

die gleiche *nido*-C<sub>4</sub>B<sub>6</sub>-Struktur<sup>[13]</sup> vor wie für das Decaethyl-Derivat<sup>[1]</sup>.

Bei der Dimerisierung eines äquimolaren Gemischs der 2,3,4-Triethyl-1,5-dimethyl- und Pentaethyl-1,5-dicarba-*closo*-pentaborane(5) mit Kalium und Iod erhält man drei gaschromatographisch trennbare<sup>[14]</sup> C<sub>4</sub>B<sub>6</sub>-Carbaborane [MS<sup>[3]</sup>: 3 (M<sup>+</sup> 348); (H<sub>3</sub>C)<sub>2</sub>(H<sub>3</sub>C<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>4</sub>B<sub>6</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>6</sub> (376); (H<sub>3</sub>C)<sub>4</sub>C<sub>4</sub>B<sub>6</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>6</sub> (404)<sup>[1]</sup>]. Bei der gaschromatographischen Trennung<sup>[14]</sup> tritt wegen der thermischen Äquilibration der vier Gerüst-C-Atome nur ein „gemischtes“ Dimer auf. Ein Alkylmethantriyl-Austausch an den Bor-Atomen läßt sich durch das Ergebnis der Mischdimerisation abschließen.

3 ist wie das Decaethyl-Derivat<sup>[1]</sup> bis ≈ 300°C stabil. Im Gegensatz zu 2 reagiert 3 bei ≈ 20°C nicht mit Sauerstoff. Von Ethanol wird 3 bei ≈ 80°C bis zu Ethyl-ethoxy-borane (δ<sup>11</sup>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 (δ<sup>11</sup>B = -15.2, *h*<sub>1/2</sub> ≈ 100 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<sub>B</sub> = 3 in ein Carbaboran mit KZ<sub>B</sub> ≥ 4 (vgl. Abb. 1). Offensichtlich hängt die Tendenz zur Carbaboran-Bildung auch bei unterschiedlichen Alkylresten an den Bor-Atomen des C<sub>4</sub>B<sub>6</sub>-Gerüsts von dessen C-Substituenten ab. Somit liegen jetzt erstmals experimentelle Belege<sup>[15]</sup> für die Konkurrenz klassischer und nicht-klassischer Strukturen in kohlenstoffreichen Carbaboranen des Typs C<sub>4</sub>B<sub>n</sub>R<sub>n+4</sub> 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 (B<sub>6</sub>, 100%); 2 konnte wegen des geringen Dampfdrucks nur bei ≈ 60°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 ≈ 20°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 (δ<sup>11</sup>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 Rühren bei 20°C wird von 1.68 g KI abfiltriert, THF abgezogen (14 Torr) und aus (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O kristallisiert (-20 bis -78°C). Nach Waschen mit kaltem (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O und Trocknen im Vakuum erhält man 0.51 g (27%) ≈ 99% (GC) 2; Fp = 285-286°C. b) Aus 1,5-Diethyl-2,3,4-triisopropyl-1,5-dicarba-*closo*-pentaboran(5) [6] gewinnt man mit Kalium/Iod in THF wie aus der Pentaethyl-C<sub>2</sub>B<sub>3</sub>-Verbindung [1] die Verbindung (H<sub>3</sub>C)<sub>4</sub>C<sub>4</sub>B<sub>6</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>6</sub> (MS [3]: *m/z* 488) mit C<sub>4</sub>B<sub>6</sub>-Carbaboran-Struktur (<sup>11</sup>B-NMR). c) 3 aus festem 2: Man erhitzt 2 ≈ 10 min auf ≈ 160°C (zum Teil Sublimation). Die zunächst gelbliche Verbindung liefert beim Abkühlen farbloses 3; Fp = 285-286°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 C<sub>20</sub>H<sub>42</sub>B<sub>6</sub> in Einklang, vgl. [3].
- [6] R. Köster, H.-J. Horstschäfer, P. Binger, P. K. Matschei, *Justus Liebig's Ann. Chem.* 1975, 1339. - 2,4,6,8,9,10-Hexaethyl-2,4,6,8,9,10-hexaboro-adamantan: Fp = 51°C; δ<sup>11</sup>B = +6.7.
- [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-hexaboroadamantan: δ<sup>11</sup>B = +63.2.
- [8] C. Krüger, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr 1984. Für 2 wurden im C<sub>4</sub>B<sub>6</sub>-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 C<sub>4</sub>B<sub>6</sub>-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 ≈ 120°C exotherm (+14.9 kJ/mol) und irreversibel in 3 übergeht. In Lösung läßt sich diese Isomerisierung von 2 in 3 bereits bei ≈ 40°C beobachten. - DSC (Differential Scanning Calorime-

