Oxidationsverhalten gegenüber FeCl_3 und Jod getestet.

Es sei zunächst angemerkt, dass bei der Umsetzung von I mit dem monosubstituierten Alken IIb an $(\text{Lig})\text{Ni}^0$ zwei regioisomere CC-Kupplungsprodukte vom Typ III entstehen: **a** mit der Methylgruppe in α -, und **b** der Methylgruppe in β -Position zum Nickel ($\mathbf{a/b} = 95/5$) [11]. Für die vorliegenden Untersuchungen wurde der geringe Anteil des β -Isomeren in den folgenden Untersuchungen nicht berücksichtigt. Aus Styrol (IIc) und I entsteht an $(\text{Lig})\text{Ni}^0$ sowohl mit $\text{Lig} = \text{TCP}$ als auch bipy jeweils nur das α -Isomere.



(Lig = TCP: Tricyclohexylphosphan ;
bipy: α,α' -Bipyridyl)

Lässt man auf die Fünfring-Komplexe III die Oxidationsmittel FeCl_3 (THF) oder Jod (Acetonitril) einwirken, so zeigte sich, dass die Umsetzungen nicht einheitlich verlaufen. Vor allem sei hervorgehoben, dass sich auch hier keine Hinweise auf die angestrebte intramolekulare Abreaktion, die zu β -Lactamen (IV) führen sollte, ergaben.

Die hydrolytische Aufarbeitung lieferte hingegen zwei Hauptprodukte V und VI.

Das ungesättigte Carbonsäureanilid (V) setzt sich aus je einem Moläquivalent I und II zusammen, es ist somit ein Isomer zu IV. Da sich das Lactam IV unter den Reaktionsbedingungen jedoch nicht in V umlagert, muss die Entstehung von V aus III nach einem anderen Mechanismus als über IV erfolgen.

Die α,ω -Disäureanilide (VI) resultieren aus einer intermolekularen CC-Verknüpfungsreaktion aus zwei Moläquivalenten III, wobei dies formal an der in III vorliegenden Ni-C- σ -Bindung erfolgt.

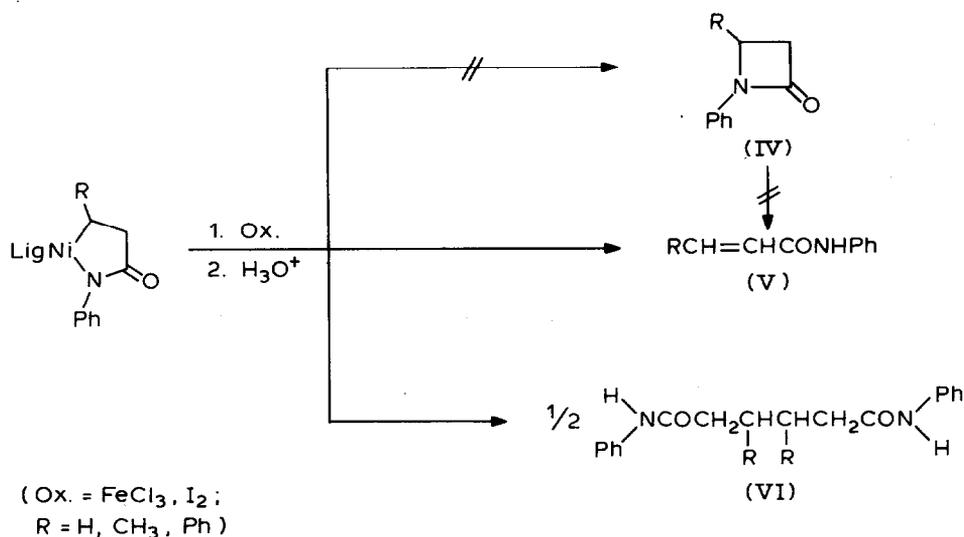


TABELLE 1

AUSBEUTEN AN V UND VI BEI DER UMSETZUNG VON III MIT OXIDATIONSMITTELN (Ox.) FeCl_3 (1/2, THF), ODER JOD (1/1, Acetonitril) (TCP = Tricyclohexylphosphan, bipy = α,α' -Bipyridyl)

Nr.	Ligand	R	Ox.	Ausbeute (%) ^a	
				V	VI
IIIa	TCP	H	FeCl_3	20	12
IIIa	TCP	H	Jod	7	54
IIIa	bipy	H	FeCl_3	3	80
IIIb	TCP	CH_3	FeCl_3	55 ^b	4
IIIb	TCP	CH_3	Jod	33	5
IIIb	bipy	CH_3	FeCl_3	15	16
IIIb	bipy	CH_3	Jod	42	4
IIIc	TCP	Ph	FeCl_3	25	35
IIIc	TCP	Ph	Jod	40	7

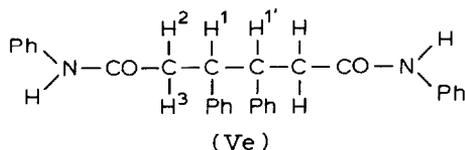
^a Ausbeuten nicht optimiert. ^b Von Vb entstehen jeweils die beiden Isomeren: $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCONH}(\text{Ph})$ und $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CONH}(\text{Ph})$, hier ist immer die Summe angegeben.

