

### 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

Azanicelacyclopenten 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

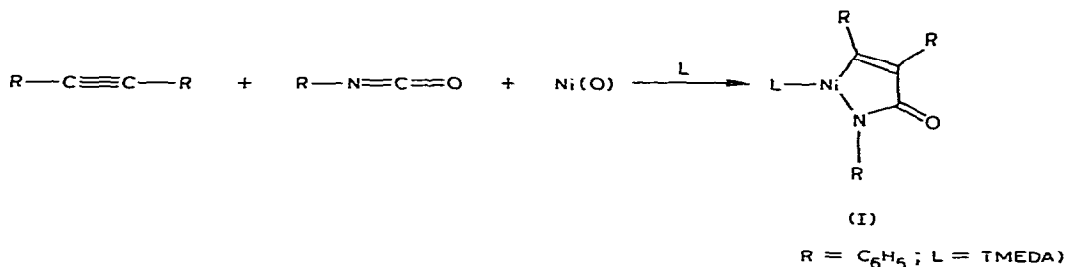
Es wurde bereits gezeigt, dass Alkine mit  $\text{CO}_2$  durch bestimmte Nickel(0)-Verbindungen zu Oxanickelacyclopenten-Derivaten reagieren [1]. Über die vielseitige Verwendbarkeit dieser neuartigen Substanzklasse wurden schon berichtet [2] und ihre Bedeutung als Zwischenstufe der 2-Pyridon-Synthese 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.

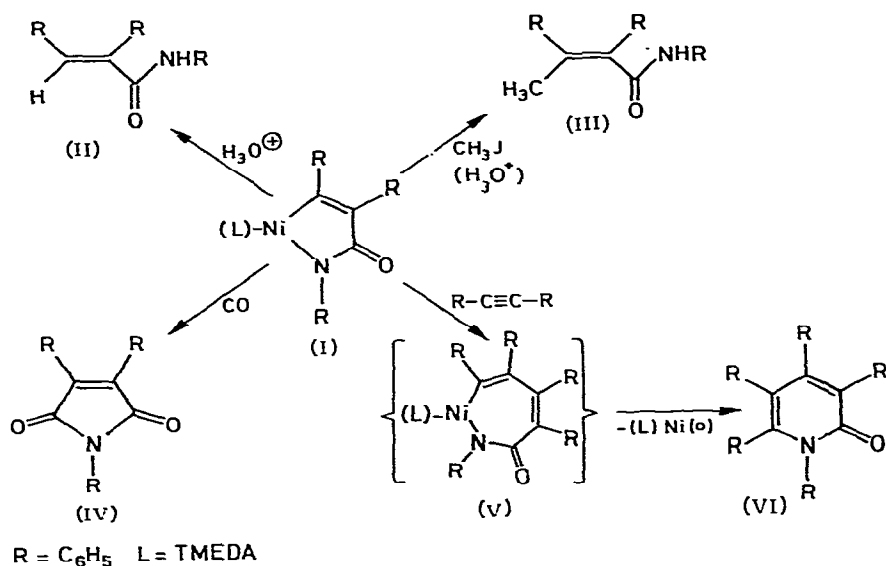
### Herstellung und Reaktionen von I

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  $140^\circ\text{C}$  stabil. Das Infrarotspektrum (KBr) weist eine charakteristische Bande bei  $1570\text{ cm}^{-1}$  auf, die einer C=O-Bindung zuzuordnen ist.



Die Protonolyse von I liefert II, Umsetzung mit CH<sub>3</sub>I 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°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<sub>2</sub> 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)<sub>2</sub>Ni [6] und 2.07 g (11.67 mmol) Diphenylacetylen in 50 ml Tetrahydrofuran werden bei -50°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<sup>-1</sup> ( $\nu(\text{CO})$ ). Analyse: Gef.: C, 67.86; H, 6.76; N, 9.09; Ni, 12.26; C<sub>27</sub>H<sub>31</sub>N<sub>3</sub>ONi (471.7) ber.: C, 68.68; H, 6.55; N, 8.88; Ni, 12.42%.

### Umsetzungen mit I

(a) mit 1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: 1.0 g (2.12 mmol) I wird in 40 ml Diethylether suspendiert, mit 30 ml ethanolischer 1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> versetzt und 2 h gerührt. Die organische Phase wird abgetrennt, die wässrige Phase noch zweimal mit Diethylether extrahiert, die vereinigten organischen Extrakte werden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 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) m/e (M <sup>+</sup> )	IR (KBr) $\nu(\text{CO})$ (cm <sup>-1</sup> )	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%)  $\alpha$ -Phenyl-zimtsäureanilid (II), (vgl. Tabelle 1).

(b) mit CH<sub>3</sub>J: 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) CH<sub>3</sub>J 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%)  $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -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.