

NICKEL(II) INDUZIERTE C-C-VERKNÜPFUNG ZWISCHEN KOHLENMONOXID UND ALKINEN UNTER ERHALT DER DREIFACHBINDUNG

HEINZ HOBERG * und HANS JOSEF RIEGEL

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

(Eingegangen den 13. Juli 1982)

Summary

Acetylene and 1-alkynes react with carbon monoxide under basic conditions (amines) with nickel(II) complexes, L_2NiBr_2 ($L = Et_2NH, (C_6H_5)_3P$), to give acetylenecarboxamides with maintenance of the triple bond. Intermediates are isolated, characterised and a mechanism is proposed.

Zusammenfassung

Acetylen bzw. 1-Alkine reagieren mit Kohlenmonoxid unter basischen Bedingungen (Amine) mit Nickel(II)-Komplexen, L_2NiBr_2 ($L = Et_2NH, (C_6H_5)_3P$), unter Erhalt der Dreifachbindung zu Acetylenecarboxamiden. Zwischenkomplexe werden isoliert, charakterisiert und der Mechanismus diskutiert.

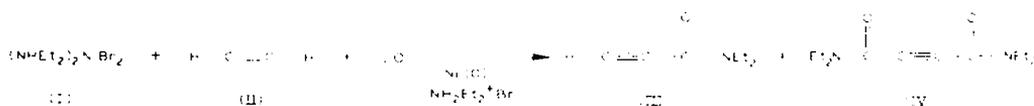
Einleitung

Nickel(0)-Ligand-Verbindungen reagieren mit Alkinen und Kohlenmonoxid im Zuge einer C-C-Verknüpfung zu Nickelacyclopentendionen [1]. Zwischenstufen der Cyclisierung konnten isoliert [2] und die erhaltenen Nickelaverbindungen präparativ genutzt werden [3]. Unsere Untersuchungen haben wir nun auf Nickel(II)-Verbindungen und Acetylen bzw. monosubstituierte Alkine in Kombination mit Kohlenmonoxid ausgedehnt. In der vorliegenden Arbeit beschreiben wir eine einfache Methode zur C-C-Verknüpfung zwischen CO und Alkinen, die zu Acetylenecarboxamiden des Typs $R-C\equiv C-CONEt_2$ mit $R = H, C_6H_5$ und $CONEt_2$ führt.

Ergebnisse

Gibt man zu einer Suspension von $(NH_4)_2NiBr_2$ (I) in THF/Ether (2/1) bei 20°C zunächst Acetylen (II) (Molverhältnis I/II = 1/1) und lässt dann Kohlenmonoxid (1 bar) einwirken, so beobachtet man innerhalb weniger Stunden eine

Farbänderung von blau nach gelbbraun, wobei das Ammoniumsalz $\text{NH}_4\text{Et}_2^+ \text{Br}^-$ ausfällt. Nach der Abtrennung von $\text{NH}_4\text{Et}_2^+ \text{Br}^-$ lassen sich aus dem Filtrat die Acetylen-carboxamide III und IV in Ausbeuten von 11% bzw. 45% isolieren (Schema 1).

