

*Journal of Organometallic Chemistry*, 277 (1984) 135–142  
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands

## DURCH NICKEL(II)-SALZE INDUZIERTE CARBAMOYLIERUNG VON ALKINEN

F.J. FAÑANÁS und H. HOBERG\*

*Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Postfach 10 13 53, Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330  
Mülheim a.d. Ruhr (B.R.D.)*

(Eingegangen den 14. Juni 1984)

### Summary

Mono- and di-substituted alkynes react with CO and secondary amines such as  $\text{Et}_2\text{NH}$  in the presence of  $\text{Ni}^{\text{II}}$  salts to form carbamoyl products of the types  $\text{Et}_2\text{NCOC}(\text{R})=\text{C}(\text{R}')\text{CONEt}_2$  and  $\text{RC}\equiv\text{CCONEt}_2$ . Depending on the  $\text{NiX}_2$  salt ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) employed and the temperature (20–100 °C), a product selectivity is observed. The mechanism of the reaction is discussed.

### Zusammenfassung

Mono- und di-substituierte Alkine reagieren mit CO und sekundären Aminen wie  $\text{Et}_2\text{NH}$  zusammen mit  $\text{Ni}^{\text{II}}$ -Salzen zu Carbamoylierungsprodukten vom Typ:  $\text{Et}_2\text{NCOC}(\text{R})=\text{C}(\text{R}')\text{CONEt}_2$  und  $\text{RC}\equiv\text{CCONEt}_2$ . In Abhängigkeit vom eingesetzten  $\text{NiX}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) und der Temperatur (20–100 °C) wird eine Produktsteuerung beobachtet. Der Reaktionsmechanismus wird diskutiert.

### Einleitung

Kohlenmonoxid als ein  $\text{C}_1$ -Baustein gewinnt für die präparative Chemie in jüngster Zeit in zunehmendem Masse wieder an Bedeutung [1]. Wir haben schon gezeigt, dass neuartige C–C-Verknüpfungen zwischen CO und Alkinen sowohl durch  $\text{Ni}^0$ - als auch durch  $\text{Ni}^{\text{II}}$ -Komplexe induziert werden können. Während hierbei mit  $\text{Ni}^0$  Nickela-5-Ringe entstehen [2], werden an  $\text{Ni}^{\text{II}}$ -Salzen unter basischen Bedingungen, Zugabe von z.B. sek.-Aminen, mit monosubstituierten Alkinen oder Acetylen Carbonylierungsprodukte unter Erhalt der C–C-Dreifachbindung erhalten [3].

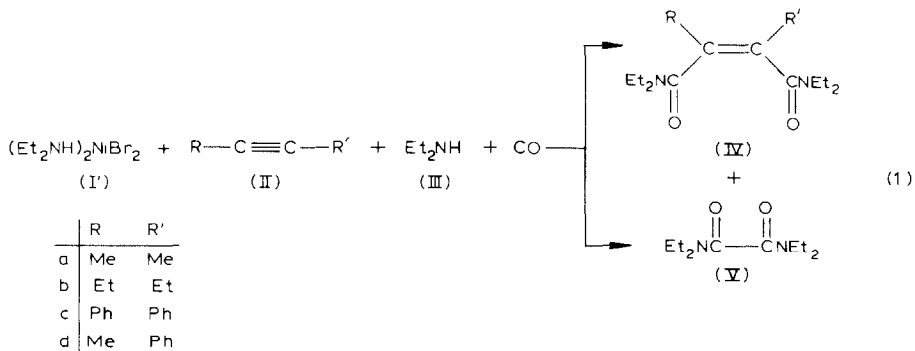
In einer Kurzmitteilung wurde weiterhin schon beschrieben, dass di-substituierte Alkine in Abhängigkeit vom Druck und der Temperatur entweder in einer stöchiometrischen Reaktion Doppelcarbonylierungsprodukte, oder in einer katalytischen Reaktionsfolge Heterocyclen liefern [4].

Im folgenden berichten wir über Ergebnisse, die bei stöchiometrischen Reaktionen von Ni<sup>II</sup>-Salzen mit CO unter basischen Bedingungen sowohl mit di- als auch mono-substituierten Alkinen erzielt wurden.

