

die gleiche *nido*-C₄B₆-Struktur^[13] vor wie für das Decaethyl-Derivat^[11].

Bei der Dimerisierung eines äquimolaren Gemisches der 2,3,4-Triethyl-1,5-dimethyl- und Pentaethyl-1,5-dicarbaborane(5) mit Kalium und Iod erhält man drei gaschromatographisch trennbare^[14] C₄B₆-Carbaborane [MS^[3]: 3 (M^+ 348); (H₅C)₂(H₅C₂)₂C₄B₆(C₂H₅)₆ (376); (H₅C₂)₄C₄B₆(C₂H₅)₆ (404)^[11]. Bei der gaschromatographischen Trennung^[14] tritt wegen der thermischen Äquilibrierung der vier Gerüst-C-Atome nur ein „gemischtes“ Dimer auf. Ein Alkylmethantriy-Austausch an den Bor-Atomen lässt sich durch das Ergebnis der Mischdimerisation ausschließen.

3 ist wie das Decaethyl-Derivat^[11] bis $\approx 300^\circ\text{C}$ stabil. Im Gegensatz zu 2 reagiert 3 bei $\approx 20^\circ\text{C}$ nicht mit Sauerstoff. Von Ethanol wird 3 bei $\approx 80^\circ\text{C}$ bis zu Ethyl-ethoxy-boranen ($\delta^{11}\text{B} = 53.7, 31.1$) abgebaut. 3 nimmt bei 20°C in THF Kalium auf; mit Caesium reagiert es deutlich rascher. Aus den gelbbraunen Lösungen ($\delta^{11}\text{B} = -15.2, h_{1/2} \approx 100\text{ Hz}$) erhält man mit Iod 3 quantitativ zurück.

Die Bildung von 3 aus 2 ist die erste NMR-spektroskopisch verfolgte 2z/3z-Valenzisomerisierung eines Organoborans mit $KZ_B = 3$ in ein Carbaboran mit $KZ_B \geq 4$ (vgl. Abb. 1). Offensichtlich hängt die Tendenz zur Carbaboran-Bildung auch bei unterschiedlichen Alkylresten an den Bor-Atomen des C₄B₆-Gerüsts von dessen C-Substituenten ab. Somit liegen jetzt erstmals experimentelle Belege^[15] für die Konkurrenz klassischer und nicht-klassischer Strukturen in kohlenstoffreichen Carbaboranen des Typs C₄B_nR_{n+4} vor.

Eingegangen am 25. Oktober 1984 [Z 1043/1047]

