

Preliminary communication

Nickel(0)-katalysierte Synthese von Crotonsäureanilid aus Propen und Phenylisocyanat

Heinz Hoberg ^{*}, Klaus Sümmermann, Elisa Hernandez, Christophe Ruppin und Dieter Guhl

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

(Eingegangen den 29. Januar 1988)

Abstract

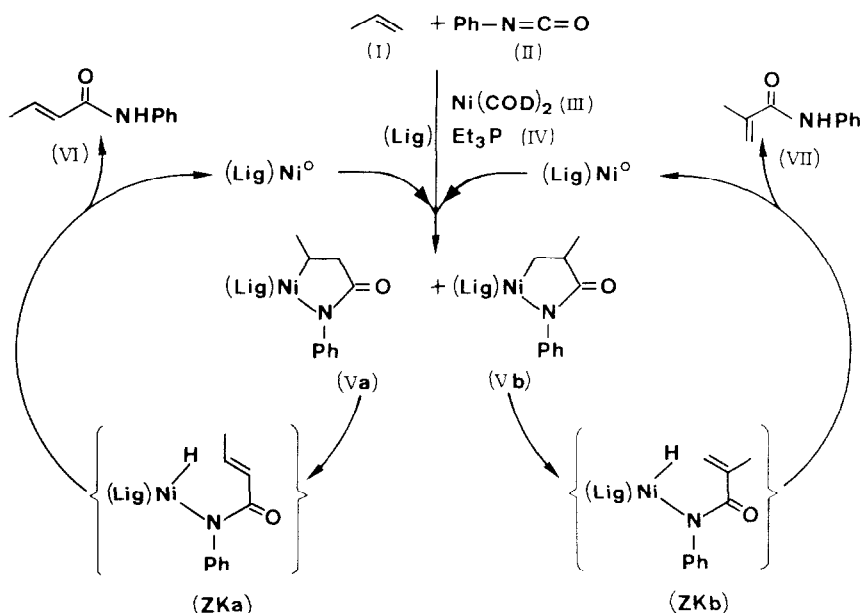
Isocyanates react with propene at ligand–nickel(0) systems by 1/1 CC coupling to give two isomer azanickelacyclopentanones. The nickela five-membered rings thus obtained were characterized and their reaction modes are described. Depending on the ligand present and under special reaction conditions, with continuous, slow addition of the isocyanate to a solution of propene and the (lig)Ni⁰ starting complex, that there is catalytic formation of crotonic acid anilide.

Isocyanate und Olefine werden an (Lig)Ni⁰-Systemen so aktiviert, dass sie unter oxidativer Kupplung Azanickelacyclopentanone bilden, die als Intermediate für stöchiometrische und/oder katalytische CC-Verknüpfungsreaktionen genutzt werden können [1]. So berichteten wir weiterhin, dass z.B. aus Ethen und Isocyanaten am (Lig)Ni⁰-System in Abhängigkeit vom Liganden selektiv Acrylsäure- oder Pentensäureanilide in einer katalytischen Reaktionsfolge zugänglich sind [2].

Entsprechende katalytische Verknüpfungsreaktionen mit Propen (I) waren bisher nicht bekannt. Beim Edukt (I) sind, wenn eine Katalyse eintritt, prinzipiell zwei 1/1 CC-Verknüpfungsprodukte VI und VII zu erwarten.

Unsere Untersuchungen zeigen, dass auch I und Phenylisocyanat (II) am (Lig)Ni⁰-System so zu aktivieren sind, dass eine Katalyse abläuft, wobei überwiegend nur das Isomere (VI) gebildet wird. Werden I mit II am Ni⁰ (III) unter Zusatz des Liganden Triethylphosphan (IV) (Molverhältnis 40/5/1/1) in THF bei 70 °C umgesetzt, so entstehen zwei ungesättigte Carbonsäureamide VI und VII in ca. 63 bzw. 2.8% (bezogen auf II). Dieses Ergebnis bedeutet, dass von den auf III bezogenen 5 theoretisch möglichen Katalysezyklen schon ca. 3.7 realisiert sind.

Als Katalysezyklus schlagen wir vor: Die Katalyse von I mit II an (Lig)Ni⁰ wird durch die 1/1 CC-Kupplung zu Va bzw. Vb eingeleitet. Eine β -H-Eliminierung führt zu den Zwischenkomplexen ZKa und ZKb, woraus im Zuge einer reduktiven Eliminierung VI bzw. VII freigesetzt werden und der (Lig)Ni⁰-Startkomplex regeneriert wird (Schema 1).



