

## Notiz / Note

**( $\eta^3$ -Allyl)( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)cobalt – ein selektiver Katalysator für die Pyridinsynthese**

Hans Nehl

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung,  
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-45470 Mülheim an der Ruhr, Germany

Eingegangen am 12. Januar 1994

**Key Words:** Cobalt complexes, ( $\eta^3$ -allyl)( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)- / Pyridine synthesis / Catalytic activity / Chemoselectivity**( $\eta^3$ -Allyl)( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)cobalt – a Selective Catalyst for the Pyridine Synthesis****( $\eta^3$ -Allyl)( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)cobalt (1)** catalyses the synthesis of various pyridines from alkynes and nitri-

les under mild conditions. Only small amounts of benzenes are formed in this selective reaction.

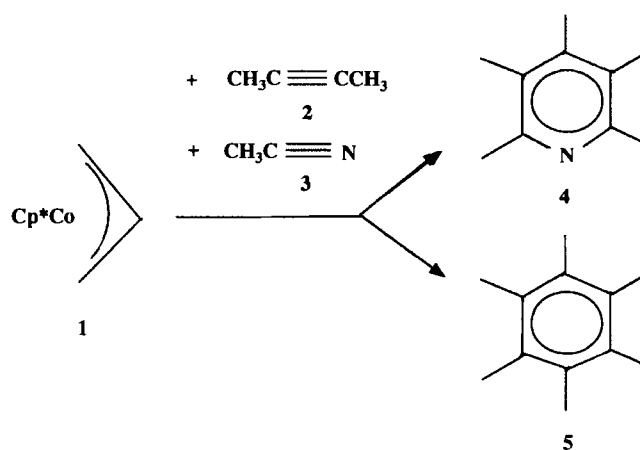
Die homogenkatalytische Cyclotrimerisierung von zwei Molekülen Alkin mit einem Nitril ist eine wichtige Synthese für substituierte Pyridine. Als Katalysatorvorläufer werden an Phosphan koordinierte ( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl)cobalta(III)cyclopentadiene<sup>[1]</sup>, ( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl)bis(ethen)cobalt(I)<sup>[2]</sup>, CpCo(I)-Dienkomplexe und verwandte Co(I)-Verbindungen, Cobaltocen, das mit Alkin in Co<sup>1</sup>-Komplexe übergeht<sup>[3]</sup>, sowie mit Aromaten oder Nitril koordinierte Co-Atome<sup>[4]</sup> eingesetzt. Die katalytischen Reaktionen können auch photochemisch unterstützt werden<sup>[5]</sup>. Die meisten Synthesen werden bei Temperaturen zwischen 50 und 220°C<sup>[3]</sup>, einige auch bei 20°C durchgeführt<sup>[2,4]</sup>. Als Nebenprodukte werden durch Cyclotrimerisierung des Alkins Benzolderivate gebildet. Im folgenden wird ein neuer reaktiver und chemoselektiver Katalysator für die Pyridinsynthese vorgestellt.

**Katalyse mit ( $\eta^3$ -Allyl)-( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)-cobalt(II)**

Bei der Untersuchung der Reaktionen von ( $\eta^3$ -Allyl)( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)cobalt(II) (**1**) und seiner Derivate<sup>[6]</sup> zeigte sich, daß diese Verbindungen sehr reaktive und chemoselektive<sup>[7]</sup> Katalysatoren für die Pyridinsynthese sind. So katalysiert **1** die Bildung von 2,3,4,5,6-Pentamethylpyridin (**4**) aus 2:1-Mischungen von 2-Butin (**2**) und Acetonitril (**3**). Obwohl **1** mit **2** oder **3** bei 80–85°C definierte Verbindungen bildet<sup>[6]</sup>, verläuft die Katalyse bereits bei 20°C schnell und weitgehend zu **4**. Man isoliert **4** neben 0.4–0.6 mol-% Hexamethylbenzol (**5**). Erst bei einem etwa zehnfachen Überschuß von **2** lassen sich 4.5 mol-% **5** im Produkt nachweisen (Schema 1 und Tab. 1).

