

C–C-VERKNÜPFUNG VON ALKENEN MIT ISOCYANATEN AM NICKEL(0)

HEINZ HOBERG *, KLAUS SÜMMERMANN * und ARMIN MILCHEREIT

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

(Eingegangen den 22. November 1984)

Summary

Isocyanates react with alkenes, e.g. ethylene and propene, in a C–C bond forming reaction on ligand–nickel(0) systems to yield azanickelacyclopentanones. These metallacycles have been characterized spectroscopically, and their reaction behaviour is discussed. The regioisomeric distribution of the C–C coupling reaction is reported for the reaction with propene. The azanickelacyclopentanones obtained from isocyanates and alkenes react further with ethylene to give ring expansion, whereupon β -elimination to unsaturated amides follows.

Zusammenfassung

Isocyanate reagieren mit Alkenen, wie Ethylen und Propen, am Ligand–Nickel(0)-System unter 1/1 C–C-Verknüpfung zu Azanickelacyclopentanonen. Die so erhaltenen Metallacyclen werden spektroskopisch charakterisiert und das Reaktionsverhalten beschrieben. Die Regioisomerenverteilung der C–C-Kupplung beim Einsatz von Propen wird ermittelt. Die jetzt aus Alkenen und Isocyanaten durch C–C-Kupplung zugänglichen Azanickelacyclopentanone reagieren mit weiterem Ethylen unter Ringerweiterung, worauf sich eine β -Eliminierung zu ungesättigten Amiden anschließt.

Einleitung

Die oxidative Kupplung ungesättigter Substrate, wie Alkine, Alkene, 1,3-Diene, 1,2-Diene, Imine und Aldehyde mit Heterokumulenen, wie Kohlendioxid [1] oder Isocyanaten [2] führt am Ligand–Nickel(0)-System zu Metallaheterocyclen. Sie gewinnt insbesondere für die präparative Chemie zunehmend an Interesse. Einzelne Vertreter dieser neuartigen Verbindungsklasse stellen mögliche Zwischenstufen der

* Die Arbeit enthält Teile der Dissertation von K. Sümmerrmann, Ruhr-Universität, Bochum, 1984.

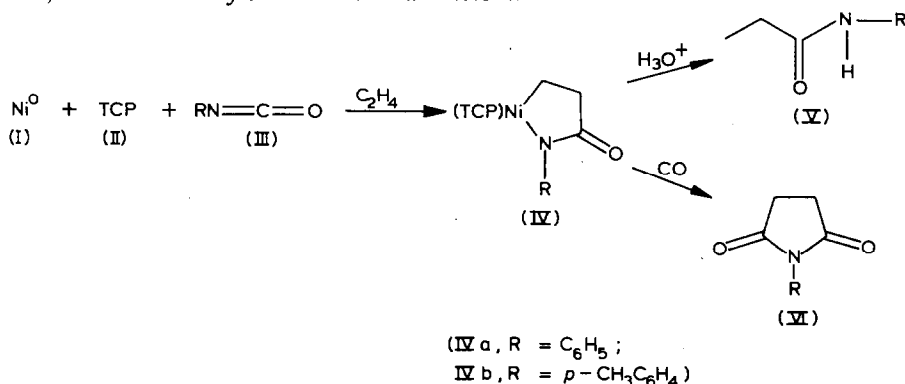
übergangsmetallkatalysierten Bildung von Iminen [3], 1,2-Dihydropyridonen [2a] und Pyronen [4] dar.

Hier wird erstmals die Synthese von Azanickelacyclopentanonen aus Alkenen und Isocyanaten an verschiedenen Ligand-Nickel(0)-Systemen beschrieben. Bemerkenswert ist die Umsetzung der durch 1/1 C-C-Kupplung hergestellten Nickelafünfringe mit weiterem Ethylen, die im Zuge einer β -H-Eliminierung letztlich zu ungesättigten Amidinen führt. Zu erwähnen ist, dass Isocyanate an Lig-Ni⁰-Systemen leicht trimerisieren [5], komplexieren [6] und unter bestimmten Bedingungen Metallheterocyclen bilden [8].

