

Preliminary communication

MODELLKOMPLEX DES NICKELS FÜR DIE C—C-VERKNÜPFUNG VON ALKINEN MIT ISOCYANATEN

HEINZ HOBERG* und BENNO W. OSTER

Max Planck Institut für Kohlenforschung, Postfach 01 13 25, D-4330 Mülheim a.d. Ruhr (B.R.D.)

(Eingegangen den 24. Mai 1982)

Summary

Azanickelacyclopenten derivatives, which can easily be prepared from alkynes, isocyanates and nickel(0) compounds, are shown to be intermediates in the nickel-catalysed synthesis of 2-pyridones.

Einleitung

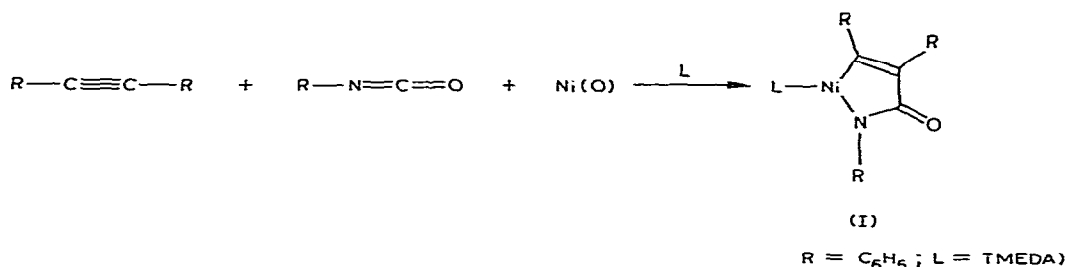
Es wurde bereits gezeigt, dass Alkine mit CO_2 durch bestimmte Nickel(0)-Verbindungen zu Oxanickelacyclopenten-Derivaten reagieren [1]. Über die vielseitige Verwendbarkeit dieser neuartigen Substanzklasse wurden schon berichtet [2] und ihre Bedeutung als Zwischenstufe der 2-Pyridon-Synthese aufgezeigt [3].

In dieser Kurzmitteilung wollen wir darlegen, dass auch aus Alkinen, Isocyanaten und Nickel(0) fünfgliedrige Nickelverbindungen vom Typ I zugänglich sind, die als Modellkomplexe der 2-Pyridon-Synthese [4] angesehen werden können.

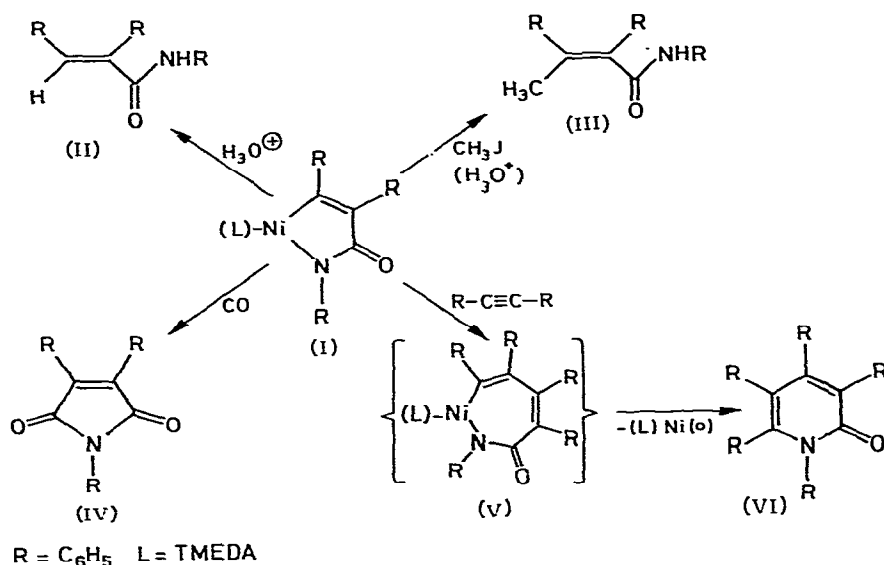
Herstellung und Reaktionen von I

Wir fanden, dass ein stark basischer, chelatisierender Ligand [5] wie Tetramethylethyldiamin (TMEDA) am Nickel(0), eine Alkin/Isocyanat = 1/1-Zwischenstufe in Form des durch oxidative C—C-Verknüpfung entstandenen Komplexes I stabilisiert.

I fällt als oranges Pulver an, ist in Toluol und Diethylether nur sehr wenig, hingegen in Methylenchlorid mässig löslich. Thermisch ist I bis 140°C stabil. Das Infrarotspektrum (KBr) weist eine charakteristische Bande bei 1570 cm^{-1} auf, die einer C=O-Bindung zuzuordnen ist.



Die Protonolyse von I liefert II, Umsetzung mit CH_3I gibt unter C-Alkylierung III. Bei Einwirkung von CO wird das 1,3,4-Triphenylmaleinsäureimid IV gebildet (Schema 1).



Besonders hervorgehoben sei die Reaktion von I mit Alkinen. So führt Einwirkung von Diphenylacetylen auf I in Toluol ($80^\circ C$) zum 1,3,4,5,6-Penta-phenyl-2-pyridon (VI). Die Bildung von VI lässt sich zwanglos über eine Zwischenstufe in Form des Aza-nickelasiebenringes V erklären, aus der durch reduktive Eliminierung VI freigesetzt wird.

