

Preliminary communication

**Neuartige Ni⁰-katalysierte Herstellung
von 3-Cyclopentencarbonsäureaniliden
aus Cyclopenten und Phenylisocyanat ***

Heinz Hoberg * und Matthias Nohlen

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

(Eingegangen den 2. November 1989)

Abstract

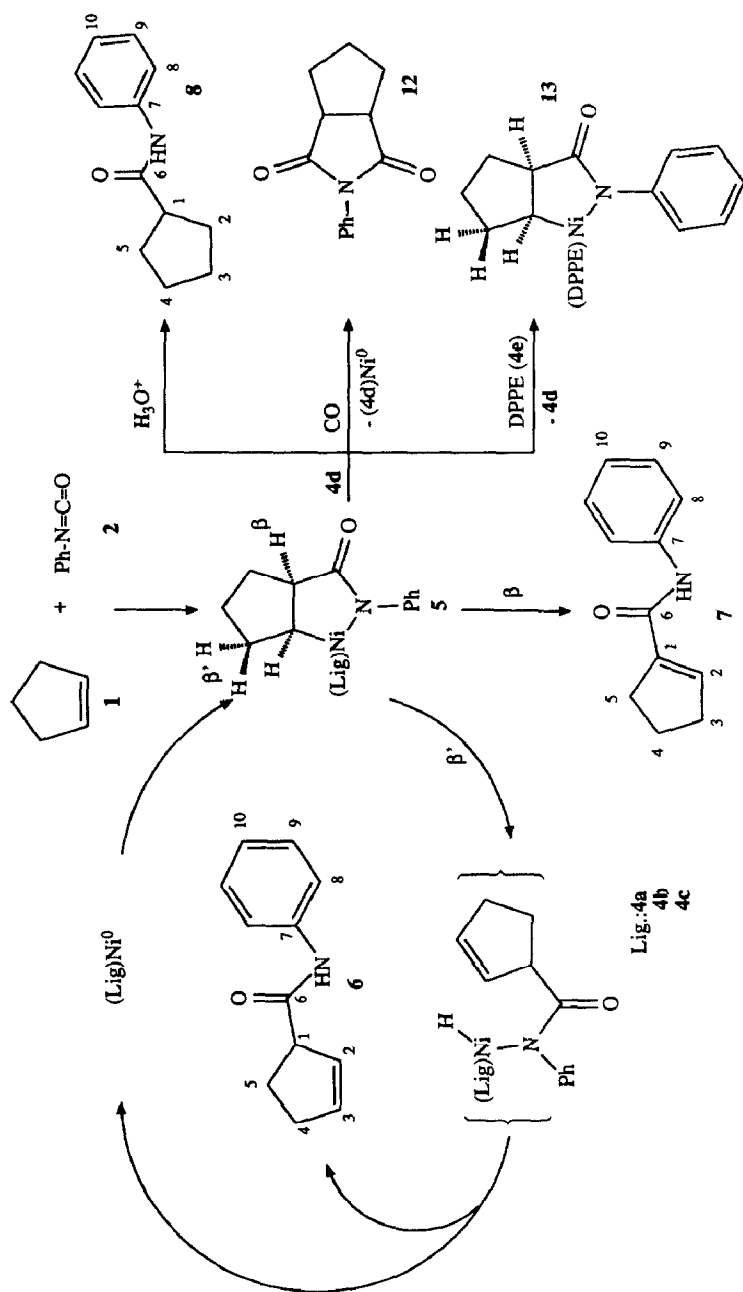
Cyclopentenones react with isocyanate on (Lig)Ni⁰-systems to form the bicyclic 5-azanickelacyclopentan-4-one derivatives. The geometry of these butterfly complexes favors β -elimination of the β' -hydrogen atoms over that of the β - or β'' -hydrogen. In a catalytic reaction the unsaturated amides 3-cyclopentene-carboxylic amide or 2-methylcyclopentene-3-carboxylic amide, both of which are substituted in position 3, are formed with high selectivity.

Die herausragende Bedeutung eines Übergangsmetallzentrums liegt in der Fähigkeit Verknüpfungsreaktionen einzuleiten, wobei den Eigenschaften der die Reaktion steuernden Liganden eine dominierende Rolle zukommt.

