

*Journal of Organometallic Chemistry*, 403 (1991) 401–409  
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne  
JOM 21311

## Ni<sup>0</sup>-induzierte und -katalysierte Herstellung ungesättigter Adipinsäureanilide

Heinz Hoberg \* und Dieter Bärhausen

*Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Kaiser-Wilhelm-Platz 1, W-4330 Mülheim a.d. Ruhr (Deutschland)*

(Eingegangen den 3. August 1990)

### Abstract

It is shown that 4-pentencarboxylic acid anilide (I), which can readily be prepared catalytically from ethene and phenyl isocyanate (II), further reacts with II on ligand-nickel(0)-systems in a highly regioselective reaction to form triphenylphosphine-5-azanickelacyclopentan-4-one (Va). Protonolysis of Va leads to adipic acid anilide. When Va is treated with maleic acid anhydride at 20°C, a  $\beta$ -H-elimination, is induced because the hydrolysis gives the symmetric 3-hexendicarboxylic acid dianilide (XII) with high selectivity. The catalytic reaction of I and II on a ligand-nickel(0)-complex (ligand = tricyclohexylphosphite) involves a  $\beta$ -H-elimination to yield 2-hexendicarboxylic acid dianilide (XI). This opens up the possibility of producing adipic acid derivatives catalytically in a two step synthesis from ethene and phenyl isocyanate. The mechanisms and special features are discussed.

### Zusammenfassung

Das aus Ethen und Phenylisocyanat (II) auf katalytischem Wege leicht zugängliche 4-Pentensäureanilid (I) reagiert mit weiterem II am (Lig)Ni<sup>0</sup>-System in hoher Regioselektivität zum Tricyclohexylphosphan-5-azanickelacyclopentan-4-on-Komplex (Va). Durch Protonolyse von Va entsteht Adipinsäureanilid (VII). Die Einwirkung von Maleinsäureanhydrid auf Va induziert schon bei 20°C eine  $\beta$ -H-Eliminierung, denn die Protonolyse liefert in hoher Selektivität nun das symmetrische 3-Hexendisäuredianilid (XII). Die Umsetzung von I mit II am (Lig)Ni<sup>0</sup>-Komplex mit Ligand = Tricyclohexylphosphit führt unter  $\beta$ -H-Eliminierung in einer katalytischen Reaktionsfolge zum 2-Hexendisäuredianilid (XI). Hierdurch wird es grundsätzlich möglich, Adipinsäurederivate in einer Zweistufenreaktion aus Ethen und Phenylisocyanat katalytisch herzustellen. Besonderheiten werden aufgeführt und die Mechanismen diskutiert.

### Einleitung

Isocyanate verfügen aufgrund ihrer großen Reaktivität über zahlreiche Einsatzmöglichkeiten in der präparativen organischen Chemie [1]. Das Synthesepotential dieser Verbindungsklasse läßt sich noch erheblich ausdehnen, wenn zur weiteren Aktivierung des Kumulengerüsts metallorganische Verbindungen eingesetzt werden [2].

In diesem Zusammenhang haben wir mehrfach über  $\text{Ni}^0$ -induzierte CC-Verknüpfungen von Phenylisocyanat mit Alkenen berichtet. So gelingt es z.B. aus Ethen, entweder Acryl- oder 4-Pentensäureanilid auf katalytischem Wege herzustellen [3]. In entsprechender Weise lassen sich auch monosubstituierte Alkene zu ungesättigten Amiden umsetzen [4,5].

Es galt jetzt zu prüfen, ob es möglich ist, dieses Reaktionsprinzip auch auf das bereits eine funktionelle Gruppe enthaltene 4-Pentensäureanilid zu übertragen. Hierbei wurde zunächst ein neuartiger Zugang zu Adipinsäureanilid angestrebt. Wenn es gelingt, diese stöchiometrische Umsetzung katalytisch zu gestalten, muß die resultierende Kohlenstoffkette naturgemäß noch über eine CC-Doppelbindung verfügen.

Im folgenden werden wir belegen, wie sich ein stöchiometrischer Reaktionsverlauf realisieren und durch geeignete Wahl der Liganden—Ausnutzung sterischer und/oder elektronischer Effekte—in eine Katalyse umlenken läßt.

## Ergebnisse

### *Stöchiometrische Reaktionen*

In Anlehnung an die von uns ausgearbeitete und bewährte Methode zur Umsetzung von Alkenen mit Isocyanaten [6] wird auch hier zunächst eine Suspension aus 4-Pentensäureanilid (I), Phenylisocyanat (II), einem Nickel(0)komplex, z.B. Bis(cycloocta-1,5-dien)nickel,  $\text{Ni}(\text{COD})_2$  (III) und Tricyclohexylphosphan, TCP (IV) (Molverhältnis: 1/1/1/1) in THF bei  $-78^\circ\text{C}$  hergestellt. Bei anschließender Erwärmung der Mischung auf Raumtemperatur tritt eine Farbänderung von blassgelb nach dunkelrotbraun unter Ausscheidung eines rotbraunen Niederschlages auf.