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

- [11] NMR-Daten von 2 und 3: 2: <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) [12]: δ<sup>1</sup>H = 1.54 (s, 12H); 0.95 (q, 12H); 0.62 (t, 18H). - <sup>11</sup>B-NMR (32.1 MHz, CHCl<sub>3</sub>): δ<sup>11</sup>B = 65.0. - <sup>13</sup>C-NMR (50.3 MHz, [D<sub>6</sub>]Toluol): δ<sup>13</sup>C = 75.1 (s); 16.5 (q, CCH<sub>3</sub>); 11.7 (t, BCH<sub>2</sub>); 6.2 (q, BCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). 3: <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, [D<sub>6</sub>]Toluol, -40°C) [12]: Im Bereich von δ<sup>1</sup>H = 1.2-0.7 sind mehrere überlappende Signalgruppen (5 Singulets?), die nicht zugeordnet wurden; bei -80°C Signalverbreiterung. - <sup>11</sup>B-NMR (64.2 MHz, [D<sub>6</sub>]Toluol): δ<sup>11</sup>B = +51, +6.4, -7.9, -21.2 im Verhältnis 1:2:1:2. - <sup>13</sup>C-NMR (50.3 MHz, [D<sub>6</sub>]Toluol, -50°C): δ<sup>13</sup>C = 28.2, 22.6, -10.5 (s, breit, BC im Verhältnis 1:2:1), 12.3, 11.5, 10.7 (q, CCH<sub>3</sub>, 2:1:1), 10.4, 10.1, 9.8, 8.6 (q, BCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, 1:2:2:1), 7.0-7.5 und -3.5-4.0 (BCH<sub>2</sub>, br.). - Zuordnung der <sup>11</sup>B- und <sup>13</sup>C-NMR-Signale des C<sub>4</sub>B<sub>6</sub>-Gerüsts vgl. [1].
- [12] R. Benn, R. Mynott, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr.
- [13] Die Röntgen-Strukturanalyse von 2-[η<sup>6</sup>-H<sub>3</sub>CC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>]Fe[6,7,9,10-(H<sub>3</sub>C)<sub>4</sub>C<sub>4</sub>B<sub>6</sub>H<sub>5</sub>] 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, Dextil OV-1, Temperatur Einspritzblock 250°C; Säulentemperatur 100-300°C.
- [15] MO-Rechnungen gibt es von C<sub>4</sub>B<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, 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.

## Carbonylisen-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 [(η<sup>5</sup>-Cyclohexadienyl)Fe(CO)<sub>3</sub>]- bzw. [(η<sup>5</sup>-Cycloheptadienyl)Fe(CO)<sub>2</sub>L]-Kationen erhältlich<sup>[1]</sup>. Zur Einführung von RO<sub>2</sub>C-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- oder RO<sub>2</sub>C-CH=CH-Seitenketten stellen wir hier einen anderen Weg vor: die Carbonylisen-assistierte Verknüpfung von Acrylsäureester mit einem Cycloclodien oder -trien und nachfolgender Wasserstoffverschiebung.

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

Durch Belichtung unter CO wird 2 in das Derivat 6<sup>[4]</sup> 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



[4] 2: Arbeitsvorschrift: Zu 2.5 g (8 mmol) 4 gibt man bei  $-30^{\circ}\text{C}$  eine Lösung von 3.7 g (40 mmol) Cycloheptatrien in 120 mL Diethylether und erwärmt unter Rühren auf Raumtemperatur. Nach 3 h wird die Lösung im Vakuum eingedampft und der Rückstand an Silicagel chromatographiert. Die Nebenprodukte werden mit Pentan eluiert, anschließend 2 mit Diethylether (1.0 g, 43%); gelb-orange Kristalle,  $\text{Fp} \approx 103^{\circ}\text{C}$  (Zers.) (nach Umkristallisation aus Diethylether).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 4.09$  (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-CH<sub>3</sub>). Zuordnung durch erschöpfende Entkopplungen.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 26.7$  (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 ( $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 209.4, 210.1 (2CO); 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 (Tauchlampenapparat 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,  $\text{Fp} = 79\text{--}83^{\circ}\text{C}$  (nach Umkristallisation aus *n*-Hexan).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 5.57$  (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-CH<sub>3</sub>). IR (*n*-Hexan):  $\nu(\text{CO}) = 2049$ , 1981, 1977.5;  $\nu(\text{Ester-CO}) = 1734\text{ cm}^{-1}$ . – 7: gelbe Kristalle,  $\text{Fp} = 80\text{--}82^{\circ}\text{C}$  (Zers.).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.75$  (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-CH<sub>3</sub>); Zuordnung durch erschöpfende Entkopplungen.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $\text{C}_7\text{D}_8$ ):  $\delta = 25.9$ , 33.6, 38.5, 39.3, 49.4, 50.2, 70.8/89.8/92.6 ( $\eta^3$ -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.).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 2.12$  (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-CH<sub>3</sub>); 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,  $\text{Fp} = 57\text{--}58^{\circ}\text{C}$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.9\text{--}2.0$  (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-CH<sub>3</sub>).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 32.8/26.9$  [t,  $J(\text{C-H}) = 127$  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-CH<sub>3</sub>), 212.6 (CO). IR (*n*-Hexan):  $\nu(\text{CO}) = 2049$ , 1980.5;  $\nu(\text{Ester-CO}) = 1748\text{ cm}^{-1}$ . – 10: gelbe Kristalle,  $\text{Fp} = 39\text{--}42^{\circ}\text{C}$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.82$  (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-CH<sub>3</sub>). 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.