- [1] R. Köster, G. Seidel, B. Wrackmeyer, *Angew. Chem.* 96 (1984) 520; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 512.
- [2] R. Köster, G. W. Rotermund, *Tetrahedron Lett.* 1964, 1667.
- [3] D. Henneberg, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr 1984. – Die Massenspektren von 2 und 3 sind identisch: m/z 348 (B₆, 100%); 2 konnte wegen des geringen Dampfdrucks nur bei $\approx 60^\circ\text{C}$ in die Ionenquelle eingebracht werden.
- [4] a) 2: 1.95 g (11.2 mmol) 1 in 15 mL THF werden mit 0.77 g (19.7 mmol) Kalium bei $\approx 20^\circ\text{C}$ gerührt. Nach 4 d hebert man die dunkelrotbraune Lösung vom nicht verbrauchten Kalium (0.32 g, 8.2 mmol) ab, filtriert und erhält eine dunkle THF-Lösung [$\delta^{11}\text{B} = +6.4$ (br.); wenig: $-10.2, -23.9, -37.2$]. – Zu 20 mL THF-Lösung (≈ 10.7 mmol K) tropft man in 30 min 1.36 g (5.4 mmol) Iod in 10 mL THF (Entfärbung). Nach 2 h Röhren bei 20°C wird von 1.68 g KI abfiltriert, THF abgezogen (14 Tropf) und aus (C₂H₅)₂O kristallisiert (-20 bis -78°C). Nach Waschen mit kaltem (C₂H₅)₂O und Trocknen im Vakuum erhält man 0.51 g (27%) ≈ 99 prozent. (GC) 2; $F_p = 285-286^\circ\text{C}$. b) Aus 1,5-Diethyl-2,3,4-tripropyl-1,5-dicarba-*closa*-pentaboran(5) [6] gewinnt man mit Kalium/Iod in THF wie aus der Pentaethyl-C₂B₉-Verbindung [1] die Verbindung (H₅C₂)₂C₄B₆(C₃H₇)₆ (MS [3]: m/z 488) mit C₄B₆-Carbaboran-Struktur (¹¹B-NMR). c) 3 aus festem 2: Man erhitzt 2 ≈ 10 min auf $\approx 160^\circ\text{C}$ (zum Teil Sublimation). Die zunächst gelbliche Verbindung liefert beim Abkühlen farbloses 3; $F_p = 285-286^\circ\text{C}$. – 3 aus 2 in Lösung: Nach 10 min Erhitzen in Mesitylen auf 160°C zieht man das Lösungsmittel im Vakuum ab und erhält 3 (vgl. Abb. 1).
- [5] Die Elementaranalysen von 2 und 3 sind mit der Summenformel C₂₀H₄₂B₆ in Einklang, vgl. [3].
- [6] R. Köster, H.-J. Horstschäfer, P. Binger, P. K. Mattschei, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 1975, 1339. – 2,4,6,8,9,10-Hexaethyl-2,4,6,8,9,10-hexaboradamantan: $F_p = 51^\circ\text{C}$; $\delta^{11}\text{B} = +67$.
- [7] M. P. Brown, A. K. Holliday, G. M. Way, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1975, 148. – 2,4,6,8,9,10-Hexamethyl-2,4,6,8,9,10-hexaboradamantan: $\delta^{11}\text{B} = +63.2$.
- [8] C. Krüger, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr 1984. Für 2 wurden im C₄B₆-Gerüst gefunden: CC 2.729(4)–2.748(4) Å; CB 1.575(5)–1.586(4) Å.
- [9] I. Rayment, H. M. M. Shearer, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1977, 136. Gefunden wurden im C₄B₆-Gerüst: CC 2.660(5)–2.676(5) Å und CB 1.557(8)–1.571(5) Å.
- [10] DSC-Messungen ergaben, daß 2 in fester Phase bei 49.3°C zunächst endotherm (-19 kJ/mol) und reversibel umgewandelt wird, und daß dann die Verbindung bei $\approx 120^\circ\text{C}$ exotherm ($+14.9\text{ kJ/mol}$) und irreversibel in 3 übergeht. In Lösung lässt sich diese Isomerisierung von 2 in 3 bereits bei $\geq 40^\circ\text{C}$ beobachten. – DSC (Differential Scanning Calorimeter)-Messungen von W. R. Scheidt, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr 1984.

try)-Messungen von W. R. Scheidt, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr 1984.

- [11] NMR-Daten von 2 und 3: 2: ${}^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl₃) [12]: $\delta^1\text{H} = 1.54$ (s, 12 H); 0.95 (q, 12 H); 0.62 (t, 18 H). – ¹¹B-NMR (32.1 MHz, CHCl₃): $\delta^{11}\text{B} = 65.0$. – ¹³C-NMR (50.3 MHz, [D₆]Toluol): $\delta^{13}\text{C} = 75.1$ (s); 16.5 (q, CCH₃); 11.7 (t, BCH₂); 6.2 (q, BCH₂CH₃). 3: ¹H-NMR (200 MHz, [D₆]Toluol, -40°C) [12]: Im Bereich von $\delta^1\text{H} = 1.2-0.7$ sind mehrere überlappende Signalgruppen (5 Singulets) vorhanden, die nicht zugeordnet wurden; bei -80°C Signalverbreiterung. – ¹¹B-NMR (64.2 MHz, [D₆]Toluol): $\delta^{11}\text{B} = +51, +6.4, -7.9, -21.2$ im Verhältnis 1:2:1:2. – ¹³C-NMR (50.3 MHz, [D₆]Toluol, -50°C): $\delta^{13}\text{C} = 28.2, 22.6, -10.5$ (s, breit, BC im Verhältnis 1:2:1); 12.3, 11.5, 10.7 (q, CCH₃, 2:1:1); 10.4, 10.1, 9.8, 8.6 (q, BCH₂CH₃, 1:2:2:1); 7.0–7.5 und -3.5 – -4.0 (BCH₂, br.). – Zuordnung der ¹¹B- und ¹³C-NMR-Signale des C₄B₆-Gerüsts vgl. [1].
- [12] R. Benn, R. Mynott, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr.
- [13] Die Röntgen-Strukturanalyse von 2-[η⁶-H₃CC₆H₅]Fe[6,7,9,10-(H₅C)₄C₂B₆H₅] mit einer vom Decaboran(14) abgeleiteten Struktur wurde inzwischen bekannt: R. P. Micciche, J. J. Briguglio, L. G. Sneddon, *Organometallics* 3 (1984) 1396.
- [14] G. Schomburg, F. Sagheb, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr 1984; Meßbedingungen: 34 m Kapillarsäule, Dexsil OV-1, Temperatur Einspritzblock 250°C ; Säulentemperatur 100 – 300°C .
- [15] MO-Rechnungen gibt es von C₄B₂H₆, die eine geringe Energiedifferenz zwischen 1,4-Dibora-2,5-cyclohexadien und 2,3,4,5-Tetracarba-*nido*-hexaboran(6) voraussagen: R. N. Camp, D. S. Marynick, G. D. Graham, W. N. Lipscomb, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 6781.

