

266. Die Übergangsmetall-katalysierte reduktive Carbonylierung von Arylaziden zu 1,3-Diarylharnstoffen¹⁾

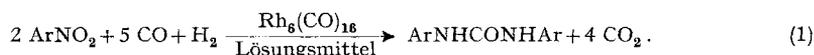
von **Abul F. M. Iqbal**

Monsanto Research S.A., Eggbühlstrasse 36, 8050 Zürich, Schweiz

(1. IX. 72)

Summary. Several group VIII metal carbonyls catalyze decomposition of aryl azides to yield in the presence of carbon monoxide and a low concentration of hydrogen the corresponding symmetrical disubstituted ureas. Based on the formation of nitrenoid intermediates, probable and alternative reaction mechanism pathways have been examined.

Einleitung und Problemstellung. – Wie kürzlich am Rande bemerkt [2], führt die gemeinsame Einwirkung von Kohlenmonoxyd und Wasserstoff auf aromatische Nitroverbindungen in Gegenwart von Rhodiumcarbonyl, gemäss Gl. (1), zum entsprechenden 1,3-Diarylharnstoff.



Wichtige Voraussetzung für einen glatten Reaktionsablauf ist die Verwendung von Wasserstoff in geringer Konzentration (< 10 Vol.-%). Die indessen eingehender untersuchte Reaktion weist starke Analogie zur ruthenium-katalysierten Reduktion von Nitrobenzol zu Carbanilid [3] auf, offenbart im Gegensatz zur letztgenannten Umsetzung jedoch eine ausgeprägte Abhängigkeit von der Basizität des Lösungsmittels (> 80% Ausbeute in Pyridin gegenüber 5–10% in Benzol).

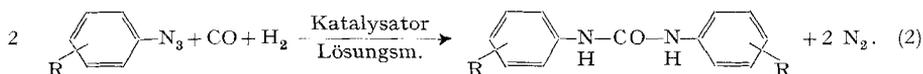
Für derartige Reaktionen wird intermediäres Nitren postuliert, dessen Bildung sich etwa *via* sukzessive Desoxygenierung der Nitrogruppe mittels zweier dem Katalysatormetall koordinativ gebundener CO-Molekeln erklären lässt [3]. Obschon diese Hypothese durch unlängst erschienene Berichte [4] [5] über Nitrenoide aus Nitroverbindungen und Metallcarbonylen bekräftigt wird, fehlen unseres Wissens einschlägige Studien über das Verhalten eines auf unabhängigem Wege erzeugten Nitrens unter der gemeinsamen Einwirkung von Kohlenmonoxyd und Wasserstoff.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit soll nun untersucht werden, ob und inwiefern sich aromatische Azide – katalysieren doch Metallcarbonyle deren Zerfall ebenfalls zu nitrenoiden Komplexen [4] [6] [7] – bezüglich Reaktion (1) den Nitroverbindungen analog verhalten.

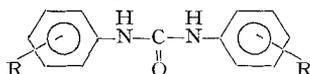
Diskussion der Versuchsergebnisse. – Das Azid wurde in einem Stahlautoklaven in Gegenwart von Katalysator und Lösungsmittel mit einem CO/H₂-Gasgemisch umgesetzt. Zur Anwendung gelangte vorzugsweise ein zu 2–3 Vol.-% mit Wasserstoff vermengtes Kohlenmonoxydgas. Der Gesamtdruck wurde so gewählt, dass dadurch im Reaktionsmilieu mindestens die zweifache stöchiometrische Menge Wasserstoff, bezogen auf Azid, gewährleistet wurde.

¹⁾ V. Mitteilung über katalytische Desoxygenierung organischer Verbindungen mittels Kohlenmonoxyd. IV. Mitt., siehe [1].

In der Tabelle sind einige mit kernsubstituierten Phenylaziden erhaltene Ergebnisse sowie dazugehörige Reaktionsbedingungen zusammengefasst. Wie daraus ersichtlich, entstehen in Gegenwart von Hexarhodium-hexadecacarbonyl in Analogie zur Reaktion (1) nach Gl. (2) in meist guten Ausbeuten die entsprechenden Diarylharnstoffe²⁾. Weitere wirksame Katalysatoren sind Eisenpentacarbonyl, Tri-rutheniumdodecacarbonyl und Dikobaltoctacarbonyl.