## Ergebnisse

### (a) Di-substituierte Alkine

Lässt man auf eine Suspension von (Et<sub>2</sub>NH)<sub>2</sub>NiBr<sub>2</sub> (I'), 2-Butin (IIa) und Et<sub>2</sub>NH (III) (Molverhältnis I'/IIa/III = 1/4/3) in Ether/THF (2/1) bei 20 °C Kohlenmonoxid von p<sub>CO</sub> 15 bar einwirken, so entstehen zwei Produkte IVa und V im Molverhältnis 35/65. Während sich IVa durch eine *cis*-Doppelcarbamoylierung von IIa ableitet, entsteht das Oxalsäurederivat V durch C-C-Verknüpfung von zwei Carbamoylresten (Gl. 1).



Die Produktverteilung lässt sich zugunsten der Verbindung IVa steuern, wenn die Reaktionstemperatur auf ca. 70 °C erhöht wird. Die in diesem Zusammenhang mit verschiedenen di-substituierten Alkinen erhaltenen Ergebnisse sind in der Tabelle 1 zusammengefasst.

### (b) Mono-substituierte Alkine

Phenylacetylen reagiert mit CO und R<sub>2</sub>NH an Ni<sup>II</sup>-Salzen unter Erhalt der

TABELLE 1

AUSBEUTEN UND MOLVERHÄLTNIS VON IV UND V BEI DER UMSETZUNG VON (Et<sub>2</sub>NH)<sub>2</sub>NiBr<sub>2</sub> (I'), Et<sub>2</sub>NH (III) UND R-C≡C-R' (II) MIT CO (15 bar) IN ABHÄNGIGKEIT VON DER TEMPERATUR (T)

R	R'	T (°C)	Ausbeute <sup>a</sup> (%)		Molverhältnis IV/V
			IV	V	
Me	Me	20	22	40	35/65
Me	Me	50	49	18	73/27
Me	Me	70	84	- <sup>b</sup>	-
Et	Et	70	87	- <sup>b</sup>	-
Ph	Ph	70	68 <sup>c</sup>	- <sup>b</sup>	-
Me	Ph	70	23	34	40/60

<sup>a</sup> Bezogen auf Ni<sup>II</sup>-Salz I'. <sup>b</sup> Oxamid V < 0.1%. <sup>c</sup> Bei 70 °C entsteht neben der *cis*-Verbindung auch ca. 20% *trans*-Produkt.



TABELLE 3

AUSBEUTEN VON VIg, IVg UND V UND MOLVERHALTNIS VON VIg/IVg BEI DER UMSETZUNG VON  $(Et_2NH)_2NiX_2$  (I),  $Et_2NH$  (III) UND 1-HEXIN (IIg) MIT CO IN ABHÄNGIGKEIT VON HALOGEN (X), TEMPERATUR (T), UND CO-DRUCK ( $p_{CO}$ )

	X	T (°C)	$p_{CO}$ (bar)	Ausbeute <sup>a</sup> (%)			Molverhältnis VIg/IVg
				VIg	IVg	V	
A	Cl	20	1	55	1	1	98/2
B	Cl	20	15	42	1	16	98/2
C	Cl	70	15	35	19	4	65/35
D	Cl	100	15	28	30	— <sup>b</sup>	48/52
E	Br	20	15	40	12	9	77/23
F	Br	70	15	22	45	— <sup>b</sup>	33/67
G	Br	100	15	19	64	— <sup>b</sup>	23/77
H	I	20	15	36	28	6	56/44
I	I	70	15	13	73	— <sup>b</sup>	15/85
J	I	100	15	2 <sup>c</sup>	50 <sup>c</sup>	— <sup>b</sup>	4/96

<sup>a</sup> Bezogen auf  $Ni^{II}$ -Salz I. <sup>b</sup> Oxamid V < 0.1%. <sup>c</sup> Zusätzlich erfolgte Polymerisation von IIg.

Aus der Tabelle 3 folgt:

- Unabhängig von X (X = Cl, Br, I) wird bei 20 °C bevorzugt VIg im Vergleich zu IVg gebildet (A, B, E, H).
- In Abhängigkeit von  $p_{CO}$  entsteht bei 1 bar fast nur VIg (A), während bei 15 bar zusätzlich noch das Oxalsäurederivat V gebildet wird (B).
- Eine Temperaturerhöhung auf 70 oder 100 °C führt bei gleichzeitiger Variation von X (X = Cl: B, C, D über X = Br: E, F, G zu X = I: H, I, J) in zunehmendem Masse mehr IVg als VIg.
- Mit Chloriden entsteht immer mehr VIg, mit Iodiden jedoch mehr IVg; Bromide nehmen eine Mittelstellung ein.
- Mit X = I wird bei 100 °C fast ausschliesslich IVg gebildet (J).

