

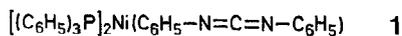
Nickel(0)-katalysierte [2+2+2]-Cycloaddition von Alkynen mit Carbodiimiden zu 2-Imino-1,2-dihydropyridinen

Heinz HOBERG*, Georg BURKHART

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Postfach 01 13 25, D-4330 Mülheim/Ruhr

Heterokumulene wie Kohlenstoff-disulfid¹, Kohlendioxid², Diphenylketen³, Phenyl-isocyanat oder Diphenylcarbodiimid⁴ reagieren mit Nickel(0)-Verbindungen zu π -Komplexen des Typs L_2Ni (Heterokumulene) ($L = R_3P$ mit $R = \text{Alkyl, Aryl; 2,2'-Dipyridin u.a.}$). Umsetzungen mit Alkynen sollten zeigen, ob das Carbodiimid durch Komplexierung an Nickel für eine Cocyclooligomerisation aktiviert wird, denn ohne Übergangsmetall wird keine derartige Reaktion beobachtet.

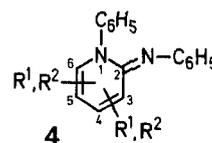
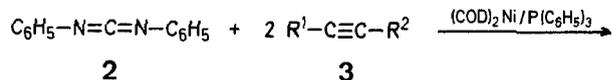
Wird Bis[triphenylphosphan]-diphenylcarbodiimid-nickel⁴



0039-7881/79/0732-0525 \$ 03.00

(1), mit Diphenylacetylen (3a) im Mol-Verhältnis 1:3a = 1:2 bei 80° in Toluol umgesetzt, so erhält man 2-Phenylimino-1,3,4,5,6-pentaphenyl-1,2-dihydropyridin (4a) in 67% Ausbeute.

Diese Cocyclootrimerisation von 3a mit Diphenylcarbodiimid (2) läuft auch bei Gegenwart von nur katalytischen Mengen an Ni(0)-Verbindung ab, z. B. $(COD)_2Ni$, $[(C_6H_5)_3P]_2NiC_2H_4$, $[(C_6H_5)_3P]_3Ni$, u.a. Analog zu 3a reagieren auch die Alkyne 3b-3e mit 2.



Setzt man als Katalysator $(COD)_2Ni$ und $(C_6H_5)_3P$ im Mol-Verhältnis 1:1 ein, so werden die in der Tabelle zusammengefaßten Heterocyclen 4 in guten Ausbeuten erhalten⁵. Aus den unsymmetrisch substituierten Alkynen 3c-3e entstehen dabei von den vier möglichen Isomeren lediglich zwei.

Nickel(0) zeigt als Katalysator eine hohe Selektivität zur Bildung von 4; so wird z.B. eine Cyclootrimerisation der Alkyne zu den entsprechenden Benzol-Derivaten unter den vorgegebenen Bedingungen nicht beobachtet.

Die angegebenen Schmelzpunkte sind unkorrigiert. Die I.R.-Spektren wurden mit einem Gerät Perkin-Elmer Modell 125 aufgenommen, die ¹H-N.M.R.-Spektren mit einem Gerät Bruker WP 80 FT bei 80 MHz.

2-Phenylimino-1,3,6-triphenyl-1,2-dihydropyridin (4d) und ein Isomeres (4d')

Typische Arbeitsvorschrift:
Zu einer Lösung von Bis[1,5-cyclooctadien]-nickel(0) [$(COD)_2Ni^0$; 0.28 g, 1.0 mmol], Triphenylphosphin (0.26 g, 1.0 mmol) und Diphenylcarbodiimid (2; 1.8 ml, 10.0 mmol) in Toluol (35 ml) läßt man bei 40° unter Rühren eine Lösung von Phenylacetylen (3d; 2.2 ml, 20.0 mmol) in Toluol (15 ml) tropfen (1 h). Man rührt das Gemisch noch 1 h bei 40°, läßt abkühlen und hydrolysiert mit 1 normaler Schwefelsäure (100 ml). Die organische Phase wird mit 1 normaler Schwefelsäure (2 × 20 ml) extrahiert und verworfen.

