

Preliminary communication

α,ω -DISÄUREAMIDE AUS 1,2-ALKADIENEN UND ISOCYANATEN AN NICKEL(0)-KOMPLEXEN

HEINZ HOBERG*, ELISA HERNANDEZ und KLAUS SÜMMERMANN

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

(Eingegangen den 13. August 1985)

Summary

The 5-membered nickelacyclic compounds formed by 1,2-dienes and phenylisocyanates on nickel(0) complexes react with oxidizing agents such as FeCl_3 , iodine or Ce^{4+} salts by C—C coupling to α,ω -diamides.

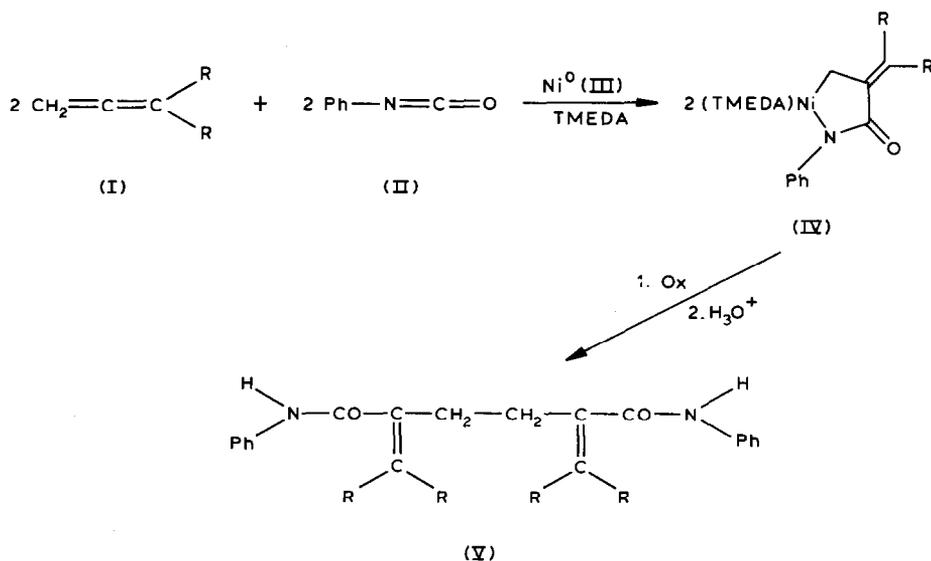
An $(\text{Lig})\text{Ni}^0$ -Komplexen (Lig. = Amine, Phosphine) reagieren Isocyanate mit Alkinen [1], Alkenen [2], 1,2- [3] bzw. 1,3-Alkadienen [4] sowie Aldehyden [5] und Iminen [6] unter oxidativer 1/1-Kupplung zu heterocyclischen Nickel-Verbindungen, die als Zwischenstufen für Katalysen [7] oder für die stöchiometrische Umwandlung schon Bedeutung haben [1—7]. Intermolekulare oxidative CC-Verknüpfungen mit Nickel-Alkyl-Komplexen sind dagegen noch nicht bekannt.

Es ist uns jetzt gelungen, ein sehr einfaches Verfahren auszuarbeiten, um aus 1,2-Alkadienen (I) und Phenylisocyanat (II) an $(\text{TMEDA})\text{Ni}^0$ (III) [8] über die Komplex-Verbindung IV mit Hilfe von Oxidationsreagenzien (z.B. FeCl_3 , Jod oder Ce^{4+} -Salzen) α,ω -Disäureamide (V) herzustellen.

Erwärmt man den aus je einem Moläquivalent I und II an $(\text{TMEDA})\text{Ni}^0$ (III) hergestellten Komplex IV in Tetrahydrofuran nach Zugabe von FeCl_3 (Molverhältnis IV/ FeCl_3 1/2) allmählich von -78 auf 20°C , so bildet sich aus der zunächst dunkelroten Mischung in ca. 24 h eine hellbraune Suspension. Die Protolyse des abgetrennten Niederschlages mit $2\text{ N H}_2\text{SO}_4$ liefert nach Extraktion mit Diethylether einen farblosen Rückstand, der nach Umkristallisation unmittelbar analysenreines V liefert. Ausbeute: Va 93%, Vb 57%.

Aus IVa entsteht mit Jod (Molverhältnis 1/1) Va in ca. 55% [9] bzw. aus IVb mit $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ (Molverhältnis 1/2) Vb in 36% Ausbeute [9].

Die neue CC-Verknüpfungsmethode lässt sich auch auf die Nickel-Komplexe



(a: R = H, b: R = CH₃, Ox = FeCl₃, I₂, (NH₄)₂Ce(NO₃)₆)

SCHEMA 1

aus Ethen und Phenylisocyanat [2] übertragen. Man erhält dann mit Jod das Adipinsäuredianilid in ca. 54% Ausbeute [9].