Durch Umsetzung von Arylaziden, Kohlenmonoxyd und Wasserstoff in Gegenwart von Carbonylrhodium dargestellte 1,3-Diarylharnstoffe^{a)}



Versuchsnummer	Produkt [R =]	Ausbeute ^{b)} [%]	Fp [°C] ^{c)}	¹ H-NMR. -NH-	Chemische Verschiebung aromatisch	δ [ppm] ^{d)} -CH ₃
1 ^{e)}	H	0				
2	H	80 ^{f)}	236	8,97	7,0–8,0	–
3 ^{g)}	H	10	236	8,97	7,0–8,0	–
4	<i>m</i> -Cl	65	241–243	9,30	7,1–8,2	–
5	<i>p</i> -Cl	75	285–287	9,16	7,2–8,1	–
6	<i>m</i> -OCH ₃	18	168–170	8,95	6,6–7,8	4,04
7	<i>p</i> -OCH ₃	37	235–236	8,70	7,0–7,9	4,03
8	<i>m</i> -CH ₃	67	220	8,87	6,9–7,8	2,58
9	<i>p</i> -CH ₃	92	263–265	8,81	7,2–7,8	2,56
10 ^{g)}	<i>p</i> -CH ₃	15	263–265	8,81	7,2–7,8	2,56

a) Konstante Reaktionsbedingungen: 0,01 Mol Azid, pCO 49 atm, pH₂ 1 atm, 50 ml Pyridin, 10⁻⁵ Mol, Rh₆(CO)₁₆, 100 °C, 6 h, 0,5 l Stahl-Schüttelautoklav.

b) Rohausbeute bezogen auf eingesetztes Azid (vgl. exp. Teil).

c) Unkorrigiert.

d) Gemessen in Dimethylsulfoxid.

e) Versuch ohne Katalysator.

f) Mit reinem (99,997proz.) Kohlenmonoxyd (ohne Wasserstoff-Zusatz unter sonst gleichen Bedingungen) erhält man dagegen nur ca. 30% Ausbeute an Carbanilid.

g) In Benzol als Lösungsmittel.

Das Ausbleiben einer Reaktion in Abwesenheit des Katalysators (Vers. 1) – Ausgangsprodukt wird grösstenteils zurückgewonnen – ist eindeutiger Hinweis auf einen metall-induzierten Zerfall des Azids bei den übrigen Beispielen (Vers. 2–10).

Wie kann man sich nun den Verlauf der Reaktion bis zur Stufe des Harnstoff-Derivats vorstellen?

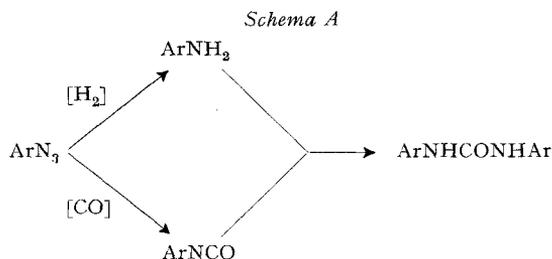
Bekanntlich lassen sich aus der Umsetzung von primären Aminen und Kohlenmonoxyd in Gegenwart von Mangan- [8] bzw. Kobalt-carbonylen [9] die entsprechen-

²⁾ In diesem Zusammenhang sei auf die zwar verwandte, aber weniger ergiebige Reaktion aromatischer Azide mit stöchiometrischer Menge Fe₂(CO)₉ hingewiesen, wobei der zur Harnstoffbildung benötigte Wasserstoff ausschliesslich dem Lösungsmittel (Benzol) entzogen wird [6].

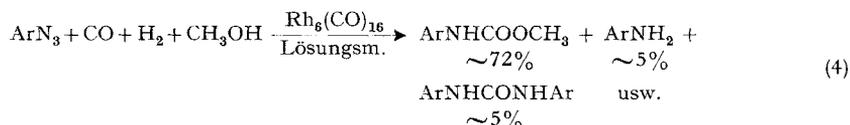
den Diarylharnstoffe gewinnen. Im vorliegenden Fall scheidet der nachfolgende Weg über Amin jedoch aus, da z. B. Anilin unter den gegebenen Bedingungen keine dehydrierende Carbonylierung zum Carbanilid erleidet.



Im Hinblick auf die Isocyanatbildung aus Arylaziden und Kohlenmonoxyd [10] bzw. Metallcarbonyl-Derivaten [11] erscheint dagegen der im Schema A aufgezeichnete Weg mit sowohl Amin als auch Isocyanat als Zwischenprodukte zunächst plausibel.