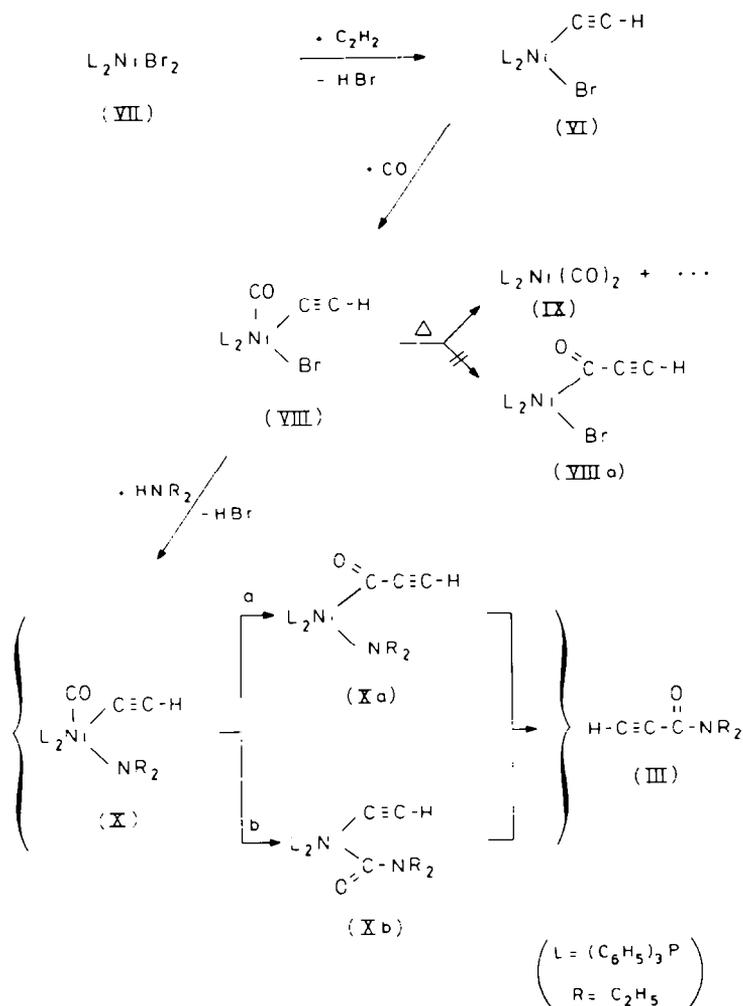


SCHEMA 1

Die Bildung der Produkte III und IV wird durch das Acetylen/Nickel-Verhältnis beeinflusst; bei 4/1 erhält man über 20% III, jedoch noch 38% IV. IV entsteht in einem zweiten Carbonylierungsschritt aus dem Monocarbonylierungsprodukt III, das mit Acetylen (II) konkurriert. Aufgrund des elektronischen Effektes der CONEt_2 -Gruppe ist III acider als II und wird daher rascher carbonyliert. Unter vergleichbaren Bedingungen (CO, 1 bar) reagiert I mit Phenylacetylen $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ (IIa) zu $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{C}-\text{CONEt}_2$ (IIIa) in 65% Ausbeute. Bei der Umsetzung von Acetylen (II) und des Phenylacetylens (IIa) entstehen Nebenprodukte. So wird bei II zusätzlich γ -Butyrolacton (ca. 8%) und Diethylformamid (ca. 2%) (V), und bei IIa 1,4-Diphenylbutadiin (max. 12%) gebildet. Die Reaktion verläuft dann einheitlich, wenn der CO-Partialdruck auf ca. 10 bar erhöht wird. Die aufgeführten Nebenprodukte entstehen dann nur noch in Spuren. Gleichzeitig steigt die Ausbeute z.B. an IIIa auf 90% an. Die Umsetzung von Acetylen mit CO und protonenaktiven Verbindungen am Nickel(II) führt, wie hier gezeigt, unter basischen Bedingungen zu Acetylen-carboxamiden, wohingegen im sauren Milieu Acrylsäurederivate (Rippe Carbonylierung) entstehen [4]. Die Ethinylierungsreaktion wurde von Reppe bei der Umsetzung von Acetylen mit Formaldehyd [5], nicht jedoch mit Kohlenmonoxid erreicht. Dies stellt somit eine präparative Erweiterung der Reaktion von Kohlenmonoxid und Acetylen an Nickel dar [6]. Eine vergleichbare Ethinylierungsreaktion zu Acetylen-carboxylaten wurde unlängst an Palladium(II)-Verbindungen jedoch nur für monosubstituierte Alkine ($\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ mit $\text{R} = \text{C}_3\text{H}_5$ und $\text{cyclo-C}_4\text{H}_7$) beschrieben [7].