Ergebnisse und Diskussion

Herstellung der Azanickelacyclopentanone

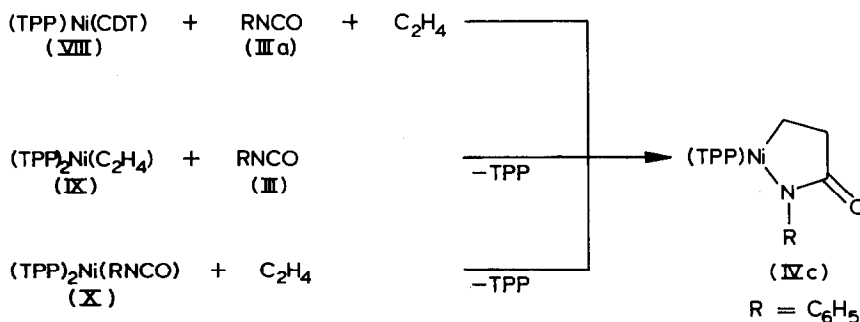
Lässt man auf eine Suspension von Bis[cyclooctadien-(1,5)]nickel [9] ((COD)₂Ni) (Ia), Tricyclohexylphosphan (II) (TCP) und Phenylisocyanat (IIIa) (Molverhältnis Ia/II/IIIa = 1/1/1) in THF bei -78°C Ethylen einwirken, so entsteht beim langsamen Erwärmen auf -10°C ein gelblich brauner diamagnetischer Feststoff IVa (75%). Das Infrarotspektrum (KBr) weist eine starke Bande bei 1510 cm⁻¹ auf, die einer C=O-Gruppe zuzuordnen ist. Die Ergebnisse der Elementaranalyse von IVa entsprechen einem Produkt, in dem die Edukte II, IIIa, Nickel und Ethylen im Molverhältnis 1/1/1/1 vorliegen. Die Hydrolyse mit Schwefelsäure (1 N) führt zu Propionsäureanilid (Va). Dieses belegt eindeutig, dass IIIa und Ethylen in IVa 1/1 gekuppelt vorliegen. Der Metallacyclus IVa nimmt bei 20°C Kohlenmonoxid (1 bar) auf, wobei N-Phenylsuccinimid VIa entsteht.



Neben (COD)₂Ni (Ia) ist zur Herstellung von IVa als Nickel(0)-Komponente auch Cyclododecatrien-(1,5,9)nickel [9] ((CDT)Ni) (Ib) geeignet. Die C-C-Verknüpfung von Phenylisocyanat mit Ethylen zum Azanickelacyclopentanon lässt sich nicht nur durch den sterisch anspruchsvollen Liganden TCP [10], sondern auch mit Triphenylphosphan (VII) (TPP) zu IVc realisieren (Schema 1). Hierzu sind jedoch 40°C erforderlich.

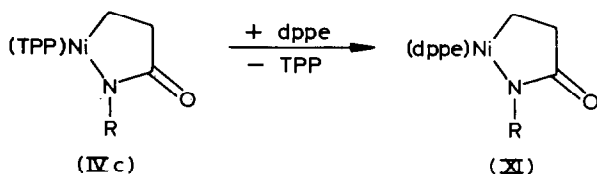
Die Herstellung der Azanickelacyclopentanone erfolgte bisher durch unmittelbare Umsetzung der Komponenten. Es ist aber auch möglich die definierten Komplexe (TPP)₂Ni(C₂H₄) [11] (IX) bzw. (TPP)₂Ni(C₆H₅NCO) [6] (X) mit dem entsprechenden Cosubstrat zur C-C-Kupplung einzusetzen. So entsteht sowohl aus IX mit Phenylisocyanat (IIIa) in Toluol bei 40°C als auch aus X mit Ethylen in THF

SCHEMA 1



bei 20°C der Komplex IVc. Aufgrund dieser Ergebnisse lässt sich nicht entscheiden, ob die C–C-Kupplung durch eine primäre Ethylen oder Isocyanat Komplexierung an Nickel eingeleitet wird.

Die Azanickelacyclopentanone IV sind in den gebräuchlichen Lösungsmitteln (Diethylether, THF, Toluol) schwerlöslich. Dies ist verständlich, wenn man berücksichtigt, dass Komplexe vom Typ IV offenbar assoziiert sind [12]. Tauscht man in IVc den einzähnigen Liganden TPP gegen das zweizähnige Bis-diphenylphosphinoethan (dppe) aus, so entsteht der lösliche Komplex XI (85%).



XI ist in CD_2Cl_2 gut löslich und bei -20°C mehrere Stunden stabil, sodass ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektren aufgenommen werden konnten. Die erhaltenen Daten stehen im Einklang mit der vorgeschlagenen Struktur (siehe Experimenteller Teil).

Wird anstelle von Ethylen ein monosubstituiertes Alken, z. B. Propen, zur Verknüpfung mit Phenylisocyanat eingesetzt, so kann die 1/1 C–C-Kupplung zu zwei regioisomeren Azanickelacyclopentanonen XII' und XII'' führen. Zur Bestimmung der Isomerenverteilung wurde Propen mit $(\text{COD})_2\text{Ni}$ (Ia) unter Zusatz von TCP und Phenylisocyanat (IIIa) in THF bei -78°C umgesetzt. Der erhaltene diamagnetische Feststoff XII (78%) weist im IR (KBr) eine starke C=O-Bande bei 1508 cm^{-1} auf. Die Hydrolyse (1 N H_2SO_4) liefert n-Butyranilid (XIII) und i-Butyranilid (XIV) im Molverhältnis 95/5 (Schema 2); d. h. die C–C-Kupplung läuft nicht regiospezifisch ab.