Setzt man allerdings unter den Bedingungen der Harnstoff-Synthese Phenylazid zusätzlich mit Methanol um, so erhält man hauptsächlich Carbanilsäuremethylester neben untergeordneten Mengen (je ca. 5%) an Carbanilid und Anilin, die einen Reaktionsablauf gemäss Schema A stöchiometrisch inadäquat erscheinen lassen.



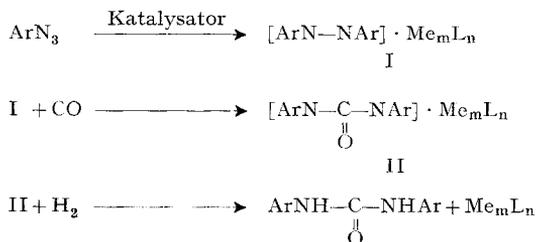
Andererseits weist die obige Urethan-Bildung evtl. auf intermediär auftretendes Isocyanat bei Reaktion (2) hin. Da aber bei der wasserfreien Arbeitsweise dessen Hydrolyse zum Amin und damit ein Verlauf nach Schema A trotzdem ausgeschlossen werden kann, müsste man für die Entstehung des Harnstoffs nach anderen Erklärungen suchen, wobei als Ausgangspunkt u. a. auch Isocyanate in Betracht gezogen werden sollten (*vide infra*).

In Anlehnung an den von *Calderazzo et al.* [3] formulierten Verlauf der reduktiven Carbonylierung des Nitrobenzols zu Carbanilid wird für die analoge Umsetzung von Arylaziden von uns nun ein Mechanismus nach Schema B in Vorschlag gebracht.

Der metall-induzierte Zerfall des Azids ergibt den Bisphenylnitren-Komplex I, in dem die N–N-Bindung nicht ganz gesprengt ist, sondern jedes Stickstoffatom als ein Dreielektronendonator fungiert [12]. Anschliessende CO-Insertion zwischen den labil gebundenen Stickstoffatomen führt zum Carbonylkomplex II³⁾, der mit Wasserstoff leicht zum entsprechenden Harnstoff-Derivat reduziert wird.

³⁾ Für Komplex II lässt sich noch der Weg über intermediäres Isocyanat [7] [13] [14] diskutieren. Aber auch hier leuchtet es ein, dass die Erzeugung der [ArNCONAr]-Einheit die Decarbonylierung von mindestens einem Isocyanat-Molekül und zwangsläufig die Bildung des Nitrens erfordert.

Schema B

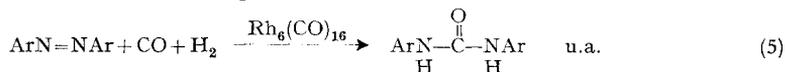


Me = Metall (Rh, Ru, Fe usw.)

L = Ligand (CO, Lösungsmittel, Wasserstoff usw.)

Die zwischen Klammern gesetzten organischen Reste sind dem Katalysatormetall als koordinativ gebunden anzusehen.

Die unter vergleichbaren Bedingungen erhaltenen Eisen-Analoga von I und dessen Carbonylierungsprodukt II sind in der Literatur [4] [6] [7] [13] [14] beschrieben. Angesichts der Befähigung der Azo(-N=N-)Gruppierung zur Bildung von Bisphenylnitren-Komplexen des Typus I [12] wird das oben postulierte Schema B ferner durch die Beobachtung gestützt, dass Hexarhodium-hexadecacarbonyl die reduktive Carbonylierung von Azobenzolen ebenfalls zum Diarylharnstoff zu katalysieren vermag, und zwar unter Bedingungen, unter denen beispielsweise Carbonylierung des Anilins zum Carbanilid ausbleibt [15].



Wie aus der Tabelle ferner hervorgeht, liefern in *p*-Stellung substituierte Phenylazide höhere Ausbeuten als die entsprechenden in *m*-Stellung substituierten Ausgangsverbindungen. Neben elektronischen dürften auch sterische Faktoren dabei eine Rolle spielen.

Interessanterweise erhält man wesentlich höhere Ausbeuten in Pyridin als in Benzol als Lösungsmittel (vgl. Vers. 2, 3 und 9, 10). Vermutlich fördert die Base durch Koordination zum Metall die Bildung von I und II, vor allem aber den terminierenden Wasserstoffaktivierungs- bzw. -übertragungsschritt (Schema B). Analoge Abhängigkeit der Hydrierfähigkeit von Übergangsmetallcarbonyl-Komplexen von der Basizität des Ligands bzw. des Lösungsmittels wurde bereits in anderen Fällen [16] beobachtet.