Auch andere Pyridine lassen sich aus 2:1-Mischungen von Alkin und Nitril mit **1** als Katalysator darstellen, allerdings mit anderen Umsatzzahlen und teilweise geringerer Chemoselektivität (Tab. 2). 2-[D<sub>3</sub>]Methyl-3,4,5,6-tetramethylpyridin (**4a**) erhält man mit gleicher Selektivität. 2,3,4,5,6-Pentaphenylpyridin (**6**) aus Tolan und Benzonitril erhält man deshalb mit geringen Umsatzzahlen, weil auch **1** mit Tolan bei 20°C reagiert<sup>[6]</sup>. Aus dem gleichen Grund sind die Umsatzzahlen auch bei der Bildung von 2-Methyl-3,4,5,6-tetraphenylpyridin (**9**) aus **3** und Tolan niedrig. Außerdem wurden dargestellt: 2,3,4,5-Tetramethyl-6-phenylpyridin (**7**) aus **2** und Ben-

Schema 1

Tab. 1. Katalytische Bildung von Pentamethylpyridin (**4**) bei 20°C

1	2	3	Zeit	4		5	TON	
				2:3	3:1			
[mmol]	[mmol]	[mmol]	[h]	[mmol]	[mol-%]			
4.84	372	263	24	1.41	54	121	0.41	25
0.73	278	145	72	1.91	198	122	0.64	167
0.42	303	158	60	1.92	376	110	0.70	261
0.22	112	11.2	72	9.48	50	9.3	4.50	42
0.69	113.7	53.7	72	2.1	77	28	Spur	40
0.87	54.1	26.6	101	2.1	29	15.5	0.50	18
0.94	50.3	25.1	1	2	27	8.6	0.64	9

zonitril, 2-Methyl-4,6-diphenylpyridin (**8a**) und 2-Methyl-3,6-diphenylpyridin (**8b**) aus **3** und Phenylacetylen, 2,4,6-Triphenylpyridin (**10a**) und 2,3,6-Triphenylpyridin (**10b**) aus Benzonitril und Phenylacetylen und 2,4-Dibutyl-6-methylpyridin (**11a**) und 3,6-Dibutyl-2-methylpyridin (**11b**) aus **3** und 1-Hexin. Die Chemoselektivität scheint vom Alkin abzuhängen. So kann man nach den Umsetzungen der 2-Alkine **2** und Tolan Benzolderivate bestenfalls in Spuren nachweisen, bei der Umsetzung der 1-Alkine Phenylacety-

len und 1-Hexin isoliert man neben den Pyridinen 5–14 mol-% Benzolderivate. Die Regioselektivität scheint auch vom Alkin und Nitril abhängig zu sein (Tab. 2).

Tab. 2. Mit **1** als Katalysator dargestellte Pyridine

[a]	6	7	8a	8b	9	10a	10b	11a	11b
2	Ph	Me	Ph	Ph	Ph	Ph	Ph	Bu	Bu
3	Ph	Me	H	H	Ph	H	H	H	H
4	Ph	Me	Ph	H	Ph	Ph	H	Bu	H
5	Ph	Me	H	Ph	Ph	H	Ph	H	Bu
6	Ph	Ph	Me	Me	Me	Ph	Ph	Me	Me
TON	2 <sup>[b]</sup>	39 <sup>[b]</sup>	8 <sup>[c]</sup>	6 <sup>[b]</sup>		21 <sup>[d]</sup>			5 <sup>[e]</sup>

[a] Ringposition. – [b] Keine Benzole. – [c] 80 mol-% **8a**, 20 mol-% **8b**; 11 mol-% Benzole. – [d] 60 mol-% **10a**, 40 mol-% **10b**; 14 mol-% Benzole. – [e] 76 mol-% **11a**, 14 mol-% **11b**; 5 mol-% Benzole.

### Zum Ablauf der Katalyse

In der von mir untersuchten Anfangsphase der Reaktion erweist sich **1** als reaktiverer und chemoselektiverer Katalysator als die bislang benutzten Co<sup>I</sup>-Verbindungen<sup>[3]</sup>, z.B. ( $\eta^3$ -Cyclopentadienyl)-( $\eta^4$ -cyclopentadien)cobalt(I) (**12**). In Abb. 1 und Tab. 3 werden zum Reaktivitätsvergleich die Wärmetönungen der Katalysen mit **1** und **12** miteinander verglichen.