Die überwiegende Bildung von XII' macht deutlich, dass die C–C-Kupplung zwischen Propen und dem Isocyanat offensichtlich nicht zu dem thermodynamisch günstigeren Komplex XII'' führt (Stabilität $\text{Ni}-\text{C}_{\text{prim}} > \text{Ni}-\text{C}_{\text{sek}}$). Die bevorzugte Bildung von XII'' korreliert mit einem C–C-Kupplungsschritt in dem das negativ polarisierte C(1) des Propens mit dem elektrophilen Carbonylkohlenstoff des Isocyanats reagiert. Der zu XII führende Kupplungsschritt ist, im Gegensatz zu vergleichbaren Reaktionen beim CO_2 [1b], nur bedingt reversibel. Erwärmt man XII in THF 5 h unter Propen (1 bar) auf 40°C , so ändert sich nach der Hydrolyse das

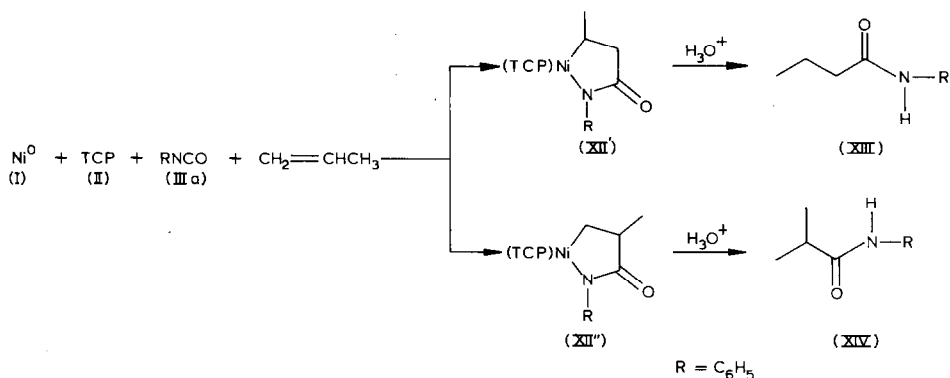
TABELLE 1

AUS ETHYLEN BZW. PROPEN MIT ISOCYANATEN (III) AM LIG-NICKEL(0)-SYSTEM ERHALTENE AZANICKELACYCLOPENTANONE IV, XI UND XII

Nr.	Ligand	Alken	RN=C=O R	Ausbeute (%)	IR(KBr) $\nu(\text{C}=\text{O})$ (cm^{-1})	Fp.(Zers.) (°C)	Elementaranalysen (Gef. (ber.) (%))				
							C	H	N	P	Ni
IVa	TCP	C ₂ H ₄	C ₆ H ₅	75	1510	170	67.10 (66.68)	9.05 (8.71)	2.66 (2.88)	6.04 (6.37)	11.61 (12.07)
IVb	TCP	C ₂ H ₄	<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	67	1515	172	67.10 (67.22)	8.93 (8.86)	2.84 (2.80)	6.11 (6.19)	11.76 (11.73)
IVc	TPP	C ₂ H ₄	C ₆ H ₅	45	1513	167	69.89 (69.27)	5.26 (5.17)	2.98 (2.99)	6.32 (6.67)	12.21 (12.54)
XI	dppe	C ₂ H ₄	C ₆ H ₅	85 ^a	1602	183	69.70 (69.56)	6.00 (5.50)	2.19 (2.32)	9.79 (10.25)	9.22 (9.72)
XII	TCP	C ₃ H ₆	C ₆ H ₅	78	1508	164	66.43 (67.22)	8.49 (8.86)	2.65 (2.80)	5.80 (6.19)	10.73 (11.73)

^a Bezogen auf eingesetztes IVc.

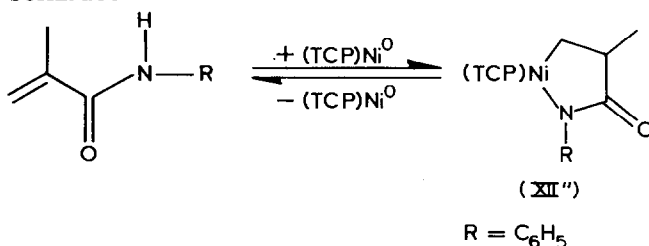
SCHEMA 2



Molverhältnis von XIII zu XIV geringfügig von 95/5 auf 91/9. Die veränderte Isomerenverteilung ist begleitet von einer Abnahme an XIII und XIV von 85 auf 57%. Dieses lässt sich durch eine unkontrollierte Abreaktion des beim Tempern freigesetzten Isocyanats erklären. Die durch oxidative Kupplung von Isocyanaten und Alkenen hergestellten Komplexe sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Der Azanickelacyclus XII'' wurde unlängst auch von Yamamoto et al. [13] jedoch durch Addition von Methacrylsäureanilid an $(\text{TCP})\text{Ni}^0$ hergestellt. Diese Reaktion ist reversibel (Schema 3).

