

[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%); gelborange 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.

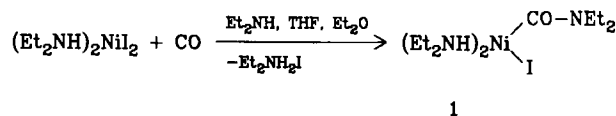
## Der erste isolierte carbonylierungsaktive $\sigma$ -Carbamoylnickel-Komplex

Von Heinz Hoberg\* und F. Javier Fañanás

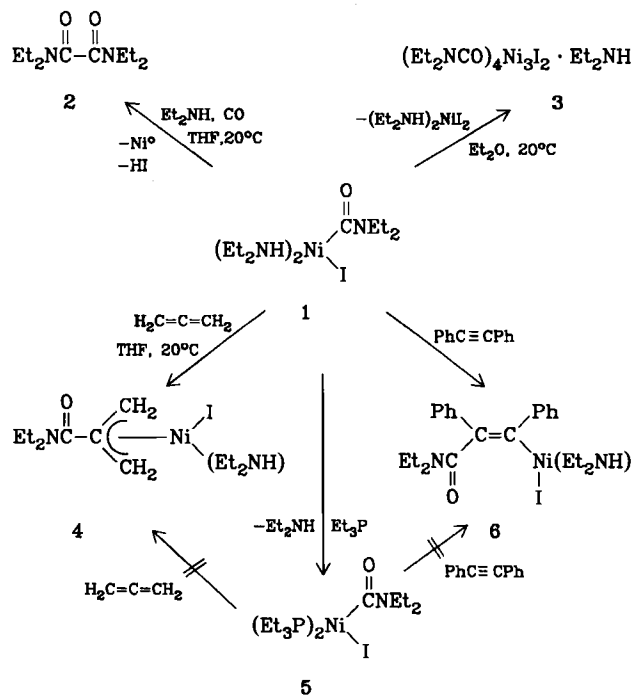
Professor Günther Wilke zum 60. Geburtstag gewidmet

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

Die Additionsfähigkeit der Ni–C-σ-Bindung in **1** gegenüber CC-Mehrfachbindungssystemen ist ebenfalls schon bei 20°C sehr ausgeprägt. So wird nach Zugabe von Allen zu einer THF-Lösung von **1** durch Insertion der η<sup>3</sup>-Allylkomplex **4** gebildet [95%; Fp=82°C (Zers.); Ir (KBr): ν=1635 (C=O), 3130 cm<sup>-1</sup> (N–H)]. **4** läßt sich zu *N,N*-Diethylmethacrylsäureamid (67%) protonieren und ergibt nach Zugabe von Et<sub>2</sub>NH und CO (1 bar) das Aminoamid Et<sub>2</sub>NCO–C(=CH<sub>2</sub>)–CH<sub>2</sub>NEt<sub>2</sub> (69%), das auch bei der direkten Umsetzung von NiI<sub>2</sub> mit Allen, Et<sub>2</sub>NH und mehr als zwei Moläquivalenten CO erhalten wird<sup>[4]</sup>.

Mit Diphenylacetylen reagiert **1** unter 1,2-Addition zum ockerfarbenen Vinylkomplex **6** [75%; Fp=102°C (Zers.); IR (KBr) ν=1560 (C=O), 3160 cm<sup>-1</sup> (N–H)]. **6** liefert bei der Protonolyse *cis-N,N*-Diethyl-2-phenylzimtsäureamid (62%) und nach Zugabe von Et<sub>2</sub>NH mit CO (1 bar, 20°C) das *N,N,N',N'*-Tetraethyldiphenylmaleinsäurediamid (68%)<sup>[5]</sup>. Mit einem einzähnigen Phosphan wie Et<sub>3</sub>P setzt sich **1** rasch unter Ligandenaustausch zum inaktiven Carbamoylnickel-Komplex **5** (96%) um<sup>[3]</sup>.

Eingegangen am 5. September,  
in veränderter Fassung am 28. Oktober 1984 [Z 982]  
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

- [1] a) H. Hoberg, H. J. Riegel, *J. Organomet. Chem.* 236 (1982) C53; b) *ibid.* 241 (1983) 245; c) H. Hoberg, F. J. Fañanás, *ibid.* 262 (1984) C24.  
[2] a) H. Hoberg, F. J. Fañanás, H. J. Riegel, *J. Organomet. Chem.* 254 (1983) 267; b) H. J. Riegel, H. Hoberg, *ibid.* 260 (1984) 121.  
[3] H. Hoberg, F. J. Fañanás, K. Angermund, C. Krüger, M. J. Romão, *J. Organomet. Chem.* 281 (1985) 379.  
[4] F. J. Fañanás, H. Hoberg, *J. Organomet. Chem.* 275 (1984) 249.  
[5] F. J. Fañanás, H. Hoberg, *J. Organomet. Chem.* 277 (1984) 135.

