

## MODELLKOMPLEXE DES NICKELS FÜR DIE UMSETZUNG VON ALKINEN MIT KOHLENMONOXID: (PHENYLACETYLEN UND (bipy)Ni(CO)<sub>2</sub>)

A. HERRERA, H. HOBERG \* und R. MYNOTT

*Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Postfach 01 13 25, D4330 Mülheim a.d. Ruhr 1 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 30. Juli 1981.)

### Summary

A five-coordinate, ligand-stabilised alkynenickel carbonyl complex (III), in which bond formation between carbon monoxide and the alkyne does not occur, is formed by reaction of (bipy)Ni(CO)<sub>2</sub> (I) with phenylacetylene. The products (V and VII) from the reactions of III with carbon monoxide or *t*-butylisonitrile are described and characterised. A reaction scheme for the nickel-induced C—C-bond formation between alkynes and carbon monoxide is discussed.

### Zusammenfassung

Aus (bipy)Ni(CO)<sub>2</sub> (I) und Phenylacetylen entsteht ein 5-fach koordiniert, ligandstabilisierter Alkin—Nickel—Kohlenmonoxid-Komplex (III), in dem zwischen Kohlenmonoxid und Alkin noch keine C—C-Verknüpfung eingetreten ist. Die aus III und Kohlenmonoxid bzw. *t*-Butylisonitril entstehenden Folgeprodukte (V und VII) werden vorgestellt und charakterisiert. Ein Reaktionsschema der durch Nickel induzierten C—C-Verknüpfung zwischen Alkinen und Kohlenmonoxid wird diskutiert.

### Einleitung

Kohlenmonoxid wird durch Komplexierung an Übergangsmetalle in bestimmten Fällen derart aktiviert, dass es mit Alkinen oder Alkenen unter C—C-Verknüpfung reagieren kann. Es bilden sich offenkettige oder cyclische Produkte [1]. Postulierte Zwischenstufen dieser Reaktionsfolgen, z.B. Nickela-cyclen [2] lassen sich bei Umsetzung disubstituierter Alkine mit Nickelcar-

\* Korrespondenzautor.

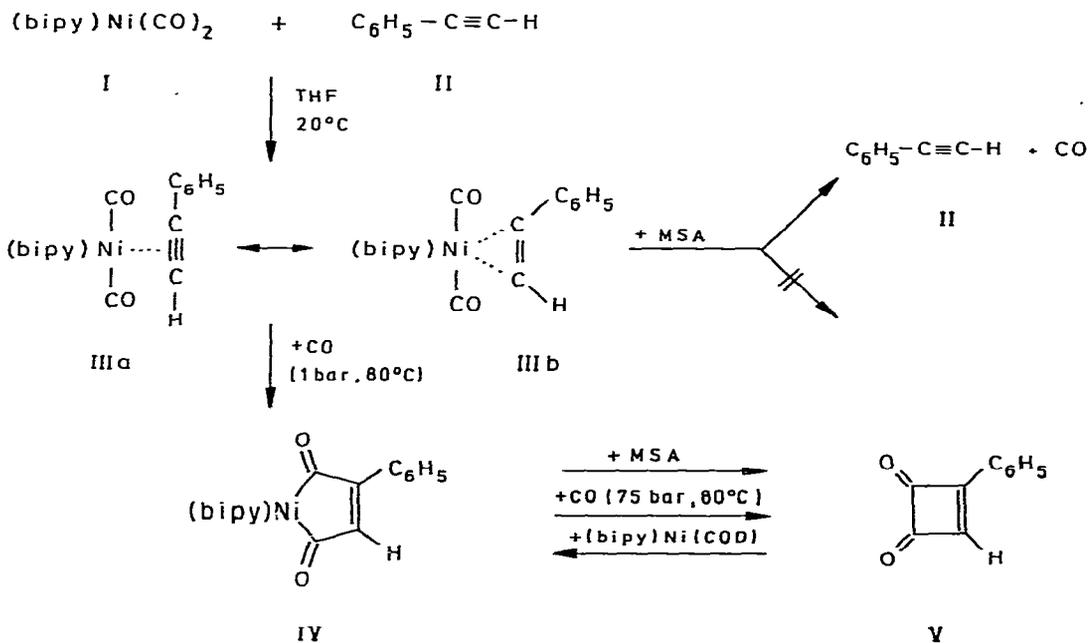
bonylen dann abfangen, wenn zur Stabilisierung Liganden wie z.B.  $\alpha, \alpha'$ -Bipyridin (bipy) eingesetzt werden [3].

