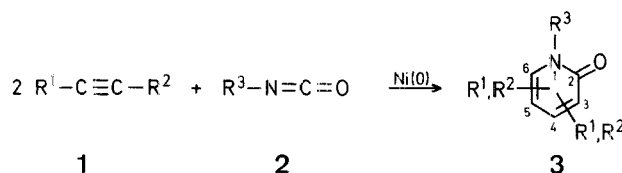


Wir untersuchten nun, ob Ni(0) auch eine Cooligomerisation von Alkynen mit Isocyanaten ermöglicht⁷. Es zeigte sich, daß Ni(0)-Komplexe die angestrebte Cocycloaddition zu katalysieren vermögen. Dabei ist die Wahl des Liganden von entscheidender Bedeutung. Während zweizählige Liganden wie 2,2'-Bipyridin und 1,2-Bis[diphenylphosphino]ethan die Reaktion inhibieren, sind einzählige Phosphane, R₃P, geeignet.



Bei Umsetzung von Phenyl-isocyanat mit Diphenylacetylen in Toluol wird durch (C₆H₅)₃P/(COD)₂Ni (Mol-Verhältnis 1/1) bei 20°C noch keine Reaktion ausgelöst. Temperaturerhöhung auf 60°C liefert nach 48 h 2-Oxo-1,3,4,5,6-pentaphenyl-1,2-dihydropyridin (**3a**) in 30% Ausbeute neben Hexaphenylbenzol (20% Ausbeute). Wird jedoch als Ligand ein Trialkylphosphan, R₃P, (R = *n*-C₆H₁₁, C₂H₅) eingesetzt, so erfolgt schon bei 20°C die zu **3** führende [2 + 2 + 2]-Cycloaddition. Die so hergestellten 2-Oxo-1,2-dihydropyridine sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Bei Einsatz des unsymmetrischen Alkyns Phenylacetylen (**1e**) werden, wie gas-chromatographisch nachgewiesen wurde, zwei der vier möglichen Isomeren gebildet; das Isomere **3e** konnte isoliert werden.

Methyl-isocyanat liefert bei der Reaktion mit 2-Butyn neben **3h** ein cyclisches Trimeres⁸.

Die angegebenen Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

2-Oxo-1-phenyl-3,4,5,6-tetramethyl-1,2-dihydropyridin (**3c**); typische Arbeitsvorschrift:

Zu einer Lösung von Bis[1,5-cyclooctadien]-nickel(0) [(COD)₂Ni]⁹; 0.4 g, 1.47 mmol], Tricyclohexylphosphan (0.41 g, 1.47 mmol) und Phenylisocyanat (1.6 ml, 14.7 mmol) in Toluol (50 ml) läßt man unter Rühren bei -20°C 2-Butyn (2.3 ml, 29.4 mmol) in Toluol (10 ml) tropfen (1 h). Man erwärmt auf 20°C und rührt das Gemisch noch 24 h. Dann werden die flüchtigen Bestandteile abgezogen, der Rückstand in To-

Nickel(0)-katalysierte [2 + 2 + 2]-Cycloaddition von Alkynen mit Isocyanaten zu 2-Oxo-1,2-dihydropyridinen

Heinz HOBBERG*, Benno W. OSTER

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Postfach 011325, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr

In Gegenwart von Nickel(0)-Verbindungen werden Heterokumulene wie Diphenylketen dimerisiert¹, Diarylcarbodiimide trimerisiert², Kohlendioxid disproportioniert³ und Diphenylketen⁴ bzw. Phenylisocyanat⁵ decarbonyliert. In Gegenwart geeigneter Cosubstrate, wie etwa Alkynen, sind an Ni(0) aus Carbodiimiden Dihydropyridine⁶ und aus Kohlendioxid Acrylsäure-Derivate³ zugänglich.

Tabelle 1. 2-Oxo-1,2-dihydropyridine (**3**) aus Alkynen (**1**) und Isocyanaten (**2**), Katalysator: (COD)₂Ni/(*n*-C₆H₁₁)₃P, [Mol-Verhältnis 1:2: Ni(0) = 20:10:1, in Toluol, 20°C, 24 h]

3	R ¹	R ²	R ³	Stellung der Substituenten in 3				Ausbeute ^a [%]	F [°C]	Summenformel ^b oder F [°C] aus Lit.
				3	4	5	6			
a	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	84	231°	231–232° ⁷
b	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	82	84°	C ₁₉ H ₂₅ NO (283.6)
c	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	81	80°	C ₁₅ H ₁₇ NO (227.8)
d	H	H	C ₆ H ₅	H	H	H	H	15°	—	—
e	C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H	16	243°	C ₂₃ H ₁₇ NO (323.6)
f	C ₆ H ₅	CH ₃	C ₆ H ₅	CH ₃	C ₆ H ₅	CH ₃	C ₆ H ₅ ^d	76	220°	C ₂₅ H ₂₁ NO (351.6)
g	CH ₃	CH ₃	<i>n</i> -C ₆ H ₁₁	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	69	115°	C ₁₅ H ₂₃ NO (233.8)
h	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃ ^c	13	98°	99–100° ¹¹

^a Bezogen auf eingesetztes **2**.

^b Die Mikroanalysen stimmten mit den berechneten Werten gut überein: C, ± 0.25; H, ± 0.10; N, ± 0.20.