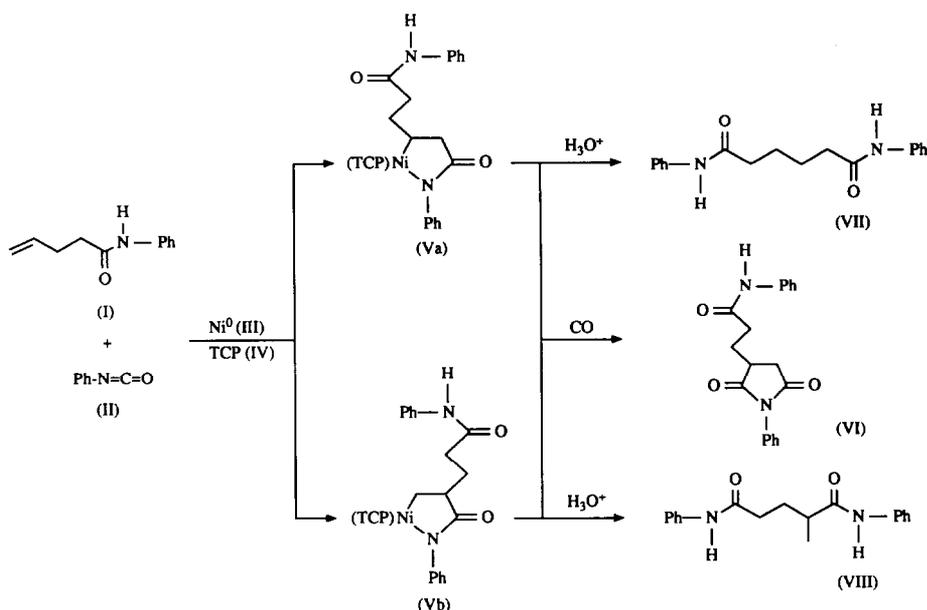
Aus der Elementaranalyse des isolierten Feststoffes geht hervor, daß die signifikanten Elemente N, Ni, und P in einem Atomverhältnis von 1/1/1 vorliegen, was für die beabsichtigte 1/1 CC-Verknüpfung von I mit II am  $(\text{Lig})\text{Ni}^0$  zu V spricht.

Der Nickelakomplex V liegt formal als ein 14e-System vor; Verbindungen dieser Art neigen zur Assoziation [6,7]. Als Hinweis dafür gilt einmal die Schwerlöslichkeit von V in den gängigen Solventien und weiterhin die Lage der  $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Schwingungsbande im IR-Spektrum. Während die für monomere Azanickelacylopentanone typische  $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Bande bei  $1600\text{ cm}^{-1}$  auftritt [6,7], findet hier durch intermolekulare Wechselwirkung eine Verschiebung zu kleineren Wellenzahlen nach  $1520\text{ cm}^{-1}$  statt.

Die Umsetzung mit CO gilt als Beleg dafür, daß es sich bei V nicht um einen offenkettigen, sondern cyclischen Nickelakomplex handelt. So erfolgt durch Einwirkung von CO zunächst eine Insertion, worauf im Zuge einer reduktiven Eliminierung das Succinimid VI und gleichzeitig  $(\text{Lig})\text{Ni}(\text{CO})_x$  freigesetzt werden.

Die Bildung von VI gibt lediglich Information über eine Fünfringstruktur, jedoch keine Auskunft über die Regioselektivität der CC-Verknüpfung von I mit II zu V. Da der elektrophile Kohlenstoff des Isocyanats mit beiden C-Atomen der CC-Doppelbindung von I reagieren kann, sollten prinzipiell zwei unterschiedliche Nickela-heterocyclen Va bzw. Vb entstehen (Schema 1).

Die Hydrolyse von V liefert zwei isomere Dianilide VII und VIII. Das gefundene Molverhältnis von  $\sim 95/5$  macht deutlich, daß die CC-Kupplung am  $(\text{Lig})\text{Ni}^0$ -System mit hoher Selektivität zu Va und nicht zu Vb verläuft. Dieses Reaktionsverhal-



