

## NICKEL(0)-INDUZIERTE KUPPLUNG VON BENZALDEHYD MIT ISOCYANATEN ZU NICKELA-HETEROCYCLLEN

HEINZ HOBERG \* und KLAUS SÜMMERMANN

*Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Postfach 10 13 53, D-4330 Mülheim a.d. Ruhr (B.R. Deutschland)*

(Eingegangen den 19. Oktober 1983)

### Summary

Nickel(0) couples isocyanates with benzaldehyde oxidatively under the influence of the basic ligands, TMEDA, dipy or TCP, to form oxazanickelacyclopentanones. Spectroscopic and chemical methods are used to determine the structures. Characteristic properties of these novel five-membered nickelacycles are reported.

### Zusammenfassung

Isocyanate werden mit Benzaldehyd an Nickel(0) unter dem Einfluss basischer Liganden, wie TMEDA, dipy oder TCP, zu Oxazanickelacyclopentanonen oxidativ gekuppelt. Zur Strukturabsicherung werden spektroskopische und chemische Methoden herangezogen. Charakteristische Eigenschaften dieser neuartigen Nickela-Fünfringe werden aufgezeigt.

---

### Einleitung

Die Kupplung von Heterokumulenen mit ungesättigten Substraten an Übergangsmetallen gewinnt zunehmend an Bedeutung, wobei bestimmte Ligand-Nickel(0)-Systeme zur gezielten 1/1 Verknüpfung eine herausragende Rolle spielen. Selbst das reaktionsträge Kohlendioxid lässt sich auf diesem Wege mit Alkinen [1], Alkenen [2], Iminen [3] und Aldehyden [4] umsetzen. In gleicher Weise reagieren auch andere Heterokumulene, wie Isocyanate, mit Alkinen [5] und Iminen [6] zu den entsprechenden Nickela-Fünfringen. Besonders hervorgehoben sei, dass Nickela-Heterocyclen aus 1,3-Dienen und CO<sub>2</sub> [7] präparativ genutzt werden können [8].

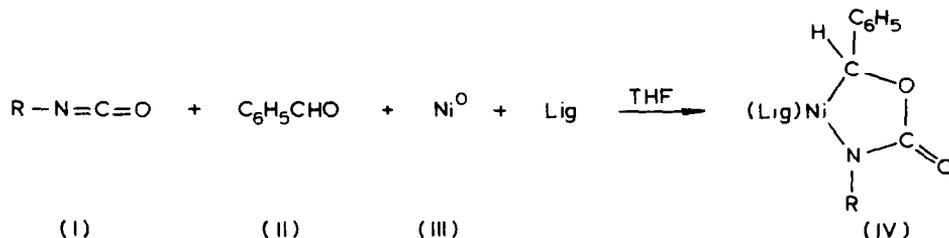
Im folgenden wird über erste Ergebnisse berichtet, die bei Umsetzungen von Isocyanaten mit Aldehyden, insbesondere Benzaldehyd, und Nickel(0) erhalten wurden und die zu Oxazanickelacyclopentanonen führten.

TABELLE 1  
 AUSBEUTE UND CHARAKTERISIERUNG DER KOMPLEXE IV AUS DER UMSETZUNG VON ISOCYANATEN,  $RN=C=O$  (I) MIT BENZALDEHYD (II)  
 AM (Lig)  $Ni^{0}$ -SYSTEM

Komplex	R	Ligand	Ausb. (%)	IR (KBr) $\nu(C=O)$ ( $cm^{-1}$ )	Fp.(Zers.) ( $^{\circ}C$ )	MS (70 eV) $m/z$ ( $M^{+}$ )	Elementaranalysen (Gef. (ber.) (%))			
							C	H	N	Ni
IVa	$CH_3$	TMEDA	69	1641	143	119 ( $C_6H_5CH=NCH_3$ )	53.40 (53.29)	7.20 (7.45)	12.38 (12.43)	17.36 (17.37)
IVb	$C_6H_5$	TMEDA	83	1643	124		59.95 (60.03)	6.86 (6.80)	10.41 (10.50)	14.74 (14.67)
IVc	$C_6H_5$	dipy	81	1640	133		65.55 (65.49)	4.78 (4.35)	9.91 (9.55)	13.86 (13.34)
IVd	$C_6H_5$	TCP	78	1558	137	181 ( $C_6H_5CH=NC_6H_5$ )	68.29 (68.10)	7.75 (7.86)	2.41 (2.48)	10.32 (10.40)
IVe	<i>p</i> - $CH_3C_6H_4$	TMEDA	92	1646	131		60.93 (60.90)	7.12 (7.06)	10.21 (10.15)	14.20 (14.18)
IVf	<i>p</i> - $CH_3C_6H_4$	dipy	83	1644	133	195 ( $C_6H_5CH=NC_6H_4CH_3$ )	65.39 (66.12)	5.06 (4.66)	9.36 (9.25)	12.92 (12.93)