Diskussion

Zum Ablauf der Ethinylierungsreaktion lassen sich folgende Befunde anführen: Unter dem Einfluss des Amins spaltet I und II zunächst HBr als Ammoniumsalz unter Ausbildung eines Nickel-Acetylids VI ab. Eine Zwischenstufe des Typs VI lässt sich isolieren, wenn ein ligandmodifiziertes NiBr_2 , z.B.: $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiBr}_2$ (VII) mit Acetylen bei -5°C in THF in Gegenwart der Hilfsbase [8] NEt_3 umgesetzt wird. Nach Abtrennung des Ammoniumsalzes fällt das ligandstabilisierte Nickelacetylid VI als schwerlösliche Verbindung in ca. 90% Ausbeute an (Schema 2). VI ist in THF mässig löslich und bei RT ($T=20^\circ\text{C}$) erfolgt allmählich Zersetzung. Das koordinativ ungesättigte Acetylid VI ($16e$ -Konfiguration) nimmt bei -30°C in Ether 1 Mol Kohlenmonoxid (1 bar) unter Bildung des pentakoordinierten ($18e$) Komplexes VIII auf. Charakteristisch für Verbindungen vom Typ VIII ist die thermische Instabilität [9]. So wird VIII oberhalb von 0°C in nicht geklärter Reaktionsfolge zu



SCHEMA 2

$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{CO})_2$ (IX) reduziert. Die erwartete C-C-Verknüpfung zur Acylverbindung VIIIa erfolgt nicht. Setzt man hingegen VIII unter CO-Atmosphäre (1 bar) in THF/ Et_2O bei -30°C mit einem sekundären Amin wie NHEt_2 um, so bildet sich unter erneuter Ammoniumsalzbildung III (70% Ausbeute).

Die Reaktionsfolge VIII \rightarrow X \rightarrow III erklären wir folgendermassen: Substitution von Br durch NEt_2 führt zunächst zu X. Zur anschliessenden CO-Insertion bieten sich dann zwei Wege an:

- zur Acylverbindung Xa;
- zum Formylamid Xb.

Nachfolgende reduktive Eliminierung (Abspaltung von Nickel(0)) liefert in beiden Fällen das Produkt III. Aufgrund des ausgeprägten elektrophilen Charakter des Carbonyl-C-Atoms und der Nucleophilie der NR_2 -Gruppe sollte die Reaktionsfolge (b) gegenüber (a) favorisiert sein [10].

Für den Reaktionsablauf gemäss VIII \rightarrow Xb \rightarrow III spricht der Befund, dass bei unmittelbarer Umsetzung von I mit Acetylen und CO (1 bar) nach der Protonolyse Diethylformamid, HCONEt_2 (V) als Nebenprodukt (ca. 2%), nicht jedoch der gemäss (a) zu erwartende Propionaldehyd $\text{H}-\text{C}(\equiv\text{O})-\text{CHO}$ gefunden wird.

Experimentelles

Die IR-Spektren wurden mit dem Nicolet 7199 FT-IR-Spektrometer, die Massenspektren unter fraktionierter Verdampfung mit einem Varian-Spektrometer CH 5 und die ^1H -NMR-Spektren mit dem Varian A 60 bzw. dem Bruker WP 80 FT aufgenommen. Die ^{13}C -NMR-Analysen wurden mit dem Varian XL-100 FT bzw. dem Bruker WH-400 durchgeführt. (Die chem. Verschiebung ist auf 85% wässrige H_3PO_4 bezogen; extern).

Umsetzung von I und II mit CO zu III und IV.

(a) 1 bar CO. Zu einer Suspension von 5.82 g (15.91 mmol) Bis(diethylamin)-nickeldibromid (I) [11] in 80 ml THF/Ether (2/1) bei -50°C werden zunächst 360 ml (16.2 mmol) Acetylen (II) gegeben und unter CO-Atmosphäre (1 bar) auf RT erwärmt. Unter Farbänderung blau \rightarrow gelbbraun fällt allmählich $\text{NH}_2\text{Et}_2^+\text{Br}^-$ aus, das nach ca. 12 h abgetrennt wird.

