

## DURCH NICKEL(II)-KOMPLEXE INDUZIERTE CARBONYLIERUNG VON 1,2-DIENEN

F.J. FAÑANÁS und H. HOBERG\*

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

(Eingegangen den 30. Mai 1984)

### Summary

The reaction of 1,2-dienes such as allene ( $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$ , IIa) and dimethylallene ( $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$ , IIb) with CO,  $\text{Et}_2\text{NH}$  and  $(\text{EtNH})_2\text{NiI}_2$  yields carbonylation products. Allene reacts to give two different amino amides resulting from the reaction of either one allene to give  $\text{Et}_2\text{NCOCH}_2\text{C}(\text{CH}_2)\text{NEt}_2$  (IIIa) or two allenes to give  $\text{Et}_2\text{NCOC}(\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{NEt}_2$  (IV). The reaction parameters which influence the product distribution are presented.

Under comparable conditions, dimethylallene, yields, in addition to an amino amide ( $\text{Et}_2\text{NCOC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{NEt}_2$ , IIIb) analogous to the allene, the double carbamoylate compound  $\text{Et}_2\text{NCOC}(\text{C}(\text{CH}_3)_2)\text{CH}_2\text{CONEt}_2$  (V). The reaction mechanism is elucidated on the basis of the intermediates formed.

### Zusammenfassung

Die Umsetzung von 1,2-Dienen wie Allen ( $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$ , IIa) bzw. Dimethylallen ( $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$ , IIb) mit CO und  $\text{Et}_2\text{NH}$  an  $(\text{Et}_2\text{NH})_2\text{NiI}_2$  führt zu Carbonylierungsprodukten. So liefert Allen zwei unterschiedliche Aminoamide, in die entweder ein Allen zu  $\text{Et}_2\text{NCOCH}_2\text{C}(\text{CH}_2)\text{NEt}_2$  (IIIa) oder zwei Allenmoleküle gemäss  $\text{Et}_2\text{NCOC}(\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{NEt}_2$  (IV) reagiert haben. Reaktionsparameter zur Produktsteuerung werden vorgestellt.

Dimethylallen ergibt unter vergleichbaren Bedingungen neben einem dem Allen entsprechenden Aminoamid,  $\text{Et}_2\text{NCOC}(\text{C}(\text{CH}_3)_2)\text{CH}_2\text{NEt}_2$  (IIIb), zusätzlich noch eine Doppelcarbamoylierungsverbindung,  $\text{Et}_2\text{NCOC}(\text{C}(\text{CH}_3)_2)\text{CH}_2\text{CONEt}_2$  (V). Der Reaktionsmechanismus wird an Hand von Zwischenstufen vorgestellt.

### Einleitung

Zur Carbonylierung von Alkenen bzw. Alkinen werden in der Regel  $\text{Ni}^0$ -Verbindungen eingesetzt [1].

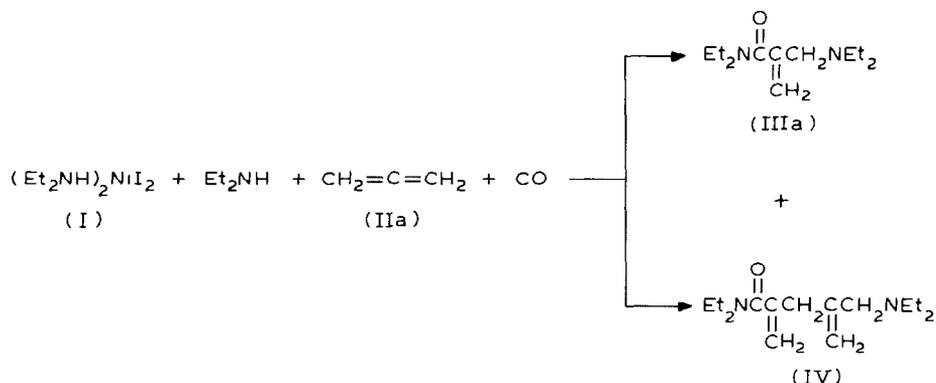
Wir haben schon gezeigt, dass auch Ni<sup>II</sup>-Komplexe eine C–C-Verknüpfung zwischen CO und ungesättigten Substraten induzieren, wenn die Umsetzungen unter basischen Bedingungen durchgeführt werden. So reagieren mono-substituierte Alkine unter Erhalt der Dreifachbindung [2], während di-substituierte Alkine in Abhängigkeit vom Druck und der Temperatur entweder in einer stöchiometrischen Reaktionsfolge Doppelcarbamoylierungs-Produkte oder im Verlauf einer Katalyse Heterocyclen liefern [3]. 1,3-Diene ergeben unter vergleichbaren Bedingungen Dien-carbonsäureamide [4] und in Abwesenheit von ungesättigten Kohlenwasserstoffen entstehen Oxalsäurederivate [5].