SCHEMA 3



Im Gegensatz dazu ist der aus Ethylen und Phenylisocyanat durch C-C-Kupplung zugängliche Nickelakomplex IVa nicht auch durch Addition von Acrylsäureanilid (XV) an Ni^0 herstellbar. Darüber hinaus liefert das unsubstituierte Azanickelacyclopentanon IVa bei der Thermolyse (200°C , 10^{-6} bar) die Edukte Ethylen und Phenylisocyanat (Schema 4). Die sowohl im Methacrylsäureanilid als auch in XII'' vorhandene α -Methylgruppe hat offenbar auf das Reaktionsverhalten

SCHEMA 4

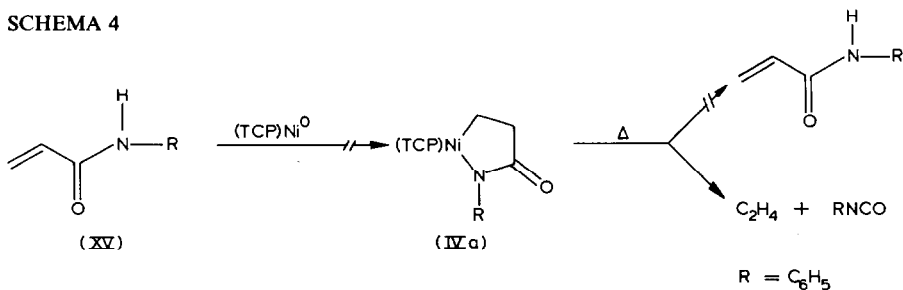
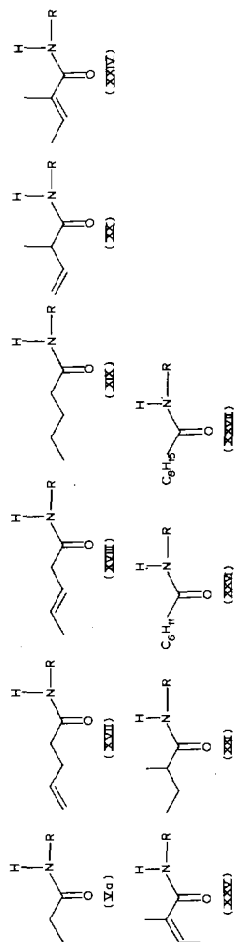


TABELLE 2

CARBONSÄUREANILIDE AUS DER UMSETZUNG DES AZANICKELCYCLOPENTANONS IVa MIT ETHYLEN (50 bar) NACH DER HYDROLYSE IN ABHÄNGIGKEIT VON DER TEMPERATUR UND DER ZEIT



Versuch	Bedingungen	Ausbeute (% , bez. auf Ni)												
		Va	XVII	XVIII	XIX	XX	XXIV	XXV	XXI	XXVI	XXVII			
1	75°C, 17 h	46.35	8.90	3.43	3.32	2.07	-	-	4.58	-	-	1.12		
2	60°C, 3 d	18.92	5.82	5.00	2.79	3.81	2.40	0.42	9.31	-	-	-		
3	75°C, 3 d	4.57	-	15.58	-	-	5.58	1.28	41.51	3.67	-	0.50		
4	100°C, 17 h	4.38	-	1.63	-	-	16.50	6.48	-	15.44	-	10.20		

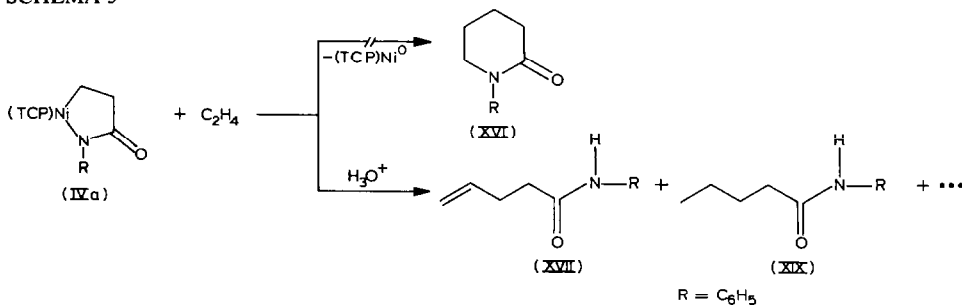
einen ausgeprägten Einfluss. Wird jedoch eine Mischung von Ia, II, IIIa und Ethylen ohne Isolierung des Metallacyclus IVa im Autoklaven 2 h auf 80°C erhitzt, so lässt sich Acrylsäureanilid (XV) (90%) isolieren [14].

Reaktion des Azanickelacyclopentanon IVa mit Ethylen

Ergebnisse

Schon mehrfach wurde darauf hingewiesen, dass die durch 1/1 Kupplung von Alkinen, 1,2-Dienen und Alkenen mit Heterokumulenen entstehenden Nickelheterocyclen mit aktivierten Alkinen unter Ringerweiterung Nickelasebenringe bilden [1]. Diese Reaktionsfolge ist ein weiterer Basisschritt hin zur Übergangsmetallkatalysierten Bildung sechsgliedriger Heterocyclen. Bekannt ist die durch Palladium katalysierte Umsetzung von 1,3-Dienen mit Isocyanaten zu substituierten Piperidonen [15]. Daher war es von Interesse zu prüfen, ob Azanickelacyclopentanone vom Typ IV mit weiterem Ethylen zu Piperidonen XVI reagieren (Schema 5).

