

### Preliminary communication

---

## REAKTIONSSTEUERUNG BEI UMSETZUNG DISUBSTITUIERTER ALKINE MIT KOHLENMONOXID AN NICKEL(II)-KOMPLEXEN

HEINZ HOBERG\* und F. JAVIER FAÑANÁS

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

(Eingegangen den 30. November 1983)

### Summary

Depending on temperature and pressure, 2-butyne reacts with s-amines and carbon monoxide in nickel(II) complexes, either stoichiometrically or in a catalytic manner.

---

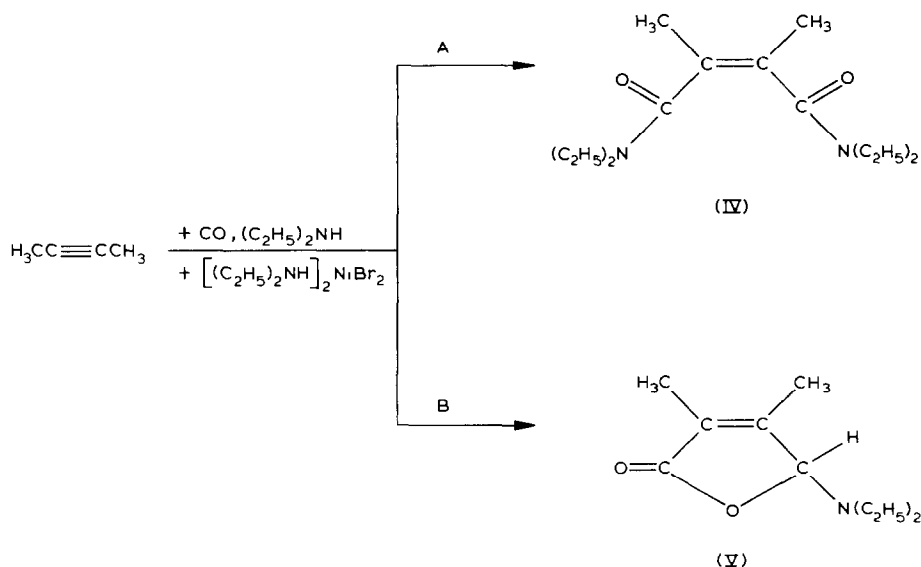
Nickel(II)-Komplexe reagieren unter basischen Bedingungen mit Kohlenmonoxid und sek.-Aminen zu Oxalsäurederivaten [1], bei Zugabe monosubstituierter Alkine oder Acetylen zu Acetylen-carboxamiden [2] und in Gegenwart von 1,3-Dienen zu Diencarbonsäureamiden [3].

Wir haben unsere Untersuchungen auf disubstituierte Alkine ausgedehnt und fanden, dass in Abhängigkeit von der Temperatur und dem Kohlenmonoxid-Druck verschiedenartige Reaktionsfolgen eintreten. So dominiert im Temperaturbereich um ca. 70°C und bei einem Druck von ca. 15 bar eine stöchiometrische Reaktion, wird hingegen die Temperatur auf ca. 100°C erhöht und gleichzeitig der Druck um ca. eine Zehnerpotenz auf 1 bar gesenkt, so erfolgt eine katalytische Umsetzung.

Lässt man auf eine Suspension von  $[(C_2H_5)_2NH]_2NiBr_2$  (I), 2-Butin (II) und  $(C_2H_5)_2NH$  (III) (Molverhältnis I/II/III = 1/5/3) in THF/Ether bei 70°C Kohlenmonoxid von  $P(CO)$  15 bar einwirken, so entsteht gemäss A das *cis*-Doppelcarbamoylierungsprodukt (IV) in ca. 91% Ausbeute (stöchiometrische Reaktion).

Wird jedoch I mit II und III (Molverhältnis 1/50/50) bei  $T \approx 100^\circ C$  und  $P(CO) \approx 1$  (!) bar umgesetzt, so entsteht gemäss B der Heterocyclus V in einer katalytischen Reaktion mit ca. 15 Cyclen bezogen auf I. Als Nebenprodukte werden IV und Tetramethylcyclopent-2-enon [4] (VI) gebildet.