Die Temperatur- und Druckabhängigkeit der Synthese veranschaulichen am Beispiel der Umsetzung von Phenylazid die Fig. 1 und 2. Unterhalb 50° findet fast keine Reaktion statt, während sich die optimale Ausbeute (ca. 80% d. Theorie) an Carbanilid um 100° verzeichnen lässt (Fig. 1). Mit steigender Temperatur steigt auch die Bildung teerartiger Produkte.

Signifikant für glatte Bildung des Harnstoff-Derivats ist ein ziemlich niedriger Wasserstoff-Partialdruck (ca. 2–4 Vol.-%). Mit sehr reinem (99,997proz.) Kohlenmonoxyd, ohne Wasserstoff-Zusatz, erhält man bei Verwendung von trockenem Pyridin (0,07% Wassergehalt), je nach Ausgangszid, 30 bis 40% Ausbeute an Harnstoff, was übrigens nur durch Wasserstoff-Entzug aus dem Lösungsmittel selbst [6] bzw. dem darin enthaltenen Wasser zu erklären ist.

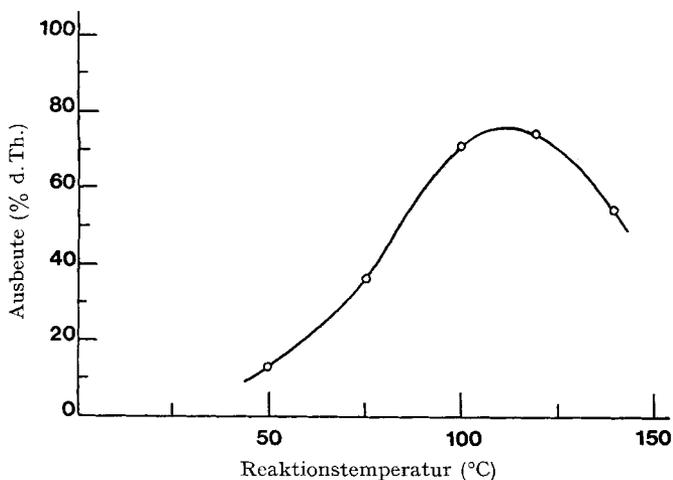


Fig. 1. Die Bildung von Carbanilid aus Phenylazid, Kohlenoxyd und Wasserstoff in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur (Bedingungen: s. exp. Teil)

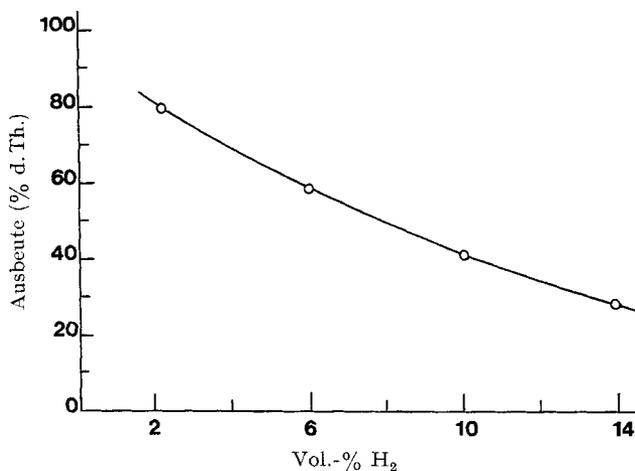
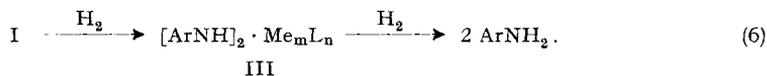


Fig. 2. Die Bildung von Carbanilid aus Phenylazid, Kohlenoxyd und Wasserstoff in Abhängigkeit vom Wasserstoff-Partialdruck (Reaktionsbedingungen: s. exp. Teil)

Erwartungsgemäss sinkt die Carbanilid-Ausbeute mit steigendem Wasserstoff-Partialdruck (Fig. 2), wobei der Anteil an Anilin zunimmt. Es ist denkbar, dass bei höherer Wasserstoff-Konzentration neben der CO-Insertion (Schema B) hydrogenolytische Aufspaltung der N–N-Bindung des Komplexes I als Konkurrenzreaktion auftritt (Gl. (6)).



Der Zwischenkomplex III, der aus Arylaziden auch unabhängig von I entstanden sein kann [4], wird vermutlich zum primären Amin weiterhydriert.