Kürzlich konnten wir belegen, dass bei Umsetzung von Vinylcyclohexan mit Phenylisocyanat am (Lig)Ni⁰-System neuartige β -H-Eliminierungen induziert werden. Im Verlauf von Folgereaktionen sind neben den schon bekannten α,β - nun auch die β,γ -ungesättigten Carbonsäureamide in hoher Selektivität auf katalytischem Wege zugänglich [1]. Diese Reaktionssteuerung wurde durch Ausnutzung sterischer und/oder elektronischer Effekte der Liganden erreicht. Es galt nun zu erkennen, ob der unerwartete Zugang zum β,γ -Isomeren nicht nur durch Variation der Liganden, sondern auch durch eine gezielte Auswahl von Substraten zu erreichen ist, um so die Anwendungspalette der Verknüpfungsreaktionen zu erweitern.

Als geeignete Testreagentien wählten wir Cyclopentene, da Dreiding-Modellbetrachtungen veranschaulichen, dass, wenn eine 1/1 CC-Verknüpfung mit dem Isocyanat am (Lig)-Ni⁰ erfolgt, ein *cis*-konfiguriertes bicyclisches Metallaringsystem entsteht. Hierbei nimmt nicht die klassische β -H, sondern die angestrebte β' -H-Posi-

* Professor Günther Wilke zum 65. Geburtstag gewidmet.



Schema 1. Einfluss der Liganden bei Umsetzung von **1** mit **2** an Ni^0 -Komplexen. **6** und **7** sind Produkte der katalytischen Umsetzung; **8**, **12**, **13** belegen die Zwischenstufe **5**. Numerierung willkürlich.

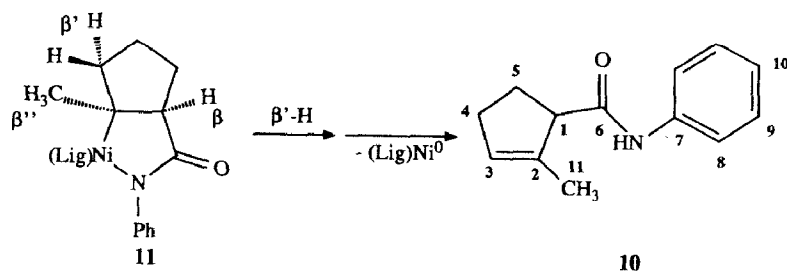
tion eine bevorzugte räumliche Nähe zum zentralen Ni-Atom ein (der β' -Wasserstoff übernimmt nun die agostische Funktion), woraus zwangsläufig eine substratspezifische Folgereaktion eintreten müsste.

In Anlehnung an die von uns erprobten günstigen Reaktionsbedingungen für katalytische Umsetzungen von Isocyanaten mit Alkenen wurde Cyclopenten **1**, Phenylisocyanat **2**, Bis(1,5-cyclooctadien)nickel **3**, und Tricyclohexylphosphit **4a** im Molverhältnis 50/10/1/1 in THF bei 65 °C umgesetzt. Als Reaktionsprodukte werden nach protonolytischer Aufarbeitung zwei ungesättigte Carbonsäureamide **6** und **7** neben geringen Mengen des gesättigten stöchiometrischen Produkts **8** erhalten. Das Molverhältnis **6/7** beträgt 10/1 in einer Gesamtausbeute von ca. 500% (bezogen auf eingesetztes Ni), das beinhaltet auf eingesetztes **2** 50% **6/7** bzw. von 10 möglichen Katalysezyklen werden schon 5 durchlaufen. Die überwiegende Bildung von **6** gegenüber **7** belegt, dass die angestrebte β' -H-Eliminierung im Vergleich zur klassischen β -H-Eliminierung bevorzugt eingetreten ist.