Auf Grund dieser Ergebnisse zeichnen sich Möglichkeiten ab, derartige Zwischenkomplexe für die präparative organische Synthese auszunutzen [4]. Im Rahmen unserer Untersuchungen wurde schon über isolierte Zwischenprodukte berichtet, die wir aus disubstituierten Alkinen erhielten. Wir beschreiben nun die Herstellung und Charakterisierung einiger neuartiger Alkin-Nickel-Kohlenmonoxid-Komplexe, die aus Phenylacetylen und Nickelcarbonylen entstehen.

## Ergebnisse

Lässt man auf  $(\text{bipy})\text{Ni}(\text{CO})_2$  (I) in THF bei  $20^\circ\text{C}$  Phenylacetylen (II) einwirken, so entsteht ein Komplex in dem die Edukte I und II im Molverhältnis 1/1 vorliegen. Die neue Verbindung fällt als dunkelrotes Kristallpulver [5] an, ist diamagnetisch, in den gebräuchlichen Solventien unlöslich und sehr empfindlich gegenüber Sauerstoff und Feuchtigkeit. Das IR-Spektrum (KBr) weist im Bereich  $1967$  und  $1885\text{ cm}^{-1}$  zwei charakteristische Banden auf, die zwei Ni-CO-Strukturelementen zuzuordnen sind. Zum Vergleich:  $(\text{bipy})\text{Ni}(\text{CO})_2$  (I):  $\nu(\text{CO})$   $1965, 1865\text{ cm}^{-1}$ .

Offensichtlich handelt es sich bei dieser Verbindung um einen 5-fach koordinierten Nickelkomplex (III), wobei zwischen den Grenzstrukturen IIIa und IIIb nicht zu unterscheiden ist, obschon eine IR-Bande bei  $1010\text{ cm}^{-1}$  auf (IIIb) hindeutet. III ist als Vorstufe zu IV anzusehen. Diese Annahme wird dadurch gestützt, dass aus III durch Zugabe von Maleinsäureanhydrid (MSA) sowohl das ankomplexierte Phenylacetylen als auch das fixierte Kohlenmonoxid vollständig vom Nickel verdrängt werden. Phenylcyclobutendion (V), wie es aus den entsprechenden Nickelacyclopentendionen IV unter vergleichbaren Bedingun-

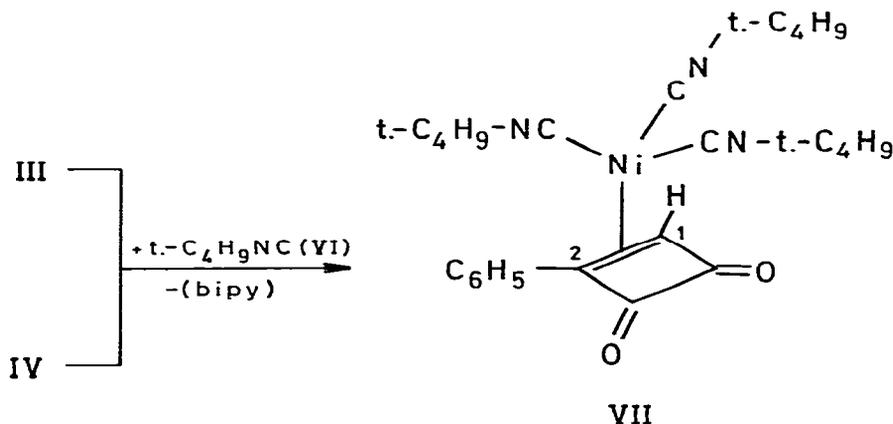


gen gebildet wird [4], entsteht hier noch nicht.

Die unter oxidativer Addition ablaufende doppelte Insertionsreaktion III  $\rightarrow$  IV lässt sich jedoch realisieren, wenn III unter dem "katalytischen" Einfluss von CO (1 bar) auf 80°C erwärmt wird. Das so entstandene IV zeigt im IR nun keine Carbonyl-Banden mehr oberhalb von 1600 cm<sup>-1</sup> und liefert mit MSA, wie zu erwarten, jetzt das Phenylcyclobutendion (V).

Die durch Zugabe von MSA initiierte C—C-Verknüpfung der beiden Carbonyl-C-Atome (IV  $\rightarrow$  V) lässt sich auch durch Einwirkung von Kohlenmonoxid unter 75 bar und 80°C erreichen. Das entstandene V wird dabei nun jedoch vom zentralen Nickelatom abgelöst und gleichzeitig Ni(CO)<sub>4</sub> gebildet. Andererseits kann man auch aus V und (bipy)Ni(COD) (COD = Cyclooctadien-1,5) wiederum IV herstellen. Die Umsetzung IV  $\rightleftharpoons$  V ist somit reversibel.