Die Ausdehnung dieser unerwarteten Reaktionssteuerung auf andere Alkine, Alkene, Diene usw., sowie die Aufklärung des Reaktionsablaufes ist Gegenstand weiterer Untersuchungen.



### Experimentelles

Als Reaktionsgefäß dienten V4A Stahlautoklaven (200 und 100 ml) Eigenbau MPI Mülheim. Manometer: (a) bis max. 25 bar, (b) bis max. 6 bar, Skalenwert: 0.05 bar.

**Darstellung von IV.** In einem 200 ml Rührautoklaven werden 3.6 g (9.87 mmol)  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}]_2\text{NiBr}_2$  (I) [5] in 90 ml THF/Ether (2/1) suspendiert, dann gibt man 2.2 g (3.0 ml, 29.61 mmol) Diethylamin und 2.67 g (3.93 ml, 49.35 mmol) 2-Butin zu. Anschliessend wird auf ca.  $70^\circ\text{C}$  ( $\pm 2^\circ\text{C}$ ) erwärmt. Bei dieser Temperatur stellt sich ein Innendruck von ca. 1.2 bar ein. Unter Rühren wird nun Kohlenmonoxid aufgepresst bis zu einem Gesamtdruck von ca. 16 bar, nach ca. 1 h ist der Druck auf ca. 6 bar abgefallen. Das erkaltete Reaktionsgemisch wird mit ca. 20 ml 2 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  hydrolysiert (Vorsicht  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ), die wässrige Phase mit Ether extrahiert, die organische Phase über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand (ca. 3.5 g) destilliert. Erhalten: 2.28 g (8.98 mmol, 91%) IV, Kp.  $81\text{--}82^\circ\text{C}/0.001$  bar. Elementanalyse: Gef.: C, 65.99; H, 10.39; N, 11.13.  $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2$  (254.4) ber.: C, 66.10; H, 10.30; N, 11.01%. MS:  $m/z$  254 ( $M^+$ ); IR (Kap.):  $1630 \nu(\text{C}=\text{O}) \text{ cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 0.95–1.3 (m, 12H); 1.85 (s, 6H); 3.1–3.6 (m, 8H);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 12.67, 14.10, 15.74 ( $\text{CH}_3$ ); 38.21, 42.80, ( $\text{CH}_2$ ); 128.84 (=C); 170.93 (C=O).

**Darstellung von V.** In einem 100 ml Rührautoklaven werden 0.81 g (2.22 mmol)  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}]_2\text{NiBr}_2$  (I) [5] in 45 ml THF/Ether (2/1) suspendiert, dann gibt man 7.3 g (10.3 ml, 100 mmol) Diethylamin und 5.4 g (8 ml, 100 mmol) 2-Butin zu. Anschliessend wird auf ca.  $100^\circ\text{C}$  ( $\pm 2^\circ\text{C}$ ) erwärmt, wobei sich ein Eigendruck von ca. 2.5 bar einstellt. Nun wird unter Rühren Kohlenmonoxid aufgepresst bis zu einem Gesamtdruck von ca. 3.5 bar ( $\pm 0.2$  bar) (somit  $P(\text{CO}) \sim 1$  bar) und gibt verbrauchtes CO kontinuierlich nach.

Nach einer Reaktionszeit von ca. 2 Tagen wird die abgekühlte Suspension mit 20 ml 2 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  hydrolysiert (Vorsicht  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ), mit Ether extrahiert, die organische Phase über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und vom Lösungsmittel befreit.