Carbonyleisen-assistierte Verknüpfung von Cyclopolyenen mit Acrylsäuremethylester

Von Richard Goddard, Friedrich-Wilhelm Grevels* und Rosemarie Schrader

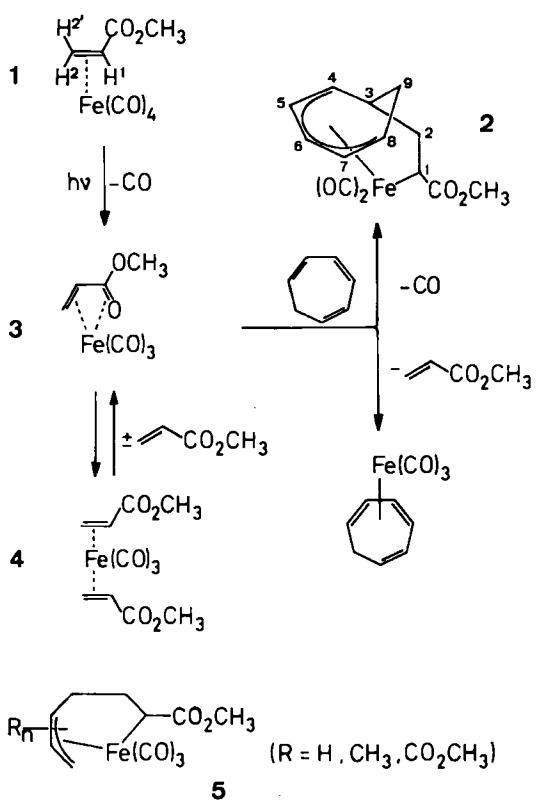
Professor Günther Wilke zum 60. Geburtstag gewidmet

Substituierte Cyclohexadiene und Cycloheptadiene sind in vielen Fällen durch Addition eines Nucleophils an [(η⁵-Cyclohexadienyl)Fe(CO)₃]- bzw. [(η⁵-Cycloheptadienyl)Fe(CO)₂L]-Kationen erhältlich^[1]. Zur Einführung von RO₂C-CH₂-CH₂- oder RO₂C-CH=CH-Seitenketten stellen wir hier einen anderen Weg vor: die Carbonyleisen-assistierte Verknüpfung von Acrylsäureester mit einem Cyclohexadien oder -trien und nachfolgender Wasserstoffverschiebung.