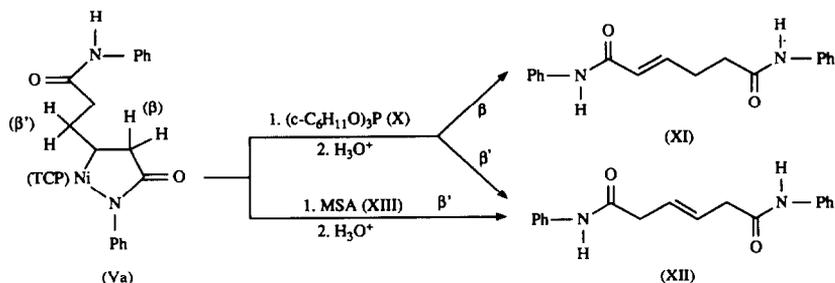
Schema 1. 1/1 CC-Verknüpfungsprodukte aus I und II am (TCP)Ni<sup>0</sup>; Folgereaktionen.

ten steht im Einklang mit Ergebnissen, die bereits beim Einsatz alkylsubstituierter Alkene erzielt wurden [5,8]. Offensichtlich besitzt demnach die Carbonsäureamidgruppe des Startolefins I keinen Einfluß auf die Richtung der CC-Verknüpfung. Aufgrund des geringen Vorliegens von Vb werden Folgereaktionen, die sich aus dieser Verbindung ableiten, für die weiteren Betrachtungen vernachlässigt.

Ein Austausch des im Assoziat vorliegenden einzähnigen Liganden TCP gegen Chelatbildner wie z.B. 2,2'-Bipyridyl ist begleitet mit einem Wechsel des 14e- (V) in das 16e-System IX. Als Folge der damit einhergehenden Entassoziiierung liegt die  $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Bande nun bei  $1605\text{ cm}^{-1}$ . Wie zu erwarten, ist IX im Vergleich zu V besser löslich und somit einer NMR-spektroskopischen Strukturabsicherung als Nickelafünfringkomplex zugänglich. Die im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum ermittelten Signallagen der drei Ringkohlenstoffatome C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub> und C<sub>3</sub> (siehe Experimenteller Teil) stimmen unter Berücksichtigung des Substituenteneffektes gut mit denen bereits bekannter Azanickelacyclopentanone überein [4,5], was wiederum das Vorliegen von Va und nicht das von Vb bestätigt.

Schon mehrfach haben wir berichtet, dass es sich bei den durch 1/1 CC-Kuppelung zugänglichen Nickelheterocyclen vom Typ Va um Zwischenstufen für Katalysen handelt [9]. Es war daher von Interesse zu erkennen, ob dies auch auf Va zutrifft oder ob die externe Carbonsäureamidgruppe durch Koordination mit dem zentralen Metallatom die hierzu notwendigen Folgereaktionen unterbindet.

Ein für Katalysen relevanter Reaktionsschritt ist die  $\beta$ -H-Eliminierung, die erfahrungsgemäß infolge Einwirkung von Liganden mit starkem  $\pi$ -Akzeptorverhalten wie z.B. Maleinsäureanhydrid (MSA) oder Phosphite ((RO)<sub>3</sub>P) und durch Erhitzen eingeleitet werden kann [6,10]. Darüber hinaus sei hervorgehoben, daß es uns kürzlich mittels einer gezielter Variation der Liganden (Ausnutzung elektronischer und/oder sterischer Effekte) gelang, unterschiedliche  $\beta$ -Positionen



Schema 2.  $\beta$ -, $\beta'$ -Eliminierung am Azanickelacyclopentanon-Komplex Va, Lig = TCP.

für die H-Abspaltung zu aktivieren. Hierbei ist es mit großer Selektivität möglich geworden, wahlweise  $\beta$ -H-Atome innerhalb des Nickelacyclus ( $\beta$ -Position) oder solche außerhalb des Ringsystems ( $\beta'$ -Position) in die Eliminationsreaktion einzubeziehen [8]. Während im ersten Fall  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Verbindungen entstehen, bilden sich im letzteren die  $\beta,\gamma$ -Isomeren (Schema 2).

Eine einfache Erwärmung des in Toluol suspendierten Komplexes Va mit Lig = TCP auf  $70^\circ\text{C}$  verursacht keine  $\beta$ -H-Abstraktion, denn die Protonolyse ergibt nur das gesättigte Adipinsäureanilid VII. Läßt man dagegen auf Va das schwach basische und sterisch anspruchsvolle Tricyclohexylphosphit  $[(\text{c-C}_6\text{H}_{11}\text{O})_3\text{P}, (\text{X})]$  einwirken, werden schon bei Raumtemperatur beide Eliminationsrichtungen induziert. Die Hydrolyse mit  $2\text{ N H}_2\text{SO}_4$  führt zur Isolierung der ungesättigten Dianilide XI und XII im Molverhältnis von ca. 8/1. Dominiert unter dem Einfluß von X auf Va noch die  $\beta$ -Eliminierung zu XI, so wird durch Zusatz von MSA (XIII) eine drastische Umkehrung der Abspaltungsrichtung eingeleitet. Die saure Aufarbeitung liefert in einer Selektivität von  $\sim 99\%$  ausschließlich XII, was für die  $\beta'$ - und gegen die  $\beta$ -Eliminierung spricht.