^c Reaktion temperatur: -20°C; Katalysator: (COD)₂Ni/(C₂H₅)₃P; Mol-Verhältnis 1:2) (Ausbeute wurde gas-chromatographisch ermittelt).

^d Nur ein Isomeres isoliert (Zuordnung aufgrund von ¹H-N.M.R.-Spektren nicht eindeutig). ¹³C-N.M.R.-Spektren (CDCl₃) bestätigen die vorgeschlagene Struktur.

^e Die Abtrennung des trimeren Methylisocyanats wurde durch Chromatographie an Kieselgel 60 (Elutionsmittel: Aceton) durchgeführt.

Tabelle 2. Spektrometrische Daten der neuen Verbindungen **3**

3	M.S. (70 eV) <i>m/e</i> (M^+)	I.R. (KBr) ^a ν_{CO} [cm^{-1}]	¹ H-N.M.R. (Solvens/TMS _{int}) ^b δ [ppm]
b	283	1635	(CDCl ₃): 7.5 (m, 3 H); 7.1 (m, 2 H); 2.3–2.6 (m, 8 H); 1.3–0.9 (m, 12 H)
c	227	1640	(CDCl ₃): 7.48 (m, 3 H); 7.1 (m, 2 H); 2.14, 2.06, 2.01, 1.84 (je 1 s, je 3 H)
e	323	1650	(CD ₂ Cl ₂): 7.46–6.8 (m, 15 H); 7.39, 6.6 (je 1 d, $J=1$ Hz, $J=0.5$ Hz)
f	351	1645	(CD ₂ Cl ₂): 7.5–6.8 (m, 15 H); 1.86, 1.45 (je 1 s, je 3 H)
g	233	1635	(CDCl ₃): 3.5–1.2 (m, 11 H); 2.29, 2.06, 1.99 (je 1 s, 3 H, 6 H und 3 H)

^a Aufgenommen mit einem Gerät Perkin Elmer Modell 125.^b Aufgenommen bei 80 MHz mit einem Gerät Bruker WP 80 FT.

luol (50 ml) aufgenommen und mit 1-normaler Schwefelsäure (30 ml) hydrolysiert. Die wäßrige Phase wird mit Diethylether (3 × 20 ml) extrahiert. Die Ether-Extrakte vereinigt man mit der organischen Phase. Anschließend wird der organische Extrakt mit Wasser neutral gewaschen und nach Trocknen mit Natriumsulfat eingedampft. Der zurückbleibende Feststoff (3.2 g) wird aus Hexan umkristallisiert; Ausbeute: 2.7 g (81%); F: 80°C.

C ₁₅ H ₁₇ NO	ber.	C 79.01	H 7.46	N 6.14
(227.8)	gef.	79.05	7.38	6.11

Die Verbindungen **3a**, **b**, **e–h** werden analog hergestellt.**2-Oxo-1-phenyl-1,2-dihydropyridin (3d):**

Zu einer Lösung von (COD)₂Ni (0.51 g, 1.85 mmol) und Triethylphosphan (0.54 ml, 3.7 mmol) in Toluol (100 ml) gibt man bei –20°C Phenyl-isocyanat (2.0 ml, 18.5 mmol). Anschließend wird evakuiert, Acetylen (830 ml, 37 mmol) bei –20°C eingeleitet (7 h) und 30 h bei dieser Temperatur gerührt. Danach wird auf 20°C erwärmt und vom Niederschlag (Polyacetylen) abfiltriert. Das Filtrat wird wie oben beschrieben aufgearbeitet. Der Gehalt an **3d** wurde gas-chromatographisch ermittelt; Ausbeute: 15%; Vergleichspräparat nach Lit.¹⁰.

Eingang: 28. September 1981

* Korrespondenz-Adresse.

¹ H. Hoberg, J. Korff, *J. Organomet. Chem.* **152**, C 39 (1978).² H. Hoberg, G. Burkhart, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *J. Organomet. Chem.* **222**, 343 (1981).³ H. Hoberg, G. Burkhart, *Angew. Chem.* **94**, 75 (1982); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21**, 76 (1982); *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 147–152.⁴ H. Hoberg, J. Korff, *J. Organomet. Chem.* **152**, 255 (1978).⁵ H. Hoberg, J. Korff, *J. Organomet. Chem.* **150**, C 20 (1978).⁶ H. Hoberg, G. Burkhart, *Synthesis* **1979**, 525.⁷ P. Hong, H. Yamazaki, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 1333.P. Hong, H. Yamazaki, *Synthesis* **1977**, 50.Die oben genannten Autoren konnten ebenfalls eine Cycloaddition von (**2**) mit Alkynen an Co(I)-Katalysatoren bei > 130°C durchführen.⁸ T. Kashiwagi, M. Hidai, Y. Uchida, A. Misono, *Polym. Lett.* **8**, 173 (1970).⁹ B. Bogdanovic, M. Kröner, G. Wilke, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **699**, 1 (1966).¹⁰ S. M. Gadekar, *German Patent (DOS)* 2555 411 (1976), Affiliated Medical Research, Inc.; *C. A.* **85**, 198 163 (1976).¹¹ H. Hart, D. A. Dickinson, W. Y. Li, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 2253.