Erhalten: 0.71 g (15.2 mmol, 96%) $\text{NH}_2\text{Et}_2^+\text{Br}^-$. Das Filtrat wird mit 25 ml 1 N H_2SO_4 hydrolysiert, anschliessend mit Na_2CO_3 -Lösung neutral eingestellt und die wässrige Phase mehrfach mit Ether/ CHCl_3 (2/1) extrahiert. Die organische Phase wird über Na_2SO_4 getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand (rotgelbes Öl) ca. 2.3 g wird säulenchromatographisch aufgearbeitet. Säule: 27 cm, 3 cm \varnothing ; Kieselgel 60; Korngrösse 0.040–0.063 (230–400 ASTM); Elutionsmittel: Ether.

1. Fraktion: Diethylformamid (V) und γ -Butyrolacton werden durch GC- und MS-Analyse zu 2.4% und 8.9% bestimmt und mit Hilfe von Vergleichsverbindungen identifiziert.

2. Fraktion: 0.23 g (1.84 mmol; 11%) III. Analyse: gef.: C, 67.11; H, 8.98; N, 11.07; O, 12.71; $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{NO}$ (125.3) ber.: C, 67.17; H, 8.86; N, 11.19; O, 12.78%.

IR (Kappillar): 2100 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1630 ($\text{C}=\text{O}$), 3210 ($\text{C}-\text{H}$) cm^{-1} ; MS (m/z): 125 (M) $^+$, 124 ($M-\text{H}$) $^+$, 110 ($M-\text{CH}_3$) $^+$, 58 ($\text{C}_3\text{H}_8\text{N}$) $^+$; ^1H -NMR 60 MHz, CDCl_3 , RT: 2.89 ($\text{H}-\text{C}\equiv$) (s), 3.41 (CH_2) (q), 3.59 (q), 1.13 (CH_3) (t), 1.23 (t) ppm; ^{13}C -NMR 25.2 MHz, Toluol- d_6 , -20°C : 76.92 ($\equiv\text{C}-\text{H}$) (d), 77.02 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 152.29 ($\text{C}=\text{O}$), 43.11 (CH_2) (t), 39.18 (t), 14.34 (CH_3), 12.82 ppm.

3. Fraktion: 1.61 g (7.13 mmol; 45%) IV. Fp.: 71°C . Analyse: gef.: C, 64.41; H, 8.76; N, 12.52; O, 14.28; $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$ (224.3) ber.: C, 64.26; H, 8.99; N, 12.49; O, 14.27%

MS (m/z): 224 (M) $^+$ mit geringer Intensität, 152/153 ($M-\text{NEt}_2$) $^+$, 100 (NEt_2CO) $^+$, 72 (NEt_2) $^+$; ^{13}C -NMR 25.2 MHz, CDCl_3 , RT: 80.11 ($\text{C}\equiv\text{C}$) (s), 152.01 ($\text{C}=\text{O}$) (s), 43.41 (CH_2) (t), 39.15 (t), 14.48 (CH_3), 12.62 ppm.

(b) 10 bar CO. In einen auf -40°C gekühlten 200 ml V2A-Autoklaven wird eine Suspension von 6.18 g (16.89 mmol) I in 90 ml THF/Ether (2/1) gegeben, danach 1500 ml Acetylen (II) eingeleitet und anschliessend ca. 10 bar CO aufgepresst. Unter Rühren erwärmt man auf RT und arbeitet nach 24 h wie unter (a) beschrieben auf.

Erhalten: 0.43 g (3.44 mmol, 20.4%) III; 1.44 g (6.25 mmol; 38%) IV.

