

DIAZANICKELACYCLOPENTANONE AUS NICKEL(0), IMINEN UND ISOCYANATEN

HEINZ HOBERG* und KLAUS SÜMMERMANN

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

(Eingegangen den 24. März 1983)

Summary

Isocyanates are oxidatively coupled with imines at nickel(0) under the influence of basic chelate ligands to form diazanickeleacyclopentanones. The structure of these novel five-membered nickellacycles has been determined by spectroscopic and chemical methods. The mechanism of the coupling reaction is discussed.

Zusammenfassung

Isocyanate werden mit Iminen an Nickel(0) unter dem Einfluss basischer Chelat-Liganden zu Diazanickelacyclopentanonen oxidativ gekuppelt. Zur Strukturabsicherung dieser neuartigen Nickela-Fünfringe werden spektroskopische und chemische Methoden herangezogen. Der Mechanismus der Kupplungsreaktion wird diskutiert.

Einleitung

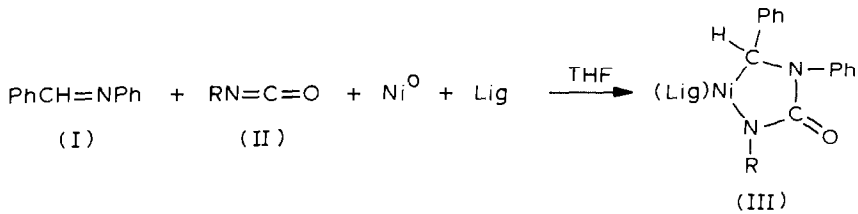
Heteroallene sind infolge ihrer kumulierten Dien-Gruppe wertvolle Reagenzien für die präparative Chemie [1]. Die Reaktivität dieser Verbindungsklasse lässt sich durch Komplexierung an Übergangsmetalle, insbesondere Nickel [2], erheblich beeinflussen. Wir beschränken uns in dieser Mitteilung auf die Kombination Nickel(0)/Isocyanate.

Ligandmodifizierte Nickel(0)-Komplexe katalysieren z. B. die zu 2-Pyridonen führende [2 + 2 + 2']-Cycloaddition von Alkinen mit Isocyanaten [3]. Diese Cyclisierung verläuft sehr wahrscheinlich über Nickela-Fünf- bzw.-Siebenringe, da solche Komplexe in Gegenwart von Chelatliganden abgefangen werden konnten [4].

Im folgenden wird gezeigt, dass bestimmte (Lig)Nickel(0)-Verbindungen in der Lage sind, eine 1:1-Verknüpfung zwischen Iminen und Isocyanaten unter Bildung von Diazanickelacyclopentanonen zu induzieren. Diese Nickela-Heterocyclen wurden mit Hilfe spektroskopischer und chemischer Methoden charakterisiert.

Ergebnisse und Diskussion

Wird *N*-Benzylidenanilin (I) mit Isocyanaten (II), Nickel(0) und einem basischen Chelat-Liganden, z.B. Tetramethylethyldiamin (TMEDA) oder 2,2'-Dipyridyl (dipy), in THF umgesetzt, so entstehen im Zuge einer oxidativen Kupplung Nickela-Fünfring-Komplexe III in 53–97% Ausbeute (Tab. 1).

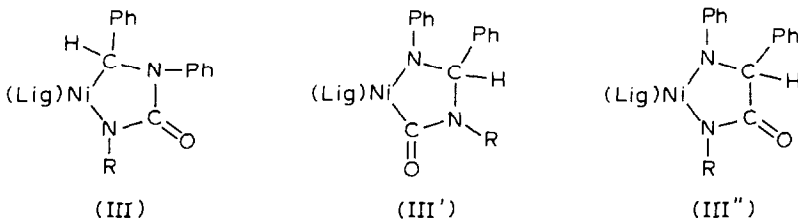


Im Massenspektrum treten lediglich die Ionen (m/z) der Edukte (TMEDA, I und II) auf. Die diamagnetischen Eigenschaften von III belegen die planare Konfiguration des zentralen Ni^{II} .

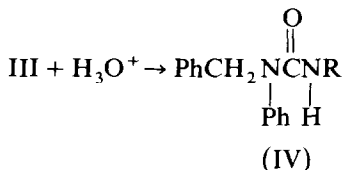
Im IR-Spektrum (KBr) erscheinen im Bereich von $1611\text{--}1623\text{ cm}^{-1}$ starke Banden, die einer C=O-Gruppierung zuzuordnen sind. Die für π -gebundene Isocyanate typischen Banden [5] bei 1760 cm^{-1} treten nicht auf.