Im folgenden wird über erste Ergebnisse berichtet, die bei Umsetzung von 1,2-Dienen mit CO am Ni<sup>II</sup>-Salz unter basischen Bedingungen, Zusatz von sek.-Amin, erzielt wurden.

## Ergebnisse

Lässt man auf eine Suspension von (Et<sub>2</sub>NH)<sub>2</sub>NiI<sub>2</sub> (I), Et<sub>2</sub>NH und Allen (IIa) (Molverhältnis: I/IIa = 1/2) in THF/Diethylether (2/1) bei 20 °C Kohlenmonoxid (1 bar) einwirken, so werden unter Farbänderungen von dunkelgrün → dunkelrot → braun innerhalb von ca. 2 h 5 Moläquivalente CO aufgenommen. Während der Umsetzung scheidet sich alsbald das schwerlösliche Ammoniumsalz, Et<sub>2</sub>NH<sub>2</sub><sup>+</sup> I<sup>-</sup>, ab, wobei gleichzeitig Ni(CO)<sub>4</sub> gebildet wird.

Aus der Reaktionslösung lassen sich zwei Produkte, die Aminoamide IIIa und IV in einer Gesamtausbeute von ca. 60% (bez. auf I) im Molverhältnis 80/20 isolieren.

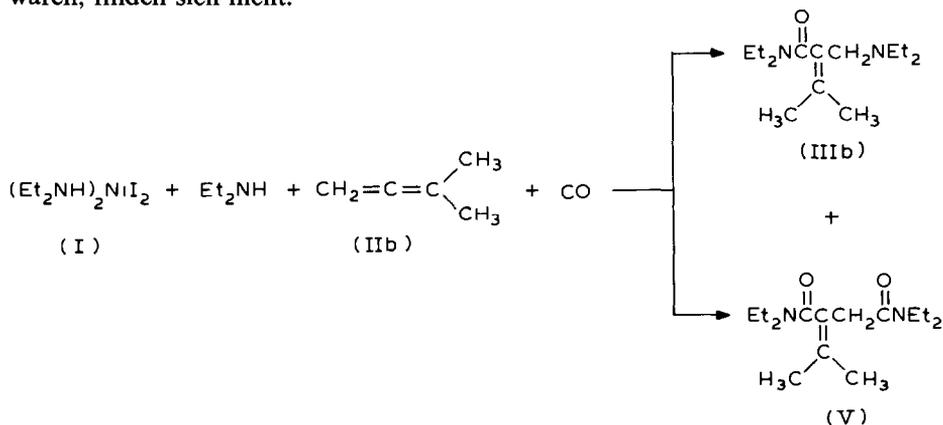


Während sich das Aminoamid IIIa durch C–C-Verknüpfung aus nur einem Mol IIa mit dem Carbamoylrest, Et<sub>2</sub>NCO–, unter gleichzeitigem Einbau einer Et<sub>2</sub>N-Gruppe ableitet, sind in IV zwei C–C-verknüpfte Allene in entsprechender Weise gebunden.

Eine Produktsteuerung lässt sich sowohl zur bevorzugten Bildung von IIIa als auch IV erreichen. Wird zur C–C-Verknüpfung an I nur die äquimolare Menge an IIa eingesetzt, so entstehen in einer Gesamtausbeute von ca. 68% die Aminoamide IIIa und IV nun in einem Molverhältnis von 99/1. Führt man hingegen die Umsetzung unter Zugabe eines 10-fachen Überschusses an IIa durch, so ändert sich das Produktverhältnis nun zu 11/89 (Gesamtausbeute ca. 59%).