## CC-Verknüpfung von Alkenen mit Isocyanaten an Ni<sup>0</sup>-Komplexen – eine neue Synthese von Acrylsäureamiden

Von Heinz Hoberg\*, Klaus Sümmermann und Armin Milchereit

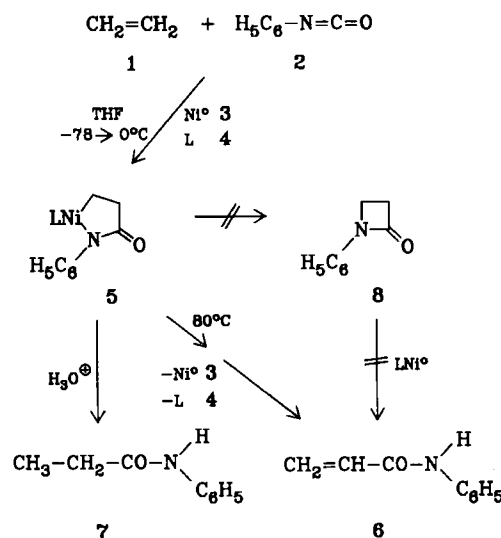
Professor Günther Wilke zum 60. Geburtstag gewidmet

Acrylsäurederivate werden Ni-katalysiert durch Umsetzung von Ethen mit Kohlenmonoxid und Wasser, Alkoholen oder Aminen hergestellt<sup>[1]</sup>. Reaktive Alkene wie Enamine können mit Isocyanaten auch unter Erhalt der CC-Doppelbindung reagieren<sup>[2]</sup>. Wir berichten hier über die Synthese von Acrylsäureanilid aus Ethen und Phenylisocyanat an Nickel(0)-Komplexen.

Isocyanate reagieren mit Mehrfachbindungssystemen wie C≡C<sup>[3]</sup>, C=C<sup>[4]</sup>, C=N<sup>[5]</sup> und C=O<sup>[6]</sup> an Nickel(0)-Komplexen unter 1:1-Verknüpfung zu Nickelafünfring-Verbindungen, die Zwischenstufen in Katalysezyklen sind<sup>[7]</sup>. Die Umsetzung von Ethen **1** mit Phenylisocyanat **2** an Ni<sup>0</sup>-Komplexen **3**<sup>[8]</sup> unter Zusatz eines basischen, sterisch anspruchsvollen, einzähnigen Liganden L wie (cyclo-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>3</sub>P **4** führt nun zu einer CC-Verknüpfung; werden **2**, **3** und **4** (Molverhältnis 5:1:1) in Gegenwart von Ethen **1** (1 bar) in Tetrahydrofuran (THF) bei –78°C in einem Autoklaven vermischt und dann innerhalb von 20 h auf 0°C erwärmt sowie schließlich noch 2 h auf 80°C

erhitzt, so kann nach hydrolytischer Aufarbeitung das Acrylsäureanilid **6** in 90% Ausbeute (bezogen auf **3**) isoliert werden.

Das Acrylsäureanilid **6** wird schon beim Erhitzen und nicht erst bei der Hydrolyse freigesetzt, so daß die Basisreaktion einer Katalyse vorliegt. Das IR-Spektrum der erhitzten Reaktionslösung zeigt schon die typischen Banden von **6**, und die Sublimation des von leichtflüchtigen Bestandteilen befreiten, zähflüssigen Reaktionsproduktes bei ca. 60°C und 10<sup>-6</sup> bar liefert ebenfalls **6** (45%). **6** entsteht vermutlich über einen Azanickelacyclopentanon **5**<sup>[9]</sup>, das durch Zugabe von *n*-Pentan zu der kalten (–10°C), noch nicht auf 80°C erhitzten Reaktionslösung in 92% Ausbeute<sup>[10]</sup> ausgefällt werden kann. Die Hydrolyse von **5** ergibt erwartungsgemäß Propionsäureanilid **7** (83%).



Für die Bildung von **6** schlagen wir daher folgenden Reaktionsweg vor: Zunächst wird **1** mit **2** bei tiefer Temperatur an LNi<sup>0</sup> zu **5** verknüpft. Beim Erhitzen treten β-H-Abspaltung und reduktive Eliminierung zu **6** ein. Ein Weg über das β-Lactam **8** (**5** → **8** → **6**) läßt sich ausschließen, da das auf unabhängigem Wege hergestellte **8** an LNi<sup>0</sup> nicht zu **6** isomerisiert.

Die formale Addition einer vinyllischen C–H-Bindung von Ethen an die CN-Doppelbindung des Isocyanates ist die erste metallinduzierte Synthese eines Acrylsäurederivates aus einem nichtaktivierten Alken und einem Isocyanat.

Eingegangen am 22. November 1984 [Z 1082]

- [1] N. von Kutev in *Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie*. Bd. 7, 4. Aufl. Verlag Chemie, Weinheim 1974, S. 80.  
[2] R. Richter, H. Ulrich in S. Patai: *The chemistry of cyanates and their thio derivatives*. Part 2, Wiley, New York 1977, S. 688.  
[3] H. Hoberg, B. W. Oster, *J. Organomet. Chem.* 234 (1982) C35.  
[4] H. Hoberg, K. Sümmermann, *J. Organomet. Chem.* 275 (1984) 239; H. Hoberg, K. Sümmermann, A. Milchereit, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.  
[5] H. Hoberg, K. Sümmermann, *J. Organomet. Chem.* 253 (1983) 383.  
[6] H. Hoberg, K. Sümmermann, *J. Organomet. Chem.* 264 (1984) 379.  
[7] H. Hoberg, K. Sümmermann, *Z. Naturforsch. B39* (1984) 1032.  
[8] Ni<sup>0</sup>: z. B. (cod)Ni mit cdt=1,5,9-Cyclododecatrien oder (cod)<sub>2</sub>Ni mit cod=1,5-Cyclooctadien.  
[9] Metallacyclen vom Typ **5** sind auch durch oxidative Addition von Acrylsäureamiden an LNi<sup>0</sup> zugänglich: T. Yamamoto, K. Igarashi, S. Komiya, A. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 7448.  
[10] Von **5** wurde eine korrekte Elementaranalyse (C, H, N, Ni, P) erhalten: Fp=170°C (Zers.); IR (KBr): ν=1510 cm<sup>-1</sup> (C=O); MS: kein Molekülpeak, nur Fragment-Ionen.

[\*] Prof. Dr. H. Hoberg, Dipl.-Chem. K. Sümmermann, A. Milchereit  
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung  
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr 1