

## DIENCARBONSÄUREAMIDE AUS 1,3-DIENEN, KOHLENMONOXID UND SEK.-AMIN AN NICKEL(II)-KOMPLEXEN

HANS JOSEF RIEGEL und HEINZ HOBERG\*

*Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Postfach 01 13 25, D-4330 Mülheim a.d. Ruhr (B.R.D.)*

(Eingegangen den 16. August 1983)

### Summary

1,3-Dienes such as butadiene, isoprene or piperylene react with carbon monoxide and secondary amines in the presence of  $(Et_2NH)_2Ni^{II}$ -salts to form amides of 2,4-diene carboxylic acids. An example is the formation of  $CH_2=CHCH=CHCONEt_2$  (47%) from butadiene. A reaction scheme is suggested.

### Zusammenfassung

Die Umsetzung von 1,3-Dienen wie Butadien, Isopren bzw. Piperylen mit Kohlenmonoxid und sek.-Amin führt an  $(Et_2NH)_2Ni^{II}$ -Salzen zu 2,4-Diencarbonsäureamiden; dabei reagiert z.B. Butadien zu  $CH_2=CHCH=CHCONEt_2$  (47%). Eine Reaktionsfolge wird vorgestellt.

---

### Einleitung

Die Carbonylierung ungesättigter Kohlenwasserstoffe in Gegenwart protonenaktiver Verbindungen führt bekanntermassen bei Alkinen zu Acrylsäure- und bei Alkenen zu Carbonsäurederivaten [1].

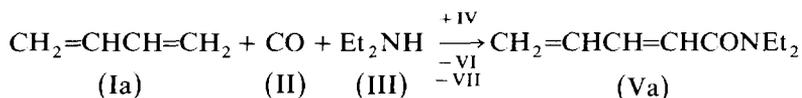
Wir berichteten unlängst, dass die Carbonylierung von monosubstituierten Alkinen bzw. Acetylen dann jedoch unter Erhalt der Dreifachbindung abläuft, wenn die Umsetzung an  $Ni^{II}$ -Verbindungen unter basischen Bedingungen durchgeführt wird [2].

Wir zeigen nun, dass dieses Reaktionsprinzip auch auf 1,3-Diene ausgedehnt werden kann, wobei unter Erhalt des Diengerüsts die entsprechenden Säurederivate entstehen.

### Ergebnisse

Lässt man in einem Rührautoklaven 1,3-Butadien (Ia) mit Kohlenmonoxid (II) (bei ca. 3.5 bar mit  $P_{CO}$  ca. 0.6 bar) und  $Et_2NH$  (III) unter Zusatz von

(Et<sub>2</sub>NH)<sub>2</sub>NiBr<sub>2</sub> (IV) in THF/Ether bei 70°C einwirken, so entsteht das 2,4-Pentadiencarbonsäureamid (Va), wobei gleichzeitig das Ammoniumsalz (VI) und Ni(CO)<sub>4</sub> (VII) anfällt.



Die Umsetzung von I mit II und III an IV zu Va verläuft jedoch nicht einheitlich, da sie von verschiedenen Nebenreaktionen begleitet ist. So entsteht aus II und III das Oxamid VIII [3], sowie aus Ia und III das 2,7-Octadienyldiethylamin IX [4] und ausserdem aus Ia noch Polybutadien.

Durch Variation der Parameter (*P*, *T*, *C*) sind die Nebenreaktionen weitgehend zu beeinflussen.

So bewirkt:

(a) die Erhöhung des Partialdruckes an CO von  $P_{\text{CO}} = 0.6$  auf  $\geq 1.0$  bar eine erhöhte Oxamidbildung (VIII) von 31 auf ca. 60%, wobei hingegen die Ausbeute an Va von 47 auf ca. 15% abnimmt;

(b) ein verminderter Partialdruck an CO von  $P_{\text{CO}} = 0.6$  auf  $\leq 0.3$  bar, dass das Oxamid VIII nur noch in Spuren gebildet wird und auch jetzt die Ausbeute an Va auf 20% sinkt; darüber hinaus kommt es jedoch zur verstärkten Bildung von Polybutadien (unbekannter Struktur);

(c) eine Temperaturerniedrigung von 70 auf 20°C bei  $P_{\text{CO}}$  ca. 0.6 bar, ebenso die bevorzugte Bildung an Oxamid VIII auf 50% und gleichzeitige Abnahme an Va auf ca. 7%;

(d) eine Temperaturerhöhung von 70 auf 110°C keine signifikante Änderung der Ausbeuten an Va bzw. VIII;

(e) eine Änderung des Molverhältnisses von Amin/Ni<sup>II</sup>-Salz (III/IV von 3.5/1 auf 10/1) in Abhängigkeit vom  $P_{\text{CO}}$  folgendes:

(e') bei  $P_{\text{CO}} \geq 1$  bar; die unter (a) aufgeführte Produktzusammensetzung;

(e'') bei  $P_{\text{CO}} \leq 0.3$  bar; wiederum Abnahme sowohl der Ausbeuten an Va auf 14% und des Oxamids VIII auf ca. 5%, hingegen wird nun eine katalytische Bildung von 2,7-Octadienyldiethylamin (IX) beobachtet.