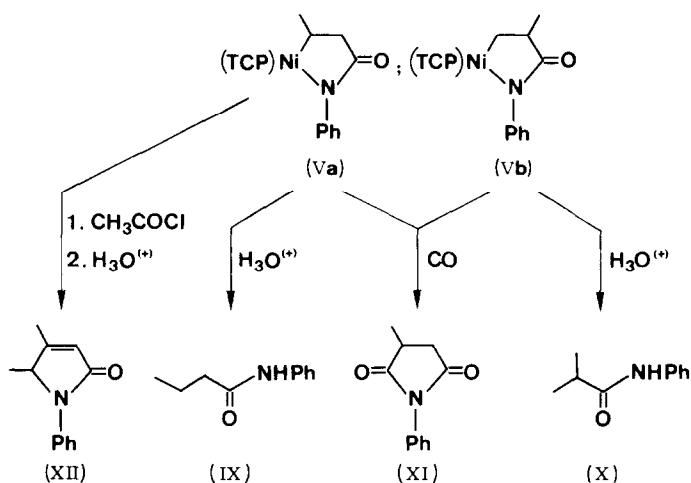
Schema 1.

Während die katalytische Umsetzung bei 70°C abläuft, lassen sich die postulierten Metallacyklen Va/Vb als Gemisch bei 20°C abfangen, wenn als stabilisierender Ligand das sterisch anspruchsvolle Tricyclohexylphosphan (TCP) (VIII) anstelle des Triethylphosphans (IV) eingesetzt wird. Das IR-Spektrum des Gemisches aus Va und Vb zeigt eine für diese Nickelacyklen typische CO-Schwingung bei 1508 cm^{-1} , die zudem auf ein Assoziat hindeutet [3]. Die Hydrolyse ($1\text{ N H}_2\text{SO}_4$) liefert die erwarteten Anilide, n-Butyranilid (IX) und i-Butyranilid (X) im Molverhältnis 95/5, was belegt, dass die 1/1 CC-Verknüpfung zu Va dominiert und mit Isomerenverteilung der Katalyseprodukte VI und VII korreliert. Die Einwirkung von Kohlenmonoxid (1 bar) liefert naturgemäss nur den Heterocyclus XI. Eine interessante Cyclisierungsreaktion ergibt sich bei Umsetzung von V mit Acetylchlorid. Es entsteht das ungesättigte Lactam XII in 34% Ausbeute (Schema 2).

Die Optimierung der katalytischen Reaktionsfolge ist noch nicht vorgenommen worden, da zunächst nur die prinzipielle Möglichkeit einer 1/1 CC-Verknüpfung von I und II zu Butensäureamiden nachzuweisen war. Es zeichnet sich jedoch schon ab, dass auch andere Ni^0 -Alkylphosphan-Systeme diese Katalyse ermöglichen, worüber gesondert berichtet wird.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Luftausschluss in ausgeheizten Apparaturen unter Argon ausgeführt. Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert. IR-Spektrum: Nicolet 7199 FT-IR; Massenspektren: Finnigan MAT CH 5 und Varian MAT CH 7 (GC-MS-Kopplung), 70 eV; ^1H -NMR-Spektren: Bruker WP 80, Bruker WH 400; Gaschromatographie: Dani PTV, FID-Detektor, 34m PS 240 column. Die Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium der Firma Dornis & Kolbe, Mülheim a.d. Ruhr, durchgeführt.



Schema 2.

Katalytische Darstellung von Crotonsäureanilid (VI). In einem Stahlautoklaven (200 ml) werden 0.24 g (0.87 mmol) $\text{Ni}(\text{COD})_2$ [4] (III), 0.1 g (0.87 mmol) Triethylphosphan (IV) und 1.46 g (34.8 mmol) Propen (I) in ca. 30 ml THF bei -20°C eingefüllt. Unter Rühren wird die Reaktionsmischung innerhalb 1 h auf $+70^\circ\text{C}$ erwärmt. Mit Hilfe einer Dosierpumpe [5] werden 0.53 g (4.4 mmol) Phenylisocyanat (IV) in Form einer 1 M Lösung in THF in einem Zeitraum von ca. 6.5 h zugeführt und noch ca. 40 h bei der Temperatur gehalten. Die erkaltete Reaktionslösung wird mit ca. 20 ml H_2SO_4 hydrolysiert, mit Diethylether extrahiert, die organische Phase über MgSO_4 getrocknet, vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand gaschromatographisch untersucht.

Erhalten: 445 mg (2.75 mmol, 63% (das sind 3.5 Cyclen/Ni)) Crotonsäureanilid (VI) (Vergleichssubstanz). 19.5 mg (0.12 mmol, 2.8%) Methacrylanilid (VII) (Vergleichssubstanz). 14.5 mg (0.09 mmol, 2%) Butansäureanilid (IX) (Vergleichssubstanz). 3 mg (0.02 mmol, 0.4%) 2-Methylpropansäureanilid (X) (Vergleichssubstanz).