## Ergebnisse und Diskussion

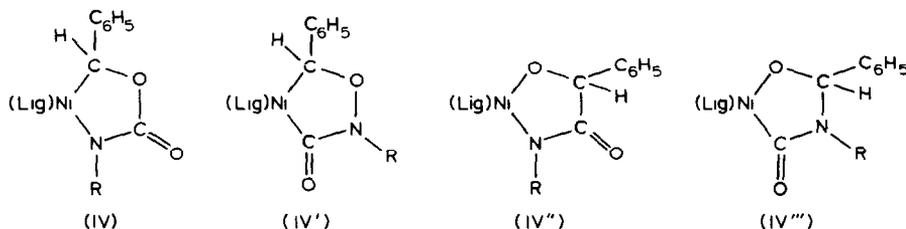
Eine Kupplung von Isocyanaten (I) und Benzaldehyd (II) am Nickel(0)-System (III), Ni<sup>0</sup> z.B. (CDT)Ni (CDT = 1,5,9-Cyclododecatrien), lässt sich beim Einsatz der Liganden (Lig) *N,N,N',N'*-Tetramethylethylendiamin (TMEDA), 2,2'-Dipyridin (dipy) oder Tricyclohexylphosphan (TCP) in THF realisieren. Es entstehen dabei die Oxazanickelacyclopentanone (IV) in Ausbeuten von 69–92% (Tab. 1).



Die Verbindungen vom Typ IV sind diamagnetisch.

In den Infrarotspektren (KBr) der Komplexe IV mit den zweizähligen Liganden TMEDA oder dipy finden sich Banden zwischen 1640–1646 cm<sup>-1</sup>, mit dem einzähligen Liganden TCP bei 1558 cm<sup>-1</sup>, die jeweils einer Carbonylgruppe zuzuordnen sind. Dies deutet darauf hin, dass die im Heterokumulen vorliegende C=N- und nicht die C=O-Doppelbindung an der Reaktion beteiligt ist.

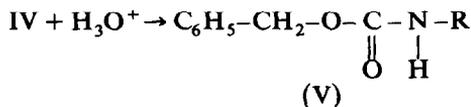
Grundsätzlich können somit vier verschiedene 1/1 Kupplungsprodukte zwischen I und II am (Lig)Ni<sup>0</sup>-System auftreten:



Die Struktur IV entspricht der des Verknüpfungsproduktes von Iminen mit Isocyanaten am Nickel(0) [6], während IV''' mit der Struktur des Kupplungsproduktes von Hexafluoraceton mit Hexafluorpropylidenimin am Nickel [9] übereinstimmt.

Zur Strukturabsicherung wurden neben chemischen Umsetzungen und der Thermolyse auch noch massenspektroskopische Analysen herangezogen:

(a) Die Protonolyse liefert die Carbamidsäurebenzylester (V) (Tab. 2).



(b) Die Umsetzung mit Methyljodid und nachfolgende Protonolyse führt zu den C-methylierten Carbamidsäurebenzylestern (VI) (Tab. 2).

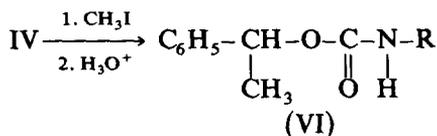


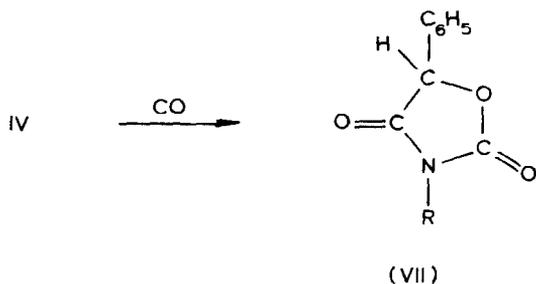
TABELLE 2

AUSBEUTE UND CHARAKTERISIERUNG DER CARBAMIDSÄUREBENZYLESTER (V),  
 $C_6H_5-CH_2-O-C-N-R$ , UND (VI),  $C_6H_5-CH(O-CH_3)-C-N-R$