Die Ergebnisse machen deutlich, dass sowohl die Temperatur, als auch insbesondere der Partialdruck von CO die Reaktion im Sinne Ia → Va entscheidend beeinflussen.

Die für Butadien (Ia) ermittelten günstigen Reaktionsbedingungen sind im experimentellen Teil detailliert aufgeführt. Sie wurden auch auf die methylsubstituierten 1,3-Diene wie Isopren (Ib) bzw. Piperylen (Ic) angewendet.

Die hierbei ermittelten Ausbeuten sind in der Tabelle 1 zusammengestellt.

## Diskussion

Für die Bildung von V schlagen wir folgenden Reaktionsablauf vor: Zunächst entsteht aus (Et<sub>2</sub>NH)<sub>2</sub>NiBr<sub>2</sub> (IV) mit CO und Et<sub>2</sub>NH unter Abspaltung von HBr als Et<sub>2</sub>NH<sub>2</sub><sup>+</sup>Br<sup>-</sup> (VI) die Carbamoylverbindung X (Schema 1).

Dann inseriert in die Ni-C-σ-Bindung von X das 1,3-Dien z.B. Ia gemäss einer 1,2-Addition im Sinne Ni → C<sup>2</sup> zum h<sup>1</sup>-Allylsystem (XIa), welches zum energetisch

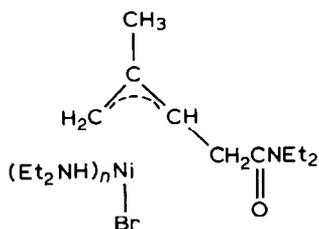


TABELLE 1

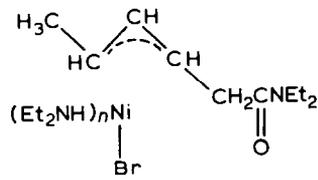
2,4-DIENCARBONSÄUREAMIDE Va, Vb, Vc (%) AUS DEN 1,3-DIENEN Ia, Ib, Ic, Et<sub>2</sub>NH (III), (Et<sub>2</sub>NH)<sub>2</sub>NiBr<sub>2</sub> (IV) (Molverhältnis: I/III/IV = 15/3.5/1) und CO (II)

1,3-Dien	$P_{\text{ges.}}^a$ (bar)	$P_{\text{CO}}$ (bar)	$T$ (°C)	Zeit <sup>b</sup> (h)	Produkt	Ausbeute (%)
H <sub>2</sub> C=CHCH=CH <sub>2</sub> (Ia)	3.5–4	0.5–0.7	70	12	H <sub>2</sub> C=CHCH=CHCONEt <sub>2</sub> (Va)	47
H <sub>2</sub> C=C(CH <sub>3</sub> )CH=CH <sub>2</sub> (Ib)	1.7–2	0.6–0.9	80	20	H <sub>2</sub> C=C(CH <sub>3</sub> )CH=CHCONEt <sub>2</sub> (Vb)	32
CH <sub>3</sub> CH=CHCH=CH <sub>2</sub> <sup>c</sup> (Ic)	1.6–1.9	0.6–0.9	80	24	CH <sub>2</sub> CH=CHCH=CHCONEt <sub>2</sub> <sup>d</sup> (Vc)	27

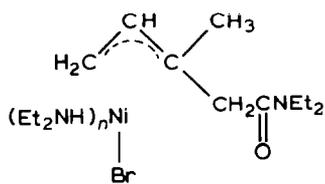
<sup>a</sup>  $P_{\text{ges.}}$  = Summe der Partialdrücke von 1,3-Dien, Ether, THF, Amin und Kohlenmonoxid. <sup>b</sup> Die hier angegebenen Reaktionszeiten verringern sich bei Einsatz von (Et<sub>2</sub>NH)<sub>2</sub>NiI<sub>2</sub> auf ca. die Hälfte; jedoch ein signifikanter Einfluss auf die Ausbeute an V wird nicht festgestellt. <sup>c</sup> Piperylen: *cis/trans* = 33/67. <sup>d</sup> Isomeren-Verhältnis nicht bestimmt.



