

### Preliminary communication

---

## NICKEL(0)-INDUZIERTE C—C-VERKNÜPFUNG VON HETEROKUMULENEN: BILDUNG VON OXANILID AUS PHENYLISOCYANAT

HEINZ HOBERG\*, KLAUS RADINE und ARMIN MILCHEREIT

*Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Postfach 101353, Kaiser-Wilhelm-Platz 1,  
D-4330 Mülheim a.d. Ruhr (B. R. Deutschland)*

(Eingegangen den 23. Oktober 1984)

### Summary

In the presence of small amounts of aromatic *N*-heterocycles, nickel(0) couples two phenylisocyanate molecules with C—C bond formation. After hydrolysis oxanilide is obtained.

---

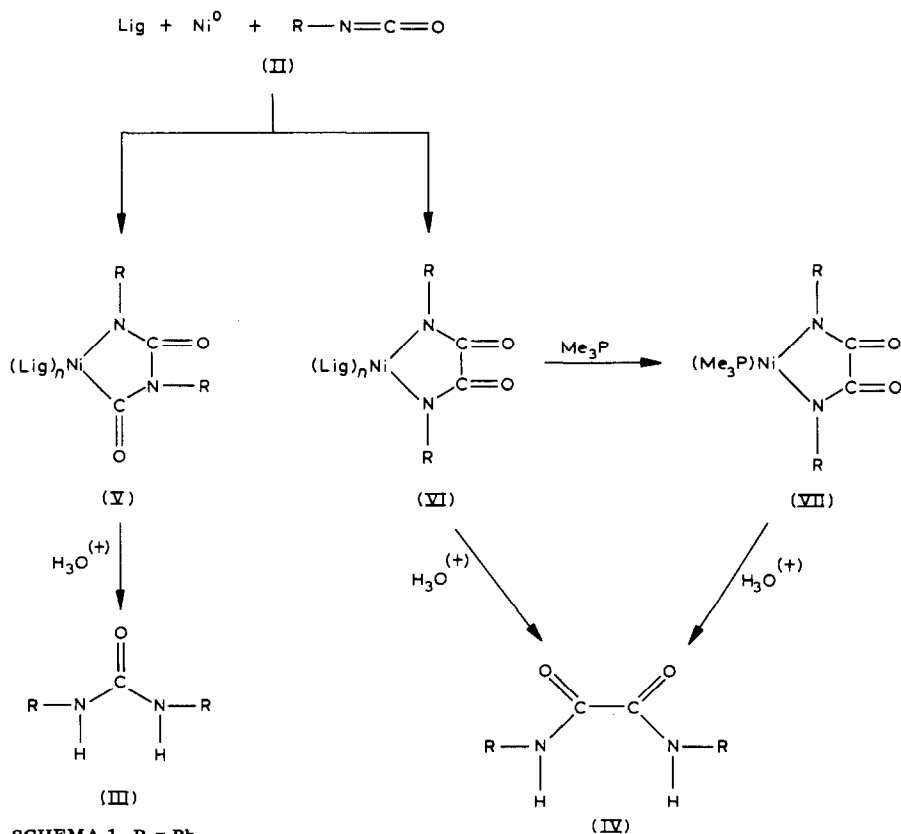
Über die Kupplung von CO<sub>2</sub> [1] und Isocyanaten [2] mit C—C-Mehrfachbindungssystemen an Nickelkomplexen ist bereits ausführlich berichtet worden. Dagegen liegen über die C—C-Verknüpfung zweier Heterokumulene nur wenige Ergebnisse vor, da sowohl beim CO<sub>2</sub> [3,4] als auch bei Isocyanaten [5] die Kopf—Schwanz-Verknüpfung dominiert.

Nachdem die Kopf—Kopf-Verknüpfung bei Carbodiimiden [6] und CO<sub>2</sub> [7] schon bekannt ist, zeigen wir hier, dass auch Isocyanate an Nickel(0)komplexen unter Ausbildung einer C—C-Bindung verknüpft werden können.