Phenylpropioisäureamid IIIa aus I und IIa

(a) 1 bar CO. Zu einer Suspension von 6.86 g (18.75 mmol) I in 70 ml THF bei RT und CO-Atmosphäre (1 bar) tropft man innerhalb von 18 h 1.92 g (2.1 ml; 18.75 mmol) IIa, gelöst in 30 ml Ether. Anschließend wird vom abgeschiedenen Ammoniumsalz abfiltriert.

Erhalten: 2.69 g (14.47 mmol; 93%) $\text{NH}_2\text{Et}_2^+ \text{Br}^-$. Die organische Phase wird wie zuvor beschrieben aufgearbeitet. Elutionsmittel: n-Hexan.

1. Fraktion: 0.47 g (2.33 mmol; 12.5%) 1,4-Diphenylbutadiin. Elutionsmittel: $\text{CHCl}_3/\text{Ether}$ (85/15).

2. Fraktion: 2.34 g (11.62 mmol; 62%) IIIa, Fp. 51°C. Analyse: gef.: C, 77.29; H, 7.96; N, 6.83; O, 7.84; $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{NO}$ (201.3), ber.: C, 77.55; H, 7.51; N, 6.99; O, 7.94%.

IR (KBr): 2210 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1620 (CO) cm^{-1} ; MS (m/z): 201 (M)⁺, 129 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_3\text{O}$)⁺; ¹H-NMR 80 MHz, CDCl_3 , RT: 7.5 (Ph) (m), 3.61 (CH_2) (q), 3.42 (q), 1.24 (CH_3) (t), 1.14 (t); ¹³C-NMR 25.2 MHz, CDCl_3 , RT: 88.9 ($\text{C}\equiv\text{C}$) (s), 81.9 (s), 153.9 ($\text{C}=\text{O}$) (s), 120.7 (Ph) (s), 132.2 (d), 128.4 (d), 129.8 (d), 39.3 (CH_2) (t, $J(\text{CH})$ 138.5 Hz), 43.5 (t, $J(\text{CH})$ 137.3 Hz), 14.4 (CH_3) (q), 12.8 (q) ppm.

(b) 10 bar CO. Durchführung wie zuvor. Eingesetzt: 4.45 g (12.16 mmol) I; 80 ml THF/Ether (2/1); 1.24 g (1.33 ml, 12.16 mmol) IIa; ca. 10 bar CO; Reaktionszeit ca. 24 h; Aufarbeitung wie zuvor. Erhalten: 2.2 g (10.9 mmol, 89.9%) IIIa.

Darstellung und Charakterisierung der Verbindungen VI, VIII und III aus $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiBr}_2$ (VII)

Darstellung von VI

Zu 6.29 g (8.47 mmol) $(\text{Ph}_3\text{P})\text{NiBr}_2$ (VII) [12] in 100 ml THF werden bei -5°C 0.86 g (1.18 ml, 8.47 mmol) NEt_3 gegeben, und dann 250 ml (11.16 mmol) C_2H_2 (II) eingeleitet. Nach ca. einer halben Stunde fällt aus der grünen Lösung allmählich VI als hellgelbes Pulver aus. Dies wird nach ca. 5 h bei -20°C abfiltriert, mit kaltem Methanol/Wasser (2/1) digeriert und am HV getrocknet.

Erhalten: 5.31 g (7.72 mmol; 91.1%) VI, Fp.: 113°C Zers. Analyse: gef.: C, 65.45; H, 4.92; Br, 11.16; Ni, 8.28; P, 8.70; $\text{C}_{38}\text{H}_{31}\text{BrNiP}_2$ (688.2) ber.: C, 66.32; H, 4.54; Br, 11.61; Ni, 8.53; P, 9.00%.

IR (KBr): 1965 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{C}$), 3276 cm^{-1} ($\equiv\text{C}-\text{H}$) [8].

Umsetzung von VI mit CO zu VIII

4.21 g (6.12 mmol) VI werden in 50 ml Ether bei -30°C suspendiert und unter CO (1 bar) gerührt. Nach ca. 3 h sind 140 ml (6.2 mmol) CO unter Farbänderung von gelb → braun aufgenommen. Dann wird bei -78°C filtriert und HV getrocknet.