Im Gegensatz zum H_2 -Partialdruck übt der Gesamtdruck des CO/H_2 -Gasgemisches auf den Reaktionsverlauf keinen entscheidenden Einfluss aus. In dem von uns untersuchten Druckbereich von 50 bis 250 atm eines CO/H_2 -Gemisches 49:1 schwankt die Ausbeute an Carbanilid lediglich um 5–7%.

Zum Schluss sei bemerkt, dass man beim Ersetzen des Wasserstoffs in Reaktion (2) durch äquivalente Menge an Wasser fast ausschliesslich die entsprechenden primären Amine erhält. Über diese und weitere interessante Feststellungen soll an anderer Stelle berichtet werden.

Experimenteller Teil

Phenylazid wurde durch Nitrosierung des Phenylhydrazins erhalten [17]. Die übrigen Azide wurden vor Gebrauch durch Umsetzung der entsprechenden Aryldiazoniumsalze und Natriumazid [18] frisch hergestellt. Der Reinheitsgrad des eingesetzten Kohlenmonoxyds (*Fa. Schweisstechnik*, Regensdorf ZH) betrug 99,997%. Als Lösungsmittel wurden Pyridin (*Fluka puriss.*) und über Natrium getrocknetes Benzol (*Fluka puriss.*) verwendet. Hexarhodium-hexadecacarbonyl wurde durch reduktive Carbonylierung von wasserfreiem Rhodium-(III)-chlorid in Gegenwart von Eisenpentacarbonyl hergestellt [19].

Die NMR.-Spektren wurden mit einem Gerät des Typs *Varian HA 60 IL* in Dimethylsulfoxid aufgenommen. Smp. sind unkorrigiert.

Darstellung von 1,3-Diarylharnstoffen aus Arylazid, Kohlenmonoxyd und Wasserstoff. Die allgemein angewandte Arbeitsweise soll im folgenden am Beispiel der Umsetzung von *p*-Tolylazid erläutert werden.

In einem 0,5-l-V4A-Schüttelautoklaven liess man 0,01 Mol *p*-Tolylazid und 10^{-5} Mol Hexarhodium-hexadecacarbonyl in 50 ml wasserfreiem Pyridin mit 1 atm Wasserstoff und 49 atm Kohlenmonoxyd 6 Std. bei 100° reagieren. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der Autoklaveninhalt im RV. unter Vakuum bei 50 bis 60° (Badtemperatur) zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wurde mit ca. 10 ml kaltem Methanol digeriert und scharf abgesaugt. Dabei erhielt man mit 92proz. Ausbeute 1,3-Di(*p*-tolyl)-harnstoff. Das Rohprodukt war praktisch rein und schmolz bei 263 bis 265° (Methanol/Chloroform 1:1).

Rohausbeuten sowie bestimmte physico-chemische Daten der auf diese Weise dargestellten Harnstoff-Derivate gibt die Tabelle wieder. Alle Produkte sind durch Elementaranalyse, Misch-Smp. und spektroskopischen (IR., NMR.) Vergleich mit authentischen Proben einwandfrei gesichert. Zur Ermittlung der Temperaturabhängigkeit der Synthese wurde genauso verfahren wie oben. Bei fünf verschiedenen Temperaturen (50° , 75° , 100° , 120° und 140°) wurden in einem 0,5-l-V4A-Schüttelautoklaven jeweils 0,01 Mol Phenylazid und 10^{-5} Mol Hexarhodium-hexadecacarbonyl in 50 ml wasserfreiem Pyridin mit 4 atm Wasserstoff und 146 atm Kohlenmonoxyd 6 Std. lang reagieren gelassen. Nach üblicher Aufarbeitung wurde die Rohausbeute an 1,3-Diphenylharnstoff bestimmt und gegen die jeweilige Reaktionstemperatur graphisch aufgetragen (Fig. 1).

In einer zweiten Versuchsreihe wurde der Einfluss des Wasserstoff-Partialdrucks untersucht. Dazu wurden in einem 0,5-l-V4A-Schüttelautoklaven 0,01 Mol Phenylazid und 10^{-5} Mol Hexarhodium-hexadecacarbonyl in 50 ml wasserfreiem Pyridin bei 50 atm Gesamtdruck eines Gasgemisches, das neben Kohlenmonoxyd jeweils zu 2, 6, 10 und 14 Vol.-% aus Wasserstoff bestand, 6 Std. lang bei 100° umgesetzt und anschliessend die Ausbeute an 1,3-Diphenylharnstoff bestimmt. Das Ergebnis gibt Fig. 2 graphisch wieder.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] A. F. M. Iqbal, *Angew. Chem.* 84, 641 (1972).
- [2] A. F. M. Iqbal, *Helv.* 55, 798 (1972).
- [3] F. L'Eplattenier, P. Mathys & F. Calderazzo, *Inorg. Chemistry* 9, 342 (1970).
- [4] M. Dekker & G. R. Knox, *Chem. Commun.* 1967, 1243.