Gibt man beispielsweise zu einer Lösung von (CDT)Ni (I) in THF bei -78°C Phenylisocyanat (II) (Molverhältnis I/II 1/2) und erwärmt innerhalb von zwei Tagen auf 50°C, so fällt ein hellbrauner Feststoff aus. Die Protonolyse liefert neben Diphenylharnstoff (III) auch Oxanilid (IV) (4.9% bezogen auf I). Es handelt sich somit um ein Gemisch, in dem das Kopf—Schwanz-Verknüpfungsprodukt V [5] neben dem Kopf—Kopf-Verknüpfungsprodukt VI vorliegt (Schema 1).

Durch Zugabe eines einzähnigen basischen Liganden wie Pyridin oder Chinolin lässt sich die Produktverteilung beeinflussen. Während bei einem Pyridin/Nickel-Verhältnis von 1/1 die Ausbeute an Oxanilid (IV) auf 2.2% sinkt, steigt sie jedoch bei einem Verhältnis von 1/10 auf 21.1% an. Unter vergleichbaren Bedingungen erhöht Chinolin die Oxanilid ausbeute sogar auf 29.2%.

Die ausschliessliche Bildung eines Komplexes vom Typ VI lässt sich durch Variation der Reaktionsparameter (Solvens, Temperatur, Ligand, Mischungs-



SCHEMA 1. R = Ph.

verhältnis) aber nicht erreichen. Es ist jedoch möglich, durch Umsetzung des Komplexgemisches mit Me<sub>3</sub>P ein Kopf-Kopf-Verknüpfungsprodukt in analysenreiner Form abzutrennen, das gemäß VII formuliert werden kann. Die Protonolyse liefert 93.5% Oxanilid (IV).

VII liegt als 14e-Komplex offenbar nicht in der monomeren Form, sondern als Assoziat vor. Hierfür sprechen sowohl die Schwerlöslichkeit in gebräuchlichen Lösemitteln wie Toluol, Ether oder THF, als auch das Fehlen von C=O-Valenzschwingungsbanden im IR-Spektrum oberhalb von 1600 cm<sup>-1</sup>. Das magnetische Moment von 3.53 BM deutet auf einen fünffach koordinierten Nickel(II)komplex hin [8].

### Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss mit Argon als Schutzgas durchgeführt. IR-Spektren: Nicolet 7199 FT-IR-Spektrometer; magnetische Waage: Eigenbau, MPI für Kohlenforschung; Elementaranalysen: mikroanalytisches Laboratorium der Firma Dornis & Kolbe, Mülheim a. d. Ruhr.

Die quantitativen Bestimmungen von Oxanilid erfolgten mit einem sog. "reversed-phase"-Phasensystem bei Raumtemperatur gegen Inden als inneren Standard. Mobile Phase: Methanol/Wasser (70/30 (v/v)); stationäre Phase: ein modifiziertes Kieselgel mit C<sub>18</sub>-Oberfläche; HPLC-Gerätetyp 5020 der Firma Varian; Detektion bei 254 nm: UV-Spektrophotometer LC 55 (Perkin-Elmer).

*Herstellung von Oxanilid (IV) (typische Arbeitsvorschrift).* Zu 2.42 g (10.95 mmol) (CDT)Ni (I) in 200 ml THF werden bei  $-78^{\circ}\text{C}$  zunächst 0.13 ml (1.10 mmol) Chinolin und danach 1.20 ml (10.98 mmol) Phenylisocyanat (II) gegeben. Innerhalb von zwei Tagen wird auf  $50^{\circ}\text{C}$  erwärmt und nach Abkühlung auf  $20^{\circ}\text{C}$  der entstandene hellbraune Niederschlag abfiltriert. Erhalten: 2.04 g Komplexgemisch. Analyse: Gef.: Ni, 15.64%. IR (KBr):  $\nu(\text{CO})$  1680 und  $1590\text{--}1520\text{ cm}^{-1}$ . 0.93 g dieses Niederschlags werden mit 2 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  protonolysiert. Nach Extraktion der wässrigen Phase mit Chloroform wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand mit Hilfe der HPLC analysiert: 0.35 g (1.46 mmol; 29.2% bezogen auf I) IV.