SCHEMA 5



Lässt man auf IVa in THF bei 75°C Ethylen (50 bar) 17 h einwirken, so ergibt die hydrolytische Aufarbeitung keine Hinweise auf die Bildung von XVI. Neben Propionsäureanilid (Va) (aus IVa) werden zusätzlich Produkte gefunden, die belegen, dass IVa mit Ethylen reagiert haben muss (vgl. Tab. 2, Versuch 1). So entsteht 4-Pentensäureanilid (XVII), 3-Pentensäureanilid (XVIII), Valeriansäureanilid (XIX), 2-Methyl-3-butensäureanilid (XX) und 2-Methylbuttersäureanilid (XXI). Um den Umsatz zu erhöhen wurde in weiteren Versuchen die Reaktionszeit und die Temperatur variiert. Hierdurch kann eine nahezu vollständige Reaktion von IVa mit Ethylen erreicht werden, wobei jedoch eine Vielzahl von Amiden entsteht (Vergl. Tab. 2).

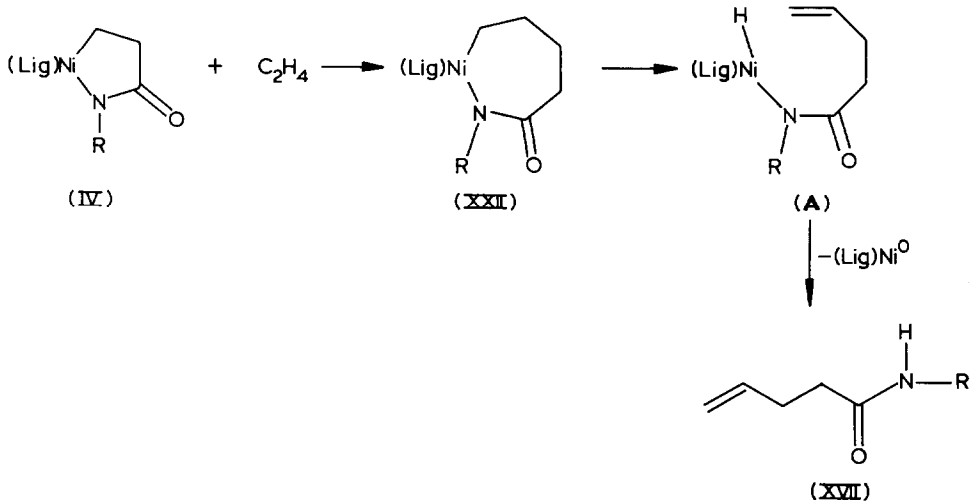
Aus der Tabelle ist zu entnehmen, dass bei längerer Laufzeit (Versuch 3) neben XVIII XXI dominiert. Wird die Reaktionstemperatur auf 100°C gesteigert (Versuch 4), so entstehen ungesättigte Carbonsäureanilide bei denen mehr als zwei Ethylene mit einem Isocyanat verknüpft sind.

Zum Mechanismus der Bildung der Pentensäureanilide

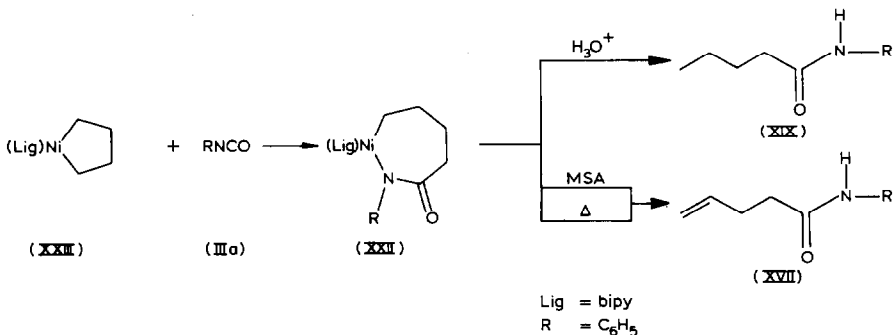
Das Auftreten von Valeriansäureanilid (XIX) und der Pentensäureanilide XVII und XVIII belegt eindeutig, dass ein Ethyleneinschub in die Nickel-Kohlenstoff- σ -Bindung von IVa unter Ausbildung eines Nickelasebenringes vom Typ XXII stattgefunden haben sollte. Durch β -H- und anschließende reduktive Eliminierung

entsteht aus dem Nickelasiebenring XVII, welches wiederum leicht zu XVIII isomerisiert. Dass die ungesättigten Anilide schon in der Reaktionslösung vorliegen und nicht erst bei der Hydrolyse freigesetzt werden, lässt sich belegen. So zeigt das IR-Spektrum der nicht protonolysierten Reaktionslösung schon eine N-H-Bande bei 3310 cm^{-1} . Zum anderen liefert die Hydrolyse keinen Wasserstoff, wodurch das Vorliegen einer Nickelhydridspezies A ausgeschlossen werden kann (Schema 6).