## Diskussion

Zur Erklärung der Bildung von IV und VI schlagen wir zwei Reaktionswege vor (A und B, Schema 1).

### (A) Entstehung von IV

Das Nickel<sup>II</sup>-Salz I fixiert ein Moläquivalent CO zum pentakoordinierten Komplex VII, einem bekannten Verbindungstyp [5]. VII reagiert mit  $Et_2NH$  (III) unter Abspaltung von HX zur Carbamoylverbindung VIII [6]. In die Ni–C- $\sigma$ -Bindung dieses Komplexes schiebt sich das Alkin zu IX ein. Eine sich anschliessende erneute Carbamoylierung (Abspaltung von HX) liefert dann im Zuge einer reduktiven Eliminierung (Bildung von  $Ni^0$ ) das Produkt IV.

### (B) Entstehung von VI

Zunächst wird aus I und dem Alkin II unter Abspaltung von HX das Acetylid X [3], welches mit CO dann die Acylverbindung XI liefert. XI reagiert mit im Überschuss vorhandenen  $Et_2NH$  unter Abspaltung von HX und Bildung von  $Ni^0$  zum Produkt VI.



oder I) mit steigender Reaktionstemperatur das Doppelcarbamoylierungsprodukt IV bevorzugt gebildet wird, zeigt an, dass offenbar die Startreaktion zu VII im Vergleich zu X begünstigt ist.

Hiermit im Einklang sind auch die Ergebnisse, dass bei tiefer Temperatur die Bildung des Oxalsäureamids V zunimmt (vgl. Tabelle 3).

### Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Luftausschluss in ausgeheizten Apparaturen unter Argon durchgeführt. Die Schmelzpunkte wurden mit dem Gerät Büchi 510 gemessen und sind nicht korrigiert; zur Aufnahme der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren diente das WP 80 FT (80 MHz) und das WH 400 von Bruker, Lösungsmittel  $\text{CDCl}_3$  mit TMS als innerem Standard. Die Massenspektren wurden mit dem Finnigan MAT CH5 und die IR-Spektren mit dem Nicolet 7199 FT-IR gemessen. Die Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium der Fa. Dornis + Kolbe, Mülheim, durchgeführt. Als Reaktionsgefäß diente ein V4A Stahlautoklav (200 ml), Eigenbau MPI Mülheim.

#### Umsetzungen mit di-substituierten Alkinen (IIa, b, c, d) (Typische Arbeitsvorschrift)

In einem 200 ml Rührautoklaven werden 3.64 g (10 mmol)  $(\text{Et}_2\text{NH})_2\text{NiBr}_2$  (I') [7] in 90 ml THF/Ether (2/1) suspendiert, dann gibt man 2.19 g (3.09 mmol)  $\text{Et}_2\text{NH}$  (III) und 40 mmol di-substituiertes Alkin (IIa, b, c, d) zu.

Anschließend wird auf die Reaktionstemperatur 20, 50 oder 70 °C erwärmt und unter Rühren 15 bar CO aufgepresst. (Reaktionszeit bei 20 °C ca. 12 h; 50 °C ca. 3 h und bei 70 °C ca. 1 h). Nach beendeter Reaktion wird das erkaltete Gemisch mit ca. 20 ml 2N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  hydrolysiert (Vorsicht  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ !), die wässrige Phase mit Ether extrahiert, vom Lösungsmittel befreit, der Rückstand über eine Säule, gepackt mit Kieselgel 60, Elutionsmittel Ether, aufgetrennt.

*N,N,N',N'*-Tetraethylmaleinsäurediamid (IVa). Identisch mit Vergleichsverbindung [4].

*N,N,N',N'*-Tetraethyldiethylmaleinsäurediamid (IVb). Kp. 88–90 °C/0.001 bar. Elementaranalyse: Gef.: C, 67.93; H, 10.80; N, 10.06;  $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_2$  (282.4) ber.: C, 68.04; H, 10.71; N, 9.92%. MS:  $m/z$  282 ( $M^+$ ). IR (Kap.) 1630  $\nu(\text{C}=\text{O})$   $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta(\text{ppm})$ : 1.10 (m, 18H,  $\text{CH}_3$ ); 2.31 (q, 4H,  $J$  7 Hz,  $\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}$ ); 3.35 (m, 8H,  $\text{CH}_2-\text{N}$ ).