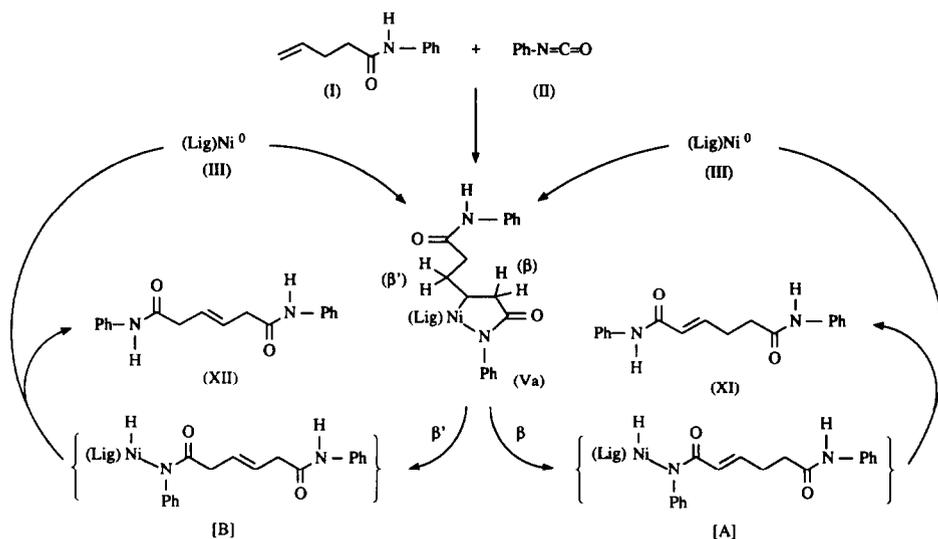
In diesem Zusammenhang sei besonders hervorgehoben, daß es uns bei der Umsetzung von Va mit XIII erstmals gelungen ist, auch  $\beta'$ -Positionen einer  $\text{CH}_2$ - und nicht wie bisher [8,11] nur die einer CH-Gruppe für die H-Abstraktion auszunutzen.

### Katalytische Umsetzungen

Die vorstehend aufgeführten Resultate verdeutlichen, daß durch Zusatz geeigneter Neutralliganden mit starkem  $\pi$ -Akzeptorverhalten auf Va eine  $\beta$ -H-Eliminierung und somit ein für Katalysen relevanter Elementarschritt induziert werden kann. Grundsätzlich sollte es demnach möglich sein, die Umsetzung von I mit II auch katalytisch zu gestalten.

Bekanntlich reagieren Isocyanate in Abwesenheit von geeigneten Cosubstraten am  $(\text{Lig})\text{Ni}^0$  zu  $\text{Ni}^{2+}$ -Heterocyclen [12]. Dadurch steht das für eine Katalyse notwendige  $\text{Ni}^0$  nicht mehr zur Verfügung. Diese Nebenreaktionen lassen sich weitgehend unterdrücken und eine Katalyse somit realisieren, wenn eine verdünnte Lösung von II zu einer Mischung aus Alken, Ligand und III mit Hilfe einer Dosierpumpe getropft wird [13].

Am isolierten, TCP-stabilisierten Nickelacyclopentanon-Komplex Va läßt sich durch nachträgliches Erwärmen keine H-Abspaltung induzieren. Dennoch hofften wir durch geeignete Reaktionsführung das im "statu nascendi" gebildete Va einer



Schema 3. Katalysezyklen zur Herstellung von XI und XII am  $(\text{Lig})\text{Ni}^0$ -System, Lig =  $(\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{O})_3\text{P}$ .

$\beta$ -Eliminierung unterziehen zu können. Hierzu wurde zu einer auf  $70^\circ\text{C}$  erwärmten Lösung von I, III und IV langsam das Phenylisocyanat gegeben. Jedoch auch dies mißlang, es entsteht nach Protonolyse nur das gesättigte Dianilid VII.

Wie gezeigt, bewirkt MSA die  $\beta'$ -Eliminierung an Va. Wir stellten sogar fest, daß eine unmittelbare Zugabe von II zu einer Mischung aus I, III, IV und XIII die für eine Fünfringbildung notwendige CC-Verknüpfung unterdrückt.

