

Preliminary communication

OXALSÄUREAMIDE DURCH NICKELINDUZIERTE KOHLENMONOXID-VERKNÜPFUNG

HEINZ HOBERG* und HANS JOSEF RIEGEL

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Postfach 011325, D-4330 Mülheim a.d. Ruhr (B.R.D.)

(Eingegangen den 27. Juli 1982)

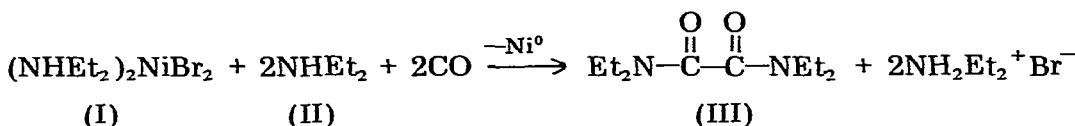
Summary

Two carbon monoxide molecules are coupled in the presence of L_2NiBr_2 ($L = NHR_2$) and secondary amines at room temperature and 1 bar to give oxamides in 82% yield.

Die C—C-Verknüpfung zwischen Kohlenmonoxid und Alkinen erfolgt sowohl an ligandmodifizierten Nickel(0) als auch an Nickel(II)-Verbindungen. Bei Einsatz von Nickel(0)-Komplexen werden cyclische Alkendione [1], und an Nickel(II)-Verbindungen Ethinylierungsprodukte erhalten [2].

In dieser Kurzmitteilung zeigen wir, dass zwei Kohlenmonoxid-Moleküle mit sekundären Aminen durch Nickel(II)-Komplexe im Zuge einer CO-Kupplung am Übergangsmetall zu Oxalsäureamiden verknüpft werden.

Die Amin-Komplexe vom Typ $(NHR_2)_2NiBr_2$ ($R = \text{Alkyl}$; $R: C_2H_5 = I$) reagieren in THF/Ether (2/1) mit Dialkylaminen wie z.B. Diethylamin (II) (I/II 1/2) und Kohlenmonoxid (1 bar, Raumtemperatur) unter Farbänderung von blau nach dunkelrot und unmittelbarer Ausscheidung des Ammoniumsalzes $NH_2Et_2^+Br^-$. Die Aufarbeitung liefert Oxalsäurebis(diethylamid) (III) in 82% Ausbeute bezogen auf I.



Hierzu im Gegensatz erhält man unter dem katalytischen Einfluss von Nickelverbindungen aus Kohlenmonoxid und Aminen Formamide und Harnstoffderivate [3].

Diese nickelinduzierte Oxamid-Bildung unterscheidet sich von der am Pal-

ladium(II) ablaufenden Reaktion [4] durch wesentlich mildere Bedingungen (Ni^{II} : 20°C , 1 bar CO; Pd^{II} : 180°C , 100 bar CO). Gegenstand weiterer Untersuchungen ist das Verhalten sowohl von primären Aminen und Ammoniak als auch von Alkoholen gegenüber Nickel(II)-Komplexen unter vergleichbaren Bedingungen.

Experimentelles

Zu einer Suspension von 5.97 g (16.32 mmol) I [5] in 100 ml THF/Ether (2/1) gibt man 2.38 g (3.30 ml, 32.64 mmol) II und lässt dann bei Raumtemperatur unter Rührung CO (1 bar) einwirken. Innerhalb von zwei Tagen werden unter Farbänderung von blau nach rot ca. 1150 ml (ca. 50 mmol) CO aufgenommen, wobei gleichzeitig $\text{NH}_2\text{Et}_2^+\text{Br}^-$ ausfällt. Zur Vervollständigung der Reaktion wird noch ca. zwei Stunden auf 35°C erwärmt, danach auf ca. -50°C gekühlt und das Ammoniumsalz abfiltriert. Erhalten: 4.96 g, 31 mmol, 96%).

Das Filtrat wird vom Lösungsmittel befreit (Vorsicht $\text{Ni}(\text{CO})_4$!), der Rückstand in ca. 50 ml $\text{CHCl}_3/\text{Et}_2\text{O}$ (1/1) gelöst, danach mit 10 ml 2N H_2SO_4 hydrolysiert und anschliessend mit NaHCO_3 -Lösung neutralisiert. Die organische Phase wird abgetrennt und dann über Na_2SO_4 getrocknet. Nun wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand bei 0.02 bar und 148°C destilliert. Erhalten: 2.68 g (13.38 mmol; 82%) III.

Die ^{13}C -, IR- und MS-Spektren sind identisch mit denen eines Vergleichpräparates [6].

Literatur

- 1 (a) H. Hoberg und A. Herrera, *Angew. Chem.*, 92 (1980) 951; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 19 (1980) 927; (b) H. Hoberg und A. Herrera, *Angew. Chem.*, 93 (1981) 924; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 20 (1981) 876; (c) A. Herrera und H. Hoberg, *Synthesis*, (1981) 831; (d) A. Herrera, H. Hoberg und R. Mynott, *J. Organometal. Chem.*, 222 (1981) 331.
- 2 H. Hoberg und H.J. Riegel, *J. Organometal. Chem.*, im Druck.
- 3 (a) W. Reppe, *Liebigs Ann. Chem.*, 582 (1953) 14; (b) W.E. Martin und M.F. Farona, *J. Organometal. Chem.*, 206 (1981) 393; (c) vgl. auch F.W. Jolly und G. Wilke, *The Organic Chemistry of Nickel*, Vol. 2, Kap. 5, S. 318, Academic Press, New York, 1974.
- 4 (a) J. Tsuji und N. Iwamoto, *Chem. Comm.*, (1966) 380; (b) J.R. Blackborow, R.J. Daroda und G. Wilkinson, *Coordination Chem. Rev.*, 43 (1982) 17–38.
- 5 (a) E. Uhlig und K. Staiger, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 336 (1965) 180; (b) *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Nickel Teil C — Lieferung 1* Verlag Chemie, Weinheim, 1968.
- 6 B.H. Armbrrecht, L.M. Rice, C.H. Crogan und E.E. Reid, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75 (1953) 4829.