

## Katalytische C–C- und C–N-Kupplungsreaktionen von Carbodiimiden durch Übergangsmetallcluster

Gerhard F. Schmidt und Georg Süß-Fink \*\*

*Institut für Anorganische Chemie der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, Templergraben 55, D-5100 Aachen (B.R.D.)*

(Eingegangen den 13. April 1988)

### Abstract

*N,N'*-Dialkyl carbodiimides react with hydrogen in the presence of ruthenium clusters to give new *N,N',N''*-trialkyl guanidines. The reaction with terminal acetylenes, catalyzed by a bimetallic cluster system, leads to new *N,N'*-dialkyl propiolamidines.

### Zusammenfassung

*N,N'*-Dialkylcarbodiimide reagieren mit Wasserstoff in Gegenwart von Rutheniumclustern zu neuen *N,N',N''*-Trialkylguanidinen. Die Reaktion mit terminalen Acetylenen, die durch ein bimetalliches Clustersystem katalysiert wird, führt zu neuen *N,N'*-Dialkylpropiolamidinen.

### Einleitung

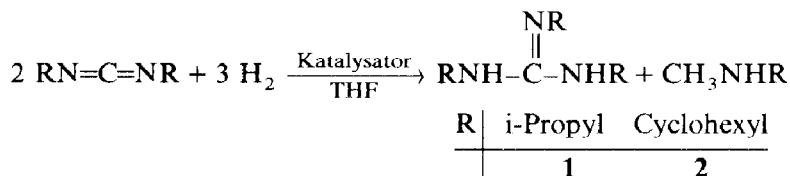
Carbodiimide spielen als reaktive Verbindungen eine erhebliche Rolle in der organischen Synthese [1], katalytische Reaktionen mit Carbodiimiden sind allerdings kaum bekannt [2]. Mit anionischen Rutheniumclustern als Katalysatoren haben wir eine Reihe von neuen Synthesen mit Heteroallen entwickelt: Das Clusteranion  $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{10}(\text{SiEt}_3)_2]^-$  katalysiert die Hydrosililierung von Kohlendioxid [3] sowie die silan-assistierte Spirocyclisierung von Alkylisocyanaten [4,5]. Mit dem Clusteranion  $[\text{H}_3\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}]^-$  lassen sich Isocyanate und Wasserstoff katalytisch zu Carbamylformamiden umsetzen [6]. Die Bildung von Benzylidenedantoinen aus Isocyanaten und terminalen Acetylenen wird durch mehrere Rutheniumcluster katalysiert [7]; als aktive Spezies scheint dabei das Clusterdianion

\* Neue Anschrift: Institut de chimie, Université de Neuchâtel, Avenue de Bellevaux 51, CH-2000 Neuchâtel (Suisse).

[Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>11</sub>]<sup>2-</sup> aufzutreten [8]. In der vorliegenden Arbeit berichten wir über katalytische Reaktionen von Carbodiimiden mit Wasserstoff und mit terminalen Acetylenen.

## Ergebnisse und Diskussion

Die Umsetzung von *N,N'*-Dialkylcarbodiimiden mit Wasserstoff bei 120 °C führt zu den *N,N',N''*-Trialkylguanidinen **1** und **2**; die Reaktion wird von verschiedenen Rutheniumclustern katalysiert (Tab. 1). Als Nebenprodukte werden die entsprechenden Alkylmethylamine erhalten. Bei dieser katalytischen Synthese werden zwei Carbodiimid-Moleküle unter C–N-Kupplung und Aufnahme von Wasserstoff miteinander verknüpft.



Als Katalysatoren eignen sich sowohl anionische als auch neutrale Rutheniumcluster, dagegen sind Ruthenium(III)-chlorid-hydrat, Dodecacarbonyltriruthenium und Dodecacarbonyltriessen vollständig inaktiv. Die besten Ergebnisse werden mit dem Clusteranion [H<sub>3</sub>Ru<sub>4</sub>(CO)<sub>12</sub>]<sup>-</sup> erzielt; in allen Fällen liegt nach Beendigung der Reaktion das Dianion [Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>11</sub>]<sup>2-</sup> in der Lösung vor.