Das IR-Spektrum des Komplexes III_d ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$) ist dem des unlängst aus TMEDA, *N*-Benzylidenanilin (I), Ni^0 und Kohlendioxid hergestellten Nickela-Fünfring-Komplexes, (TMEDA) NiCHPhNPhCOO , dessen Struktur durch Röntgenstrukturanalysen abgesichert wurde [6], sehr ähnlich.

In Anlehnung hierzu schlagen wir als Struktur für III die eines "Kopf-Schwanz"-Verknüpfungsproduktes, im Sinne von III und nicht die hierzu alternativen Strukturen III' bzw. III'' vor.



In Übereinstimmung hiermit stehen auch die durch die Protonolyse der Komplexe III gebildeten unsymmetrischen Harnstoffe IV (Tab. 2).



Zur Absicherung der Struktur III wurden noch Umsetzungen mit Elektrophilen durchgeführt. So entsteht aus III_e mit Methyljodid der Harnstoff V und mit Methylbromid das Imidazolidinon VI.

TABELLE I
 AUSBEUTE UND CHARAKTERISIERUNG DER KOMPLEXE III BEI UMSETZUNG VON $\text{PhCH}=\text{NPh}$ (I) MIT $\text{RN}=\text{C}=\text{O}$ (II), TMEDA UND NICKEL(0) IN THF

Komplex	R	Ausb. (%)	IR (KBr) $\nu(\text{C}=\text{O})$ (cm^{-1})	Fp. (Zers.) ($^{\circ}\text{C}$)	Elementaranalysen (Gef.(ber.)(%)				
					C	H	N	Ni	Ni
IIIa	CH_3	65	1619	129	60.09 (61.04)	7.26 (7.32)	13.90 (13.56)	14.58 (14.21)	
IIIb	$(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	59	1611	93	63.75 (63.32)	8.20 (7.97)	11.96 (12.30)	12.61 (12.90)	
IIIc	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	57	1620	96	63.33 (63.32)	7.95 (7.97)	11.71 (12.30)	12.20 (12.90)	
IIId	C_6H_5	53	1623	122	65.52 (65.71)	6.97 (6.79)	11.69 (11.79)	12.28 (12.35)	
IIIe	<i>p</i> - $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	72	1623	111	66.18 (66.28)	7.19 (7.00)	11.36 (11.45)	11.91 (12.00)	
IIIf ^a	<i>c</i> - C_6H_{11}	67	1619	118	65.06 (64.88)	7.70 (7.96)	11.59 (11.64)	12.27 (12.20)	
IIIg ^b	<i>p</i> - $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	97	1621	194	70.08 (70.35)	5.16 (4.95)	10.71 (10.59)	11.15 (11.09)	

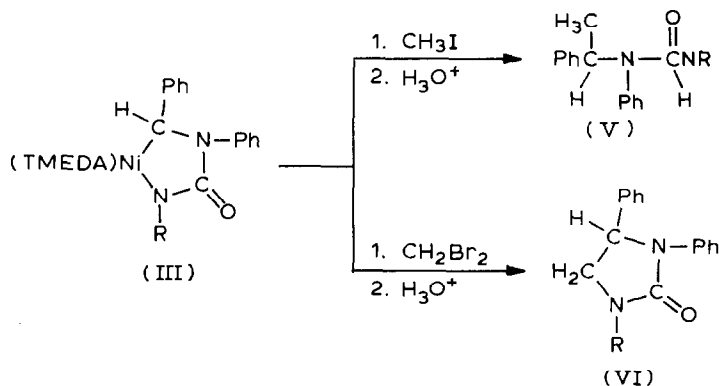
^a Toluol als Lösungsmittel. ^b 2,2'-Dipyridyl als Ligand.

TABELLE 2

$$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{Ph-CH}_2\text{-NCNR, (IV)} \end{array}$$
 DURCH PROTONOLYSE DER KOMPLEXE III MIT 1 N H₂SO₄