Die angestrebte katalytische Umsetzung läßt sich dagegen bei Einsatz eines steuernden Phosphitliganden erzielen: Wird in einem Stahlautoklaven bei  $-40^\circ\text{C}$  eine Suspension aus I, III, und Tricyclohexylphosphit (X) (Molverhältnis 40/1/1) in THF vorgelegt, allmählich auf  $70^\circ\text{C}$  erhitzt und gleichzeitig eine Lösung von II (10 Moläquivalente) mit einer automatischen Dosiervorrichtung zugepumpt, liefert nach einer Reaktionszeit von 18 h die Hydrolyse die ungesättigten Adipinsäureanilide XI und XII (Molverhältnis 9/1) in einer Ausbeute von 660% bezogen auf eingesetztes  $\text{Ni}^0$ , d.h. 6.6 von 10 theoretisch möglichen Cyclen werden bereits durchlaufen.

Auch ein Zusatz von MSA zum katalytisch aktiven (Phosphit) $\text{Ni}^0$ -System inhibiert wie beim  $(\text{TCP})\text{Ni}^0$ -Komplex die CC-Kupplungsreaktion von I mit II zu Va. Somit läßt sich die bei den stöchiometrischen Umsetzungen gefundene Umlenkung der Reaktionsselektivität zugunsten der  $\beta'$ -Eliminierung nicht realisieren.

Für die Entstehung der ungesättigten Adipinsäureanilide schlagen wir den in Schema 3 formulierten Mechanismus vor:

Eingeleitet wird die Katalyse durch eine 1/1 CC-Verknüpfung zwischen I und II am  $(\text{Lig})\text{Ni}^0$  zu Va. Der Ligand Tricyclohexylphosphit bewirkt sowohl  $\beta$ -, als auch  $\beta'$ -H-Abspaltungen. Diese führen zu den instabilen Ni-H-Spezies [A] und [B], aus denen anschließende reduktive Eliminierungen die ungesättigten Dianilide XI bzw. XII freisetzen und den  $(\text{Lig})\text{Ni}^0$ -Startkomplex regenerieren.

### Ausblick

Die vorgestellten Ergebnisse eröffnen neuartige stöchiometrische und katalytische Synthesewege zu Adipinsäurederivaten aus 4-Pentensäureanilid und Phenylisocyanat.

Weiteren Untersuchungen bleibt es vorbehalten, durch gezielte Variation der Ligandeneigenschaften vor allem eine größere Selektivität zur katalytischen Herstellung des symmetrischen 3-Hexendisäuredianilids (XII) zu erreichen. Als Fernziel schließt sich darüber hinaus an, die bisher noch zweistufige Synthese von XII unmittelbar aus Ethen und Phenylisocyanat am  $\text{Ni}^0$  im Sinne einer Eintopfreaktion zu realisieren.

### Experimenteller Teil

Die Versuche wurden unter Argon als Schutzgas in ausgeheizten Apparaturen und mit getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Schmelzpunkte wurden in Kapillarröhrchen mit einer Büchi-Schmelzpunktapparatur ermittelt und sind nicht korrigiert. IR-Spektren: Nicolet 7199 FT-IR. Massenspektren: Finnigan MAT CH5, Varian MAT CH7 (GC/MS-Kopplung), 70 eV. Gaschromatographie: Gerät, Varian 3700; Säulentyp, 25 m SE 54; Säulentemperatur, 150–260 °C; Trägergas, 1.0 bar  $\text{H}_2$ ; FID-Detektor.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren: Bruker AC-200 FT bei 200 MHz;  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren: Bruker AC-200 FT bei 50.3 MHz und Bruker WM-300 FT bei 75.5 MHz. Die Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium der Firma Dornis & Kolbe, Mülheim a.d. Ruhr durchgeführt.

#### Herstellung des Azanickelacyclopentanons V

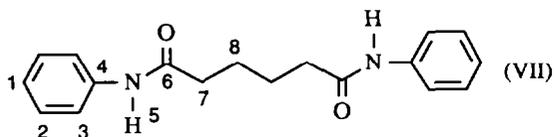
Zu 2.13 g (7.74 mmol)  $(\text{COD})_2\text{Ni}$  (III) in ca. 80 ml THF werden bei  $-78^\circ\text{C}$  2.18 g (7.77 mmol) TCP (IV), 1.49 g (8.50 mmol) 4-Pentensäureanilid (I) und 0.93 g (7.80 mmol) Phenylisocyanat (II) gegeben. Unter Rühren wird auf Raumtemperatur erwärmt, wobei eine dunkelrotbraune Suspension entsteht, die nach 24 h eingengt und mit kaltem  $\text{Et}_2\text{O}$  versetzt wird. Der ausgefallene rotbraune Feststoff wird bei  $-10^\circ\text{C}$  abfiltriert, mit kaltem  $\text{Et}_2\text{O}$  gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Erhalten: 4.03 g (6.36 mmol, 82%) V. Elementaranalyse: Gef.: C, 68.15; H, 8.20; N, 4.59; Ni, 9.31; P, 4.78;  $\text{C}_{36}\text{H}_{51}\text{N}_2\text{O}_2\text{PNi}$  (633.5) ber.: C, 68.24; H, 8.13; N, 4.42; Ni, 9.26; O, 5.05; P, 4.89%. Schmp.  $155^\circ\text{C}$  (Zers.). IR (KBr):  $3290 \nu(\text{N-H})$ ,  $1655$ ,  $1520 \nu(\text{C=O}) \text{ cm}^{-1}$ . MS: Zersetzung.