Von den katalytisch erhaltenen *N,N',N''*-Trialkylguanidinen ist das Tricyclohexylderivat **2** bereits 1965 aus *N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimid und Cyclohexylamin synthetisiert worden [9]. Der Schmelzpunkt der bekannten Verbindung

Tabelle 1

Synthese der Verbindungen **1–4** mit verschiedenen Katalysatoren

| Katalysator  | Katalytischer Umsatz (mmol Produkt/mmol Katalysator) <sup>a</sup> |          |          |          |
|--|---|----------|----------|----------|
|  | <b>1</b>  | <b>2</b> | <b>3</b> | <b>4</b> |
| [NEt <sub>4</sub> ][HRu <sub>3</sub> (CO) <sub>11</sub> ]  | 45.4  |          | 0.2      |          |
| H <sub>4</sub> Ru <sub>4</sub> (CO) <sub>12</sub>  | 48.0  |          | 0.9      | 0.3      |
| K <sub>2</sub> [Ru <sub>3</sub> (CO) <sub>11</sub> ]   | 56.0  | 44.0     | 0.3      |          |
| Ru <sub>2</sub> (CO) <sub>4</sub> (OOCCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> CN) <sub>2</sub> | 82.0  |          | 0.3      |          |
| [N(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ][H <sub>3</sub> Ru <sub>4</sub> (CO) <sub>12</sub> ]               | 136.2   | 46.0     | 0.7      |          |
| [N(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ][CoRu <sub>3</sub> (CO) <sub>13</sub> ]                            | 115.2   |          | 2.4      |          |
| Co <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub>  |   |          | 3.3      | 4.3      |
| Co <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub> /H <sub>4</sub> Ru <sub>4</sub> (CO) <sub>12</sub>                   |   |          | 9.3      | 5.4      |

<sup>a</sup> Reaktionsbedingungen:

**1**: 20 ml THF, 0.025 mmol Katalysator, 25 mmol *N,N'*-Di-*i*-propylcarbodiimid, 40 bar H<sub>2</sub>, 120 °C, 29 h.

**2**: 13 ml THF, 0.025 mmol Katalysator, 2.5 mmol *N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimid, 40 bar H<sub>2</sub>, 160 °C, 92 h.

**3**: 20 ml THF, 0.1 mmol Katalysator, 10 mmol *N,N'*-Di-*i*-propylcarbodiimid, 10 mmol Phenylacetylen, 120 °C, 24 h.

**4**: 20 ml THF, 0.1 mmol Katalysator, 10 mmol *N,N'*-Di-*i*-propylcarbodiimid, 10 mmol *t*-Butylacetylen, 120 °C, 24 h.

Tabelle 2

IR-,  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten der Verbindungen 1–4