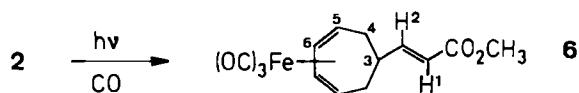
Die Belichtung einer Mischung aus dem Komplex 1 und Cycloheptatrien liefert, neben [(η⁴-Cycloheptatrien)-Fe(CO)₃] und kleinen Mengen anderer Produkte, den Dicarbonyleisen-Komplex 2 (20% Ausbeute). In 2 liegt das Addukt der beiden organischen Substrate σ,η⁵-koordiniert vor. Die eigentliche Photoreaktion dieser Umsetzung ist die Abspaltung von CO^[2], der sich eine Folge thermischer Reaktionen anschließt. Man erhält 2 auch ohne Belichtung, wenn man vom Tricarbonyleisen-Komplex 4^[3] ausgeht und Cycloheptatrien durch thermischen Ligandenaustausch einführt (43% Ausbeute)^[4]. Diese Reaktionen sind vergleichbar mit der Synthese von Verbindungen des Typs 5^[5,6].

Durch Belichtung unter CO wird 2 in das Derivat 6^[4] mit einer Doppelbindung in der Seitenkette überführt. Dabei wird ein Wasserstoffatom selektiv aus der Position 2'-H auf den Ring übertragen: Analoge Versuche mit deuterium-markiertem 2 (1-H, 2-H=D bzw. 2'-H=D) zeigen, daß im ersten Fall die beiden D-Atome in der Seitenkette verbleiben, während im zweiten Fall D übertragen wird. Das

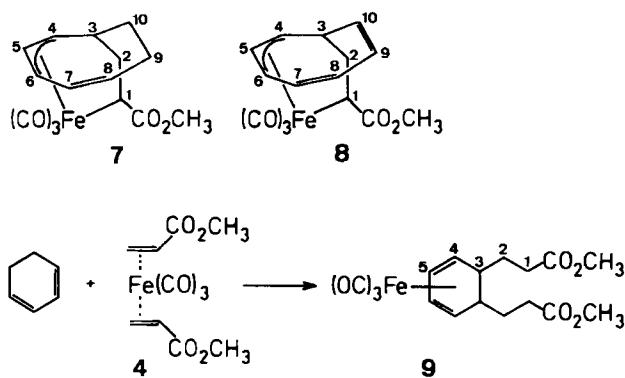
[*] Dr. F.-W. Grevels, R. Schrader
Max-Planck-Institut für Strahlenchemie
Stiftstraße 34–36, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr
Dr. R. Goddard
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Lembkestraße 5, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr



in dieser Weise markierte **2** ist jeweils ausgehend von entsprechend markiertem Acrylsäuremethylester **1** (1-H, 2-H = D bzw. 2'-H = D^[7]) synthetisiert worden.



Orientierende Versuche zur Verknüpfung von Cyclooctatrien oder Cyclooctatetraen mit Acrylsäuremethylester, analog zur Synthese von **2**, ergaben die Komplexe **7** bzw. **8** mit 10–20% Ausbeute^[4].



Bei der thermischen Umsetzung von 1,3-Cyclohexadien mit **4** werden zwei Acrylsäureester-Einheiten an den Sechsring addiert, es entsteht **9**^[4] (45% Ausbeute). Die Röntgen-Strukturanalyse von **9** (Abb. 1) zeigt, daß sich die Fe(CO)₃-Gruppe und die zwei Seitenketten auf derselben Seite des Sechsringes befinden. Daraus ist zu schließen, daß auch hier zunächst eine Komplexierung beider Substrate mit nachfolgender Verknüpfung zu einem Carbo-

nyl(σ,η^3 -organo)eisen-Komplex stattfindet, der sich sofort eine Umlagerung anschließt. Dabei wird ein Wasserstoffatom vom Ring auf die Seitenkette übertragen, so daß im Ring die 1,3-Dien-Einheit erhalten bleibt und die vom Metall abgelöste Seitenkette gesättigt ist. Wenn anschließend diese Reaktionsfolge mit weiterem Acrylsäureester ein zweites Mal abläuft, entsteht **9**.