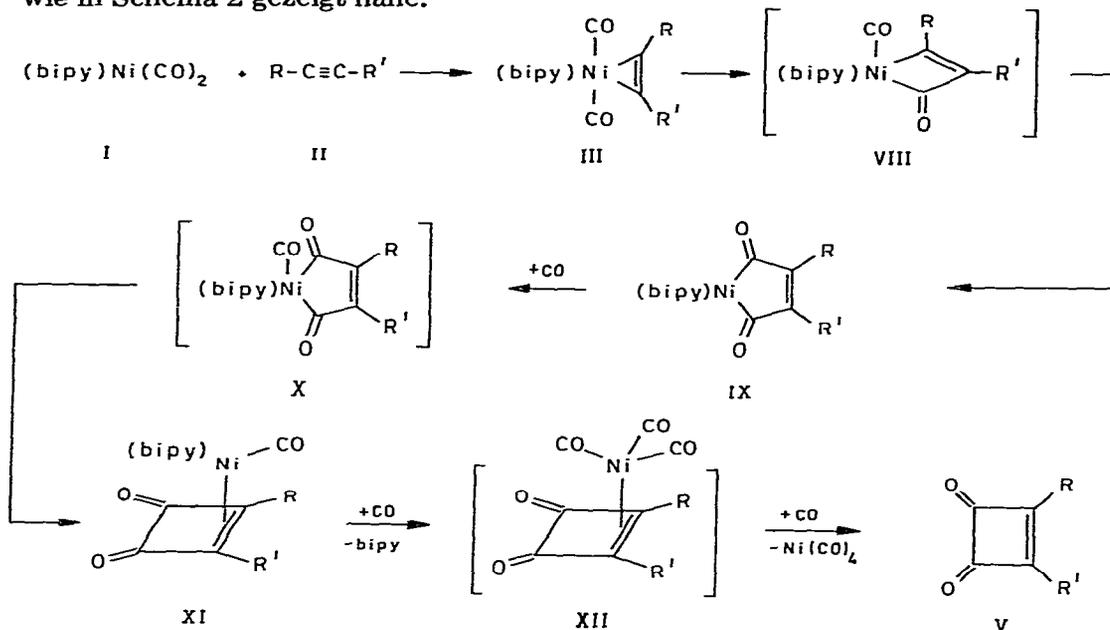
Die unter dem Einfluss von MSA bzw. Kohlenmonoxid erfolgte C—C-Verknüpfung gemäss III  $\rightarrow$  IV lässt sich darüberhinaus auch durch Isonitrile z.B. t-Butylisonitril (VI) erreichen. Ein Vorteil dieser Umsetzung zeigt sich vor allem darin, dass nun das durch reduktive Eliminierung gebildete Cyclobutendion (V) in Form eines definierten und eindeutig zu charakterisierenden Alken-Nickel-Isonitril-Komplexes (VII) abzufangen ist. Der Komplex VII ist sowohl aus III als auch aus dem Nickela-Insertionsprodukt (IV) und Isonitril (VI) zugänglich. VII stellt somit einen weiteren Vertreter eines Cyclobutendion-Komplexstyps dar, wie er bisher nur aus disubstituierten Alkinen und I hergestellt werden konnte [6].



Die Struktur von VII wurde durch <sup>13</sup>C-NMR ermittelt. Im Spektrum erscheint im Bereich von 250 ppm kein Signal, wodurch z.B. IV auszuschliessen ist, was jedoch für ein komplexiertes Cyclobutendion (V) an Nickel zu VII spricht. Die Signale der Alken-C-Atome C(1), C(2) liegen bei 82.9 bzw. 98.3 ppm. Ein Vergleich mit den Daten für das freie V zeigt, dass die Komplexierungsshifts -97.2 bzw. -100.5 ppm betragen und somit im Erwartungsbereich liegen. In gleicher Weise bestätigen die Komplexierungsshifts des Basis- und *para*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Kohlenstoffs von +10.5 bzw. -8.8 ppm die Fixierung des Nickels an die C—C-Doppelbindung im Sinne von VII. Die aufgefundene Hochfeldverschiebung der Carbonylgruppen um 16 ppm ist als Folge der vorgeschlagenen Komplexierung anzusehen und bedingt keine unmittelbare Wechselbeziehung zwischen Nickel und den CO-Gruppen.