Eine neuartige Reaktionsfolge wird beobachtet, wenn nicht Allen (IIa), sondern

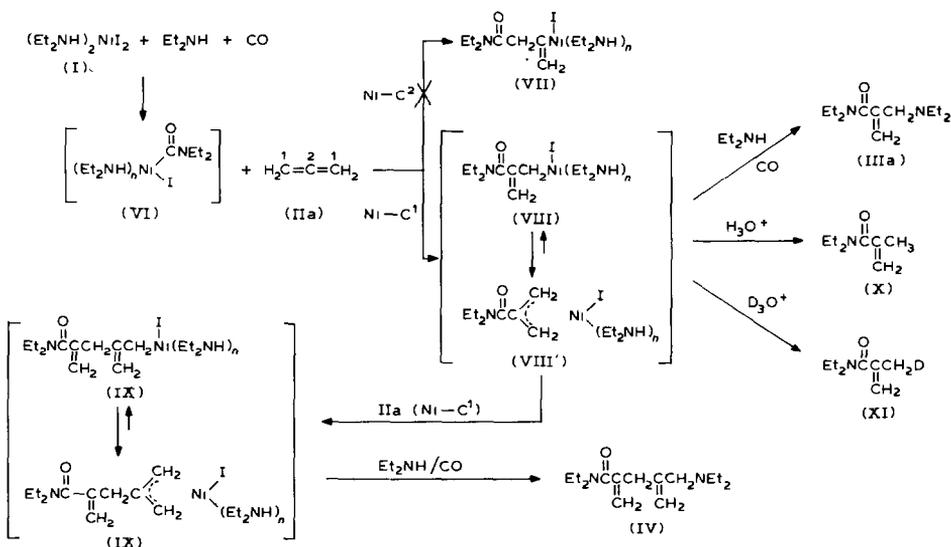
ein substituiertes Allen, das 3-Methyl-1,2-butadien (IIb) "Dimethylallen", mit CO in Gegenwart von  $\text{Et}_2\text{NH}$  am Nickelkomplex I (IIb/I = 1/1) bei  $20^\circ\text{C}$  umgesetzt wird. Hierbei entstehen zwar ebenfalls  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  und Ammoniumsalz, doch wird jetzt neben dem IIIa entsprechenden IIIb als Hauptkomponente noch die Doppelcarbamoylierungsverbindung V (IIb/V = 27/73) in einer Gesamtausbeute von ca. 68% erhalten. Hinweise auf die IV analoge Verbindung, in der zwei Mole IIb eingebaut wären, finden sich nicht.



## Diskussion und Mechanismus

### (a) Zur Bildung von IIIa und IV

Zunächst entsteht aus I mit CO und  $\text{Et}_2\text{NH}$  unter Abspaltung von HI (HI liefert mit  $\text{Et}_2\text{NH}$  das Ammoniumsalz) der unlängst postulierte [5b] Carbamoyl-Nickelkomplex VI, welcher mit Allen (IIa) im Sinne einer 1,2-Addition weiterreagiert (Schema 1).



SCHEMA 1

Die Addition der Ni-C-Bindung von VI an eine der beiden C-C-Doppelbindungen des Allen (IIa) kann im Prinzip zu zwei regioisomeren C-C-Verknüpfungserzeugnissen führen: Ni → C<sup>2</sup> liefert den Vinylkomplex VII und Ni → C<sup>1</sup> ergibt das Allylsystem mit h<sup>1</sup> gemäss VIII und h<sup>3</sup> Koordination entsprechend VIII'.

Die Zwischenkomplexe VIII bzw. VIII' könnten nun in unterschiedlicher Weise Folgereaktionen eingehen. Entweder erfolgt unmittelbar mit im Überschuss vorhandenem Et<sub>2</sub>NH die Aminierung zur Aminoamid-Verbindung IIIa, wobei gleichzeitig eine (Et<sub>2</sub>NH)<sub>n</sub>Ni<sup>I</sup>-Spezies gebildet wird, welche unter Abspaltung von HI dann Ni<sup>0</sup> liefert (Ni<sup>0</sup> ergibt mit CO dann Ni(CO)<sub>4</sub>), oder es erfolgt zunächst die Insertion einer zweiten Allenmolekel (IIa) (wiederum mit Ni → C<sup>1</sup>), worauf sich nun die Aminierung zu IV anschliesst.

Die ausschliessliche Entstehung von IIIa belegt eindeutig, dass die C-C-Verknüpfung nur gemäss Ni → C<sup>1</sup> und nicht auch entsprechend Ni → C<sup>2</sup> eingetreten ist. Die postulierte Zwischenstufe VIII lässt sich experimentell belegen.