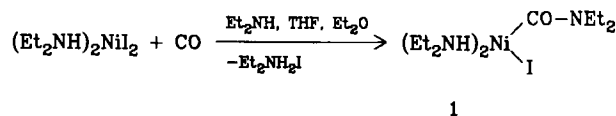
## Der erste isolierte carbonylierungsaktive $\sigma$ -Carbamoylnickel-Komplex

Von Heinz Hoberg\* und F. Javier Fañanás

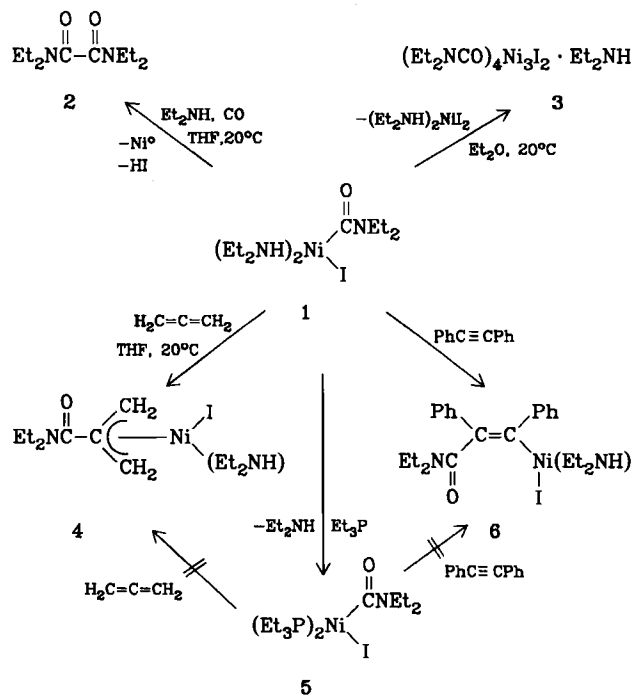
Professor Günther Wilke zum 60. Geburtstag gewidmet

Unlängst wurde von uns eine neuartige Methode zur CC-Verknüpfung zwischen CO und ungesättigten Substraten vorgestellt; sie läuft unter basischen Bedingungen, z. B. in Gegenwart sekundärer Amine, an Nickel(II)-halogeniden ab<sup>[1]</sup>. Als Zwischenstufen haben wir  $\sigma$ -Carbamoylnickel-

kel-Komplexe postuliert<sup>[2]</sup>, die bisher jedoch nicht isoliert werden konnten. Es ist uns jetzt gelungen, die erste reaktive Verbindung dieser Substanzklasse, das  $\sigma$ -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  $\text{Et}_2\text{NH}$ /Tetrahydrofuran (THF)/ $\text{Et}_2\text{O}$  (2/1/1) bei  $20^{\circ}\text{C}$  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  $\sigma$ -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 [ $\nu(\text{C=O})$ ] und 3120  $\text{cm}^{-1}$  [ $\nu(\text{N-H})$ ]. Das Massenspektrum enthält nur Linien der Fragment-Ionen  $m/z$  73 ( $\text{Et}_2\text{NH}$ ) und 200 ( $\text{Et}_2\text{NCO-CONEt}_2$  2); 2 entsteht vermutlich durch Verknüpfung von zwei  $\text{Et}_2\text{NCO}$ -Resten. Der Carbamoylnickelkomplex 1 ist diamagnetisch, was auf eine quadratisch-planare Koordination mit *trans*-Anordnung hinweist.



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

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