

- [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.

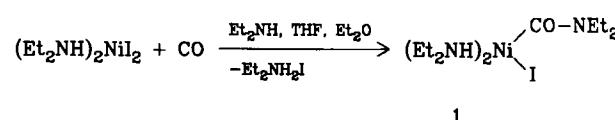
Der erste isolierte carbonylierungsaktive σ -Carbamoylnickel-Komplex

Von Heinz Hoberg* und F. Javier Fañanás

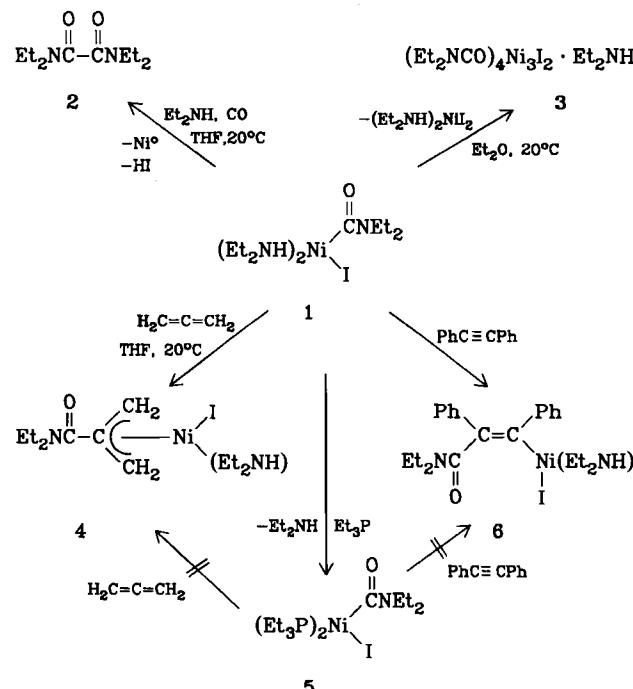
Professor Günther Wilke zum 60. Geburtstag gewidmet

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-

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 intramolekularer CC-Verknüpfung das Oxalsäurederivat 2^[1a, 2a] 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-Mehrachbindungssystemen ist ebenfalls schon bei 20°C sehr ausgeprägt. So wird nach Zugabe von Allen zu einer THF-Lösung von **1** durch Insertion der η^3 -Allylkomplex **4** gebildet [95%; Fp = 82°C (Zers.); IR (KBr): $\nu = 1635$ (C=O), 3130 cm $^{-1}$ (N–H)]. **4** lässt sich zu *N,N*-Diethylmethacrylsäureamid (67%) protonieren und ergibt nach Zugabe von Et₂NH und CO (1 bar) das Aminoamid Et₂NCO–C(=CH₂)–CH₂NEt₂ (69%), das auch bei der direkten Umsetzung von NiI₂ mit Allen, Et₂NH und mehr als zwei Moläquivalenten CO erhalten wird^[4].

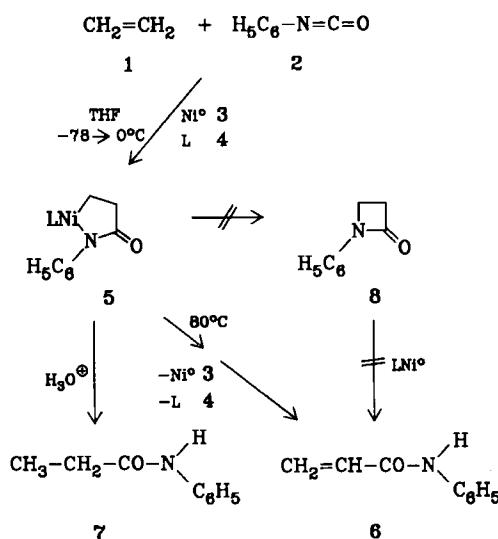
Mit Diphenylacetylen reagiert **1** unter 1,2-Addition zum ockerfarbenen Vinylkomplex **6** [75%; Fp = 102°C (Zers.); IR (KBr) $\nu = 1560$ (C=O), 3160 cm $^{-1}$ (N–H)]. **6** liefert bei der Protonolyse *cis*-*N,N*-Diethyl-2-phenylzimtsäureamid (62%) und nach Zugabe von Et₂NH mit CO (1 bar, 20°C) das *N,N,N',N'*-Tetraethylidiphenylmaleinsäurediamid (68%)^[5]. Mit einem einzähnigen Phosphan wie Et₃P setzt sich **1** rasch unter Ligandenaustausch zum inaktiven Carbamoylnickel-Komplex **5** (96%) um^[3].

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. Angermann, C. Krüger, M. J. Romao, *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.

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 10⁻⁶ bar liefert ebenfalls **6** (45%). **6** entsteht vermutlich über einen Azanickelacyclopentanon **5**^[9], das durch Zugabe von *n*-Pantan zu der kalten (–10°C), noch nicht auf 80°C erhitzten Reaktionslösung in 92% Ausbeute^[10] ausgefällt werden kann. Die Hydrolyse von **5** ergibt erwartungsgemäß Propionsäureanilid **7** (83%).



CC-Verknüpfung von Alkenen mit Isocyanaten an Ni⁰-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 Ethin mit Kohlenmonoxid und Wasser, Alkoholen oder Aminen hergestellt^[1]. Reaktive Alkene wie Enamine können mit Isocyanaten auch unter Erhalt der CC-Doppelbindung reagieren^[2]. Wir berichten hier über die Synthese von Acrylsäureanilid aus Ethen und Phenylisocyanat an Nickel(0)-Komplexen.

Isocyanate reagieren mit Mehrfachbindungssystemen wie C≡C^[3], C=C^[4], C=N^[5] und C=O^[6] an Nickel(0)-Komplexen unter 1:1-Verknüpfung zu Nickelafünfring-Verbindungen, die Zwischenstufen in Katalysezyklen sind^[7]. Die Umsetzung von Ethen **1** mit Phenylisocyanat **2** an Ni⁰-Komplexen **3**^[8] unter Zusatz eines basischen, sterisch anspruchsvollen, einzähnigen Liganden **L** wie (cyclo-C₆H₁₁)₃P **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

Für die Bildung von **6** schlagen wir daher folgenden Reaktionsweg vor: Zunächst wird **1** mit **2** bei tiefer Temperatur an LNi⁰ 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 LNi⁰ nicht zu **6** isomerisiert.

Die formale Addition einer vinylichen 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 Kutepow in *Ullmanns Encyklopädie 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. B* 39 (1984) 1032.
- [8] Ni⁰: z. B. (cdt)Ni mit cdt = 1,5,9-Cyclododecatrien oder (cod)₂Ni mit cod = 1,5-Cyclooctadien.
- [9] Metallacyclen vom Typ **5** sind auch durch oxidative Addition von Acrylsäureamiden an LNi⁰ 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): $\nu = 1510$ cm $^{-1}$ (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