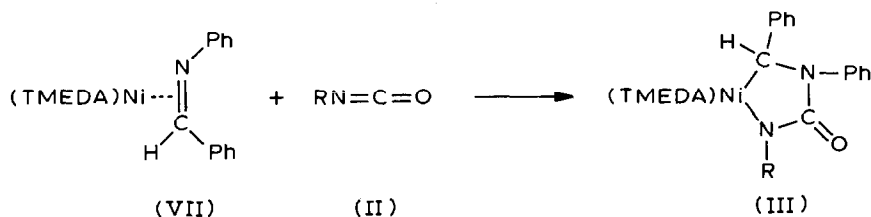
Komplex	R	Ausb. (%)	IR (KBr)		MS <i>m/z</i> (<i>M</i> ⁺)	¹ H-NMR (CDCl ₃ /TMS _{int}) δ(ppm)	Fp. (Lit.) (°C)
			ν(C=O) (cm ⁻¹)	ν(N-H) (cm ⁻¹)			
IVa	CH ₃	83	1640	3370	240	7.2(m, 10H); 4.84(s, 2H); 4.18(b, 1H); 2.69(s, 3H)	103 (107 [9])
IVb	(CH ₂) ₃ CH ₃	53	1640	3375	282	7.25(m, 8H); 7.08(m, 2H); 4.84 (s, 2H); 4.22(b, 1H); 3.16(m, 2H) 1.3(m, 4H); 0.84(m, 3H)	48
IVc	C(CH ₃) ₃	75	1659	3421	282	7.26(m, 8H); 7.08(m, 2H); 4.83 (s, 2H); 4.14(b, 1H); 1.24(s, 9H)	73
IVd	C ₆ H ₅	57	1655	3300	302	7.3(m, 15H); 4.96(s, 2H) ^a	82 (75 [10])
IVe	<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	58	1670	3400 3419	316	7.4(m, 12H); 7.06(m, 2H); ^a 4.98(s, 2H); 2.24(s, 3H)	101 (99 [11])
IVf	<i>o</i> -C ₆ H ₁₁	90	1658	3410	308	7.26(m, 10H); 4.84(s, 2H); 3.64(m, 1H); 1.48(m, 10H)	116

^a Aceton-*d*₆.



Zur Bildung der Komplexe III

Es kann angenommen werden, dass die Bildung der Nickelacyclopentane III aus Imin I und Isocyanaten II durch eine vorgelagerte π -Komplexierung im Sinne von $(\text{TMEDA})\text{Ni}(\text{PhCH}=\text{NPh})$ (VII) bzw. $(\text{TMEDA})\text{Ni}(\text{RN}=\text{C}=\text{O})$ (VIII) eingeleitet wird. Für eine primäre Imin-Fixierung zu VII spricht, dass der auf unabhängigem Wege hergestellte Komplex VII [7] nach Zugabe der Isocyanate II d–II f ebenfalls zu den Komplexen III d–III f abreagiert.



Diese Annahme wird durch die Beobachtung gestützt, dass das Chelatligand-Nickel-System mit Isocyanaten sofort zu Nickela-Fünfringen, $(\text{Lig})\text{NiNRCONR}\text{CO}$, abreagiert [8]. Ob sich die hier vorgestellte durch Ni^0 induzierte oxidative Kupplung von Isocyanaten statt mit Iminen auch mit anderen ungesättigten Substraten realisieren lässt, ist Gegenstand laufender Untersuchungen.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Luftausschluss in ausgeheizten Apparaturen unter Argon durchgeführt. Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

IR-Spektren: Nicolet 7199 FT-IR; Massenspektren: Finnigan MAT CH5 (70 eV); ^1H -NMR-Spektren: Bruker WP 80 FT.

Die Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium der Firma Dornis & Kolbe, Mülheim a.d. Ruhr, durchgeführt.

Herstellung des Diazanickelacyclopentanons IIIe, (typische Arbeitsvorschrift)

Zu 6.45 g (23.45 mmol) $(\text{COD})_2\text{Ni}$ [12] werden bei -78°C 4.40 g (24.28 mmol) I,

3.12 g (23.43 mmol) IIe und 2.72 g (23.45 mmol) TMEDA in 40 ml THF gegeben. Innerhalb von 24 h wird auf Raumtemperatur erwärmt, wobei eine rote Suspension entsteht. Nach dem Zusatz von 25 ml Diethylether wird auf -20°C gekühlt, abfiltriert, dreimal mit kaltem Ether gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Erhalten: 8.21 g (16.78 mmol, 72%) IIIe. Die Herstellung der weiteren Komplexe III (Tab. 1) erfolgt analog.

Hydrolyse von IIIa (typische Arbeitsvorschrift)

0.73 g (1.76 mmol) IIIa werden in 40 ml Diethylether suspendiert und mit 10 ml 1 N H_2SO_4 versetzt. Nach 4 h wird mit Ether ausgeschüttelt, über Natriumsulfat getrocknet und im Ölpumpenvakuum eingeengt.

Erhalten: 0.355 g (1.48 mmol, 83%) IVa. Die Hydrolysen der Komplexe III erfolgt analog (Tab. 2).

Umsetzung von IIIe mit CH_3I zu V

1.20 g (2.45 mmol) IIIe werden bei -78°C in 30 ml THF suspendiert und mit 0.69 g (4.90 mmol) CH_3I versetzt. Unter Rühren wird innerhalb von 24 h auf RT erwärmt, wobei eine dunkelrote Lösung entsteht. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird mit 20 ml 1 N H_2SO_4 hydrolysiert, mit Diethylether extrahiert, über Natriumsulfat getrocknet und im Ölpumpenvakuum eingeengt. Das erhaltene Produkt wird chromatographisch an Kieselgel 60 (Elutionsmittel Toluol/Diethylether 1/1) aufgetrennt.