No. R	Ausb. (%)	IR(KBr)			<sup>1</sup> H-NMR(CDCl <sub>3</sub> /TMS <sub>int</sub> )		Fp.(Lit) (°C)	MS (70 eV) m/z (M <sup>+</sup> )
		$\nu(C=O)$ (cm <sup>-1</sup> )	$\nu(N-H)$ (cm <sup>-1</sup> )	$\delta(N-H)$ (cm <sup>-1</sup> )	$\delta$ (ppm)			
Va CH <sub>3</sub>	76	1707 <sup>a</sup>	3345 <sup>a</sup>	1539 <sup>a</sup>	2.62(d, 3H); 5.03(s, 2H); 5.21(b, 1H); 7.29(s, 5H)		flüssig [14]	165
Vb C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	68 <sup>b</sup> 80 <sup>c</sup>	1693	3276	1549	5.18(s, 2H); 6.73(b, 1H); 7.2(m, 2H); 7.4(m, 8H)		77 (77 [15])	227
Ve <i>p</i> -CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	95	1708 1730 1743 <sup>d</sup>	3320	1542	2.22(s, 3H); 5.14(s, 2H); 6.82(b, 1H); 7.08(m, 2H); 7.35(m, 5H); 7.28(m, 2H)		82(83 [15])	241
Vib C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	55	1687	3298	1538	1.52(d, 3H); 5.89(q, 1H); 6.78(b, 1H); 7.3(m, 10H)		91(91.5 [16])	241
Vle <i>p</i> -CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	43	1690 1718 1739 <sup>d</sup>	3283	1550	1.54(d, 3H); 2.23(s, 3H); 5.91(q, 1H); 6.64(b, 1H); 7.3(m, 9H)		89	255

<sup>a</sup> Kap. <sup>b</sup> Aus IVb. <sup>c</sup> Aus IVd. <sup>d</sup> In CCl<sub>4</sub>.

(c) Nach Einwirkung von CO (1 bar, 0°C) lässt sich das im Zuge einer Insertion und anschließender reduktiver Eliminierung entstandene 2,4-Oxazolidindion (VII) nachweisen.



(d) Beim Erhitzen spalten die Komplexe IV CO<sub>2</sub> ab und liefern die Imine VIII.  
 $IV \rightarrow CO_2 + C_6H_5-CH=N-R$   
 (VIII)

(e) In den Massenspektren von IVa, IVb und IVf finden sich keine Hinweise für das Auftreten eines Molekülions. Neben den M<sup>+</sup>-Ionen der Edukte (Lig. I und II) treten zusätzlich noch die M<sup>+</sup>-Ionen der Imine (VIII, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH=NR) auf (Tab. 1) \*.

Aus den vorliegenden Ergebnissen ist zu folgern, dass die Kupplungsprodukte von den Isocyanaten mit dem Benzaldehyd an Nickel(0) nur durch die Struktur IV

\* Die Beobachtung, dass bei der Thermolyse von IV Imine und CO<sub>2</sub> entstehen, ist zur Aufklärung der katalytischen Bildung von Iminen aus Aldehyden und Isocyanaten [10] von besonderer Bedeutung und wird in einer gesonderten Arbeit abgehandelt [11].

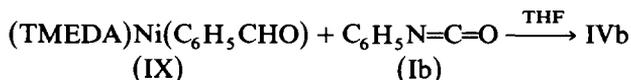
und nicht durch eine der dazu aufgeführten Alternativen IV', IV'' oder IV''' zu beschreiben ist.

### Zur Bildung der Komplexe IV

Es ist bekannt, dass sowohl Isocyanate als auch Aldehyde am Ligand-Nickel(0)-System unter Bildung von  $\pi$ -Komplexen fixiert werden können [12,13]. Die Ausbildung der Nickela-Fünfringe IV aus I und II am (Lig)-Ni<sup>0</sup> lässt sich nur dann realisieren, wenn stark basische Liganden die zur Kupplung erforderliche Oxidation Ni<sup>0</sup> → Ni<sup>2+</sup> unterstützen.

Bemerkenswert ist, dass hier auch der einzählige Ligand TCP die Kupplungsreaktion induziert, während bisher entsprechende Verknüpfungsreaktionen meist in Anwesenheit von zweizähligen, chelatbildenden Liganden durchgeführt wurden [1–8].