SCHEMA 6



Besonders anschaulich lässt sich der hier postulierte Reaktionsablauf an einem auf unabhängigen Wege hergestellten Azanickelacycloheptanon XXII darlegen. XXII wird durch Umsetzung von Phenylisocyanat (IIIa) mit 2,2'-Bipyridylnickelacyclopentanon (XXIII) [16] zugänglich. Der Metallacycloheptanon XXII liefert sowohl durch Einwirkung von Maleinsäureanhydrid als auch bei der Thermolyse (120°C) die Pentensäureanilide XVII, XVIII und 2-Pentensäureanilid. Die Hydrolyse führt, wie erwartet, zum Valeriansäureanilid (XIX).



Die Bildung der 2-Methylbutensäureanilide XX, XXIV und XXV (vergl. Tab. 2) kann durch eine Sekundärreaktion des zunächst aus IVa entstehenden Acrylsäureanilids (XV) mit weiterem Ethylen erklärt werden [17].

Die Abspaltung der ungesättigten Säureanilide aus IVa in Gegenwart von Ethylen führt zur Regenerierung des Lig-Ni⁰-Systems, sodass die Kupplungsreaktion prinzipiell katalytisch durchführbar sein sollte. Erste Versuche belegen, dass sich sowohl XVII als auch XX am Lig-Ni⁰-System aus Ethylen und Phenylisocyanat katalytisch, jedoch zur Zeit noch mit einer geringen Cyclenzahl, herstellen lassen, worüber gesondert berichtet wird [17].

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Luftausschluss in ausgeheizten Apparaturen unter Argon durchgeführt. Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert. IR-Spektren: Nicolet 7199 FT-IR; Massenspektren: Finnigan MAT CH 5 und Varian MAT CH 7 (GC-MS-Kopplung) (70 eV); ¹H-NMR-Spektren: Bruker WP 80; ¹³C-NMR-Spektren: Bruker WM 300 bei 75.46 MHz; ³¹P-NMR-Spektren (H₃PO₄ externer Standard): Bruker WP 80 bei 32.4 MHz. Die Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium der Firma Dornis & Kolbe, Mülheim a. d. Ruhr durchgeführt.

Herstellung des Azanickelacyclopentanons IVa (typische Arbeitsvorschrift)

Zu 4.14 g (15.05 mmol) (COD)₂Ni [9] (Ia) in 50 ml THF werden bei -78°C 4.22 (15.04 mmol) TCP (II), 1.79 g (15.05 mmol) Phenylisocyanat (IIIa) und 3.73 l (155 mmol) Ethylen gegeben. Unter Rühren wird innerhalb von 20 h auf -10°C erwärmt, wobei eine gelb-braune Suspension entsteht. Nach Zugabe von 50 ml Pentan wird abfiltriert, der Feststoff zweimal mit kaltem Pentan gewaschen und getrocknet.

Erhalten: 5.52 g (11.35 mmol, 75%) IVa. Die Herstellung der Komplexe IVb und XII erfolgt analog (vgl. Tab. 1).

Hydrolyse von IVa (typische Arbeitsvorschrift)

386.4 mg (0.82 mmol) IVa werden in 10 ml THF suspendiert, auf -40°C gekühlt und mit 2 ml 10 N HCl/MeOH-Lösung versetzt. Innerhalb von 5 h wird auf RT erwärmt, das Lösungsmittel abgezogen, mit Diethylether und Chloroform ausgeschüttelt, mit NaHCO₃ neutralisiert, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert.

Erhalten: 83% Va. Identisch mit Vergleichspräparat [18].

Herstellung von IVc

Durch Umsetzung von VIII mit IIIa und Ethylen. Zu 2.28 g (3.06 mmol) (TPP)Ni(CDT) [9] in 20 ml THF werden bei -78°C 0.36 g (3.02 mmol) IIIa gegeben und unter Ethylen (1 bar) innerhalb von 3 d auf 40°C erwärmt, wobei eine braune Suspension entsteht. Nach Zugabe von 30 ml Pentan wird abfiltriert, mit Pentan gewaschen und getrocknet.

Erhalten: 1.21 g (2.58 mmol, 84%) IVc.

Durch Umsetzung von (TPP)₂Ni(C₂H₄) (IX) mit IIIa. Zu 2.81 g (4.59 mmol) IX [11] in 20 ml Toluol werden bei -78°C 0.55 g (4.62 mmol) IIIa gegeben und unter Ethylen (1 bar) auf 40°C erwärmt. Nach Zusatz von 30 ml Pentan wird abfiltriert, mit Pentan gewaschen und getrocknet. Erhalten: 1.33 g. Hiervon werden 0.81 g in 20 ml Toluol unter Ethylen (1 bar) 0.5 h auf 40°C erwärmt und anschliessend filtriert.

Erhalten: 0.59 g (1.26 mmol, 45%) IVc.