TABELLE 2

IR, MS, Fp UND $^1\text{H-NMR}^a$ DER α,ω -DISÄUREANILIDE VI UND VIII

Nr.	IR (KBr)(cm^{-1})				MS (70 eV) (m/z)			Fp. ($^{\circ}\text{C}$)
	$\nu(\text{N-H})$	$\delta(\text{N-H})$	$\nu(\text{C=O})$	$\tau(\text{CH}_2)$	M^+	$M^+ - (\text{NHPh})$	$M^+ - (\text{CONHPh})$	
Va	3320	1526	1659	730	296	204	174	237
Vb	3300	1540	1660	1380	324	232	104	184
				$\nu(\text{C-CH}_3)$				
Vc	3390	1542	1654	—	448	356	328	182
VIII	3298	1531	1654	722	352	260	232	196

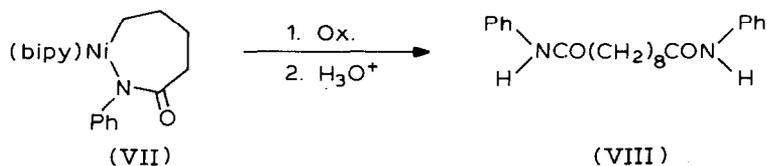
$^1\text{H-NMR}$ ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, δ 2.04 ppm, 200 MHz); Vc: δ 3.74 (tr. 1H, H(1)), 2.95 (d, 1H, H(2)), 2.95 (d, 1H, H(2)), 2.75 (d, 1H, H(3)); J_{11} , 7.2, J_{12} 5.7, J_{13} 9.3, J_{23} 14.8 Hz.



^a Die Löslichkeit der Verbindungen Va, Vb und VIII ist für $^1\text{H-NMR}$ -Messungen zu gering.

Die bisher bei Einsatz verschiedener Oxidationsmittel auf die Komplexe IIIa–c in Abhängigkeit vom Liganden und Lösungsmittel erzielten Ergebnisse sind in der Tabelle 1 zusammengefasst.

Nicht nur die durch CC-Kupplung zwischen I und II an $(\text{Lig})\text{Ni}^0$ entstehenden Fünfring-Komplexe vom Typ III, sondern auch die auf einem unabhängigen Wege leicht zugänglichen Azanickela-Siebenringkomplexe vom Typ VII [11], sind geeignete Edukte zur Synthese von 1,8-Disäureamiden (VIII).



Mit FeCl_3 (THF) wird hierbei in 52% und mit Jod (Acetonitril) in 28% Ausbeute VIII gebildet.

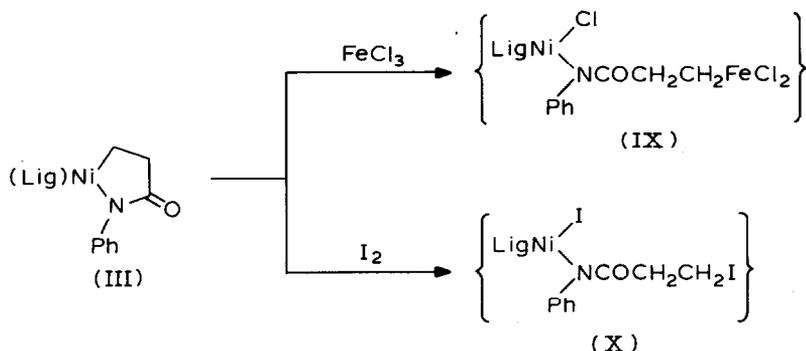
Einige physikalische Daten der bisher durch Umsetzung von III oder VII erhaltenen neuartigen α,ω -Disäureanilide sind in der Tabelle 2 zusammengefasst.

Zum Mechanismus

Durch die Einwirkung von Oxidationsmitteln auf die Nickela-Komplexe vom Typ III oder VII sind nun auf einem einfachen Wege α,ω -Disäureamide zugänglich geworden. Diese Methode stellt eine neuartige Variante zur gezielten, metall-indizierten CC-Verknüpfung dar.