Lässt man auf eine Mischung von I und IIa (I/IIa = 1/1) in THF/Ether bei 20°C unter Zusatz von Et<sub>2</sub>NH nur die auf I bezogene äquimolare Menge an CO (1 bar) einwirken, so liefert die Aufarbeitung der Reaktionslösung:

- (a) bei der Protonolyse nun X in ca. 60%, während IIIa nur zu ca. 2% entsteht;
- (b) bei der Deuterolyse die Verbindung XI, wodurch eindeutig die Struktur VIII belegt und die Formulierung gemäss VI ausgeschlossen wird, und
- (c) bei der Einwirkung von weiterem CO unter Zusatz von Et<sub>2</sub>NH wiederum IIIa in ca. 53%.

Aus VIII als Zwischenstufe lässt sich auch zwanglos die Bildung des Aminoamids IV ableiten, in dem zwei Allenmoleküle IIa eingebaut sind. Hierbei addiert die im mono-Carbamoylierungsprodukt VIII vorliegende Ni-C-Bindung an die C-C-Doppelbindung von IIa ebenfalls im Sinne Ni → C<sup>1</sup> zu IX (IX kann zur h<sup>3</sup>-Allylstruktur IX' isomerisieren), worauf die sich dann anschliessende Aminierung das Aminoamid IV neben HI und Ni<sup>0</sup> liefert.

Die Bildung von IIIa und IV macht deutlich, dass die Addition der Ni-C-Bindung von Ni-CO-NEt<sub>2</sub> (VI) an das Allen (IIa) offenbar nicht einer Ladungskontrolle der Edukte unterliegt (Addition gemäss Ni → C<sup>2</sup> sollte dominieren) sondern, dass eine produktkontrollierte Umsetzung (Entstehung des thermodynamisch begünstigten h<sup>3</sup>-Allylsystems) zu VIII' vorliegt. In entsprechender Weise ist auch die C-C-Verknüpfung VIII → IX zu interpretieren.

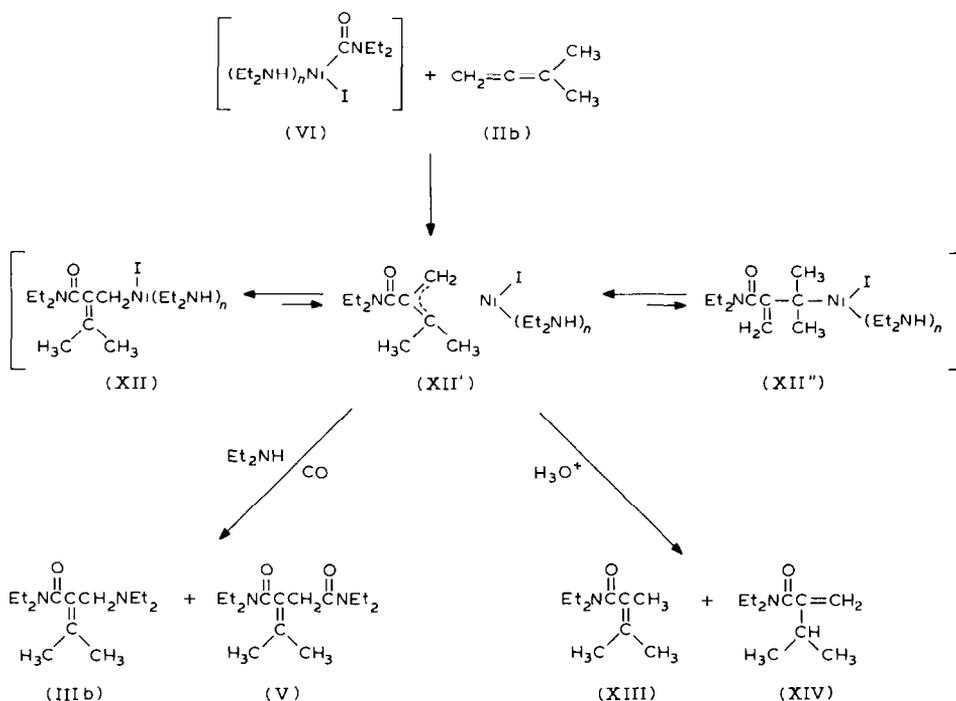
In Übereinstimmung mit der hier vorgestellten Reaktionsfolge zur Bildung von IIIa und IV aus den h<sup>3</sup>-Allylzwischenkomplexen VIII und IX sind auch Befunde, die bei Umsetzung von Allen (IIa) an (Lig)Ni<sup>0</sup>-Verbindungen in Gegenwart von sek.-Aminen erzielt wurden. Hierbei werden ebenfalls Aminierungsreaktionen beobachtet [6].