Über die Reihenfolge der der Kupplung vorgelagerten Komplexierung von I und II am zentralen (Lig)Ni<sup>0</sup>-System können noch keine genauen Angaben gemacht werden. Es spricht jedoch einiges dafür, dass zunächst II am Ni<sup>0</sup> komplex gebunden wird und dann mit I zu IV abreagiert. So reagiert der isolierte Komplex IX mit Ib in THF bei Raumtemperatur zu IVb.



### Experimenteller Teil

Alle Arbeiten werden unter Luftausschluss in ausgeheizten Apparaturen unter Argon durchgeführt. Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert. IR-Spektren: Nicolet 7199 FT-IR; Massenspektren: Finnigan MAT CH 5 (70 eV); <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Bruker WP 80 FT. Die Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium der Firma Dornis & Kolbe, Mülheim a.d. Ruhr durchgeführt.

#### *Herstellung von Oxazanickelacyclopentanon (IVb) (typische Arbeitsvorschrift)*

Zu 3.36 g (15.20 mmol) (CDT)Ni (III) [17] in 80 ml THF werden bei –78°C 1.76 g (15.20 mmol) TMEDA, 1.77 g (16.68 mmol) Benzaldehyd und 1.81 g (15.20 mmol) Phenylisocyanat gegeben. Unter Rühren wird innerhalb von 24 h auf Raumtemperatur erwärmt, wobei eine bräunliche Suspension entsteht. Nun werden 50 ml Pentan zugesetzt, man kühlt auf –20°C ab, filtriert ab, wäscht zweimal mit kaltem Diethylether und trocknet den Rückstand an der Ölpumpe. Erhalten: 5.03 g (12.57 mmol; 83%) IVb.

Die Herstellung der weiteren Komplexe IV (Tab. 1) erfolgt analog.

#### *Hydrolyse von IVe (typische Arbeitsvorschrift)*

0.96 g (2.32 mmol) IVe werden in 40 ml Diethylether suspendiert und mit 20 ml 2 N Schwefelsäure versetzt. Nach 5 h wird mit Diethylether ausgeschüttelt, über Magnesiumsulfat getrocknet und an der Ölpumpe eingengt. Erhalten: 0.5381 g (2.23 mmol; 95%) Ve.

Die Hydrolyse der weiteren Komplexe IV erfolgt analog (Tab. 2).

*Umsetzung von IVb mit Methyljodid (typische Arbeitsvorschrift)*

1.20 g (2.99 mmol) IVb in 50 ml THF werden bei  $-78^{\circ}\text{C}$  mit 4.26 g (29.99 mmol) Methyljodid versetzt. Es wird auf Raumtemperatur erwärmt und 2 Tage gerührt. Die rotbraune Suspension wird eingeeengt, mit 50 ml Diethylether aufgenommen und mit 20 ml 2 *N* Schwefelsäure versetzt. Nach 5 h wird mit Diethylether ausgeschüttelt, über Magnesiumsulfat getrocknet und an der Ölpumpe eingeeengt. Der Rückstand wird chromatographisch an Kieselgel 60 (Elutionsmittel Toluol/Diethylether 10/1) aufgetrennt. Erhalten 0.396 g (1.64 mmol; 55%) VIb.

Die Umsetzung des Komplexes IVe zu VIe erfolgt analog.

*Thermolyse von IVb*

2.49 g (6.22 mmol) IVb werden in 30 ml Xylol suspendiert und 4 Tage auf  $120^{\circ}\text{C}$  erwärmt. Das entstandene Gas wird in einer Gasbürette aufgefangen (78 ml, 3.25 mmol, 52%) und massenspektroskopisch analysiert ( $\text{CO}_2$ ). Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand bei  $80^{\circ}\text{C}$  an der Ölpumpe sublimiert. Zum so erhaltenen Sublimat (0.79 g) wird als interner Standard Octadecan gegeben und die Menge an *N*-Benzylidenanilin zu 0.66 g (3.65 mmol, 59%) gaschromatographisch bestimmt.

*Umsetzung von IVb mit CO zu VIIb*

1.19 g (2.97 mmol) IVb werden in 30 ml THF suspendiert. Bei  $-78^{\circ}\text{C}$  wird das Argon abgepumpt, mit CO (1 bar) aufgefüllt und bei  $0^{\circ}\text{C}$  1 Tag gerührt. Es werden 277 ml (11.14 mmol) CO aufgenommen. Die leicht flüchtigen Bestandteile werden abgezogen, der Rückstand wird mit Diethylether extrahiert und eingeeengt. Dabei werden 0.47 g erhalten, die säulenchromatographisch vorgetrennt werden (Kieselgel 60 (Elutionsmittel Toluol/Diethylether 10/1)). Erhalten: 0.02 g. Diese werden einer GC/MS-Kopplung zugeführt (Säule: OV 1, 20 m; Temp.:  $50\text{--}300^{\circ}\text{C}$ ; 70 eV).  $M^+$   $m/z = 253$  VIIb ist mit einer Probe identisch, die nach Lit. [18] hergestellt wurde.