*N,N,N',N'*-Tetraethyldiphenylmaleinsäurediamid (IVc). Fp. 158 °C. Elementaranalyse: Gef.: C, 76.13; H, 8.13; N, 7.46.  $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_2$  (378.5) ber.: C, 76.15; H, 7.99; N, 7.40%. MS:  $m/z$  378 ( $M^+$ ). IR (KBr): 1630  $\nu(\text{C}=\text{O})$   $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta(\text{ppm})$ : 0.60, 1.09 (2t, 12H,  $J$  7 Hz,  $\text{CH}_3$ ); 3.30, 3.34 (m, 8H,  $\text{CH}_2$ ); 7.20 (s, br, 10H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ).

*N,N,N',N'*-Tetraethylfumarsäurediamid (IVc'). Fp. 159 °C. MS:  $m/z$  378 ( $M^+$ ). IR (KBr): 1620  $\nu(\text{C}=\text{O})$   $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta(\text{ppm})$ : 0.64, 0.79 (2t, 12H,  $J$  7 Hz,  $\text{CH}_3$ ); 3.18 (m, 8H,  $\text{CH}_2$ ); 7.3, 7.74 (m, 10H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ).

*N,N,N',N'*-Tetraethylmethylphenylmaleinsäurediamid (IVd). Fp. 58 °C. Elementaranalyse: Gef.: C, 71.98; H, 8.96; N, 8.94.  $\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2$  (316.4) ber.: C, 72.12; H, 8.92; N, 8.85%. MS:  $m/z$  316 ( $M^+$ ). IR (KBr): 1630  $\nu(\text{C}=\text{O})$   $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta(\text{ppm})$ : 0.76, 1.07, 1.14, 1.19 (4t, 12H,  $J$  7 Hz,  $\text{CH}_3-\text{CH}_2$ ); 1.98 (s, 3H,  $\text{CH}_3-\text{C}=\text{C}$ ); 3.30, 3.38, 3.40, 3.48 (4q, 8H,  $J$  7 Hz,  $\text{CH}_2$ ); 7.36 (m, 5H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ).

*Umsetzungen mit mono-substituierten Alkinen (IIe,f,g) (Typische Arbeitsvorschrift)*

In einem 200 ml Röhrautoklaven werden 10 mmol  $(Et_2NH)_2NiX_2$  (I) ( $X = Cl, Br, I$ ) [7] in ca. 90 ml THF/Ether (2/1) suspendiert, dann gibt man 30 mmol  $Et_2NH$  und 40 mmol Alkin zu und erwärmt auf die erforderliche Reaktionstemperatur, anschliessend wird unter Rühren CO aufgedrückt.

Reaktionszeiten: bei 20°C ca. 12 h; 70°C ca. 1–2 h; 100°C ca. 10 Min bis 1 h.

Die erkaltete Reaktionslösung wird mit 20 ml 2N  $H_2SO_4$  hydrolysiert und wie üblich aufgearbeitet. Das Produktgemisch wurde über eine Säule (l 60 cm;  $\varnothing$  3 cm), gepackt mit Kieselgel 60, Elutionsmittel Ether, aufgetrennt.

1. Fraktion: Acetylen-carbonsäureamid (VI),
2. Fraktion: Oxalsäure-dialkylamid (V),
3. Fraktion: Alkylmaleinsäure-tetraethylcarboxdiamid (IV).

*N,N-Diethyl-2-butinsäureamid (VIe)*. Kp. 31°C/0.01 bar. Elementaranalyse: Gef.: C, 69.66; H, 9.17; N, 9.93.  $C_8H_{13}NO$  (139.2) ber.: C, 69.03; H, 9.41; N, 10.06%. MS:  $m/z$  139 ( $M^+$ ). IR (Kap.) 2255, 2225  $\nu(C\equiv C)$ ; 1625  $\nu(C=O)$   $cm^{-1}$ .  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ )  $\delta$ (ppm) 1.07, 1.14 (2t, 6H,  $J$  7 Hz,  $CH_3-CH_2$ ); 1.94 (s, 3H,  $CH_3-C\equiv$ ); 3.32, 3.5 (2q, 4H,  $J$  7 Hz,  $CH_2$ ).

*N,N,N',N'-Tetraethylmethylmaleinsäurediamid (IVe)*. IR und  $^1H$ -NMR identisch mit Vergleichssubstanz [8].