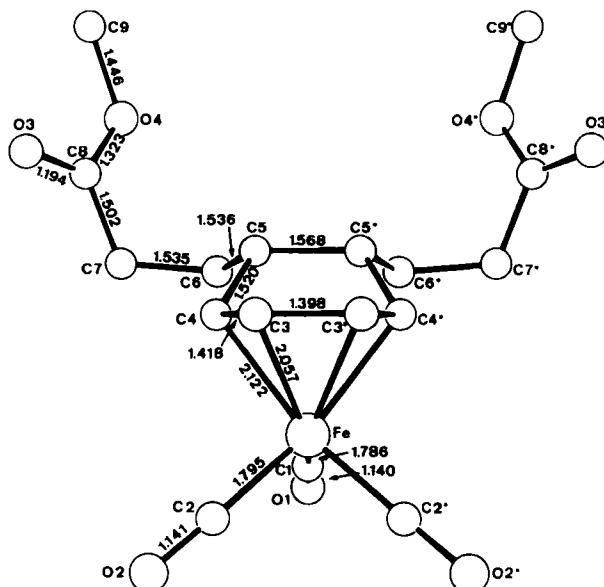
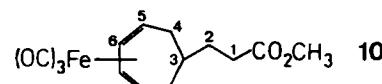


Abb. 1. Molekülstruktur von **9** im Kristall mit ausgewählten Abständen [Å]. Kristalldaten: Pnma, $a = 13.898(1)$, $b = 17.465(2)$, $c = 7.237(1)$ Å, $V = 1756.6$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.48$ g cm⁻³; $\lambda = 0.71069$ Å, $\mu = 8.9$ cm⁻¹, $R = 0.035$, $R_w = 0.035$; 4913 Reflexe gemessen [h , k , $\pm l$], davon 1743 beobachtet ($I > 2.0\sigma(I)$). 158 verfeinerte Parameter. Das Molekül hat eine raumgruppenbedingte Spiegelebene, die durch Fe, C1 und O1 verläuft und somit die Bindungen C3–C3* und C5–C5* schneidet. Die beste Ebene durch C4, C3, C3* und C4* bildet mit der durch C4, C5, C5* und C4* einen Winkel von 41.2°. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51266, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Die analoge Umsetzung von 1,3-Cycloheptadien mit **4** liefert ebenfalls einen substituierten (η^4 -1,3-Cyclodien)-Komplex, **10**^[4], der jedoch nur eine Acrylsäureester-Einheit enthält (20% Ausbeute).



Die Ausbeuten könnten durch Modifizierungen der Reaktionsführung verbessert werden; eventuell läßt sich diese Reaktion auch auf andere Olefine^[8] sowie auf substituierte Cyclopolyene übertragen.

Eingegangen am 26. Oktober,
in veränderter Fassung am 28. Dezember 1984 [Z 1051]

[1] A. J. Pearson, *Acc. Chem. Res.* **13** (1980) 463; A. J. Birch, B. M. R. Bandara, K. Chamberlain, B. Chauncy, P. Dahler, A. I. Day, I. D. Jenkins, L. F. Kelly, T.-C. Khor, G. Kretschmer, A. J. Liepa, A. S. Narula, W. D. Raverly, E. Rizzardo, C. Sell, G. R. Stephenson, D. J. Thompson, D. H. Williamson, *Tetrahedron Suppl. 1* (1981) 289; A. J. Pearson, S. L. Kole, B. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 4483; A. J. Pearson, S. L. Kole, T. Ray, *ibid.* **106** (1984) 6060.

[2] **3** ist als Photoprodukt von **1** in Tieftemperaturmatrices nachgewiesen worden. Es liegt in Lösung im Gleichgewicht mit **4** vor [3].

[3] F.-W. Grevels, D. Schulz, E. Koerner von Gustorf, *Angew. Chem.* **86** (1974) 558; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **13** (1974) 534.