## Diskussion zur C—C-Verknüpfung von Alkinen mit Kohlenmonoxid

Die vorstehenden Ergebnisse legen für die Umsetzung zwischen Alkinen mit Nickelcarbonylen, am Beispiel  $(\text{bipy})\text{Ni}(\text{CO})_2$  (I) darlegt, den Reaktionsablauf wie in Schema 2 gezeigt nahe.



Zunächst reagiert I mit dem Alkin II zu III, (III ist isoliert bei  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{R}' = \text{H}$  [7]); unter Insertion entsteht dann über VIII weiterhin IX, (IX ist isoliert bei  $\text{R}, \text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$  bzw.  $\text{R}, \text{R}' = \text{CH}_3$  (Röntgenstruktur [8]) und  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{R}' = \text{H}$  [7]). Durch Zugabe eines Liganden wie CO oder  $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{NC}$  erfolgt über X nun C—C-Verknüpfung zu XI (XI ist isoliert bei  $\text{R}, \text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$  (Röntgenstruktur [6])). Kohlenmonoxid bzw.  $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{NC}$  verdrängen aus XI unter Substitution von (bipy) über XII das Cyclobutendion V (XII ist isoliert bei  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{R}' = \text{H}$ , jedoch anstelle von CO ist  $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{NC}$  fixiert [7]).

### Experimentelles

#### Herstellung von III

Zu einer gerührten Lösung von 11.75 g (43.51 mmol)  $(\text{bipy})\text{Ni}(\text{CO})_2$  (I) [9] in 100 ml THF wurden bei  $0^\circ\text{C}$  6.2 ml (56.7 mmol) Phenylacetylen (II) in 20 ml THF getropft. Nach Zugabe wurde innerhalb von 2 Stdn. auf  $20^\circ\text{C}$  erwärmt. Der nach ca. 48 Stdn. ausgeschiedene dunkelrote Niederschlag wurde abfiltriert, mit THF gewaschen und getrocknet. Erhalten: 12 g (32.3 mmol, 75%) III. Fp.:  $250^\circ\text{C}$  (zers). Analyse: Gef.: C, 64.48; H, 3.73; N, 7.44; Ni, 15.53.  $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2\text{Ni}$  (373.0) ber.: C, 64.51; H, 3.76; N, 7.52; Ni, 15.59%. MS:  $m/e$  28 (CO), 102 ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}$ ), 156 (bipy).

#### Reaktionen von III

(a) Mit Maleinsäureanhydrid. Zu einer gerührten Suspension von 1.59 g (4.27

mmol) III in 30 ml THF wurden 0,83 g (8.54 mmol) MSA in 20 ml THF getropft und das entstandene Gas aufgefangen. Erhalten: 140 ml (6.25 mmol, 73%) Kohlenmonoxid. Der nach der Umsetzung ausgefallene Niederschlag wurde abfiltriert und getrocknet. Erhalten: 1.69 g (4.1 mmol, 96%) (bipy)Ni(MSA)<sub>2</sub> [10]. Das Filtrat wurde eingengt, der Rückstand (0.4 g) lieferte 0.24 g (2.3 mmol, 56%) Phenylacetylen (GC).

(b) *Mit Kohlenmonoxid.* Eine gerührte Suspension von 2.37 g (6.37 mmol) (III) in ca. 300 ml THF wird unter Kohlenmonoxid von 1 bar allmählich auf 80°C erwärmt wobei eine rote Lösung entsteht. Die nach Abkühlung auf 20°C ausgeschiedenen Kristalle wurden nach 3 Tagen abfiltriert und getrocknet. Erhalten: 2.1 g (5.6 mmol, 85%) IV [4]. Fp. und IR identisch Lit. 4.

*Umsetzung von IV mit MSA zu V vgl. Lit. 4*

#### *Herstellung von V aus IV und Kohlenmonoxid*

Eine Suspension aus 2.18 g (5.9 mmol) IV in 50 ml Toluol wurde in einem 100 ml Stahlautoklaven unter 75 bar Kohlenmonoxid 20 Stdn. auf 80°C erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das überschüssige CO mit dem entstandenen Ni(CO)<sub>4</sub> durch eine Lösung von Brom in Methylenchlorid geleitet und das anfallende NiBr<sub>2</sub> abfiltriert. Erhalten: 1.0 g (4.7 mmol, 80%).