#### Hydrolyse von V

1.44 g (2.27 mmol) V werden in ca. 40 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  suspendiert und mit 30 ml 2 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  versetzt. Unter Rühren bildet sich zwischen den Phasen ein farbloser Feststoff, der abfiltriert, mit viel Wasser sowie wenig Aceton gewaschen und anschließend aus Ethanol umkristallisiert wird.

Erhalten: 0.46 g (1.55 mmol, 68%) VII. Elementaranalyse: Gef.: C, 72.86; H, 6.72; N, 9.45;  $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$  (296.4) ber.: C, 72.95; H, 6.80; N, 9.45; O, 10.8%. Schmp.  $235^\circ\text{C}$ . IR (KBr):  $3245 \nu(\text{N-H})$ ,  $1545 \delta(\text{N-H})$ ,  $1655 \nu(\text{C=O}) \text{ cm}^{-1}$ . MS:  $m/z$  296 ( $M^+$ ).



$^1\text{H-NMR}$ ,  $\delta$  (ppm),  $J$  (Hz),  $\text{DMSO-}d_6$ , 300 K: H(1): 7.00 tt (2H) ( $J$  7.4, 1.1); H(2): 7.27 tm (4H) ( $J$  7.8); H(3): 7.58 dm (4H); H(5): 9.86 s (2H); H(7): 2.33 m (4H); H(8): 1.63 m (4H).

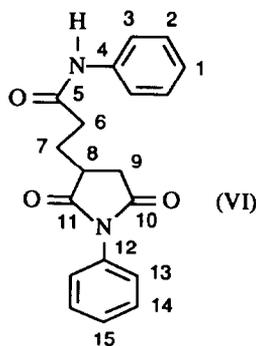
$^{13}\text{C-NMR}$ ,  $\delta$  (ppm),  $J$  (Hz),  $\text{DMSO-}d_6$ , 50.3 MHz, 300 K: C(1): 122.9 d; C(2): 128.6 d; C(3): 119.1 d; C(4): 139.3 s; C(6): 171.1 s; C(7): 36.3 t; C(8): 24.9 t.

#### Umsetzung von V mit CO

2.00 g (3.16 mmol) V werden in ca. 80 ml THF bei  $-78^\circ\text{C}$  suspendiert. Das Argon wird abgepumpt, CO über eine Gasbürette aufgefüllt und das Reaktionsgemisch auf  $+20^\circ\text{C}$  erwärmt, wobei innerhalb von 2 d 267 ml (11.92 mmol) CO aufgenommen werden. Die entstandene gelbe Reaktionslösung wird mit 40 ml einer 5%igen  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung hydrolysiert und mehrfach mit  $\text{Et}_2\text{O}$  extrahiert. Nach Trocknung über  $\text{MgSO}_4$  wird das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und der zurückbleibende Feststoff aus Ethanol umkristallisiert.

Erhalten: 0.66 g (2.05 mmol, 65%) eines farblosen Feststoffes (VI). Elementaranalyse: Gef.: C, 69.95; H, 5.51; N, 8.24;  $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3$  (322.4) ber.: C, 70.79; H, 5.63; N, 8.69; O, 14.89%. Schmp.:  $182^\circ\text{C}$ . IR (KBr): 3360  $\nu(\text{N-H})$ , 1705, 1680  $\nu(\text{C=O})$ , 1545  $\delta(\text{N-H}) \text{ cm}^{-1}$ . MS:  $m/z$  322 ( $M^+$ ).

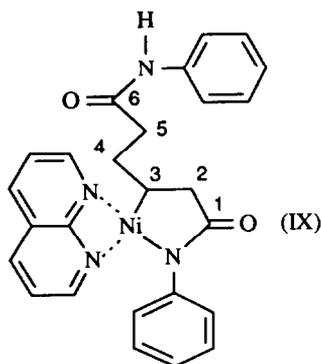
$^{13}\text{C-NMR}$ ,  $\delta$  (ppm),  $\text{DMF-}d_7$ , 50.3 MHz, 300 K: C(1): 123.7 d; C(2), C(14): 129.3 d, 129.2 d; C(3): 119.7 d; C(4): 140.4 s; C(5): 171.3 s; C(6), C(7): 35.0 t, 34.5 t; C(8): 40.2 d; C(9): 27.3 t; C(10), C(11): 179.6 s, 176.4 s; C(12): 133.8 s; C(13): 127.7 d; C(15): 128.7 d.