Darstellung der Azanickelacyclopentanone Va / Vb. Zu 0.55 g (2 mmol) $\text{Ni}(\text{COD})_2$ [4] (III) in ca. 20 ml THF werden bei -78°C 0.56 g (2 mmol) TCP (VIII) und 0.24 g (2 mmol) Phenylisocyanat (II) sowie 448 ml (20 mmol) Propen (I) gegeben. Unter Rühren wird innerhalb von 20 h auf RT erwärmt, wobei eine dunkelrote Lösung entsteht. Nach Zusatz von 30 ml Pentan wird der entstehende Niederschlag abfiltriert, mit Diethylether gewaschen und am Hochvakuum getrocknet.

Erhalten: 0.74 g (1.48 mmol, 74%) (Va/Vb). Elementaranalyse: Gef.: C, 67.43; H, 8.49; N, 2.65; P, 5.8; Ni, 11.23; $\text{C}_{28}\text{H}_{44}\text{NOPNi}$ (500.3) ber.: C, 67.21; H, 8.86; N, 2.79; O, 3.19; P, 6.19; Ni, 11.73%. Schmp. 164°C . IR (KBr): $\nu(\text{CO})$ 1508 cm^{-1} .

Hydrolyse von Va / Vb zu IX und X. 0.225 g (0.45 mmol) Va/Vb werden in 20 ml Toluol suspendiert und mit 20 ml 1 N H_2SO_4 hydrolysiert. Nach 5 h wird mit Diethylether ausgeschüttelt, die etherische Phase über MgSO_4 getrocknet, das Lösungsmittel abdestilliert und der verbleibende Rückstand gaschromatographisch analysiert.

Erhalten: 62.4 mg (0.38 mmol, 85%) IX und X im rel. Molverhältnis von 95/5 (Referenzsubstanzen).

Umsetzung von Va/Vb mit CO zu XI. Auf eine Suspension von 0.63 g (1.27 mmol) Va/Vb in 30 ml THF lässt man bei -78°C Kohlenmonoxid (1 bar) einwirken. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur und 15 h Reaktionszeit werden 68 ml (2.83 mmol) CO aufgenommen. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der Rückstand aus i-Propanol umkristallisiert.

Erhalten: 78.7 mg (0.42 mmol, 33%) XI (Referenzsubstanz).

Umsetzung von Va/Vb mit Acetylchlorid zu XII. Zu einer Suspension aus 1 g (2 mmol) Va/Vb in 20 ml THF werden bei -78°C 0.47 g (6 mmol) Acetylchlorid gegeben. Unter Rühren wird innerhalb von 24 h auf 20°C erwärmt und vom Niederschlag abfiltriert. Vom Filtrat wird THF abgezogen und der Rückstand nach Zugabe von Diethylether mit 2 N H_2SO_4 hydrolysiert, die organische Phase über MgSO_4 getrocknet, das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand über Kieselgel 60 aufgetrennt (Elutionsmittel: Toluol/Diethylether 1/1).

Erhalten: 127.7 mg (0.68 mmol, 34%) (XII). Fp. 72°C , MS: m/z 187. IR (KBr): $1685\text{ }\nu(\text{C=O})$, $1645\text{ }\nu(\text{C=C})\text{ cm}^{-1}$. $^1\text{H-NMR}$, δ (ppm), CDCl_3 : δ 1.23 (d, 3H); 2.05 (s, 3H); 4.5 (q, 1H); 5.89 (s, 1H); 7.12 (t, 1H); 7.35 (t, 2H); 7.43 (d, 2H) ppm.

Literatur

- 1 H. Hoberg, E. Hernandez und D. Guhl, J. Organomet. Chem., 339 (1988) 213; H. Hoberg und E. Hernandez, J. Organomet. Chem., 327 (1987) 429; H. Hoberg und E. Hernandez, J. Organomet. Chem., 328 (1987) 403 und dort zit. Lit.
- 2 H. Hoberg und E. Hernandez, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1986) 544.
- 3 K. Sano, T. Yamamoto und A. Yamamoto, Chem. Let., (1982) 695 (vgl. dort zit. Lit. 3); H. Hoberg, K. Sümmermann und A. Milchereit, J. Organomet. Chem., 288 (1985) 237.
- 4 B. Bogdanovic, M. Kröner und G. Wilke, Ann. Chem., 699 (1966) 1.
- 5 RCZ-Präzisionspumpe M 16 der Firma Reichelt, Chemietechnik, Heidelberg (B.R.D.).