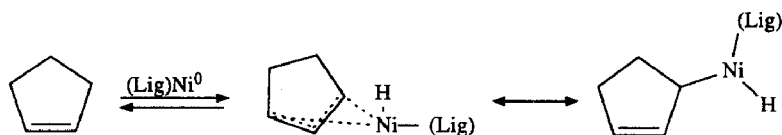
Durch Variation der Liganden, Veränderung der sterischen Raumerfüllung [2], von Tricyclohexylphosphit, **4a**, mit einem cone-angle von 134°, zum Tris-*o*-phenylphenylphosphit, **4b**, 152°, bzw. zum Triisopropylphosphit (C₃H₇O)₃P, **4c**, 130°, wird keine signifikante Veränderung in der Produktverteilung **6/7** erreicht. Dieses steht im Gegensatz zu den unlängst erhaltenen Ergebnissen beim Vinylcyclohexan [1]. Die vorliegenden Befunde belegen, dass die 1/1-Verknüpfung von **1** mit **2** an (Lig)Ni⁰ zur starren Butterfly-Struktur **5** führt und in dieser durch den sterischen Anspruch der Liganden die unterschiedlichen β -Wasserstoffatome offenbar nicht mehr wechselseitig zu beeinflussen sind (Schema 1).

Die durch die Molekülgeometrie des Substrates **1** aufgezwungene Reaktionsrichtung zur β' -H-Abstraktion findet sich auch bei Einsatz von 1-Methylcyclopenten (**9**) in anschaulicher Weise wieder. So entsteht bei Umsetzung von **9** mit **2** an (**4c**/Ni⁰) (50/10/1) bei 50 °C im Zuge der Protonolyse nur das β,γ -Isomere **10** als Hauptprodukt in ca. 400% Ausbeute (bezogen auf Ni⁰), dieses beinhaltet, dass 4 der theoretisch 10 möglichen Katalysezyklen abgelaufen sind (Schema 2).

Als Nebenprodukte werden durch GC-MS-Kopplung geringe Mengen weiterer Amide (ca. 5%) nachgewiesen, deren Strukturen noch nicht zugeordnet wurden. Die überwiegende Entstehung von **10** wird verständlich, wenn eine CC-Verknüpfung von **9** mit **2** an (Lig)Ni⁰ auch hier [3] am weniger substituierten C-Atom von **9** zu **11** erfolgt. In **11** sind nun im Unterschied zu **5** drei unterschiedliche β -H-Positionen (β , β' , β'') vorhanden, von denen offensichtlich nur das am Cyclopentansystem **9** fixierte β' - und nicht ein β'' -Proton der Methylgruppe zur H-Abstraktion ausgenutzt wird.



Schema 2. Katalyseprodukt **10** aus 1-Methyl-Cyclopenten **9**. Numerierung willkürlich.



Schema 3. Mögliche "Allyl"-H-Aktivierung durch $(\text{Lig})\text{Ni}^0$.

Die aus **1** und **9** somit in hoher Selektivität anfallenden Reaktionsprodukte **6** und **10** sind β,γ -ungesättigte Verbindungen und stellen somit "Allyl"-Carbonsäureamide dar. Die "Allyl"-Strukturen der Katalyseprodukte **6** und **10** könnten als Indiz gelten, dass die Entstehung der Carbonsäureamide nicht über Metallaringsystem-Zwischenstufen **5**, **11**, sondern über einen "Allyl"-Mechanismus gemäss Schema 3 zu formulieren sind [4]. Durch Insertion von **2** sowohl in die Ni-H- σ - bzw. Ni-C- σ -Bindung der "Allyl"-Komplexe könnten durch nachfolgende reduktive Eliminierung im Verlauf einer Katalyse zwangsläufig die β,γ -ungesättigten Verbindungen **6**, **10** entstehen. Gegen diesen "Allyl"-Mechanismus und für die Zwischenstufen der Metallringe **5**, **11** sprechen die nachfolgenden Befunde:

So ist es bei Umsetzung von **1** mit **2** an Ni^0 in Gegenwart des stark basischen Tricyclohexylphosphan, TCP, **4d** (Molverhältnis 1/1/1/1) möglich, in Et_2O bei -10°C , das 1/1-Verknüpfungsprodukt **5** mit Lig. **4d** in 90%iger Ausbeute abzufangen. Die Protonolyse liefert das gesättigte Fünfringsystem **8** (ca. 40%). Die Umsetzung mit CO (1 bar) in THF ergibt erwartungsgemäss das bicyclische Imid **12** (42%). Erwärmen auf 70°C liefert nach der sauren Hydrolyse die ungesättigte Verbindung **6** (ca. 15%). Die geringe Ausbeute an **6** beruht offenbar auf der Assoziation des 14e-Systems **5** mit Lig. **4d** (Übergang von einem 14e- zu einem 16e-System) [5], wofür auch die Schwerlöslichkeit der Verbindung spricht. Als Hinweis auf diese Assoziation gilt die breite $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Bande IR (KBr) bei 1500 cm^{-1} . Wird in **5** mit Lig. **4d** das einzähnige Phosphan **4d** durch den Chelatbildner Bis(1,2-diphenylphosphino)ethan, DPPE, **4e**, ersetzt, so bildet sich der monomere 16e-Komplex **13** mit $\nu(\text{C}=\text{O})\ 1600\text{ cm}^{-1}(\text{s})$. Dieser ist in CH_2Cl_2 und THF gut löslich und konnte somit durch NMR-Messungen (^{31}P , ^{13}C) charakterisiert werden.

Experimenteller Teil

3-Cyclopentencarbonsäureanilid 6 (katalytisch). In einen auf -30°C gekühlten Stahlautoklaven (200 ml) wird eine Suspension aus 0.2 g (0.72 mmol) **3**, 0.15 g (0.72 mmol) **4a** und 2.45 g (36 mmol) **1** in ca 40 ml THF eingefüllt. Unter Rühren werden 0.86 g (7.2 mmol) **2** als 1 M Lösung in THF mit der Dosierpumpe [6] innerhalb von ca. 6 h in die Reaktionslösung gepumpt und gleichzeitig wird auf 65°C erwärmt. Nach weiteren 18 h hydrolysiert man die erkaltete Lösung mit ca. 10 ml 2N H_2SO_4 . Es wird mehrfach mit Diethylether extrahiert, die org. Phase über MgSO_4 getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wird säulenchromatographisch (Kieselgel 60, Elutionsmittel Toluol/Ether, 1/1) aufgetrennt.

Erhalten (Ausbeuten bezogen auf **2**): 0.60 g (3.2 mmol) **6** (44.4%), 0.06 g (0.3 mmol) **7** (4.3%), und 0.02 g (0.1 mmol) **8** (1.3%).

6: Fp.: $118\text{--}120^\circ\text{C}$; MS: $m/z\ 187(M^+)$; korrekte Elementaranalyse. IR(KBr): $\nu(\text{N-H})\ 3250\text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{C}=\text{O})\ 1660\text{ cm}^{-1}$, $\delta(\text{N-H})\ 1545\text{ cm}^{-1}$. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 23°C , 200.1 MHz): $\delta\ 7.6(\text{s}, 1\text{H}; \text{N-H})$, $7.52(\text{d}, 2\text{H}; \text{H}^8)$, $7.28(\text{t}, 2\text{H}; \text{H}^9)$, $7.07(\text{t}, \text{H}^{10})$, $5.78/6.07(\text{H}^2/\text{H}^3)$, $2.0\text{--}2.8(\text{H}^4, \text{H}^5)$ ppm. $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 23°C , 50.3

MHz): δ 55.66 (C^1), 128.80 (C^2), 136.33 (C^3), 32.37 (C^4), 28.17 (C^5), 173.41 (C^6), 138.07 (C^7), 119.97 (C^8), 128.99 (C^9), 124.27 (C^{10}) ppm.