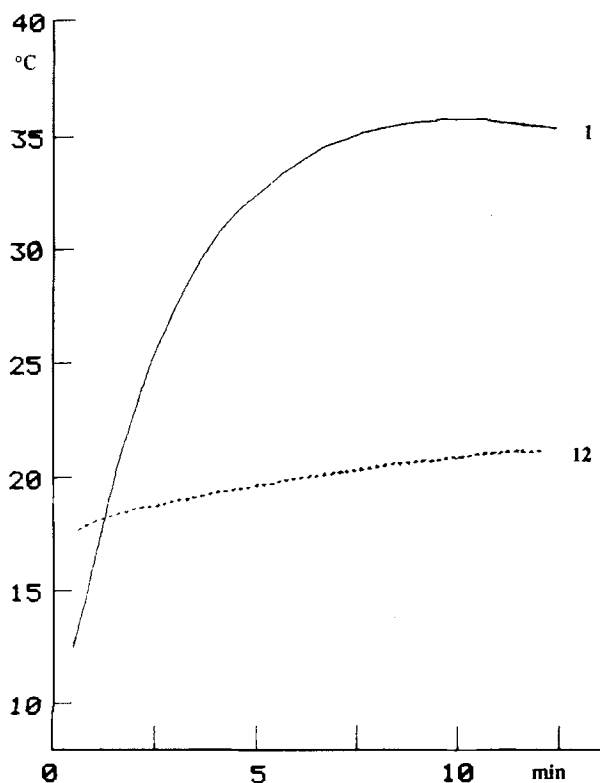


Abb. 1. Vergleich der Wärmetönungen der durch Cp\*Co( $\eta^3$ -Allyl) (**1**) oder CpCo( $\eta^4$ -CpH) (**12**) katalysierten Reaktionen von **2** mit **3**

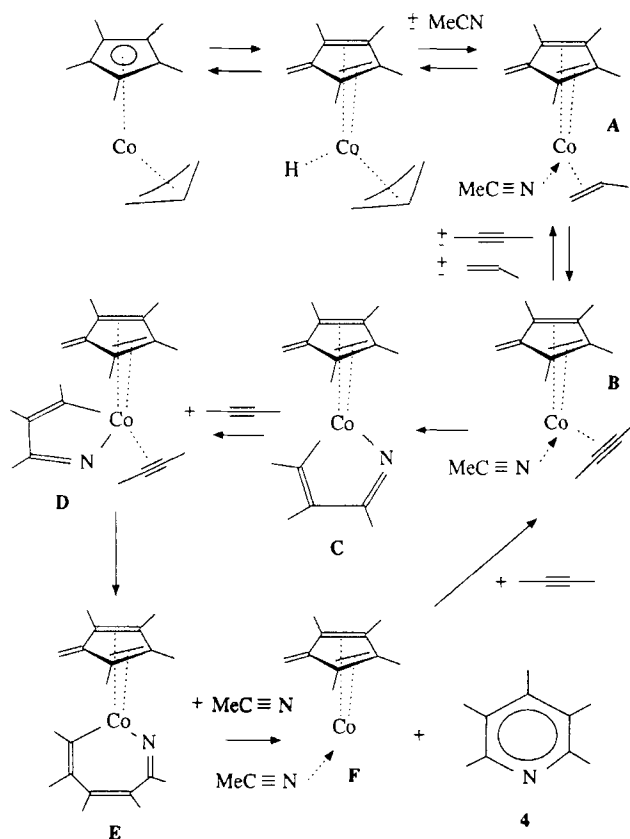
Direkt nach dem Mischen der Komponenten steigt bei der durch **1** katalysierten Reaktion die Temperatur von Raumtemperatur auf 35°C steil an, während sie bei der Katalyse durch **12** bei 20°C na-