*Umsetzung von IVa mit CO zu VIIa*

1.19 g (3.52 mmol) IVa werden in 30 ml THF suspendiert. Bei  $-78^{\circ}\text{C}$  wird das Argon abgepumpt, mit CO aufgefüllt und 1 Tag bei  $-20^{\circ}\text{C}$  gerührt. CO-Aufnahme: 260 ml (10.83 mmol). Es wird mit 10 ml 1 *N* Schwefelsäure hydrolysiert, eingeeengt, mit Diethylether extrahiert und wieder eingeeengt. Erhalten: 0.29 g. Die GC/MS-Analyse (Bedingungen s.o.) liefert für  $M^+$   $m/z = 191$  ein mit Lit. [19] identisches Spektrum. Das MS-Spektrum ist zum anderen identisch mit dem von VIIa, welches auf unabhängigem Wege [18] hergestellt wurde.

*Umsetzung von IX mit Ib zu IVb*

1.18 g (4.20 mmol) IXb [13] werden in 20 ml THF bei  $-78^{\circ}\text{C}$  mit 0.50 g (4.20 mmol) Phenylisocyanat (Ib) versetzt, auf Raumtemperatur erwärmt und 1 Tag gerührt. Es werden 50 ml Diethylether zugesetzt, man filtriert ab, wäscht zweimal mit kaltem Diethylether und trocknet an der Ölpumpe. Erhalten: 1.42 g (3.55 mmol, 84%) IVb (IR-Vergleich).

**Dank**

Frau M. Behrens danken wir für die sorgfältige Mithilfe bei der Durchführung der Experimente.

## Literatur

- 1 G. Burkhart und H. Hoberg, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 75; *Angew. Chem. Intern. Ed.*, 21 (1982) 76.
- 2 H. Hoberg und D. Schaefer, *J. Organomet. Chem.*, 236 (1982) C28; 251 (1983) C51.
- 3 D. Walther und E. Dinjus, *Z. Chem.*, 21 (1981) 415.
- 4 E. Dinjus, J. Kaiser, J. Sieler und D. Walther, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 483 (1981) 63.
- 5 H. Hoberg und B.W. Oster, *J. Organomet. Chem.*, 234 (1982) C35.
- 6 H. Hoberg und K. Sümmermann, *J. Organomet. Chem.*, 253 (1983) 383.
- 7 E. Dinjus, D. Walther, J. Sieler, N.N. Thanh, W. Schade und I. Leban, *Z. Naturforsch. B*, 38 (1983) 835.
- 8 H. Hoberg und D. Schaefer, *J. Organomet. Chem.*, 255 (1983) C15.
- 9 M. Green, S.K. Shakshooki und F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc. A*, (1971) 2828; R. Countryman und B.R. Penfold, *Chem. Commun.*, (1971) 1598.
- 10 J. Drapier, M.T. Hoornaerts, A.J. Hubert und P. Teyssié, *J. Mol. Cat.*, 11 (1981) 53.
- 11 H. Hoberg und K. Sümmermann, in Vorbereitung.
- 12 H. Hoberg und J. Korff, *J. Organomet. Chem.*, 150 (1978) C20.
- 13 D. Walther, *J. Organomet. Chem.*, 190 (1980) 393.
- 14 D. Ben-Ishai und E. Katchalski, *J. Org. Chem.*, 16 (1951) 1025.
- 15 P. Ruggli und H. Dahn, *Helv. Chim. Acta*, 27 (1944) 1116.
- 16 H. Stobbe, *Liebigs Ann. Chem.*, 308 (1899) 114.
- 17 B. Bogdanović, M. Kröner und G. Wilke, *Liebigs Ann. Chem.*, 699 (1966) 1.
- 18 R.F. Rekker, A.C. Faber, D.H.E. Tom, H. Verleur und W.Th. Nauta, *Rec. Trav. Chim.*, 70 (1951) 113.
- 19 M. van Boven und P. Daenes, *J. Chromatogr.*, 134 (1977) 415.