*N,N-Diethyl-2-pentinsäureamid (VI f)*. Kp. 50–52°C/0.01 bar. Elementaranalyse: Gef.: C, 71.01; H, 9.26; N, 9.30.  $C_9H_{15}NO$  (153.2) ber.: C, 70.55; H, 9.86; N, 9.14%. MS:  $m/z$  153 ( $M^+$ ). IR (Kap.): 2230, 2210  $\nu(C\equiv C)$ ; 1625  $\nu(C=O)$   $cm^{-1}$ .  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ )  $\delta$ (ppm): 1.08, 1.17 (2t, 9H,  $J$  7 Hz,  $CH_3$ ); 2.31 (q, 2H,  $J$  7 Hz,  $CH_2-C\equiv$ ); 3.35, 3.53 (2q, 4H,  $J$  7 Hz,  $CH_2-N$ ).

*N,N,N',N'-Tetraethylethylmaleinsäurediamid (IV f)*. Kp. 78–80°C/0.001 bar. Elementaranalyse: Gef.: C, 66.04; H, 9.94; N, 11.19.  $C_{14}H_{26}N_2O_2$  (254.4) ber.: C, 66.10; H, 10.30; N, 11.01%. MS:  $m/z$  254 ( $M^+$ ). IR (Kap.) 1630  $\nu(C=O)$   $cm^{-1}$ .  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ )  $\delta$ (ppm): 1.10 (m, 15H,  $CH_3$ ); 2.30 (m, 2H,  $CH_2-C\equiv$ ); 3.32 (m, 8H,  $CH_2-N$ ); 5.94 (t, 1H,  $J$  1.65 Hz, CH).

*N,N-Diethyl-2-Heptinsäureamid (VI g)*. Kp. 85–88°C/0.01 bar. Elementaranalyse: Gef.: C, 71.94; H, 10.29; N, 8.26.  $C_{11}H_{19}NO$  (181.3) ber.: C, 72.88; H, 10.56; N, 7.73%. MS:  $m/z$  181 ( $M^+$ ). IR (Kap.) 2250, 2230  $\nu(C\equiv C)$ , 1630  $\nu(C=O)$   $cm^{-1}$ .  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ )  $\delta$ (ppm): 0.89 (t, 3H,  $J$  7 Hz,  $CH_3-CH_2-C$ ); 1.08, 1.17 (2t, 6H,  $J$  7 Hz,  $CH_3-CH_2-N$ ); 1.5 (m, 4H,  $CH_2-C$ ); 2.30 (t, 2H,  $J$  7 Hz,  $CH_2-C\equiv$ ); 3.35, 3.52 (2q, 4H,  $J$  7 Hz,  $CH_2-N$ ).

*N,N,N',N'-Tetraethyl-n-butylmaleinsäurediamid (IV g)*. Kp. 95–98°C/0.001 bar. Elementaranalyse: Gef.: C, 67.93; H, 10.89; N, 9.95.  $C_{16}H_{30}N_2O_2$  (282.4) ber.: C, 68.04; H, 10.71; N, 9.92%. MS:  $m/z$  282 ( $M^+$ ). IR (Kap.) 1630  $\nu(C=O)$   $cm^{-1}$ .  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ )  $\delta$ (ppm): 0.90 (t, 3H,  $J$  7 Hz,  $CH_3-C-C$ ); 1.11 (m, 12H,  $CH_3-CH_2-N$ ); 1.44 (m, 4H,  $(CH_2)_2-C$ ); 2.26 (m, 2H,  $CH_2-C\equiv$ ); 3.25, 3.41 (m, 8H,  $CH_2-N$ ); 5.95 (t, 1H,  $J$  1.65 Hz, CH).

## Literatur

- 1 W. Keim in R. Ugo (Ed.), *Catalysis by Metal Complexes*, Vol. 4. D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, 1983.
- 2 H. Hoberg und A. Herrera, *Angew. Chem.*, 92 (1980) 951; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 19 (1980) 927; A. Herrera, H. Hoberg und R. Mynott, *J. Organomet. Chem.*, 222 (1981) 331.

- 3 H. Hoberg und H.J. Riegel, *J. Organomet. Chem.*, 241 (1983) 245
- 4 H. Hoberg und F.J. Fañanás, *J. Organomet. Chem.*, 262 (1984) C24.
- 5 G. Elzabe, F. Dahan, M. Dartiguenave und Y. Dartiguenave, *Inorg. Chim. Acta*, 85 (1984) L3.
- 6 H. Hoberg, F.J. Fañanás und H.J. Riegel, *J. Organomet. Chem.*, 254 (1983) 267.
- 7 E. Uhlirg und K. Staiger, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 336 (1965) 180.
- 8 I.T. Horvath, I. Pelzer, G. Szabo und G. Palyi, *J. Mol. Catal.* 20 (1983) 153