#### (b) Zur Bildung von IIIb und V

In Analogie zur Umsetzung von Allen IIa mit dem postulierten Carbamoyl-Nickelkomplex VI können bei Einsatz von Dimethylallen (IIb) im Prinzip vier regioisomer unterschiedliche C-C-Verknüpfungsschritte ablaufen: Ni → C<sup>1</sup>; 2 mal Ni → C<sup>2</sup> mit (a) CO-NEt<sub>2</sub> an C<sup>1</sup> oder (b) CO-NEt<sub>2</sub> an C<sup>3</sup> und Ni → C<sup>3</sup>.

Es entstehen jedoch nur zwei Produkte, das Aminoamid IIIb und die Doppel-

carbamoylierungs-Verbindung V. Beide Produkte sind in Übereinstimmung mit der Additionsfolge von VI and IIb gemäss Ni → C<sup>1</sup> zu XII (Schema 2).



SCHEMA 2

Dementsprechend liefert die Protonolyse der Reaktionsmischung nach Einwirkung von CO (1 bar) auf I und IIb (Molverhältnis CO/I/IIb = 1/1/1) zwei Amide, nämlich XIII und XIV im Verhältnis 93/7.

Wie bei der analogen Reaktion mit Allen wird auf dem Weg zum Aminoamid (IIIb) offenbar auch eine *h*<sup>3</sup>-Allylstruktur (XII') durchlaufen. Das Produkt der Doppelcarbamoylierung V hingegen geht vermutlich aus einer *h*<sup>1</sup>-Allylform mit einer Ni-C-σ-Bindung gemäss XII hervor. Die überwiegende Bildung von V gegenüber IIIb (Molverhältnis 73/27) weist daraufhin, dass offensichtlich die beiden CH<sub>3</sub>-Gruppen von IIb eine Isomerisierung zur *h*<sup>3</sup>-Allylstruktur (XII') erheblich erschweren.

In welcher Weise die hier aufgefundenen neuartigen Carbonylierungsreaktionen sich auf andere ungesättigte Substrate ausdehnen lassen, ist Gegenstand laufender Untersuchungen.

## Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter Luftausschluss mit Argon als Schutzgas durchgeführt. Zur Aufnahme der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren diente das WP 80 FT (80 MHz) und für <sup>13</sup>C-NMR-Spektren das Varian XL 100 FT (100 MHz, <sup>1</sup>H-Breitbandentkoppelt), das Lösungsmittel war CDCl<sub>3</sub> mit TMS als innerer 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 a.d. Ruhr, durchgeführt.

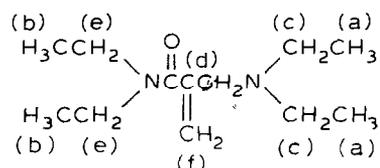
Als Reaktionsgefäß diente ein V4A Stahllautoklav (200 ml), Eigenbau MPI Mülheim.

#### Darstellung von IIIa und IV

(a) Aus  $(Et_2NH)_2NiI_2$  (I) und Allen (IIa) (1/2). Zu einer Suspension von 4.44 g (9.68 mmol) I [7] in 90 ml THF/Ether (2/1) gibt man zunächst 2.12 g (29.04 mmol)  $Et_2NH$ , weiterhin 434 ml (19.36 mmol) IIa und lässt dann bei 20 °C unter Rührung CO (1 bar) einwirken. Innerhalb von ca. 2 h werden unter Farbänderung ca. 1070 ml (48.2 mmol) CO aufgenommen, wobei gleichzeitig  $Et_2NH_2^+ I^-$  ausfällt. Das Reaktionsgemisch wird mit ca. 10 ml 2 N  $H_2SO_4$  hydrolysiert (Vorsicht  $Ni(CO)_4$ ) und dann mit einer NaOH-Lösung neutralisiert. Die wässrige Phase wird mit Diethylether und Chloroform extrahiert, die organische Phase über  $MgSO_4$  getrocknet, vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand im Vakuum destilliert. Erhalten 1.3 g. Die GC-Analyse liefert: 0.98 g (4.64 mmol, 48%) IIIa und 0.29 g (1.16 mmol, 12%) IV. Molverhältnis: IIIa/IV = 80/20.