Verbindungen vom hier postulierten Typ V sind schon bei der entsprechenden Umsetzung von Alkinen mit CO_2 am Nickel(0) in Substanz isoliert und charakterisiert worden [2].

Experimenteller Teil

Darstellung von I

Zu einer Suspension von 3.21 g (11.67 mmol) $(COD)_2Ni$ [6] und 2.07 g (11.67 mmol) Diphenylacetylen in 50 ml Tetrahydrofuran werden bei $-50^\circ C$ 1.76 ml (11.67 mmol) TMEDA und 1.26 ml (11.67 mmol) Phenylisocyanat

pipettiert. Innerhalb von 24 h wird auf RT erwärmt und weitere 48 h gerührt. Der gebildete orange Feststoff wird abfiltriert, mit Diethylether gewaschen und getrocknet.

Erhalten: 2.5 g (5.3 mmol, 45%) (I). Fp.: 140°C (Zers.) IR (KBr): 1570 cm⁻¹ ($\nu(\text{CO})$). Analyse: Gef.: C, 67.86; H, 6.76; N, 9.09; Ni, 12.26; C₂₇H₃₁N₃ONi (471.7) ber.: C, 68.68; H, 6.55; N, 8.88; Ni, 12.42%.

Umsetzungen mit I

(a) mit 1 N H₂SO₄: 1.0 g (2.12 mmol) I wird in 40 ml Diethylether suspendiert, mit 30 ml ethanolischer 1 N H₂SO₄ versetzt und 2 h gerührt. Die organische Phase wird abgetrennt, die wässrige Phase noch zweimal mit Diethylether extrahiert, die vereinigten organischen Extrakte werden über Na₂SO₄ getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wird durch Digerieren mit -30°C kaltem Diethylether gereinigt.

TABELLE 1

PHYSIKALISCHE DATEN DER AUS I DARGESTELLTEN VERBINDUNGEN

Verbindung	M.S. (70 eV) <i>m/e</i> (<i>M</i> ⁺)	IR (KBr) $\nu(\text{CO})$ (cm ⁻¹)	Fp. (°C)
II	299	1645	138
III	313	1650	177
IV	325	1715	176 [7]
VI	475	1645	231 [8]

Erhalten: 0.44 g (1.47 mmol, 69%) α -Phenyl-zimtsäureanilid (II), (vgl. Tabelle 1).

(b) mit CH₃J: Zu einer Suspension von 0.98 g (2.07 mmol) I in 40 ml Tetrahydrofuran werden unter Rühren bei RT 0.26 ml (4.15 mmol) CH₃J gegeben. Nach 48 h wird das Solvens im Ölpumpenvakuum abdestilliert, der Rückstand in Diethylether suspendiert und wie unter (a) aufgearbeitet.

Erhalten: 0.57 g (1.8 mmol, 87%) α -Phenyl- β -methyl-zimtsäureanilid (II); (vgl. Tabelle 1).

(c) mit CO: Eine Suspension von 0.6 g (1.27 mmol) I in 50 ml Diethylether wird bei RT mit CO (1 bar) umgesetzt. Es entsteht eine gelbe Reaktionslösung; insgesamt werden 150 ml (6.24 mmol) CO aufgenommen. Die flüchtigen Bestandteile werden abgezogen und der gelbe Rückstand aus Benzol/Ethanol (1/1) umkristallisiert.

Erhalten: 0.31 g (0.95 mmol, 75%) 1,3,4-Triphenylmaleinsäureimid (IV); (vgl. Tabelle 1).

(d) mit Diphenylacetylen: 0.9 g (1.9 mmol) I und 0.34 g (1.9 mmol) Diphenylacetylen werden in 40 ml Toluol 24 h bei 80°C gerührt. Nach dem Erkalten wurde vom ausgeschiedenen Nickel abfiltriert und wie unter (a) aufgearbeitet. Der Hydrolyserückstand wird zunächst aus Ethanol umkristallisiert und anschliessend mit -30°C kaltem Diethylether digeriert.

Erhalten: 0.11 g (0.23 mmol, 12%) 1,3,4,5,6-Pentaphenyl-2-pyridon (VI); (vgl. Tabelle 1).

Literatur

- 1 G. Burkhart und H. Hoberg, *Angew. Chem.*, 94 (1982); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) 76; *Angew. Chem. Suppl.*, (1982) 145.
- 2 H. Hoberg, D. Schaefer und G. Burkhart, *J. Organometal. Chem.*, 228 (1982) C21.
- 3 H. Hoberg und D. Schaefer, in *Vorbereitung*.
- 4 H. Hoberg und B.W. Oster, *Synthesis*, (1982) 324.
- 5 In Gegenwart einzähniger Liganden werden Isocyanate an Nickel(0) komplexiert und in einer Folgereaktion disproportioniert; vgl. H. Hoberg und J. Korff, *J. Organometal. Chem.*, 150 (1978) C20.
- 6 B. Bogdanović, M. Kröner und G. Wilke, *Liebigs Ann. Chem.*, 699 (1966) 1.
- 7 Y. Ohshiro, K. Kinugasa, T. Minami und T. Agawa, *J. Org. Chem.*, 35 (1970) 2136, dort Fp.: 180–181°C.
- 8 P. Hong und H. Yamazaki, *Synthesis*, (1977) 50; dort Fp.: 231–232°C.