Experimentelles

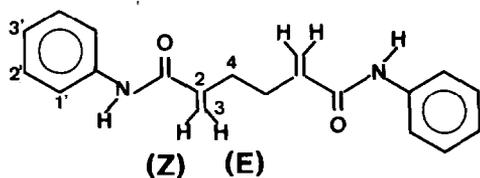
Alle Arbeiten wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss mit Argon als Schutzgas durchgeführt. IR-Spektren: Nicolet 7199 FT Spektrometer. ¹H-NMR-Spektren: Bruker WH 400 und Bruker WP 80. Elementaranalysen: Firma Dornis und Kolbe, Mülheim.

Herstellung von Va. Zu einer Suspension von 0.88 g (2.64 mmol) IVa [3], in 80 ml Tetrahydrofuran werden bei -78°C 0.84 g (5.28 mmol) FeCl₃ gegeben. Innerhalb von ca. 10 h wird auf 0°C erwärmt (Rührung) und anschliessend noch ca. 24 h bei 20°C gerührt.

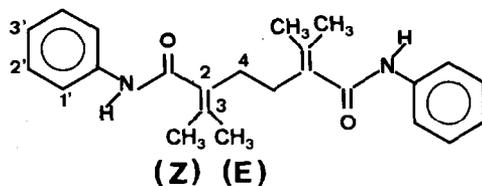
Das Lösungsmittel wird abdestilliert, der Rückstand mit ca. 50 ml 2 N H₂SO₄ hydrolysiert. Die wässrige Phase wird mit Diethylether extrahiert, die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet und dann das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand wird auf Essigsäureethylester und Diethylether (1/1) umkristallisiert.

Ausbeute: 0.392 g (1.24 mmol) 93%, Fp. 151°C, MS: *m/z* 320 (*M*⁺). Analyse: Gef.: C, 75.1; H, 6.18; N, 8.82; O, 10.15. C₂₀H₂₀N₂O₂ (320.4) ber.: C, 75.0; H, 6.29; N, 8.74; O, 10.0%. IR (KBr): 3300 ν(N-H), 1536 δ(N-H), 1623 ν(C=C), 1660 ν(C=O), 890 δ(=C-H) cm⁻¹. ¹H-NMR ((CD₃)₂CO, δ 2.04 ppm, 200 MHz): δ 2.61 (s, 2H, H-4), 5.52 (s, 1H, H-3(E)), 5.93 (s, 1H, H-3(Z)), 7.07 (t, 1H, H-3'), 7.31 (t, 2H, H-2'), 7.79 (d, 2H, H-1'), 8.29 (s, 1H, H-H) ppm.

Analytische Daten von Vb: Fp. 203°C, MS: *m/z* 376 (*M*⁺) IR (KBr): 3285 ν(N-H), 1530 δ(N-H), 1641 ν(C=O) cm⁻¹. ¹H-NMR (CDCl₃, TMS, δ 0, 400 MHz): δ 1.72 (s, 3H, CH₃(E)), 1.79 (s, 3H, CH₃(Z)), 2.54 (s, 2H, H-4), 7.09 (t, 1H, H-3'), 7.31 (t, 2H, H-2'), 7.61 (d, 2H, H-1'), 8.26 (s, 1H, N-H).



Va



Vb

Dank. Frau Blumenthal danken wir für die sorgfältige Mithilfe bei der Durchführung der Experimente.

Literatur

- 1 H. Hoberg und B.W. Oster, *J. Organomet. Chem.*, 234 (1982) C35.
- 2 H. Hoberg, K. Sümmermann und A. Milchereit, *J. Organomet. Chem.*, 288 (1985) 237.
- 3 H. Hoberg und K. Sümmermann, *J. Organomet. Chem.*, 275 (1984) 239.
- 4 H. Hoberg und E. Hernandez, *Angew. Chem.*, im Druck.
- 5 H. Hoberg und K. Sümmermann, *J. Organomet. Chem.*, 264 (1984) 379.
- 6 H. Hoberg und K. Sümmermann, *J. Organomet. Chem.*, 253 (1983) 383.
- 7 H. Hoberg und B.W. Oster, *J. Organomet. Chem.*, 252 (1983) 359; H. Hoberg und K. Sümmermann, *Z. Naturforsch. B*, 39 (1984) 1032.
- 8 Ni⁰: z.B. (edt)Ni mit edt = 1,5,9-Cyclododecatrien oder (cod)₂Ni mit cod = 1,5-Cyclooctadien, TMEDA = N,N,N',N'-Tetramethylethylenediamin.
- 9 Versuche nicht optimiert.