Der Rückstand (ca. 10 g) wird über eine Säule ( $l$  60,  $\phi$  3 cm) gepackt mit Kieselgel 60, Elutionsmittel Ether aufgetrennt. 1. Fraktion: Gemisch aus V und VI. 2. Fraktion: IV. Fraktion 1 wurde mit der präparativen GC getrennt. Erhalten: 6.03 g (32.95 mmol, 33%) V; das entspricht 15 Katalysezyklen bezogen auf I. Kp. 46–48°C/0.01 bar. Elementaranalyse: Gef.: C, 65.37; H, 9.45; N, 7.72.  $C_{10}H_{17}NO_2$  (183.3) ber.: C, 65.54; H, 9.35; N, 7.64%. MS:  $m/z$  183 ( $M^+$ ); IR (Kap.): 1750  $\nu(C=O)$ ; 1692  $\nu(C=C)$ ; 1100  $\nu(C-N)$   $cm^{-1}$ .  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  (ppm) 1.04 (t, 6H,  $CH_3-CH_2$ ); 1.79, 1.84 (m, 6H,  $CH_3-C=$ ); 2.62 (q, 4H,  $CH_2$ ); 5.51 (m, 1H CH).  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  (ppm) 8.64, 12.18, 13.49, ( $CH_3$ ); 42.08 ( $CH_2$ ); 98.53 (CH); 126.83 ( $=C-C=O$ ); 155.11 ( $=C-C-N$ ); 173.29 ( $C=O$ ).

## Literatur

- 1 H. Hoberg, F.J. Fañanás und H.J. Riegel, *J. Organomet. Chem.*, 254 (1983) 267.
- 2 H. Hoberg und H.J. Riegel, *J. Organomet. Chem.*, 241 (1983) 245.
- 3 H.J. Riegel und H. Hoberg, *J. Organomet. Chem.*, 260 (1984) 121.
- 4 W. Best, B. Fell und G. Schmitt, *Chem. Ber.*, 109 (1976) 2920, beschreiben die Darstellung von VI aus CO und 2-Butin an  $Ni^0$  unter "sauren" Bedingungen.
- 5 E. Uhlig und K. Staiger, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 336 (1965) 180.

## JOURNAL OF ORGANOMETALLIC CHEMISTRY Vol. 262, No. 2.

### AUTHOR INDEX

- |                               |                     |                        |
|-------------------------------|---------------------|------------------------|
| Adams, R.D., 243              | Hänig, K., 143      | Pattiasina, J.W., 157  |
| Andrianov, V.G., 201          | Herrmann, W.A., 253 | Pfisterer, H., 253     |
| Auffret, J., C19              | Hiraki, K., C11     | Pichon, R., C19        |
| Baird, G.J., 215              | Hoberg, H., C24     | Pierpoint, C., 263     |
| Baran, A.M., 201              | Horváth, I.T., 243  | Postnov, V.N., 201     |
| Bauer, Ch., 253               | Howell, J.A.S., 227 | Ries, M., C14          |
| Bellefon, C. de Méric de, C14 | Huggins, J.M., 253  | Rosé, J., 223          |
| Braunstein, P., 223, C14      | Iwamoto, A., C11    | Rühlmann, K., 143      |
| Courtot, P., C19              | Jones, R.H., 151    | Rumin, R., C19         |
| Curzon, E., 263               | Kaim, W., 171       | Salaun, J.Y., C19      |
| Davies, S.G., 215             | Kuksenko, E.L., 137 | Sazonova, V.A., 201    |
| De Méric de Bellefon, C., C14 | Kumar, R., 227      | Segmüller, B.E., 243   |
| Fañanás, F.J., C24            | Manning, A.R., 227  | Seyferth, K., 179, 191 |
| Golding, B.T., 263            | Mathur, P., 227     | Stephens, F.S., 227    |
| Golodov, V.A., 137            | Nieman, J., 157     | Struchkov, Yu.T., 201  |
| Grosse-Ruyken, H., 143        | Onishi, M., C11     | Taube, R., 179, 191    |
| Hamor, T.A., 151              |                     | Teuben, J.H., 157      |
|                               |                     | Waters, B.W., 263      |
|                               |                     | Ziegler, M.L., 253     |