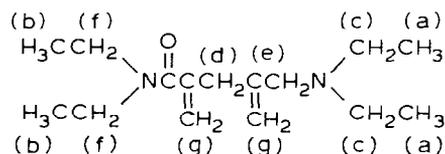
Mit Hilfe der präparativen GC wurde eine Trennung von IIIa und IV erreicht.

IIIa: Kp. 50–52 °C/10<sup>-3</sup> bar. Elementaranalyse: Gef.: C, 67.96; H, 10.86; N, 13.05.  $C_{12}H_{24}N_2O$  (212.3) ber.: C, 67.88; H, 11.39; N, 13.19%. MS:  $m/z$  212 ( $M^+$ ); IR (Kap.): 3070  $\nu$ (=C–H); 1645  $\nu$ (C=C); 1620  $\nu$ (C=O)  $cm^{-1}$ .



<sup>1</sup>H-NMR ( $CDCl_3$ )  $\delta$ (ppm): 0.95 (t, 6H,  $J$  7 Hz,  $CH_3$  (a)); 1.10 (t, 6H,  $J$  7 Hz,  $CH_3$  (b)); 2.44 (q, 4H,  $J$  7 Hz,  $CH_2$  (c)); 3.15 (s, 2H,  $CH_2$  (d)); 3.34 (q, 4H,  $J$  7 Hz,  $CH_2$  (e)); 5.05, 5.24 (m, 2H,  $CH_2$  (f)).

IV: Kp. 71–73 °C/10<sup>-3</sup> bar. Elementaranalyse: Gef.: C, 71.81; H, 10.78; N, 11.24.  $C_{15}H_{28}N_2O$  (252.4) ber.: C, 71.38; H, 11.18; N, 11.10%. MS:  $m/z$  252 ( $M^+$ ); IR (Kap.): 3070  $\nu$ (=C–H); 1640  $\nu$ (C=C); 1620  $\nu$ (C=O)  $cm^{-1}$ .



<sup>1</sup>H-NMR ( $CDCl_3$ )  $\delta$ (ppm): 0.94 (t, 6H,  $J$  7 Hz,  $CH_3$  (a)); 1.09 (t, 6H,  $J$  7 Hz,  $CH_3$  (b)); 2.39 (q, 4H,  $J$  7 Hz,  $CH_2$  (c)); 2.89 (s, 2H,  $CH_2$  (d)); 3.00 (s, 2H,  $CH_2$  (e)); 3.32 (q, 4H,  $J$  Hz,  $CH_2$  (f)); 4.82, 5.03, 5.10 (m, 4H,  $CH_2$  (g)).

(b) Aus I und IIa (1/1). Ansatz 3.76 g (8.2 mmol) I, 1.8 g (24.59 mmol)  $Et_2NH$ , 184 ml (8.2 mmol) IIa, 886 ml (ca. 39.6 mmol) CO und 80 ml THF/Ether (3/1).

Erhalten 1.17 g (5.5 mmol, 67%) IIIa, 0.018 g (0.07 mmol, 0.9%) IV nach GC. Molverhältnis IIIa/IV = 99/1.

(c) Aus I und IIa (1/10). In einem 200 ml Rührautoklaven werden 4.6 g (10.03

mmol) I in 80 ml THF/Ether (1/3) suspendiert, dann gibt man 3.04 g (30.08) mmol Triethylamin und 2240 ml (100 mmol) IIa zu. Bei 20 °C stellt sich ein Innendruck von ca. 1.5 bar ein. Unter Rühren wird nun CO aufgepresst bis zu einem Gesamtdruck von ca. 2.5 bar (somit ein  $P_{\text{CO}}$  ca. 1 bar) und ersetzt verbrauchtes Kohlenmonoxid kontinuierlich nach. Nach einer Reaktionszeit von ca. 3 h wird die Suspension mit ca. 20 ml 2 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  hydrolysiert. Die weitere Aufarbeitung erfolgt wie vorstehend beschrieben.