Erhalten: 0.342 g (1.04 mmol, 42%) V. IR (cm^{-1} , Kap.): $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1670; $\nu(\text{N}-\text{H})$ 3424; $\delta(\text{N}-\text{H})$ 1518; MS: m/z 330 (M^+); $^1\text{H-NMR}$ $\delta(\text{ppm})$ 7.26 (m, 14H); 6.20 (m, 1H); 5.82 (b, 1H); 2.18 (s, 3H); 1.42 (d, 3H).

Gef.: C, 79.75; H, 6.95; N, 8.50; $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}$ (330.43) ber.: C, 79.97; H, 6.71; N, 8.48%.

Umsetzung von IIIe mit CH_2Br_2 zu VI

1.86 g (3.80 mmol) IIIe werden in 30 ml THF suspendiert und bei -78°C mit 6.61 g (38.01 mmol) CH_2Br_2 versetzt. Innerhalb von 24 h wird auf Raumtemperatur erwärmt und die entstandene rote Lösung noch weitere 24 h gerührt; nach Abziehen des Lösungsmittels wird mit 20 ml 0.5 N H_2SO_4 hydrolysiert, mit CH_2Cl_2 extrahiert, über Natriumsulfat getrocknet und im Ölpumpenvakuum eingeengt. Der Rückstand wird zunächst an Kieselgel 60 (Elutionsmittel Pentan/Diethylether 1/1) und dann in einer weiteren chromatographischen Aufarbeitung mit Toluol/Essigsäureethylester 5/1 als Elutionsmittel aufgetrennt.

Erhalten: 82.1 mg (0.25 mmol; 6.6%) VI. Fp. 140°C . IR (cm^{-1} , KBr): $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1698; MS: m/z 328 (M^+); $^1\text{H-NMR}$ $\delta(\text{ppm})$: 7.2 (m, 14H); 5.27 (m, 1H); 4.25 (m, 1H); 3.64 (m, 1H); 2.25 (s, 3H).

Umsetzung von VII mit IIe zu IIIe; (typische Arbeitsvorschrift)

2.04 g (5.73 mmol) VII werden bei -78°C in 30 ml THF suspendiert und 0.76 g (5.73 mmol) IIe in 20 ml THF zugetropft. Innerhalb von 24 h wird auf RT erwärmt, wieder auf -20°C gekühlt, abfiltriert, dreimal mit kaltem Ether gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Erhalten: 2.03 g (4.15 mmol, 72%) IIIe.

Dank

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

Literatur

- 1 S. Patai, The chemistry of Cyanates and their thio derivatives, Part 1, Part 2, Wiley, Chichester-New York-Brisbane-Toronto (1977); S. Patai, The chemistry of ketenes, allenes and related compounds Part 1, Part 2, Wiley, Chichester-New York-Brisbane-Toronto (1980).
- 2 E. Uhlig und D. Walther, *Coord. Chem. Rev.*, 33 (1980) 3; S. Cenini und G. La Monica, *Inorg. Chim. Acta*, 18 (1976) 279.
- 3 H. Hoberg und B.W. Oster, *Synthesis*, (1982) 324.
- 4 H. Hoberg und B.W. Oster, *J. Organomet. Chem.*, 234 (1982) C35; H. Hoberg und B.W. Oster, *J. Organomet. Chem.*, 252 (1983) 359.
- 5 H. Hoberg und J. Korff, *J. Organomet. Chem.*, 150 (1978) C20.
- 6 D. Walther, E. Dinjus, J. Sieler, J. Kaiser, O. Lindquist und L. Anderson, *J. Organomet. Chem.*, 240 (1982) 289; H. Hoberg, A. Milchereit, K. Sümmermann, C. Krüger und Y.H. Tsay, unveröffentlicht.
- 7 K. Blum, Dissertation, Ruhr Universität Bochum 1978.
- 8 H. Hoberg, B.W. Oster, C. Krüger und Y.H. Tsay, *J. Organomet. Chem.*, 252 (1983) 365.
- 9 A.E. Dixon, *J. Chem. Soc.*, 67 (1895) 563.
- 10 M.A. Mailhe, *Bull. Soc. Chim. Fr.* (4), 25 (1919) 321.
- 11 R.E. Masters und W.J. Rost, *J. Pharm. Sci.*, 61 (1972) 125.
- 12 B. Bogdanović, M. Kröner und G. Wilke, *Liebigs Ann. Chem.*, 150 (1966) 1.