*Herstellung von VII.* Zu 1.38 g des vorstehend aufgeführten Komplexgemisches in 60 ml THF werden bei  $20^{\circ}\text{C}$  0.70 ml (6.81 mmol)  $\text{Me}_3\text{P}$  in 40 ml THF getropft. Nach 16 Stunden wird ein hellgrüner Niederschlag abgetrennt, gewaschen und getrocknet. Erhalten: 0.43 g (1.15 mmol; 31.3%) VII. Analyse: Gef.: C, 54.81; H, 5.12; N, 7.44; Ni, 15.66; P, 8.39.  $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{NiO}_2\text{P}$  (373.0) ber.: C, 54.74; H, 5.13; N, 7.51; Ni, 15.74; P, 8.30%. IR (KBr):  $\nu(\text{CO})$   $1540\text{ cm}^{-1}$ .  $\mu_{\text{B}}$  3.53 BM. Protonolyse: Eingesetzt: 0.40 g (1.07 mmol) VII. Erhalten: 0.24 g (1.00 mmol; 93.5%) Oxanilid (IV).

**Dank.** Herrn A. Deege und Frau M. Artz sei recht herzlich für die Durchführung der HPLC-Analysen gedankt.

## Literatur

- 1 (a) H. Hoberg, D. Schaefer, G. Burkhart, C. Krüger und M.J. Romão, *J. Organomet. Chem.*, 266 (1984) 203 und dort zitierte Literatur; H. Hoberg, D. Schaefer und B.W. Oster, *ibid.*, 266 (1984) 313; H. Hoberg und B.W. Oster, *ibid.*, 266 (1984) 321; H. Hoberg und B. Apoteker, *ibid.*, 270 (1984) C15; (b) D. Walther, E. Dinjus und J. Sieler, *Z. Chem.*, 23 (1983) 237; (c) A. Behr und G. Thelen, *C<sub>1</sub> Mol. Chem.*, 1 (1984) 137.
- 2 H. Hoberg und B.W. Oster, *Synthesis*, (1982) 324; H. Hoberg und B.W. Oster, *J. Organomet. Chem.*, 252 (1983) 359; H. Hoberg und K. Sümmermann, *ibid.*, 253 (1983) 383; 264 (1984) 379; H. Hoberg und K. Sümmermann, *Z. Naturforsch. B*, 39 (1984) 1032; H. Hoberg und K. Sümmermann, *J. Organomet. Chem.*, 275 (1984) 239; H. Hoberg, K. Sümmermann und A. Milchereit, *ibid.*, im Druck.
- 3 T. Herskovitz und L.J. Guggenberger, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 1615.
- 4 G. Burkhart und H. Hoberg, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 75; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) 76; *Angew. Chem. Suppl.*, (1982) 147.
- 5 H. Hoberg, B.W. Oster, C. Krüger und Y.H. Tsay, *J. Organomet. Chem.*, 252 (1983) 365.
- 6 M. Pasquali, C. Floriani, A. Chiesi-Villa und C. Guastini, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 4740; M. Pasquali, C. Floriani, A. Chiesi-Villa und C. Guastini, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 349; C. Floriani, *Pure & Appl. Chem.*, 55 (1983) 1.
- 7 H.-O. Fröhlich und H. Schreer, *Z. Chem.*, 23 (1983) 348.
- 8 L. Sacconi, *Coord. Chem. Rev.*, 8 (1972) 351.