7: Fp.: 85 °C; MS: m/z 187 (M^+); korrekte Elementaranalyse. IR (KBr): ν (N–H) 3255 cm^{-1} , ν (C=O) 1650 cm^{-1} , δ (N–H) 1535 cm^{-1} . ^1H -NMR (CDCl_3 , 23 °C, 200.1 MHz): δ 7.64 (s, 1H; N–H), 7.48 (d, 2H; H^8), 7.19 (t, 2H; H^9), 6.98 (t, 1H; H^{10}), 6.53 (m, 1H; H^2), 2.3 (m, 2H; H^3), 1.9 (qui, 2H; H^4), 2.5 (m, 2H; H^5) ppm. ^{13}C -NMR (CDCl_3 , 23 °C, 50.3 MHz): δ 139.72/137.90 (C^1/C^7), 138.84 (C^2), 33.34/31.59 (C^3/C^5), 23.23 (C^4), 163.84 (C^6), 120.00 (C^8), 128.72 (C^9), 123.97 (C^{10}) ppm.

8: Fp.: 152 °C; MS: m/z 189 (M^+); korrekte Elementaranalyse. IR(KBr): ν (N–H) 3235 cm^{-1} , ν (C=O) 1660 cm^{-1} , δ (N–H) 1545 cm^{-1} . ^1H -NMR (CDCl_3 , 23 °C, 200.1 MHz): δ 7.5 (s, 1H; N–H), 7.52 (d, 2H; H^8), 7.28 (t, 2H; H^9), 7.07 (t, 1H; H^{10}), 2.69 (qui, 1H; H^1), 1.5–2.0 (H^2 , H^3 , H^4 , H^5) ppm. ^{13}C -NMR (CDCl_3 , 23 °C, 50.3 MHz): δ 46.74 (C^1), 30.73 (C^2 , C^4), 26.68 (C^3 , C^5), 174.66 (C^6), 140.35 (C^7), 119.58 (C^8), 128.91 (C^9), 123.10 (C^{10}) ppm.

2-Methyl-cyclopenten-3-carbonsäureanilid 10 (katalytisch). Ansatz: 0.2 g (0.72 mmol) **3**, 0.23 g (0.72 mmol) **4c**, 2.95 g (36.0 mmol) **9**, 0.86 g (7.2 mmol) **2** als 1 M Lösung in THF, Lösungsmittel 40 ml THF.

Erhalten: 0.57 g (2.8 mmol) **10** (39.3%; bezogen auf eingesetztes **2**).

10: Fp.: 74 °C; MS: m/z 201 (M^+); korrekte Elementaranalyse. IR (KBr): ν (N–H) 3245 cm^{-1} , ν (C=O) 1660 cm^{-1} , δ (N–H) 1545 cm^{-1} . ^1H -NMR (CDCl_3 , 23 °C, 200.1 MHz): δ 8.14 (s, 1H; N–H), 7.55 (d, 2H; H^8), 7.26 (t, 2H; H^9), 7.06 (t, 1H; H^{10}), 5.59 (t, 1H; H^3), 3.37 (t, 1H; H^1), 2.4 (m, 2H; H^4), 2.2 (m, 2H; H^5), 1.75 (s, 3H; H^{11}) ppm. ^{13}C -NMR (CDCl_3 , 23 °C, 50.3 MHz): δ 56.94 (d, C^1), 137.98/138.31 (s, C^2/C^7), 129.41 (d, C^3), 31.71 (t, C^4), 29.05 (t, C^5), 173.64 (s, C^6), 120.04 (d, C^8), 128.67 (d, C^9), 124.04 (d, C^{10}), 15.06 (q, C^{11}) ppm.

Literatur

- 1 H. Hoberg, D. Guhl, Angew. Chem., 101 (1989) 1091. Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 28 (1989) 1035.
- 2 C.A. Tolman, Chem. Rev., 77 (1977) 313.
- 3 H. Hoberg, J. Organomet. Chem., 358 (1988) 507.
- 4 H. Bönnemann, Angew. Chem., 82 (1970) 699; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 9 (1970) 736.
- 5 T. Yamamoto, K. Igarashi, I. Ishizu, A. Yamamoto, J. Chem. Soc. Chem. Comm., (1979) 554; T. Yamamoto, K. Igarashi, S. Komiya, A. Yamamoto, J. Am. Chem. Soc., 102 (1980) 7448; H. Hoberg, K. Sümmernann, A. Milchereit, J. Organomet. Chem., 288 (1985) 237.
- 6 RCZ-Präzisionspumpe M16 der Firma Reichelt, Chemietechnik, Heidelberg.