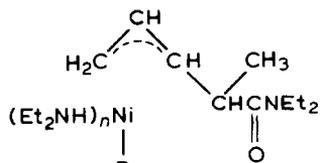
(XII a)



(XII b)



(XIII a)



(XIII b)

SCHEMA 2

sertionsreaktion" von Kohlendioxid in  $\alpha$ -vinylische C–H-Bindungen entsprechender 1,3-Diene vergleichbar [6].

### Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter Luftausschluss mit Argon als Schutzgas durchgeführt; zur Aufnahme der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren diente das WP 80 FT (80 MHz) und das WH400 von Bruker, das Lösungsmittel war  $\text{CDCl}_3$  mit TMS als innerem Standard. Die Massenspektren wurden mit dem Finnigan MAT CH5 und die IR-Spektren mit dem Nicolet 7199 FT-IR gemessen. Als Reaktionsgefäß diente ein V4A Stahlauto-klav (200 ml) Eigenbau MPI Mülheim, Manometer bis max. 6 bar, Skalenwert: 0.05 bar der Fa. WIKA.

### Darstellung von Va

In einem 200 ml Rührautoklaven werden 3.65 g (10 mmol)  $(\text{Et}_2\text{NH})_2\text{NiBr}_2$  [7] (VI) in 100 ml THF/Ether (2/1) suspendiert, dann gibt man 2.56 g (3.6 ml, 35 mmol) Diethylamin und 8.1 g (150 mmol) Butadien zu. Nach dem Verschliessen wird auf  $-40^\circ\text{C}$  gekühlt, die Argonatmosphäre mit der Ölpumpe abgezogen und anschließend auf  $70^\circ\text{C}$  ( $\pm 2^\circ\text{C}$ ) erwärmt. Bei dieser Temperatur stellt sich ein Innendruck von ca. 2.7 bar ein (ergibt sich aus den Partialdrücken von THF,  $\text{Et}_2\text{O}$ ,  $\text{Et}_2\text{NH}$  und Butadien). Unter Rühren wird nun Kohlenmonoxid aufgepresst bis zu einem Gesamtdruck von ca. 3.5 bar ( $\pm 0.3$  bar) (somit ein  $P_{\text{CO}}$  0.5–0.7 bar) und gibt verbrauchtes CO kontinuierlich nach.

Nach einer Reaktionszeit von ca. 12 h wird die abgekühlte Suspension (farblosler Niederschlag von  $\text{Et}_2\text{NH}_2^+\text{Br}^-$ ) mit ca. 20 ml 2 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  hydrolysiert und aufgearbeitet (Vorsicht:  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ !!). Die Phasen werden getrennt und die wässrige

Phase zur vollständigen Extraktion von Va mehrfach mit  $\text{CHCl}_3$  ausgeschüttelt, die organischen Phasen vereinigt, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand bei ca.  $10^{-4}$  bar und 75 bis  $85^\circ\text{C}$  umkondensiert. Das Kondensat (1.6 g) wird über eine Säule ( $l$  40,  $\varnothing$  3 cm) gepackt mit Florisil (150–200 Mesh) Elutionsmittel Ether/Hexan (10/1) aufgetrennt.

Erhalten: 2. Fraktion: 0.72 g (4.7 mmol, 47%) (Va); 3. Fraktion: 0.62 g (3.1 mmol, 31%) (VIII). Va ist identisch mit Referenzverbindung [8]; nachgewiesen durch IR, MS und  $^1\text{H-NMR}$ .

#### *Darstellung von Vb*

Ausführung wie unter Va beschrieben.

Eingesetzt: 4.70 g (12.88 mmol)  $(\text{Et}_2\text{NH})_2\text{NiBr}_2$  (IV); 3.3 g (45.1 mmol)  $\text{Et}_2\text{NH}$ ; 13.2 g (193.2 mmol) Isopren (Ib) in 100 ml THF/Ether (2/1). Reaktionstemperatur  $80 (\pm 2)^\circ\text{C}$ ; Reaktionszeit 20 h;  $P$  aus THF,  $\text{Et}_2\text{O}$ ,  $\text{Et}_2\text{NH}$  und Isopren bei  $80^\circ\text{C}$  ca.  $1.3 (\pm 0.1)$  bar;  $P_{\text{CO}}$  aufgespresst ca. 0.6–0.8 bar,  $P_{\text{ges}}$  ca.  $2.0 (\pm 0.2)$  bar.

Protonolyse wie beschrieben. Erhalten als Rückstand ca. 2.1 g. Trennung durch Säulenchromatographie, Elutionsmittel Ether.

Erhalten: 2. Fraktion: 0.69 g (4.12 mmol, 32%) (Vb); 3. Fraktion: 1.02 g (5.08 mol, 39.6%) (VIII). Vb ist identisch mit der Referenzverbindung [9]; nachgewiesen durch IR, MS und  $^1\text{H-NMR}$ .