| Verbindung | IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) <sup>a</sup> |                               |                          | $^1\text{H}$ -NMR (ppm) <sup>b</sup> |  | $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (ppm) <sup>c</sup> |   |
|------------|--------------------------------------|-------------------------------|--------------------------|--------------------------------------|--|---|---|
|            | $\nu(\text{N-H})$                    | $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ | $\nu(\text{C}=\text{N})$ |                                      |  |   |   |
| 1          | 3241s                                |                               | 1612vs                   | $\delta(\text{CH}_3)$                | 1.13 (d,18H)                               | $\delta(\text{CH}_3)$                                 | 23.4  |
|            | 3192s                                |                               |                          | $\delta(\text{CH})$                  | 3.51 (h,3H)                                | $\delta(\text{CH})$                                   | 43.9  |
|            |                                      |                               |                          | $\delta(\text{NH})$                  | –  | $\delta(\text{C}=\text{N})$                           | 149.8   |
| 2          | 3326m                                |                               | 1625vs                   | $\delta(\text{C}_6\text{H}_{11})$    | 0.58–1.99<br>(m,30H)                       | $\delta(\text{C}_6\text{H}_{11})$                     | 25.0(C(3,5)),<br>25.7(C(4)),<br>34.0(C(2,6)),<br>49.3(C(1)) |
|            |                                      |                               |                          |                                      | 3.06–3.73<br>(m,3H)                        |   |   |
|            |                                      |                               |                          | $\delta(\text{NH})$                  | –  | $\delta(\text{C}=\text{N})$                           | 145.7   |
| 3          | 3364m                                | 2225m                         | 1587vs                   | $\delta(\text{CH}_3)$                | 1.15 (d,12H)                               | $\delta(\text{CH}_3)$                                 | 23.8  |
|            |                                      |                               |                          | $\delta(\text{CH})$                  | 3.94 (h,2H)                                | $\delta(\text{CH})$                                   | 47.8  |
|            |                                      |                               |                          | $\delta(\text{NH})$                  | –  | $\delta(\text{C}\equiv\text{C}-\text{CN})$            | 79.2  |
|            |                                      |                               |                          | $\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$       | 7.27–7.48<br>(m,5H)                        | $\delta(\text{C}\equiv\text{C}-\text{CN})$            | 91.7  |
|            |                                      |                               |                          |                                      |  | $\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$                        | 121.4(C(1)),<br>128.4(C(3)),<br>129.3(C(4)),<br>131.9(C(2)) |
|            |                                      |                               |                          |                                      | $\delta(\text{C}=\text{N})$                | 141.3   |   |
| 4          | 3440m                                | 2225m                         | 1611vs                   | $\delta(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$   | 1.07 (d,12H)                               | $\delta(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$                    | 23.7  |
|            |                                      |                               |                          | $\delta(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$    | 1.25 (s,9H)                                | $\delta(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$                     | 27.8  |
|            |                                      |                               |                          | $\delta(\text{CH})$                  | 3.79 (h,2H)                                | $\delta(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$                     | 30.5  |
|            |                                      |                               |                          | $\delta(\text{NH})$                  | –  | $\delta(\text{CH})$                                   | 47.3  |
|            |                                      |                               |                          |                                      |  | $\delta(\text{C}\equiv\text{C}-\text{CN})$            | 70.0  |
|            |                                      |                               |                          |                                      | $\delta(\text{C}\equiv\text{C}-\text{CN})$ | 102.0   |   |
|            |                                      |                               |                          |                                      | $\delta(\text{C}=\text{N})$                | 142.0   |   |

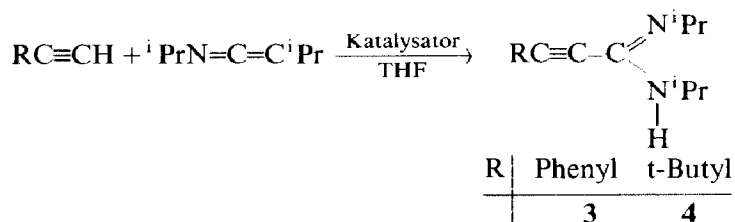
<sup>a</sup> 1, 2 und 3: KBr, 4: Film. <sup>b</sup>  $\text{CDCl}_3$ , <sup>c</sup>  $\text{CDCl}_3$ .

stimmt mit dem von **2** überein; spektroskopische Daten sind nicht berichtet [9]. Das Tri-*i*-propylderivat **1** ist im Gegensatz zu dem als nicht nukleophile, starke Base synthetisch eingesetztem Penta-*i*-propylguanidin [10] bisher nicht bekannt. Die Verbindungen **1** und **2** bilden farblose, mäßig luftempfindliche Kristalle, die sich im Massenspektrum durch ihr Molekülion sowie durch charakteristische Fragmentierungen zu erkennen geben.

Der Strukturvorschlag für **1** und **2** beruht auf den IR- und den NMR-Daten (Tab. 2): Die NH-Gruppierung ist im Infrarotspektrum durch ihre charakteristische  $\nu(\text{NH})$ -Absorption nachweisbar; im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum fehlt das entsprechende Protonensignal aufgrund eines raschen Wasserstoff-Deuterium-Austausches mit dem Lösungsmittel. Das Guanidin-Kohlenstoffatom gibt Anlaß zu einer charakteristischen Resonanz im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum oberhalb von  $\delta$  145 ppm; die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale der Substituenten entsprechen der Erwartung. Im Gegensatz zu den Pentaalkylderivaten [11] zeigen die Trialkylderivate **1** und **2** vollständige Äquivalenz aller *i*-Propyl- bzw. Cyclohexylsubstituenten, was sich mit der entarteten Tautomerie in diesen Verbindungen erklären läßt.