- [4] 2: Arbeitsvorschrift: Zu 2.5 g (8 mmol) 4 gibt man bei -30°C eine Lösung von 3.7 g (40 mmol) Cycloheptatrien in 120 mL Diethylether und erwärmt unter Röhren auf Raumtemperatur. Nach 3 h wird die Lösung im Vakuum eingeschmolzen und der Rückstand an Silicagel chromatographiert. Die Nebenprodukte werden mit Pentan eluiert, anschließend 2 mit Diethylether (1.0 g, 43%); gelborange Kristalle, $\text{Fp} \approx 103^{\circ}\text{C}$ (Zers.) (nach Umkristallisation aus Diethylether). $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 4.09$ (dd, $J = 7.5, 8.5$ Hz, 1-H), 3.75 (m, 2-H), 1.91 (dd, $J = 8.5, 13.5$ Hz, 2'-H), 2.08 (m, 3-H), 4.50 (m, 4-H), 4.01 (dd, $J = 6.5, 10.5$ Hz, 5-H), 4.83 (dt, $J = 2, 6.5$ Hz, 6-H), 4.96 (dd, $J = 6.5, 7.5$ Hz, 7-H), 3.17 (m, 8-H), 0.04 (m, 9-H), 0.79 (m, 9'-H), 3.67 (Ester-CH₃). Zuordnung durch erschöpfende Entkopplungen. $^{13}\text{C}[^1\text{H}]$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 26.7$ (C1), 47.9 (C2), 55.1 (C3), 82.6, 88.1, 101.9, 104.3, 105.6 (C4 bis C8), 28.9 (C9), 185.5, 50.4 (CO_2CH_3), 209.4, 210.1 (2 CO); Zuordnung durch Vergleich mit dem nicht entkoppelten Spektrum der in den Positionen 1-H und 2-H deuterierten Verbindung. IR (*n*-Hexan): $\nu(\text{CO}) = 2020, 1972$; $\nu(\text{Ester-CO}) = 1699 \text{ cm}^{-1}$. UV (*n*-Hexan): $\lambda = 365$ (sh, $\epsilon = 1400$), 275 (sh, 6600), 228 (7900), 209 nm (20 100). - 6: Arbeitsvorschrift: Man belichtet 0.50 g (1.7 mmol) 2 in 150 mL *n*-Hexan unter Kohlenmonoxid (Tauchlampenapparatus aus Solidexglas, Quecksilberbrenner Philips HPK 125 W), 2.5 h bei Raumtemperatur. Chromatographie an Silicagel (Pentan mit 15% Diethylether) liefert 0.41 g 6 (75%); gelbe Kristalle, $\text{Fp} = 79-83^{\circ}\text{C}$ (nach Umkristallisation aus *n*-Hexan). $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 5.57$ (d, $J = 15.8$ Hz, 1-H), 6.61 (dd, $J = 5.5, 15.8$ Hz, 2-H), 1.25-1.55 (m, 5 H, 3-H, 4-H), 2.43 (m, 2 H, 5-H), 4.52 (m, 2 H, 6-H), 3.41 (s, 3 H, Ester-CH₃). IR (*n*-Hexan): $\nu(\text{CO}) = 2049, 1981, 1977.5$; $\nu(\text{Ester-CO}) = 1734 \text{ cm}^{-1}$. - 7: gelbe Kristalle, $\text{Fp} = 80-82^{\circ}\text{C}$ (Zers.). $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.75$ (dd, $J = 7, 11.5$ Hz, 1-H), 1.51 (ddd, $J = 1.5, 7, 14$ Hz, 2-H), 3.30 (dt, $J = 14, 11.5$ Hz, 2'-H), 2.59 (m, 3-H), 4.24 (t, $J = 9.5$ Hz, 4-H), 3.90 (t, $J \approx 9$ Hz, 5-H), 4.28 (dd, $J = 4, 8$ Hz, 6-H), 5.74 (dd, $J = 4, 10.5$ Hz, 7-H), 5.35 (dt, $J = 10.5, \approx 8$ Hz, 8-H), 1.91 (m, 9-H), 1.61 (m, 9'-H), 1.20 (m, 10-H), 0.79 (m, 10'-H), 3.57 (s, 3 H, Ester-CH₃); Zuordnung