Tab. 3. Vergleich der Katalysatoren **1** und **12**

Katalysator:	Cp*Co( $\eta^3$ -Allyl) ( <b>1</b> )	CpCo( $\eta^4$ -CpH) ( <b>12</b> )
Kat [mmol]:	0.94	1.72
Pentan [ml]:	4.1	6.4
Edukt:	50.3 mmol <b>2</b> 25.1 mmol <b>3</b> 10 ml	60.4 mmol <b>2</b> 30.1 mmol <b>3</b> 12 ml
	einer Eduktlösung in Pentan	
Co:CN	1:26.7	1:17.5
Zeit [h]:	1	18
Durchführung:	Eduktlösung zur Katalysatorlösung bei 20 °C	
Temperaturverlauf:	in 9.5 min von 10 auf 35.7 °C	in 1.5 h von 17.5 auf 24.1 °C
<b>4</b> ber.[g]:	3.74	4.47
<b>4</b> gef.[g]:	1.28 (34%)	1.49 (33%)
TON	9.1	5.8
<b>5</b> (mol-%):	0.64	6.4

hezu konstant bleibt (Abb. 1). Vergleichbare Umsätze erhält man mit **1** nach einer Stunde, mit **12** nach 18 Stunden. Bei der Katalyse durch **12** entsteht etwa zehnmal mehr von **5** als bei der Katalyse durch **1** (Tab. 3). Die Aktivität von **1** ist in der Startphase am größten und nimmt dann ab, siehe thermostatisierter Versuch.

Schema 2. Mechanismus zur Bildung von Pentamethylpyridin (**4**)



Die vorstehenden Untersuchungen zeigen, daß es sich bei **1** um eine reaktive Verbindung handelt, die selektiv die Pyridinbildung katalysiert. Möglicherweise wird zu Beginn der Reaktion zuerst das Nitril<sup>[7]</sup> und nicht das Alkin<sup>[3]</sup> an das Cobalt koordiniert. Dabei sollte sich der Komplex **A** bilden (Schema 2). Aus **A** wird dann durch ein Alkin Propen unter Bildung des Komplexes **B** verdrängt. **B** lagert sich in den Metallacyclus **C** um, an den ein weiteres Alkinmolekül zum Komplex **D** addiert, aus dem sich der Metallacyclus

E bildet. Ein weiteres Nitrilmolekül bildet dann unter Freisetzung von **4** die katalytisch aktive Spezies F. Die Verbindungen A bis F konnten nicht nachgewiesen werden, nur Propen konnte identifiziert werden.

Ich danke Herrn Prof. Dr. H. Lehmkuhl, MPI für Kohlenforschung, für seine wohlwollende Unterstützung dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter Argon als Schutzgas und mit getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. –  $^1\text{H-NMR}$ : Bruker AM 200 FT und WH 400 FT. – MS: Varian 311 A. – GC: Varian 3700, 13- bis 75-m-*Glaskapillaren* PS 240, FID, Trägergas Wasserstoff. – **1** wurde nach Lit.<sup>[6]</sup> dargestellt, die übrigen Verbindungen sind im Handel erhältlich.

**Katalytische Pyridinsynthesen:** Zu einer Lösung von **1** in 25 ml *n*-Hexan wird bei 20°C eine Lösung von Alkin und Nitril in 25 ml *n*-Hexan gegeben und gerührt. Nach der angegebenen Reaktionszeit wird bei 20°C und 0.1 Torr das Lösungsmittel von der Reaktionsmischung abkondensiert und das zurückbleibende Pyridin mit  $^1\text{H-NMR}$ , GC und MS identifiziert.

**Pentamethylpyridin (4):** Tab. 1. 2- $[D_3]$ Methyl-3,4,5,6-tetramethylpyridin (**4a**), Pentaphenylpyridin (**6**), 2,3,4,5-Tetramethyl-6-phenylpyridin (**7**), 2-Methyl-4,6-diphenylpyridin (**8a**), 2-Methyl-3,6-diphenylpyridin (**8b**), 2-Methyl-3,4,5,6-tetraphenylpyridin (**9**), 2,4,6-

Tab. 4. Synthese der Pyridine **4a**, **6**–**11b** (Reaktionszeit: 72 h)

	Alkin <sup>[a]</sup>		Nitril <sup>[b]</sup>		<b>1</b>		Pyridin	
	[mmol]	[mmol]	[mmol]	[mmol]	[mmol]	Nr.	[mmol]	[%]
A	16.6	E	10.3	0.97	<b>4a</b>	8.30	100	
B	14.5	F	7.3	0.48	<b>6</b>	0.91	12	
A	73.3	F	22.3	0.58	<b>7</b>	23.00	100	
C	26.9	G	42.8	1.52	<b>8</b>	12.60	94	
B	7.75	G	10.7	0.64	<b>9</b>	2.19	57	
C	18.5	F	9.4	0.30	<b>10</b>	6.30	68	
D	22.6	G	12.2	0.57	<b>11</b>	10.30	91	