Erhalten 0.13 g (0.6 mmol, 6%) IIIa und 1.34 g (5.3 mmol, 53%) IV nach GC. Molverhältnis IIIa/IV = 11/89.

#### *Nachweis der Zwischenstufe VIII*

Zu einer Suspension von 11.2 g (24.4 mmol) I in 250 ml THF/Ether (3/1) gibt man 1.79 g (24.4 mmol)  $\text{Et}_2\text{NH}$ , 547 ml (24.4 mmol) IIa und lässt bei 20 °C Kohlenmonoxid (1 bar) einwirken. Nach ca. 1 h werden 550 ml (ca. 25 mmol) CO aufgenommen. Das ausgeschiedene Ammoniumsalz (4.5 g (ca. 22 mmol, 91%)) wird abfiltriert. Das Filtrat wird in drei gleiche Teile aufgeteilt.

(a) *Hydrolyse zu X*. Zu der Lösung werden ca. 10 ml 2 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gegeben, man extrahiert unter Argon mit Ether und  $\text{CHCl}_3$ , die organische Phase wird über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand destilliert.

Erhalten 0.69 g (4.88 mmol, 60%) X. X ist identisch mit der Referenzverbindung [8], nachgewiesen durch IR, MS und  $^1\text{H-NMR}$ .

Die wässrige Phase wurde mit NaOH neutralisiert, mit Ether und  $\text{CHCl}_3$  extrahiert, vom Lösungsmittel befreit und im Rückstand 0.03 g (0.16 mmol, 2%) IIIa nachgewiesen.

(b) *Deuterolyse zu XI*. Ausführung wie vorstehend beschrieben, jedoch wurden 10 ml 2 N  $\text{D}_2\text{SO}_4$  ( $\text{D}_2\text{O}$ ) zur Deuterolyse eingesetzt.

Erhalten 0.65 g (4.56 mmol, 56%) XI.  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ (ppm): 172.06 (C=O); 141.69 (=C); 113.84 (=CH<sub>2</sub>); 42.6, 39.0 (CH<sub>2</sub>); 20.33 (t,  $J(\text{CD})$  19.8 Hz, CH<sub>2</sub>D), 13.7 (CH<sub>3</sub>).

(c) *Aminierung zu IIIa*. Zu der Lösung werden zunächst 1.79 g (24.4 mmol)  $\text{Et}_2\text{NH}$  gegeben, danach lässt man bei 20 °C erneut CO (1 bar) einwirken. Nach ca. 3 h werden ca. 680 ml (30 mmol) CO aufgenommen. Das Reaktionsgemisch wird wie üblich aufgearbeitet. Erhalten 0.91 g (4.3 mmol, 53%) IIIa.

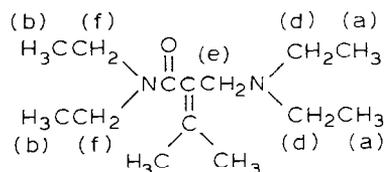
#### *Darstellung von IIIb und V*

Zu einer Suspension von 3.41 g (7.43 mmol) I in 90 ml THF/Ether (2/1) gibt man zunächst 1.09 g (14.86 mmol)  $\text{Et}_2\text{NH}$ , danach 0.51 g (7.43 mmol) IIb und lässt dann bei 20 °C unter Rühren CO (1 bar) einwirken. Innerhalb von ca. 2 h werden 902 ml (40.3 mmol) CO aufgenommen, wobei gleichzeitig das Ammoniumsalz ausfällt. Das Reaktionsgemisch wird mit ca. 10 ml 2 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  hydrolysiert (Vorsicht  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ), mit Ether und  $\text{CHCl}_3$  extrahiert, die organische Phase über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand destilliert. Erhalten 0.98 g (3.65 mmol, 49.5%) V, Kp. 83–85 °C/10<sup>-3</sup> bar. Elementaranalyse: Gef.: C, 67,25; H, 10,32; N, 10,58.  $\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2$  (268.4) ber.: C, 67,13; H, 10,52; N, 10,44%. MS:  $m/z$  268 ( $M^+$ ); IR (kap.) 1640  $\nu(\text{C}=\text{O})$   $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ (ppm): 1.16 (m, 12H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ); 1.67 (s, 6H,  $\text{CH}_3\text{C}=\text{C}$ ); 3.24 (s, 2H,  $\text{CH}_2\text{C}=\text{C}$ ); 3.4 (m, 8H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ).