Di-*i*-propylcarbodiimid läßt sich mit terminalen Acetylenen bei  $120^\circ\text{C}$  unter C–C-Verknüpfung zu den Propiolamidinen **3** und **4** umsetzen; als Katalysator

bewährt sich ein binäres System aus  $H_4Ru_4(CO)_{12}$  und  $Co_2(CO)_8$  (Tab. 1). Die Verbindungen **3** und **4** sind neue Derivate des seit 1971 bekannten Propiolsäureamidins [12]. Andere Derivate sind auf klassischem Wege ausgehend von Natrium- oder Brommagnesium-Acetylid und Carbodiimiden erhalten worden [13].



Die Propiolamide **3** und **4** werden als farblose, luftstabile Substanzen erhalten; im Gegensatz zu **4** ist **3** kristallin. Massenspektroskopisch sind **3** und **4** durch ihr Moleküllion charakterisiert. Wie bei **1** und **2** gibt sich die NH-Gruppierung lediglich infrarotspektroskopisch durch eine  $\nu(NH)$ -Bande zu erkennen; im  $^1H$ -NMR-Spektrum fehlt das Signal aufgrund eines Wasserstoff-Deuterium-Austausches mit dem Lösungsmittel (Tab. 2). Das Amidin-Kohlenstoffatom wird im  $^{13}C$ -NMR-Spektrum durch eine Resonanz oberhalb von  $\delta$  140 ppm beobachtet, die Signale der Alkin-Kohlenstoffatome finden sich im Bereich zwischen  $\delta$  70 und 102 ppm. Die übrigen Signale der  $^1H$ - und  $^{13}C$ -NMR-Spektren lassen sich den jeweiligen Substituenten zuordnen. Erwartungsgemäß sind die beiden *i*-Propylgruppen in **3** und **4** durch die entartete Amid-Imid-Tautomerie äquivalent.

Die Wirkungsweise des Katalysators ist bei beiden Reaktionen ein ungelöstes Problem: In beiden Fällen läßt sich nach Beendigung der katalytischen Reaktion das Clusterdianion  $[Ru_3(CO)_{11}]^{2-}$  isolieren, dessen Rolle aber noch unklar ist.

## Experimentelles

Alle Arbeiten werden unter gereinigtem Stickstoff als Schutzgas durchgeführt; die verwendeten Lösungsmittel müssen absolut und  $N_2$ -gesättigt sein. IR-Spektren: Perkin-Elmer 983 G. NMR-Spektren: JEOL FX 90 Q und Bruker AC 300. Massenspektren: Varian MAT 312. Mikroanalysen: Carlo Erba Elementar Analyser 1106.

### Synthese von *N,N',N''*-Tri-*i*-propylguanidin (**1**)

Zu einer Lösung von 0.025 mmol des Katalysators (Tab. 1) in 20 ml THF werden 25 mmol (3.87 ml) *N,N'*-Di-*i*-propylcarbodiimid gegeben, die Mischung wird in einem Edelstahlautoklaven (Arbeitsvolumen 100 ml) unter einen Wasserstoffdruck von 40 bar gesetzt. Der Autoklav wird 29 h auf 120 °C (Außentemperatur) erhitzt und magnetisch gerührt. Nach dem Abkühlen wird die braunrote Reaktionslösung destillativ getrennt. Die Verbindung **1** wird als zweite Fraktion (56 °C, 0.1 mbar) als zähes, farbloses Öl erhalten, welches im Auffanggefäß kristallisiert. Farblose Kristalle, Schmelzpunkt 47–50 °C. Gef.: C, 64.75; H, 12.83; N, 22.95.  $C_{10}H_{12}N_3$  ber.: C, 64.82; H, 12.51; N, 22.67%.

### Synthese von *N,N',N''*-Tricyclohexylguanidin (**2**)

Eine Lösung von 0.025 mmol des Katalysators (Tab. 1) in 13 ml THF wird mit 2.5 mmol (501 mg) *N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimid versetzt, die Mischung wird in

einem Edelstahlautoklaven (Arbeitsvolumen 100 ml) unter einen Wasserstoffdruck von 40 bar gesetzt. Der Autoklav wird 92 h auf 160 °C (Außentemperatur) erhitzt und magnetisch gerührt. Nach dem Abkühlen wird die rotbraune Reaktionslösung im Hochvakuum bis zur Trockene eingengt, der Rückstand wird durch Sublimation getrennt. Die Verbindung **2** wird als zweite Fraktion (Badtemperatur 140 °C, 0.1 mmbar) in Form von farblosen Kristallen erhalten, welche anschließend aus THF/Pentan (1/1) umkristallisiert werden; die isolierten Kristalle werden mit Pentan gewaschen. Weiße Kristalle, Schmelzpunkt 214–216 °C.