<sup>[a]</sup> Alkine: A = 2-Butin, B = Diphenylacetylen, C = Phenylacetylen, D = 1-Hexin. – <sup>[b]</sup> Nitrile: E =  $[D_3]$ Acetonitril, F = Benzonitril, G = Acetonitril. **8**: 80 mol-% **8a**, 20 mol-% **8b**. – **10**: 60 mol-% **10a**, 40 mol-% **10b**. – **11**: 76 mol-% **11a**, 24 mol-% **11b**.

Tab. 5.  $^1\text{H-NMR}$ -Daten der isolierten Pyridine ( $C_6D_6$  oder  $[D_8]THF$ , 300 K)

<b>4</b> (200 MHz, $C_6D_6$ ): $\delta$ = 2.48 (s, 6 H, <i>o</i> -CH <sub>3</sub> ), 1.85 (s, 6 H, <i>m</i> -CH <sub>3</sub> ), 1.80 (s, 3 H, <i>p</i> -CH <sub>3</sub> )
<b>4a</b> (60 MHz, $C_6D_6$ ): $\delta$ = 2.50 (s, 3 H, <i>o</i> -CH <sub>3</sub> ), 1.85 (s, 6 H, <i>m</i> -CH <sub>3</sub> ), 1.80 (s, 3 H, <i>p</i> -CH <sub>3</sub> )
<b>6</b> (60 MHz, $[D_8]THF$ ): Signale der Phenylgruppen bei $\delta$ = 6.8–7.3
<b>7</b> (60 MHz, $[D_8]THF$ ): $\delta$ = 7.36 (m, 5 H, <i>o</i> -Ph), 2.46 (s, 3 H, <i>o</i> -CH <sub>3</sub> ); 2.20 (s) und 2.16 (s, zusammen 9 H, <i>m</i> - und <i>p</i> -CH <sub>3</sub> )
<b>8</b> (200 MHz, $[D_8]THF$ ): <b>8a</b> : $\delta$ = 8.20 (d, 2 H, <i>o</i> -H, <i>o</i> -Ph), 7.9 (s, 2 H, <i>m</i> -H); 7.7 (d, 2 H, <i>p</i> -H, <i>p</i> -Ph), 2.62 (s, 3 H, CH <sub>3</sub> ); <b>8b</b> : $\delta$ = 8.16 (d, 2 H, <i>o</i> -H, <i>o</i> -Ph), 2.54 (s, 3 H, CH <sub>3</sub> )
<b>9</b> (200 MHz, $[D_8]THF$ ): $\delta$ = 7.33, 7.11, 6.83 (m, 20 H, Ph), 2.40 (s, 3 H, CH <sub>3</sub> )
<b>10a</b> (200 MHz, $[D_8]THF$ ): $\delta$ = 8.30 (d, 4 H, <i>o</i> -H, <i>o</i> -Ph), 8.07 (s, 2 H, <i>m</i> -H), 7.88 (d, 2 H, <i>o</i> -H, <i>p</i> -Ph), 7.55–7.35 (m, 9 H, <i>m</i> - und <i>p</i> -H, <i>o</i> - und <i>p</i> -Ph)
<b>11a</b> (200 MHz, $C_6D_6$ ): <b>11a</b> : $\delta$ = 6.70, 6.51 (s, 2 H, <i>m</i> -H), 2.51 (s, 3 H, CH <sub>3</sub> ), 1.41 (t, 2 H, <i>o</i> -H, <i>p</i> -Bu), 1.23 (m, 4 H, $\beta$ - und $\gamma$ -H, <i>p</i> -Bu); 0.75 (m, 6 H, CH <sub>3</sub> , <i>o</i> - und <i>p</i> -Bu); 2.80 (t, 2 H, $\alpha$ -H, <i>o</i> -Bu); 2.30 (m, 2 H, $\beta$ -H, <i>o</i> -Bu); 1.80 (m, 2 H, $\gamma$ -H, <i>o</i> -Bu).