Die toluolische Reaktionslösung wurde mit ca. 100 ml 2 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hydrolysiert, die organische Phase über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand (1.2 g) aus Aceton umkristallisiert. Erhalten: 0.77 g (4.87 mmol, 83%) V, Fp.: 152°C. IR ist identisch mit einem Vergleichspräparat [11]. <sup>13</sup>C-NMR (THF-*d*, 35°C, 25.2 MHz; Gerät: Varian XL-100-15A, FT): δ 196.1, 195.9 (CO); 180.1 (=CH); 198.8 (=C-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 128.9 (basis-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 129.9, 130.2 (*ortho-meta*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 134.7 (*para*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) ppm.

#### *Herstellung von IV aus V und (bipy)Ni(COD)*

Zu einer gerührten Suspension aus 2.98 g (9.25 mmol) (bipy)Ni(COD) [12] in 100 ml Toluol wurden bei -30°C 1.46 g (9.25 mmol) Phenylcyclobutendion (V) [11] gegeben. Die nach 24 Stdn. ausgeschiedenen dunkelroten Kristalle wurden bei -30°C abfiltriert, mit Toluol gewaschen und getrocknet. Erhalten: 2.6 g (6.98 mmol, 75%) IV.

#### *Herstellung von VII*

(a) *Aus III und t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>NC (VI).* Zu einer gerührten Suspension von 1.4 g (3.76 mmol) III in 30 ml THF werden bei 20°C 1.2 ml (11.3 mmol) VI gegeben wobei sich die Farbe der Lösung aufhellt und III allmählich auflöst. Die nach Abkühlung auf -50°C ausgeschiedenen Kristalle werden abfiltriert und getrocknet. Erhalten: 0.8 g (1.7 mmol, 45%), orange, Fp. 156°C. (zers.). Analyse: Gef.: C, 63.46; H, 7.30; N, 9.23; Ni, 12.88. C<sub>25</sub>H<sub>33</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>Ni (466.2) ber.: C, 64.23; H, 7.06; N, 8.99; Ni, 12.56%. MS: *m/e* 83 (VI), 102 (II) und 158 (V). IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 2165, 2135 (N≡C), 1680, 1685 (C=O). <sup>1</sup>H-NMR (THF-*d*): δ 7.65 (m, 2 H); 7.2 (m, 3 H); 5.46 (s, 1 H); 1.42 (s, 27 H) ppm. <sup>13</sup>C-NMR (THF-*d*, 35°C, 25.2 MHz): δ 179.8 (CO); 82.9 (=CH); 98.3 (=C-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 139.4 (basis-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 127.0, 128.7 (*ortho-, meta*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 125.9 (*para*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 154 (CN); 56.4 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 30.7 (CH<sub>3</sub>) ppm.

(b) Aus (IV) und *t*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> (VI). Wie voranstehend beschrieben wurden 1.06 g (2.8 mmol) IV mit 0.9 ml (8.4 mmol) VI in 30 ml THF umgesetzt. Erhalten: 0.62 g (1.33 mmol, 50%).

## Literatur

- 1 I. Wender und P. Pino, *Organic Syntheses via Metal Carbonyls*, Vol. 1, Wiley, New York, 1968; Vol. 2, 1977; J. Falbe, *New Syntheses with Carbon Monoxide*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, 1980.
- 2 P.W. Jolly und G. Wilke, *The Organic Chemistry of Nickel*, Vol. 2, Academic Press, New York 1975, Kap. 6; R. Eisenberg und D.R. Hedriksen, *Advan. Catal.*, 28 (1979) 79; K. Kinugasa und T. Agawa, *Organometal. Chem. Synth.*, 1 (1972) 427.
- 3 H. Hoberg und A. Herrera, *Angew. Chem.*, 92 (1980) 951; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 19 (1980) 927.
- 4 A. Herrera und H. Hoberg, *Synthesis*, im Druck.
- 5 Die Kristallqualität ist für eine Röntgenstrukturanalyse nicht ausreichend.
- 6 H. Hoberg und A. Herrera, *Angew. Chem.*, im Druck.
- 7 Vorliegende Publikation.
- 8 Vgl. Lit. 3.
- 9 E. Zahn, Dissertation, Technische Hochschule München, 1959, verbesserte Methode: vgl. Lit. 4.
- 10 P. Binger, M.J. Doyle, C. Krüger und Y.-H. Tsay, *Z. Naturforschung B*, 34 (1979) 1289.
- 11 A.H. Schmidt und W. Ried, *Synthesis*, (1978) 1.
- 12 D. Dinjus, J. Gorski und H. Walther, *Z. Anorg. Chemie*, 422 (1976) 75.