Obschon über den Reaktionsverlauf noch keine definierten Angaben gemacht werden können, wird die CC-Verknüpfung sicherlich durch eine Ringöffnung z.B.

aus III zu IX und X eingeleitet.



Ob die hier postulierten Verbindungen IX und X als metallorganische Komplexe abgefangen werden können, um sie entweder als Zwischenstufe zu charakterisieren oder zu weiteren Reaktionen auszunutzen, ist Gegenstand unserer Bemühungen. Nach Umsetzung von IIIa mit Jod ist es uns schon gelungen das jodhaltige Hydrolyseprodukt von X in Form des $\text{HN(Ph)COCH}_2\text{CH}_2\text{I}$ in ca. 10% zu isolieren.

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 CH 5 (70 eV). $^1\text{H-NMR}$ -Spektren Bruker WP 80.

Umsetzung von III mit FeCl_3 (typische Arbeitsvorschrift)

Zu einer Suspension von 1.3 g (3.59 mmol) IIIa mit Lig = bipy [11] in 30 ml THF wurden bei -78°C 1.46 g (7.18 mmol) FeCl_3 gegeben und unter Rühren auf 20°C erwärmt. Danach wird das THF abdestilliert und der Rückstand nach Zugabe von ca. 50 ml Diethylether mit 20 ml 2N H_2SO_4 hydrolysiert. Der in Ether schwerlösliche Rückstand wird abgetrennt und aus Ethanol umkristallisiert. Ausbeute: 426 mg (1.44 mmol) 80% VI.

Zur Ausbeutebestimmung von V wurde die etherische Phase über MgSO_4 getrocknet, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand mit Hilfe der GLC analysiert. Ausbeute: 15.8 mg (0.11 mmol) 3% V. Grössere Mengen an V lassen sich auch chromatographisch an Kieselgel 60 (Elutionsmittel Toluol/Ether 1/1) gewinnen.

Umsetzung von III mit Jod (typische Arbeitsvorschrift)

Zu einer Suspension von 1.0 g (2.06 mmol) IIIa mit Lig = TCP [11] in 20 ml Acetonitril wird bei -30°C innerhalb von ca. 3 h eine Lösung von 0.52 g (2.06 mmol) Jod in 20 ml Acetonitril getropft und noch 24 h bei der vorgegebenen Temperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird dann abdestilliert und der Rückstand nach Zugabe von ca. 30 ml Ether mit 20 ml 2N H_2SO_4 hydrolysiert. Die weitere Aufarbeitung erfolgte wie vorstehend bei der Umsetzung mit FeCl_3 beschrieben. Ausbeute: 166 mg (0.56 mmol) 54% VI. 24.2 mg (0.16 mmol) 8% V.

Die Herstellung der Komplexe IIIc erfolgte in Anlehnung an die Vorschrift gemäss IIIa und IIIb (vgl. Lit. [11]).

Die Umsetzung des Komplexes VII (Herstellung vgl. Lit. [11]) mit FeCl_3 oder Jod erfolgte in entsprechender Weise.

Dank

Wir danken Frau M. Blumenthal für die zuverlässige Mitarbeit.

Literatur

- 1 H. Hoberg und K. Sümmermann, *J. Organomet. Chem.*, 264 (1984) 379.
- 2 H. Hoberg und K. Sümmermann, *J. Organomet. Chem.*, 253 (1983) 383.
- 3 H. Hoberg und B.W. Oster, *J. Organomet. Chem.*, 234 (1982) C35.
- 4 H. Hoberg, K. Sümmermann und A. Milchereit, *J. Organomet. Chem.*, 288 (1985) 237; H. Hoberg, K. Sümmermann und A. Milchereit, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 321; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 325; H. Hoberg und E. Hernandez, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1986) 544.
- 5 H. Hoberg und K. Sümmermann, *J. Organomet. Chem.*, 275 (1984) 239.
- 6 H. Hoberg und E. Hernandez, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 987; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 961.
- 7 H. Hoberg und K. Sümmermann, *Z. Naturforsch. B*, 39 (1984) 1032.
- 8 H. Hoberg und B.W. Oster, *J. Organomet. Chem.*, 252 (1983) 359.
- 9 G.D. Annis, E.M. Hebblethwaite, S.T. Hodgson, D.M. Hollinshead und S.V. Ley, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, (1983) 2851.
- 10 H. Hoberg, E. Hernandez und K. Sümmermann, *J. Organomet. Chem.*, 295 (1985) C21.
- 11 H. Hoberg, K. Sümmermann und A. Milchereit, *J. Organomet. Chem.*, 288 (1985) 237.