Tab. 6. Massenspektren der dargestellten Pyridine (70 eV)

Nr	Summenformel (Molgew.)	Verd.-temp. [°C]	<i>m/z</i> (%)	
<b>4</b>	$C_{10}H_{15}N$ (149.23)	10	149 (100) [M <sup>+</sup> ]	134 (40) [M <sup>+</sup> -CH <sub>3</sub> ]
<b>6</b>	$C_{35}H_{25}N$ (459.59)	160	459 (65) [M <sup>+</sup> ]	458 (100) [M <sup>+</sup> -H]
<b>7</b>	$C_{16}H_{17}N$ (211.47)	50	211 (100) [M <sup>+</sup> ]	
<b>8</b>	$C_{18}H_{15}N$ (245.39)	72	245 (100) [M <sup>+</sup> ]	230 (30) [M <sup>+</sup> -CH <sub>3</sub> ]
<b>9</b>	$C_{30}H_{23}N$ (397.52)	130	397 (100) [M <sup>+</sup> ]	
<b>10</b>	$C_{22}H_{17}N$ (307.37)	100	307 (100) [M <sup>+</sup> ]	230 (20) [M <sup>+</sup> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ]
<b>11</b>	$C_{14}H_{23}N$ (205.34)	30	205 (5) [M <sup>+</sup> ] 176 (20)	190 (15) [M <sup>+</sup> -CH <sub>3</sub> ] 163 (100)

Triphenylpyridin (**10a**), 2,3,6-Triphenylpyridin (**10b**), 2,4-Dibutyl-6-methylpyridin (**11a**) und 3,6-Dibutyl-2-methylpyridin (**11b**): Tab. 4, 5 und 6.

**Thermostatisierte Umsetzung von 2 mit 3 mit 1 als Katalysator:** 2.7640 g (51.1 mmol) **2** und 1.0528 g (25.6 mmol) **3** werden bei 20.4°C in 3.07 g *n*-Hexan gelöst und bei dieser Temp. in einem thermostatisierten Schlenkgefäß mit einer Lösung von 205.3 mg (0.87 mmol) **1** und 1.1131 g (1.48 ml) *n*-Dodecan (interner Standard) in 10.92 g (17.4 ml) Pentan gemischt. Zu verschiedenen Zeiten werden Proben entnommen und gaschromatographisch untersucht (Tab. 7).

Tab. 7. Thermostatisierter Versuch

Proben-Nr.	Zeit [min]	gebildetes <b>4</b>				TON [a]
		[g]	[mmol]	[%]	[a]	
1	20	0.636	4.29	16.2	27.2	4.9
2	43	0.961	6.44	25.2	41.5	7.4
3	120	1.243	8.34	32.6	53.8	9.5
4	285	1.347	9.04	35.3	58.3	10.3
5	1200	1.549	10.40	40.6	67.1	12.0
6	6000	2.309	15.50	60.5	100	17.8

<sup>[a]</sup> % des bis zum Versuchsende gebildeten **4**.

- [1] Y. Wakatzuki, H. Yamazaki, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 13, 3383–3384.
- [2] K. Jonas, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 292–307; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 295.
- [3] H. Bönemann, *Angew. Chem.* **1978**, 90, 517–526; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, 17, 505; H. Bönemann, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 264–279; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 248; H. Bönemann, W. Brijoux, *Adv. Heterocycl. Chem.* **1990**, 48, 177–222.
- [4] G. Vitulli, S. Bertozzi, R. Lazzaroni, P. Salvadori, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 307, C35–C37; G. Vitulli, S. Bertozzi, M. Vignali, R. Lazzaroni, P. Salvadori, *ibid.* **1987**, 326, C33–36.
- [5] D. J. Brien, A. Naiman, K. P. C. Vollhardt, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 133–134; W. Schulz, H. Pracejus, G. Oehme, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 1229–1232.
- [6] H. Nehl, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 1519–1527.
- [7] Eine mögliche Erklärung für die Bevorzugung des Nitrils findet sich in A. Naiman, K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem.* **1977**, 89, 758–759; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, 16, 708.

[10/94]