#### Ligandenaustausch mit 2,2'-Bipyridyl

Zu 2.15 g (3.39 mmol) V in ca. 80 ml THF werden bei  $-78^\circ\text{C}$  0.58 g (3.71 mmol) 2,2'-Bipyridyl gegeben, innerhalb von 16 h auf  $-10^\circ\text{C}$  erwärmt und 2 d bei dieser Temperatur gehalten. Die klare Lösung wird eingengt, mit kaltem  $\text{Et}_2\text{O}$  versetzt, anschließend der ausgefallene violette Feststoff bei  $-30^\circ\text{C}$  abfiltriert, mit kaltem  $\text{Et}_2\text{O}$  gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Erhalten: 1.51 g (2.97 mmol, 88%) IX. Elementaranalyse: Gef.: C, 65.89; H, 5.21; N, 10.94; Ni, 11.48;  $\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_2\text{Ni}$  (509.2) ber.: C, 66.04; H, 5.15; N, 11.00; Ni, 11.52; O, 6.28%. Schmp.  $154^\circ\text{C}$  (Zers.). IR (KBr): 1670, 1605  $\nu(\text{C=O})$ , 3250  $\nu(\text{N-H}) \text{ cm}^{-1}$ . MS: Zersetzung.

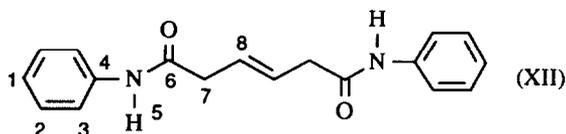


$^{13}\text{C-NMR}$ ,  $\delta$  (ppm),  $J$  (Hz),  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 75.5 MHz, 311 K: C(1): 182.6 s; C(2): 45.0 t ( $J$  126  $\pm$  2); C(3): 26.1 d ( $J$  132  $\pm$  2); C(4), C(5): 32.8 t; C(6): 172.7 s.

#### Herstellung von 3-Hexendisäuredianilid (XII)

3.11 g (4.91 mmol) V und 2.40 g (24.49 mmol) MSA werden bei  $-30^\circ\text{C}$  in ca. 80 ml THF suspendiert, auf Raumtemperatur erwärmt und noch weitere 3d gerührt. Es entsteht eine rotbraune Suspension, die eingengt und mit 30 ml 2 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  hydrolysiert wird. Der sich zwischen den Phasen ausbildende gelbe Feststoff wird anschließend abfiltriert, mit viel Wasser sowie wenig Aceton gewaschen und aus Ethanol umkristallisiert.

Erhalten: 0.92 g (3.13 mmol, 64%) XII. Elementaranalyse: Gef.: C, 73.49; H, 6.24; N, 9.57;  $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$  (294.4) ber.: C, 73.45; H, 6.16; N, 9.52; O, 10.87%. Schmp.:  $260^\circ\text{C}$ . IR (KBr): 3240  $\nu(\text{N-H})$ , 1660  $\nu(\text{C=O})$ , 1620  $\nu(\text{C=C})$ , 1545  $\delta(\text{N-H})$ , 970  $\gamma(\text{C-H})$   $\text{cm}^{-1}$ . MS:  $m/z$  294 ( $M^+$ ).



$^1\text{H-NMR}$ ,  $\delta$  (ppm),  $J$  (Hz),  $\text{DMSO-}d_6$ , 300 K: H(1): 7.01 tt (2H) ( $J$  7.3, 1.2); H(2): 7.28 tm (4H); H(3): 7.56 dm (4H) ( $J$  8.0); H(5): 9.91 s (2H); H(7): 3.10 m (4H); H(8): 5.73 m (2H).

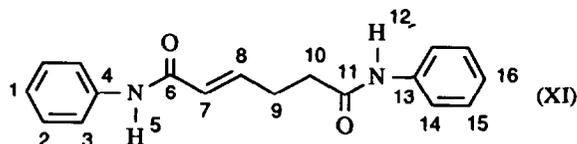
$^{13}\text{C-NMR}$ ,  $\delta$  (ppm),  $J$  (Hz),  $\text{DMSO-}d_6$ , 50.3 MHz, 300 K: C(1): 123.2 d; C(2): 128.7 d; C(3): 119.3 d; C(4): 139.3 s; C(6): 169.2 s; C(7): 40.3 t; C(8): 126.9 d.