Die wässrige Phase wird mit NaOH alkalisch eingestellt, mit Ether und  $\text{CHCl}_3$

extrahiert, die organische Phase über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand destilliert.

Erhalten 0.33 g (1.375 mmol, 18.5%) IIIb; Kp.  $63\text{--}65^\circ\text{C}/10^{-3}$  bar. Elementaranalyse: Gef.: C, 70.15; H, 11.53; N, 11.87.  $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}$  (240.4), ber.: C, 69.96; H, 11.74; N, 11.65%. MS:  $m/z$  240 ( $M^+$ ).



$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ (ppm): 0.94 (t, 6H,  $J$  7 Hz,  $\text{CH}_3$  (a)); 1.08 (t, 6H,  $J$  7 Hz,  $\text{CH}_3$  (b)); 1.68 (s, 6H,  $\text{CH}_3$  (c)); 2.37 (q, 4H,  $J$  7 Hz,  $\text{CH}_2$  (d)); 3.17 (s, 2H,  $\text{CH}_2$  (e)); 3.3 (m, 4H,  $\text{CH}_2$  (f)).

#### Nachweis der Zwischenstufe XII als XIII und XIV

Zu einer Suspension von 4.53 g (9.87 mmol) I in 80 ml THF/Ether (3/1) werden zunächst 0.72 g (9.87 mmol)  $\text{Et}_2\text{NH}$  und danach 0.67 g (9.87 mmol) Iib gegeben, dann lässt man bei  $20^\circ\text{C}$  CO (1 bar) einwirken. Innerhalb von ca. 15 Min werden 221 ml (ca. 10 mmol) CO aufgenommen. Das ausgeschiedene Ammoniumsalz wird abfiltriert, das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand in ca. 50 ml Ether aufgenommen und mit ca. 20 ml 2 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  hydrolysiert. Die organische Phase wird über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, der Ether abgezogen und der Rückstand über eine Säule, gepackt mit Kieselgel 60, Elutionsmittel Ether, aufgetrennt.

1. *Fraktion*: Erhalten 0.03 g (0.18 mmol, 1.8%) XIV.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ (ppm): 1.06 (d, 6H,  $J$  7 Hz,  $\text{CH}_3\text{CH}$ ); 1.10 (t, 6H,  $J$  7 Hz,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ); 2.61 (m, 1H, CH); 3.35 (q, 4H,  $J$  7 Hz,  $\text{CH}_2\text{N}$ ); 4.96, 5.05 (m, 2H,  $=\text{CH}_2$ ).

2. *Fraktion*: Erhalten 0.77 g (4.6 mmol, 46.6%) XIII.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ (ppm): 1.08, 1.11 (2t, 6H,  $J$  7 Hz,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ); 1.62, 1.73 (2s, 9H,  $\text{CH}_3\text{C}=\text{C}$ ); 3.24, 3.39 (2q, 4H,  $J$  7 Hz,  $\text{CH}_2$ ).

#### Literatur

- 1 J. Falbe. *New Synthesis with Carbon Monoxide*, (Reactivity and Structure Concepts in Organic Chemistry 11) Springer Verlag, Berlin-Heidelberg, New York, 1980; dort A. Mullen, Carbonylations Catalyses by Metal Carbonyls-Reppe Reactions, 243 (263, 275).
- 2 H. Hoberg und H.J. Riegel, *J. Organomet. Chem.*, 241 (1983) 245.
- 3 H. Hoberg und F.J. Fañanás, *J. Organomet. Chem.*, 262 (1984) C24.
- 4 H.J. Riegel und H. Hoberg, *J. Organomet. Chem.*, 260 (1984) 121.
- 5 (a) H. Hoberg und H.J. Riegel, *J. Organomet. Chem.*, 236 (1982) C53; (b) H. Hoberg, F.J. Fañanás und H.J. Riegel, *ibid.*, 254 (1983) 267.
- 6 R. Baker und A.H. Cook, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1973) 472.
- 7 E. Uhlig und K. Staiger, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 336 (1965) 179.
- 8 Die Vergleichsverbindung wurde aus Methacrylsäurechlorid und Diethylamin hergestellt.