Tabelle. 2-Phenylimino-1,2-dihydropyridine (**4**) aus Diphenylcarbodiimid (**2**) und Alkynen (**3**); Katalysator: $(\text{COD})_2\text{Ni}/\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ (Mol-Verhältnis **2**:**3**: $\text{Ni}(0)$ = 10:20:1, in Toluol, 80°, 2 h)

3 bzw. 4	R ¹	R ²	Stellung der Substituenten in 4				Ausbeute ^a [%]	F	Summenformel ^b	Massenspektrum m/e (M^+)	I.R. (KBr) $\nu_{\text{C=N}}$ [cm^{-1}]
			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	93	242°	C ₄₁ H ₃₀ N ₂ (550.7)	550	1610
b	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	89	136°	C ₂₅ H ₃₀ N ₂ (358.5)	358	1610
c	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	90 ^c	161°	C ₃₁ H ₂₆ N ₂ (426.6)	426	1620
d	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H	H	C ₆ H ₅	42 ^d	164°	C ₂₉ H ₂₂ N ₂ (398.5)	398	1610
(d')				e			11	215°	C ₂₉ H ₂₂ N ₂ (398.5)	398	1610
e	C ₆ H ₅	—COOC ₂ H ₅		f			78	—	C ₃₅ H ₃₀ N ₂ O ₄ (542.6)	542	1615

^a Bezogen auf eingesetztes **2**.

^b Die Mikroanalysen stimmen mit den berechneten Werten zufriedenstellend überein: C, ± 0.30 ; H, ± 0.07 ; N, ± 0.20 .

^c Nur ein Isomeres isoliert; ¹H-N.M.R. (CDCl₃/TMS): $\delta = 7.52$ – 6.25 (20H, C₆H₅); 1.71, 1.38 ppm (s, 3H, CH).

^d Reaktionstemperatur 40°, zwei Isomere, siehe Arbeitsvorschrift.

^e Zuordnung aufgrund von ¹³C- und ¹H-N.M.R.-Spektren nicht eindeutig.

^f Zwei Isomere, Trennung und Charakterisierung wurden nicht durchgeführt.

Die wäßrigen Phasen werden vereinigt, mit 2 normaler Natronlauge alkalisch gemacht und mit Toluol/Ether (1:1) extrahiert. Der organische Extrakt wird mit Wasser neutral gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Das zurückbleibende Öl (2.4 g) wird an Kieselgel 60 chromatographiert (Elutionsmittel: Hexan/Toluol). Als erste Fraktion wird **4d** erhalten; Ausbeute: 1.6 g (40%); F: 161° (Lit.⁵, F: 160°).

C ₂₉ H ₂₂ N ₂ (398.5)	ber.	C 87.41	H 5.56	N 7.03
	gef.	87.57	5.49	6.87

M.S. (70 eV): $m/e = 398$ (M^+).

I.R. (KBr): $\nu_{\text{max}} = 1610 \text{ cm}^{-1}$.

¹H-N.M.R. (CDCl₃/TMS): $\delta = 7.28$ – 6.00 (21H, CH, H_{arom}) [6.95 (d, $J = 7$ Hz, nach Doppelresonanz)]; 5.92 ppm (d, 1H, $J = 7$ Hz, CH).

Verbindung **4d'**, als zweite Fraktion erhalten; Ausbeute: 0.43 g (11%); F: 215°.

C ₂₉ H ₂₂ N ₂ (398.5)	ber.	C 87.41	H 5.56	N 7.03
	gef.	87.63	5.51	6.86

M.S. (70 eV): $m/e = 398$ (M^+).

I.R. (KBr): $\nu_{\text{max}} = 1610 \text{ cm}^{-1}$.

¹H-N.M.R. (CDCl₃/TMS): $\delta = 7.68$ – 6.7 (21H, CH und H_{arom}); 6.46 ppm (s, 1H, CH).

Die Verbindungen **4a**, **b**, **c**, **e** werden analog hergestellt; bei Einsatz von **3a** bzw. **3c** kristallisieren die Salze von **4a** bzw. **4c** bei der hydrolytischen Aufarbeitung mit 1 normaler Schwefelsäure aus.

Eingang: 24. Januar 1979

* Korrespondenz-Adresse.

¹ M. C. Baird, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. [A]* **1967**, 865.

² M. Aresta, C. F. Nobile, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 636.

³ H. Hoberg, J. Korff, *J. Organomet. Chem.* **152**, 255 (1978).

H. Hoberg, J. Korff, *J. Organomet. Chem.* **152**, C39 (1978).

⁴ H. Hoberg, J. Korff, *J. Organomet. Chem.* **150**, C20 (1978).

⁵ P. Hong, H. Yamazaki, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 1333, konnten ebenfalls eine Cycloaddition von **2** mit Alkynen an Co-Katalysatoren durchführen.

⁶ B. Bogdanović, M. Kröner, G. Wilke, *Justus Liebig's Ann. Chem.* **699**, 1 (1966).