durch erschöpfende Entkopplungen. $^{13}\text{C}[^1\text{H}]$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 25.9, 33.6, 38.5, 39.3, 49.4, 50.2, 70.8/89.8/92.6$ (η^3 -Allylgruppe), 131.2/131.7 (C7/C8), 180.8 (Ester-CO), 204.7/211.3/213.6 (CO). IR (*n*-Hexan): $\nu(\text{CO}) = 2063.5, 2009.5, 1991$; $\nu(\text{Ester-CO}) = 1709 \text{ cm}^{-1}$. - 8: gelbe Kristalle, $\text{Fp} \approx 104^{\circ}\text{C}$ (Zers.). $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 2.12$ (dd, $J = 6, 14$ Hz, 1-H), 2.47 (m, 2-H), 3.17 (ddd, $J = 11, 12.5, 14$ Hz, 2'-H), 2.49 (m, 3-H), 4.84 (t, $J \approx 9$ Hz, 4-H), 3.84 (t, $J \approx 9$ Hz, 5-H), 4.41 (dd, $J = 6, 9$ Hz, 6-H), 5.38 (dd, $J = 6, 12$ Hz, 7-H), 5.51 (dd, $J = 5.5, 12$ Hz, 8-H), 5.24 (ddd, $J \approx 1, 5.5, 12.5$ Hz, 9-H), 5.56 (dd, $J = 10, 12.5$ Hz, 10-H), 3.55 (s, 3 H, Ester-CH₃); Zuordnung durch erschöpfende Entkopplungen. IR (*n*-Hexan): $\nu(\text{CO}) = 2064, 2010.5, 1991.5$; $\nu(\text{Ester-CO}) = 1709 \text{ cm}^{-1}$. - 9 (Numerierung wie in der Schemazeichnung angegeben): gelbe Kristalle, $\text{Fp} = 57-58^{\circ}\text{C}$. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.9-2.0$ (4 H, 1-H), 1.38 (4 H, 2-H), 1.62 (2 H, 3-H), 2.59 (2 H, 4-H), 4.47 (2 H, 5-H), 3.27 (s, 6 H, Ester-CH₃). $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 32.8/26.9$ [t, $J(\text{C}-\text{H}) = 127$ Hz, C1/C2], 39.2 (d, $J = 122$ Hz, C3), 67.2 (d, $J = 160$ Hz, C4), 85.1 (d, $J = 172$ Hz, C5), 173.0 (Ester-CO), 51.0 (q, $J = 147$ Hz, Ester-CH₃), 212.6 (CO). IR (*n*-Hexan): $\nu(\text{CO}) = 2049, 1980.5$; $\nu(\text{Ester-CO}) = 1748 \text{ cm}^{-1}$. - 10: gelbe Kristalle, $\text{Fp} = 39-42^{\circ}\text{C}$. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.82$ (2 H, 1-H), 1.06 (2 H, 2-H), 0.77 (1 H, 3-H), 1.19/1.57 (2 H/2 H, 4-H/4'-H), 2.53 (2 H, 5-H), 6.36 (2 H, 6-H), 3.29 (3 H; Ester-CH₃). IR (*n*-Hexan): $\nu(\text{CO}) = 2047, 1978$; $\nu(\text{Ester-CO}) = 1750 \text{ cm}^{-1}$.
- [5] F.-W. Grevels, U. Feldhoff, J. Leitich, C. Krüger, *J. Organomet. Chem.* 118 (1976) 79; unveröffentlicht.
- [6] F.-W. Grevels, K. Schneider, *Angew. Chem.* 93 (1981) 417; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 410; T. Akiyama, F.-W. Grevels, J. G. A. Reuvers, P. Ritterskamp, *Organometallics* 2 (1983) 157.
- [7] R. K. Hill, G. R. Newkome, *J. Org. Chem.* 34 (1969) 740.
- [8] Ein von Maleinsäuredimethylester abgeleitetes Addukt vom Typ 2 ist bekannt; R. E. Davis, T. A. Dodds, T.-H. Hseu, J. C. Wagnon, T. Devon, J. Tancrede, J. S. McKennis, R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 7562.