Erhalten: 4.2 g (5.9 mmol; 96%) VIII, Fp. > 5°C Zers. Analyse: gef.: C, 65.21; H, 4.62; Br, 11.19; Ni, 8.14; O, 2.35; P, 8.49. $\text{C}_{39}\text{H}_{31}\text{BrNiOP}_2$ (716.2) ber.: C, 65.40; H, 4.33; Br, 11.17; Ni, 8.20; O, 2.24; P, 8.66%.

IR (KBr): 1973 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{C}$), 2035 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$), 3286 cm^{-1} ($\equiv\text{C}-\text{H}$) [9]. ³¹P-NMR: 32.4 MHz, Toluol- d_6 , -30°C; 24.1 ppm (s). ¹³C-NMR: 106 MHz, Toluol- d_6 , -60°C; (C-P) 90.01 ppm $J(\text{PC})$ 52.4 Hz (C-H) 113.90 ppm; C=O nicht sicher zugeordnet.

Umsetzung von VIII mit NHET_3 zu III

Zu 3.55 g (4.96 mmol) VIII in 90 ml THF werden unter CO-Atmosphäre (1 bar)

innerhalb von 4 h bei 30°C 0.73 g (1 ml, 9.92 mmol) Diethylamin in 30 ml Ether getropft. Anschliessend wird auf RT erwärmt und nach ca. 3 h vom Ammoniumsalz abfiltriert.

Erhalten: 0.64 g (4 mmol; 81%) $\text{NH}_2\text{Et}_2^+ \text{Br}^-$. Das rotbraune Filtrat wird mit ca. 20 ml 2 N H_2SO_4 hydrolysiert, mit CHCl_3 extrahiert, über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen. Der Rückstand wird säulenchromatographisch aufgetrennt. Elutionsmittel: Ether. 1. Fraktion: Ph_3P . 2. Fraktion: III.

Erhalten: 0.45 g (3.60 mmol; 70%) III.

Literatur

- 1 H. Hoberg und A. Herrera, *Angew. Chem.*, 92 (1980) 951; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 19 (1980) 927.
- 2 H. Hoberg und A. Herrera, *Angew. Chem.*, 93 (1981) 924; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 20 (1981) 876.
- 3 A. Herrera und H. Hoberg, *Synthesis* (1981) 831.
- 4 W. Reppe, *Liebigs Ann. Chem.*, 582 (1953) 1.
- 5 J.W. Copenhaver und M.H. Bigelow in *Acetylene and Carbon Monoxide Chemistry* Kap. 6, S. 247, Reinhold Publishing Corporation, New York 1949.
- 6 P.W. Jolly und G. Wilke, *The Organic Chemistry of Nickel* Vol. 1, Kap. 5, S. 289, Academic Press, New York 1974.
- 7 J. Tsuji, M. Takahashi und T. Takahashi, *Tetrahedron Lett.*, 21 (1980) 849.
- 8 M. Wada, K. Oguro und Y. Kawasaki, *J. Organometal. Chem.*, 178 (1979) 261.
- 9 C. Saint-Joly, A. Mari, A. Gleizes, M. Dartiguenave, Y. Dartiguenave und J. Galv, *Inorg. Chem.*, 19 (1980) 2403.
- 10 (a) W. Hieber und N. Kahlen, *Chem. Ber.*, 91 (1958) 2223; (b) L. Wender und P. Pino in *Organic Syntheses via Metal Carbonyls* Vol. 1, S. 439, Interscience Publishers, New York 1968; (c) M.M.T. Khan und A.E. Martell in *Homogeneous Catalysis by Metal Complexes* Vol. 1, Kap. 4, S. 336 Academic Press, New York 1974.
- 11 *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie*, Nickel Teil C-1 Lieferung 1 Verlag Chemie, Weinheim 1968.
- 12 K. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 27 (1954) 501.