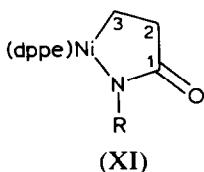
Durch Umsetzung von $(TPP)_2Ni(C_6H_5NCO)$ (X) mit Ethylen. 1.34 g (1.91 mmol) X [6] werden in 20 ml THF unter Ethylen (1 bar) innerhalb von 17 h von -78 auf $20^\circ C$ erwärmt. Nach Zusatz von 30 ml Pentan wird der Feststoff abfiltriert, gewaschen und getrocknet.

Erhalten: 0.17 g (0.36 mmol, 19%) IVc.

Herstellung von XI

Zu 0.50 g (1.07 mmol) IVc in 20 ml THF werden bei $-78^\circ C$ 0.99 g (2.50 mmol) 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan (dppe) gegeben und innerhalb von 6 h auf $20^\circ C$ erwärmt. Nach Zusatz von 20 ml Pentan wird filtriert, mit Pentan gewaschen und getrocknet.

Erhalten: 0.55 g (0.91 mmol, 85%) XI. $^{13}C\{^1H\}$ -NMR δ (ppm) in CD_2Cl_2 : C(1) 188.7 ($J(PC)$ 10.0/2.2 Hz); C(2) 38.9 ($J(PC)$ 3.1 Hz); C(3) 20.1 ($J(PC)$ 24.7/55.7 Hz). 1H -NMR: δ (ppm/ TMS_{int}) 1.06 (m, 2H); 2.37 (m, 2H, J 6.7 Hz). $^{31}P\{^1H\}$ -NMR δ (ppm/ $H_3PO_4_{ext}$): 42.0 (d, J 1.8 Hz); 59.4 (d, J 1.8 Hz).



Umsetzung von IVc mit CO (typische Arbeitsvorschrift)

0.10 g (0.21 mmol) IVc in 10 ml THF werden bei $-78^\circ C$ mit Kohlenmonoxid (1 bar) versetzt und 2 h bei $20^\circ C$ gerührt. Das Lösungsmittel wird abdestilliert, der Rückstand mit Diethylether digeriert, eingeengt und sublimiert ($80^\circ C$, 10^{-6} bar).

Erhalten: 26 mg (0.148 mmol, 71%) VIa (Identisch mit Vergleichspräparat [19]).

Hydrolyse von XII vor und nach dem Erwärmen unter Propen

225.6 mg (0.45 mmol) XII werden in 20 ml Toluol suspendiert und mit 10 ml 1 N Schwefelsäure hydrolysiert. Nach 5 h wird mit Diethylether ausgeschüttelt, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert.

Erhalten: 62.4 mg (0.38 mmol; 85%) XIII und XIV im rel. Molverhältnis von 95/5.

0.24 g (0.49 mmol) XII werden in 20 ml Toluol suspendiert und unter Propen (1 bar) 5 h auf $40^\circ C$ erwärmt. Dann wird mit 10 ml 1 N Schwefelsäure hydrolysiert, mit Diethylether ausgeschüttelt, getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Die Reinigung erfolgt chromatographisch an Kieselgel 60 (Elutionsmittel Toluol/Diethylether 1/1).

Erhalten: 44.0 mg (0.27 mmol; 57%) XIII und XIV. Identisch mit Referenzsubstanzen. Molverhältnis von XIII/XIV 91.9.

Umsetzung von IVa mit Ethylen (Tab. 2)

1.24 g (2.55 mmol) IVa werden in einem Autoklaven in 60 ml THF suspendiert. Anschliessend werden 50 bar C_2H_4 aufgepresst und langsam auf $100^\circ C$ erwärmt. Nach 17 h wird entspannt, das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand in Diethyl-

ether aufgenommen, mit 1 *N* Schwefelsäure hydrolysiert, mit Diethylether ausgeschüttelt und nach Trocknen über Magnesiumsulfat das Lösungsmittel abdestilliert.

Die Analyse erfolgt mit Hilfe der Gaschromatographie. Die Ergebnisse sind in Tab. 2 aufgeführt.

Herstellung von XXII

0.83 g (3.06 mmol) XXIII [16] werden mit 0.36 g (3.06 mmol) IIIa in 50 ml THF bei 60°C 16 h und anschliessend 7 h bei 75°C umgesetzt; der rote Niederschlag wird abfiltriert, mit THF gewaschen und bei 10⁻⁶ bar getrocknet.

Erhalten: 0.98 g (2.51 mmol; 82%) XXII. Gef.: C, 63.90; H, 5.39; N, 11.09; Ni, 15.59. C₂₁H₂₁N₃ONi (390.12) ber.: C, 64.65; H, 5.43; N, 10.77; Ni, 15.05%. IR (KBr): 1575 cm⁻¹ (ν (C=O)). Fp. 170°C (Zers).

Hydrolyse von XXII

0.49 g (1.81 mmol) XXII werden in Diethylether suspendiert und mit 10 ml 1 *N* Schwefelsäure versetzt. Nach 5 h wird mit Diethylether ausgeschüttelt, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen.