#### *Darstellung von Vc*

Ausführung wie zur Darstellung von Va bzw. Vb beschrieben.

Eingesetzt: 3.90 g (10.69 mmol)  $(\text{Et}_2\text{NH})_2\text{NiBr}_2$  (IV); 2.74 g (37.42 mmol)  $\text{Et}_2\text{NH}$ ; 10.92 g (160.4 mmol) Piperylen (Ic), (*cis/trans* = 33/67); 100 ml THF/Ether (2/1). Reaktionstemperatur  $80 (\pm 2)^\circ\text{C}$ . Eigendruck (ohne CO) ca.  $1.0 (\pm 0.1)$  bar; CO aufgespresst ca. 0.65–0.8 bar; resultierender  $P_{\text{ges}}$  ca.  $1.8 (\pm 0.2)$  bar. Reaktionszeit 24 h. Erhaltener Rückstand ca. 1.8 g. Aufarbeitung wie beschrieben; Elutionsmittel Ether.

Erhalten: 2. Fraktion: 0.49 g (2.93 mmol, 27.4%) (Vc); 3. Fraktion: 0.94 g (4.7 mmol, 44%) (VIII). Vc ist identisch mit der Referenzverbindung [10], nachgewiesen durch IR, MS und  $^1\text{H-NMR}$ .

#### *Katalytische Darstellung von 2,7-Octadienyldiethylamin (IX)*

Ausführung wie unter Va beschrieben.

Eingesetzt: 5.5 g (15 mmol)  $(\text{Et}_2\text{NH})_2\text{NiBr}_2$  (IV); 11 g (150 mmol)  $\text{Et}_2\text{NH}$ ; 12.2 g (225 mmol) 1,3-Butadien. Reaktionstemperatur  $70 (\pm 2)^\circ\text{C}$ . Reaktionszeit 12 h.  $P$  aus THF,  $\text{Et}_2\text{NH}$ , Ether und 1,3-Butadien ca.  $3.0 (\pm 0.2)$  bar  $P_{\text{CO}}$  0.2–0.3 bar,  $P_{\text{ges}}$   $3.3 (\pm 0.2)$  bar. Protonolyse wie beschrieben. Erhalten als Rückstand 5.9 g. Trennung durch Destillation.

Erhalten: 1. Fraktion: 5.23 g (28.9 mmol, 193% bez. auf IV) IX, gelbes Öl,  $K_p$   $38^\circ\text{C}$  (0.05 Torr). 2. Fraktion: 0.32 g (2.1 mmol, 14%) Va. Das so hergestellte IX ist identisch mit der Referenzverbindung [4] (IR, MS und  $^1\text{H-NMR}$ ).

#### **Dank**

Wir danken Herrn O. Hilbeck für die sorgfältige und gewissenhafte Mitarbeit.

## Literatur

- 1 J. Falbe, *New Syntheses with Carbon Monoxide*, (Reactivity and Structure Concepts in Organic Chemistry 11) Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 1980; dort A. Mullen, *Carbonylations Catalyzed by Metal Carbonyls-Reppe Reactions*, 243 (263, 275).
- 2 H. Hoberg und H.J. Riegel, *J. Organomet. Chem.*, 241 (1983) 245.
- 3 (a) H. Hoberg und H.J. Riegel, *J. Organomet. Chem.*, 236 (1982) C53, (b) H. Hoberg, J. Fañanás und H.J. Riegel, *J. Organomet. Chem.*, 254 (1983) 267.
- 4 D. Rose, *Tetrahedron Lett.*, (1972) 4197.
- 5 W. Funakoshi, T. Urasaki und H. Fujimoto, *Japan Kokai* 75, 130, 714; *C.A.* 84 (1976) 43356.
- 6 H. Hoberg und D. Schaefer, *J. Organomet. Chem.*, 255 (1983) C15.
- 7 E. Uhlig und K. Staiger, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 336 (1965) 180.
- 8 Die der Vergleichsverbindung zugrunde liegende 2,4-Pentadiencarbonsäure wurde nach R.M. Coates in *Organic Syntheses* 59 (1980) 1 hergestellt; diese dann mit Thionylchlorid und nachfolgender Aminolyse in Va umgewandelt.
- 9 Die der Vergleichsverbindung Vb zugrunde liegende 4-Methyl-2,4-Pentadiencarbonsäure wurde entsprechend der voranstehenden Lit. 8 hergestellt und mit Thionylchlorid und anschließender Aminolyse zu Vb umgesetzt.
- 10 In Anlehnung zur Herstellung von Va und Vb wurde Sorbinsäure mit Thionylchlorid und nachfolgender Aminolyse in Vc übergeführt.