- [5] *H. Alper & J. T. Edward*, *Canad. J. Chemistry* **48**, 1543 (1970).
 [6] *C. D. Campbell & C. W. Rees*, *Chem. Commun.* **1969**, 537.
 [7] *T. A. Manuel*, *Inorg. Chemistry* **3**, 1703 (1954).
 [8] *F. Calderazzo*, *Inorg. Chemistry* **4**, 293 (1965).
 [9] *H. Krizikalla & E. Woldan* (BASF), DBP 863 800 (1940).
 [10] *R. P. Bennett & W. B. Hardy*, *J. Amer. chem. Soc.* **90**, 3295 (1968).
 [11] *J. P. Collman, M. Kubota, F. D. Vastine, J. Y. Sun & J. W. Kang*, *J. Amer. chem. Soc.* **90**, 5430 (1968).
 [12] *R. P. Bennett*, *Inorg. Chemistry* **9**, 2184 (1970).
 [13] *W. T. Flannigan, G. R. Knox & P. L. Pauson*, *Chem. and Ind.* **1967**, 1094.
 [14] *J. A. J. Jarvis, B. E. Job, B. T. Kilbourn, R. H. B. Mais, P. G. Owston & P. F. Todd*, *Chem. Commun.* **1967**, 1149.
 [15] *A. F. M. Iqbal*, unveröffentlichte Ergebnisse.
 [16] *Vergleiche z. B. J. A. Osborn, F. H. Jardine, J. F. Young & G. Wilkinson*, *J. chem. Soc., A*, **1966**, 1711; *E. R. Tucci*, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.* **9**, 516 (1970); *F. Asinger, B. Fell & A. F. M. Iqbal*, *Forschungsber. des Landes Nordrhein-Westfalen Nr. 2128*, Westdeutscher Verlag, Köln und Opladen 1970; *B. Fell, J. Shanshool & F. Asinger*, *J. organometal. Chemistry* **33**, 69 (1971).
 [17] *Org. Syntheses Coll. Vol. 3*, 710 (1955).
 [18] *Vgl. z. B. Org. Syntheses Coll. Vol. 4*, 75 (1963).
 [19] *B. L. Booth, M. J. Else, R. Fields, H. Goldwhite & R. N. Haszeldine*, *J. organometal. Chemistry* **14**, 417 (1968).

267. The Photochemical and Thermal Interconversion of Some Cyclopentadienone Dimers¹⁾

by **U. Klinsmann, J. Gauthier, K. Schaffner**²⁾

Organisch-chemisches Laboratorium der Eidg. Technischen Hochschule, 8006 Zürich
 and Département de Chimie Organique, Université de Genève, 1211 Genève 4

M. Pasternak, and B. Fuchs²⁾

The Institute of Chemistry, Tel-Aviv University, Tel-Aviv

(7. VIII. 72)

Summary. In continuation of previous work on cyclopentadienone dimers [3], thermal and photochemical interconversions of the isomeric diketones **1**, **3**, and **5** by skeletal rearrangements have been established to the extent summarized in schemes 2 and 3, and the intramolecular [2+2] cycloaddition **1** → **2** was found to be reversible photochemically.

We have previously shown that UV. irradiation of dicyclopentadienone **1** results in an intramolecular [2 + 2] cycloaddition to the cage diketone **2** and in a rearrangement to product **3** [3] (scheme 1). The product ratio **2**:**3** had been found to vary with the excitation wavelength, using 2537 Å ($\pi \rightarrow \pi^*$ excitation) and ≥ 3130 Å ($n \rightarrow \pi^*$ excitation). On triplet sensitization with acetophenone the formation of product **2** was observed. Furthermore, a smooth thermal decarbonylation of **1** to **4** occurred at ca. 140° (in boiling xylene) (*cf.* also [4]).

1) Part 69 of the series 'Photochemical Reactions' (part 68, see [1]) and Part 6 of the series 'Photochemical Behaviour of Bridged Compounds' (part 5, see [2]).

2) To whom correspondence may be addressed at Geneva and Tel-Aviv, respectively.