Erhalten: 261.4 mg (1.48 mmol; 82%) XIX. Identisch mit Vergleichspräparat.

Thermolyse von XXII

0.36 g (0.92 mmol) XXII werden in 50 ml Toluol suspendiert und 3 d unter Rückfluss erwärmt. Anschliessend wird mit 1 *N* Schwefelsäure hydrolysiert, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen.

Erhalten: 4.38 (0.025 mmol; 2.75%) XVII. 12.34 mg (0.070 mmol; 7.70%) XVIII. 14.23 mg (0.080 mmol; 8.69%) XIX. 16.77 mg (0.096 mmol; 10.45%) 2-Pentensäureanilid.

Dank

Frau M. Behrens danken wir für die sorgfältige Mithilfe bei der Durchführung der Experimente.

Literatur

- (a) G. Burkhardt und H. Hoberg, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 75; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) 76; *Angew. Chem. Suppl.*, (1982) 147; (b) H. Hoberg, D. Schaefer, G. Burkhardt, C. Krüger und M.J. Romão, *J. Organomet. Chem.*, 266 (1984) 203; (c) H. Hoberg und D. Schaefer, *J. Organomet. Chem.*, 236 (1982) C28; (d) H. Hoberg und D. Schaefer, *J. Organomet. Chem.*, 251 (1983) C51; (e) D. Walther, E. Dinjus, J. Sieler, N.N. Thanh, W. Schade und I. Leban, *Z. Naturforsch. B*, 38 (1983) 835; (f) H. Hoberg und B.W. Oster, *J. Organomet. Chem.*, 266 (1984) 321; (g) D. Walther, E. Dinjus, J. Sieler, J. Kaiser, O. Lindquist und L. Anderson, *J. Organomet. Chem.*, 240 (1982) 289; (h) K. Sümmermann, Diplomarbeit Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität, Bonn 1982; (i) J. Kaiser, J. Sieler, U. Braun, L. Golić, E. Dinjus und D. Walther, *J. Organomet. Chem.*, 224 (1982) 81.
- (a) H. Hoberg und B.W. Oster, *J. Organomet. Chem.*, 234 (1982) C35; (b) H. Hoberg und K. Sümmermann, *J. Organomet. Chem.*, 275 (1984) 239; (c) H. Hoberg und K. Sümmermann, *J. Organomet. Chem.*, 253 (1983) 383; (d) H. Hoberg und K. Sümmermann, *J. Organomet. Chem.*, 264 (1984) 379.
- (a) H. Hoberg und K. Sümmermann, *Z. Naturforsch. B*, 39 (1984) 1032; (b) J. Drapier, M.T. Hoornaerts, A.J. Hubert und P. Teyssié, *J. Mol. Catal.*, 11 (1981) 53.

- 4 H. Hoberg und D. Schaefer, *J. Organomet. Chem.*, 238 (1982) 383.
- 5 T. Kashiwagi, M. Hidai, Y. Uchida und A. Misono, *J. Polymer Sci.*, 8 (1970) 173.
- 6 H. Hoberg und J. Korff, *J. Organomet. Chem.*, 150 (1978) C20.
- 7 H. Hoberg und B.W. Oster, *J. Organomet. Chem.*, 252 (1983) 359.
- 8 H. Hoberg, B.W. Oster, C. Krüger und Y.H. Tsay, *J. Organomet. Chem.*, 252 (1983) 365.
- 9 B. Bogdanović, M. Kröner und G. Wilke, *Ann. Chem.*, 699 (1966) 1.
- 10 C.A. Tolman, in: M. Tsutsui, Y. Ishii und H. Yaoseng (Hrsgb), *Fundamental Research in Organometallic Chemistry*, van Nostrand Reinhold Co. Inc., New York 1982, S. 483; C.A. Tolman, *J. Am. Chem.Soc.*, 92 (1970) 2956.
- 11 G. Wilke und G. Herrmann, *Angew. Chem.*, 74 (1962) 693.
- 12 K. Sano, T. Yamamoto und A. Yamamoto, *Chem. Lett.*, 1982, 695 (Vgl. dort zit. Lit. 3).
- 13 T. Yamamoto, K. Igarashi, S. Komiya und A. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 7448.
- 14 H. Hoberg, K. Sümmermann und A. Milchereit, *Angew. Chem. im Druck*.
- 15 J. Tsuji, *Acc. Chem. Res.*, 6 (1973) 8.
- 16 P. Binger, M.J. Doyle, C. Krüger und Y.-H. Tsay, *Z. Naturforsch. B*, 34 (1979) 1289.
- 17 H. Hoberg, K. Sümmermann, M.E. Hernandez und A. Milchereit, *J. Organomet.Chem.*, in Vorbereitung.
- 18 J. Bishop Tingle und F.C. Blanck, *J. Am. Chem. Soc.*, 30 (1908) 1395, 1408.
- 19 A. Laurent und C. Gerhardt, *Ann. Chem.*, 68 (1848) 15.