#### Katalytische Herstellung von 2-Hexendisäuredianilid (XI)

In einen auf  $-40^\circ\text{C}$  gekühlten Stahllautoklaven (200 ml) wird eine Lösung aus 0.19 g (0.69 mmol)  $(\text{COD})_2\text{Ni}$  (III), 0.25 g (0.76 mmol) Tricyclohexylphosphit (X) und 4.84 g (27.63 mmol) 4-Pentensäureanilid (I) in ca. 40 ml THF eingefüllt. Die Reaktionsmischung wird unter Rühren innerhalb von 2 h auf  $+70^\circ\text{C}$  erwärmt. Mit Hilfe einer Dosierpumpe werden gleichzeitig 6.82 g (6.22 mmol) frisch destilliertes Phenylisocyanat (II) in Form einer 1 M Lösung in THF binnen ca 6 h kontinuierlich zugeführt. Nach einer Reaktionszeit von 12 h wird die erkaltete Suspension mit ca

20 ml 2 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hydrolysiert, der erhaltene farblose Feststoff abfiltriert, mit viel Wasser sowie wenig Aceton gewaschen und gaschromatographisch analysiert.

Erhalten: 1.21 g (4.12 mmol, 597%) XI; 0.13 g (0.46 mmol, 66%) XII. IR (KBr): 3250  $\nu$ (N-H), 1660, 1645  $\nu$ (C=O), 1620  $\nu$ (C=C), 1550  $\delta$ (N-H), 965  $\gamma$ (=C-H) cm<sup>-1</sup>. MS: *m/z* 294 (*M*<sup>+</sup>).



<sup>1</sup>H-NMR,  $\delta$  (ppm), *J* (Hz), DMSO-*d*<sub>6</sub>, 300 K: H(1), H(16): 7.02 tm (2H) (*J* 7.3); H(2), H(15): 7.28 tm (4H) (*J* 7.8); H(3), H(14): 7.66 d (2H), 7.61 d (2H); H(5), H(12): 9.99 s (1H), 9.95 s (1H); H(7): 6.18 d (1H) (*J* 15.2); H(8): 6.86 dm (1H); H(9), H(10): 2.53 m (4H).

<sup>13</sup>C-NMR,  $\delta$  (ppm), DMSO-*d*<sub>6</sub>, 50.3 MHz, 300 K: C(1), C(16): 123.1 d; C(2), C(15): 128.7 d; C(3), C(14): 119.1 d; C(4), C(13): 139.2 s; C(6): 163.4 s; C(7): 125.1 d; C(8): 143.4 d; C(9): 27.4 t; C(10): 34.9 t; C(11): 170.1 s.

## Dank

Frau U.-R. Herbrand danken wir für die sorgfältige Mithilfe bei der Durchführung der Experimente.

## Literatur

- 1 S. Patai (Hrsg.), *The Chemistry of Cyanates and their Thio Derivatives*, Wiley, Chichester-New York-Brisbane-Toronto, 1977.
- 2 P. Braunstein und D. Nobel, *Chem. Rev.*, 89 (1989) 1927; R. Noack und K. Schwetlick, *Z. Chem.*, 27 (1987) 77.
- 3 H. Hoberg und E. Hernandez, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1986) 544.
- 4 H. Hoberg, D. Guhl und P. Betz, *J. Organomet. Chem.*, 387 (1990) 233.
- 5 H. Hoberg, K. Sümmermann, E. Hernandez, C. Ruppig und D. Guhl, *J. Organomet. Chem.*, 344 (1988) C35.
- 6 H. Hoberg, K. Sümmermann und A. Milchereit, *J. Organomet. Chem.*, 288 (1985) 237.
- 7 K. Sano, T. Yamamoto und A. Yamamoto, *Chem Lett.*, (1982) 695 (vgl. dort zit. Lit. 3).
- 8 H. Hoberg und D. Guhl, *Angew. Chem.*, 101 (1989) 1091; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 28 (1989) 1035; H. Hoberg und D. Bärhausen, *J. Organomet. Chem.*, in Vorbereitung.
- 9 H. Hoberg, *J. Organomet. Chem.*, 358 (1988) 507.
- 10 H. Hoberg, D. Schaefer und B.W. Oster, *J. Organomet. Chem.*, 266 (1984) 313; P. Binger und M.J. Doyle, *ibid.*, 162 (1978) 195; J.X. McDermott, J.F. White und G.M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 6521.
- 11 H. Hoberg und M. Nohlen, *J. Organomet. Chem.*, 382 (1990) C6.
- 12 H. Hoberg, B.W. Oster, C. Krüger und Y.-H. Tsay, *J. Organomet. Chem.*, 252 (1983) 365; H. Hoberg, K. Radine und A. Milchereit, *J. Organomet. Chem.*, 280 (1985) C60.
- 13 RCZ-Präzisionspumpe M16 der Firma Reichelt, Chemietechnik, Heidelberg (B.R.D.).