Der erste isolierte carbonylierungsaktive σ -Carbamoylnickel-Komplex

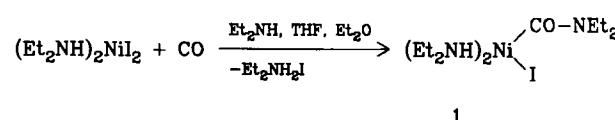
Von Heinz Hoberg* und F. Javier Fañanás

Professor Günther Wilke zum 60. Geburtstag gewidmet

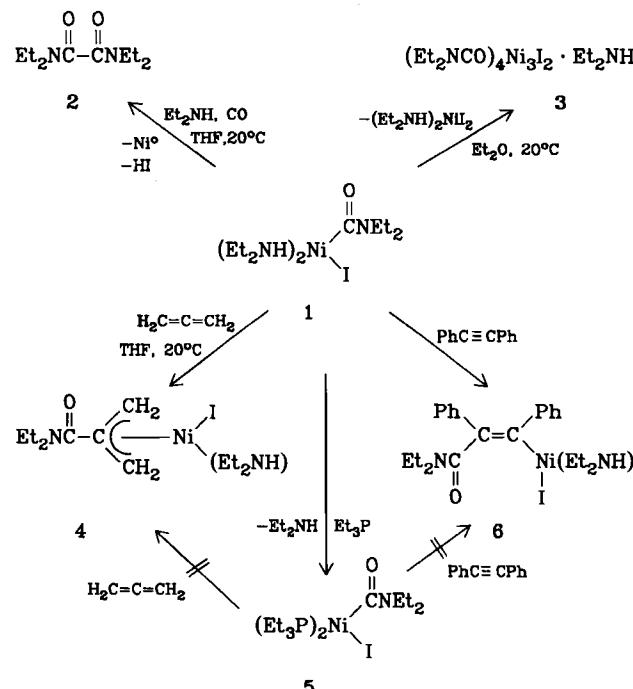
Unlängst wurde von uns eine neuartige Methode zur CC-Verknüpfung zwischen CO und ungesättigten Substanzen vorgestellt; sie läuft unter basischen Bedingungen, z. B. in Gegenwart sekundärer Amine, an Nickel(II)-halogeniden ab^[1]. Als Zwischenstufen haben wir σ -Carbamoylnik-

* Prof. Dr. H. Hoberg, Dr. F. J. Fañanás
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr 1

kel-Komplexe postuliert^[2], die bisher jedoch nicht isoliert werden konnten. Es ist uns jetzt gelungen, die erste reaktive Verbindung dieser Substanzklasse, das σ -Carbamoylnickeliodid 1, herzustellen. Die in fester Form stabile Verbindung ist für eine Reihe von CC-Verknüpfungen hervorragend geeignet.



Läßt man auf eine Suspension von $(\text{Et}_2\text{NH})_2\text{NiI}_2$ in $\text{Et}_2\text{NH}/\text{Tetrahydrofuran}$ (THF)/ Et_2O (2/1/1) bei 20°C ein Moläquivalent CO (1 bar) einwirken, so löst sich unter Farbänderung von grün nach dunkelrot das Nickelsalz, und das Ammoniumsalz $\text{Et}_2\text{NH}_2\text{I}$ fällt fast quantitativ aus. Aus dem Filtrat lässt sich der σ -Komplex 1 analysenrein in 92% Ausbeute isolieren. Der braune, mikrokristalline Feststoff 1 [$\text{Fp} = 82^{\circ}\text{C}$ (Zers.)] zeigt im IR-Spektrum (KBr) charakteristische Banden bei $1480 [\nu(\text{C}=\text{O})]$ und $3120 \text{ cm}^{-1} [\nu(\text{N}-\text{H})]$. Das Massenspektrum enthält nur Linien der Fragment-Ionen m/z 73 (Et_2NH) und 200 ($\text{Et}_2\text{NCO}-\text{CONEt}_2$); 2 entsteht vermutlich durch Verknüpfung von zwei Et_2NCO -Resten. Der Carbamoylkomplex 1 ist diamagnetisch, was auf eine quadratisch-planare Koordination mit *trans*-Anordnung hinweist.



Der Komplex 1 ist in Lösung (Et_2O) in Abwesenheit von Et_2NH instabil und disproportioniert schon bei 20°C in $(\text{Et}_2\text{NH})_2\text{NiI}_2$ und den zur CC-Verknüpfung inaktiven Carbamoylnickel-Cluster 3^[3]. Die ausgezeichnete Carbonylierungsaktivität von 1 zeigt sich bei Einwirkung von weiterem CO (1 bar) und Et_2NH in THF: Schon bei 20°C entsteht über einen noch nicht isolierten Bis(carbamoyl)nickel-Komplex unter intramolekulärer CC-Verknüpfung das Oxalsäurederivat 2^[1a, 2a] in 82% Ausbeute.