#### *Synthese der Propiolamide **3** und **4***

Eine Lösung von 0.1 mmol des Katalysators (Tab. 1), 10 mmol (1.55 ml) *N,N'*-Di-*i*-propylcarbodiimid und 10 mmol des jeweiligen Acetylderivats in 20 ml THF wird in einem Edelstahlautoklaven (Arbeitsvolumen 100 ml) unter Rühren auf 120 °C (Außentemperatur) erhitzt. Nach 24 h wird der Autoklav auf Raumtemperatur abgekühlt, die rotbraune Reaktionslösung wird im Hochvakuum bei 20 °C bis zu einer ölige Masse eingengt. Aus diesem Rückstand werden die Produkte mit Pentan extrahiert, der Pentanextrakt wird zweimal dünn-schichtchromatographisch gereinigt (Erste Stufe: **3** Diethylether,  $R_f$  0.41; **4** Diethylether/Cyclohexan 1/1,  $R_f$  0.06–0.53; Zweite Stufe: **3** Methanol/Diethylether 1/1,  $R_f$  0.04–0.31; **4** Methanol/Dichlormethan 1/1,  $R_f$  0.06–0.58). Die Produkte werden mit Diethylether eluiert und beim Einengen der Lösung in reiner Form erhalten. **3**: Farblose Kristalle, Schmelzpunkt 66–68 °C. Gef.: C, 79.06; H, 9.10; N, 12.19.  $C_{15}H_{20}N_2$  ber.: C, 78.90; H, 8.83; N, 12.27%.

#### **Dank**

Für finanzielle Unterstützung danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, der Stiftung Volkswagenwerk, der Karl-Winnacker-Stiftung sowie dem Minister für Forschung und Wissenschaft des Landes Nordrhein-Westfalen. Zu Dank verpflichtet sind wir darüber hinaus Herrn Prof. Dr. Max Herberhold, Universität Bayreuth, für die Überlassung von Institutsmitteln sowie Johnson Matthey Chemicals Limited für eine Spende von Ruthenium(III)-chlorid.

#### **Literatur**

- 1 A. Williams und I.T. Ibrahim. *Chem. Rev.*, 81 (1981) 589.
- 2 K. Weiss und P. Kindl, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 616; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 629.
- 3 G. Süß-Fink und J. Reiner, *J. Organomet. Chem.*, 221 (1981) C36.
- 4 G. Süß-Fink, G. Herrmann und U. Thewalt, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 899; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 880; *Angew. Chem. Suppl.*, (1983) 71.
- 5 G. Herrmann und G. Süß-Fink, *Chem. Ber.*, 118 (1985) 3959.
- 6 G. Süß-Fink und G. Herrmann, *Angew. Chem.*, 98 (1986) 568; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 25 (1986) 570.
- 7 G. Süß-Fink, G.F. Schmidt und G. Herrmann, *Chem. Ber.*, 120 (1987) 1451.
- 8 G. Süß-Fink, G. Herrmann und G.F. Schmidt, in R.D. Adams und W.A. Herrmann (Hrsg.), *Rep. Int. Sem. Heteronucl. Clust. Multimet. Catal.*, 1987, to be published in *Polyhedron* (1988).
- 9 J. Bartos, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1965) 3694.
- 10 G. Wieland und G. Simchen, *Liebigs. Ann. Chem.*, (1985) 2178.
- 11 V.J. Bauer, W. Fulmor, G.O. Morton und S.R. Safir, *J. Am. Chem. Soc.*, (1968) 6846.
- 12 W. Ried und P. Weidemann, *Chem. Ber.*, 104 (1971) 3329.
- 13 H. Fujita, R. Endo, A. Aoyama und T. Ichii, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 45 (1972) 1846.