

Zum Mechanismus der Cyclodimerisation von Butadien mit Nickel-Ligand-Katalysatoren

Von P. W. Jolly, Igor Tkatchenko und Günther Wilke^[*]

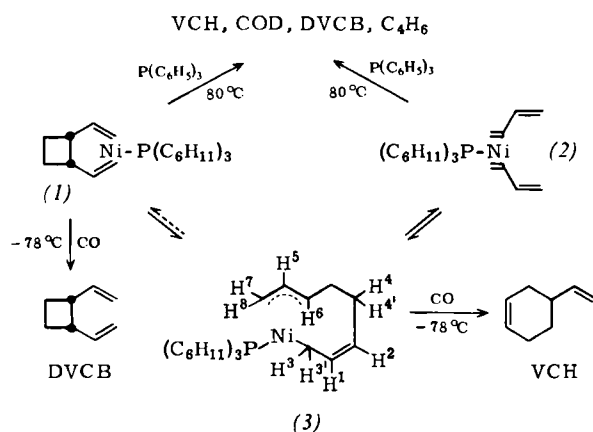
Es ist mehrfach postuliert worden, daß durch Übergangsmetalle katalysierte Cyclooligomerisationen von Acetylenen, 1,3-Dienen und Olefinen sowie auch die Dismutation der Olefine als synchrone Reaktionen verlaufen^[1]. Insbesondere die Dimerisation von Butadien an Nickel(0)-Katalysatoren zum Divinylcyclobutan (DVCB) wurde als synchron ablaufend formuliert^[2]. Diese Vorstellungen stehen jedoch nicht mit der Stereochemie der bei der Cyclodimerisation von substituierten Butadienen erhaltenen Isomeren in Einklang^[3]. Von unserer Seite wurde bereits vor längerem ein mehrstufiger Mechanismus vorgeschlagen, nach dem die Dimerisation u.a. die Stufe eines Nickel-Ligand-Systems mit α,ω -Bisallyl-C₈-Kette durchläuft^[4].

Die Isolierung von (C₆H₁₁)₃P·Ni·DVCB (1) und (C₆H₁₁)₃PNi(C₄H₆)₂ (2)^[5] hat die Möglichkeit eröffnet, diese Frage experimentell zu klären und exakt nachzuweisen, daß Mehrstufen-Prozesse ablaufen.

Bis(butadien)tricyclohexylphosphannickel(0) (2), eine thermisch relativ stabile, gelbe Verbindung, entwickelt mit überschüssigem Triphenylphosphan bei 80°C nur 65% des zu erwartenden Butadiens, der Rest wird dimerisiert. Im Gegensatz dazu ergibt die Reaktion mit CO in Lösung bei -78°C ausschließlich Vinylcyclohexen (VCH).

(1) reagiert bei -78°C mit CO unter Ablösung von DVCB. Führt man aber die gleiche Reaktion mit einer Probe durch, die zunächst in Lösung eine Stunde bei Raumtemperatur aufbewahrt wurde, so erhält man lediglich VCH. (2) läßt sich aus einer Toluollösung unverändert zurückgewinnen; (1) wird dagegen unter vergleichbaren Bedingungen teilweise in (2) umgewandelt.

Diese Beobachtung führte zu dem Schluß, daß sich (1) und (2) in Lösung in ein gemeinsames Zwischenprodukt umlagern. Den Beweis hierfür liefern die ¹H-NMR-Spektren von Lösungen von (1) sowie (2) in Cyclohexan, denn man erhält identische Spektren, die mit einer π -Allyl- σ -Allyl-Struktur (3) in Einklang sind [NMR: τ = 4.35 (H 1/2 Triplets, J_{1,2} = 9 Hz; J_{1,3} = J_{1,3'} = 9 Hz); 5.28 (H 2/2 Triplets, J_{1,2} = 9 Hz; J_{2,4} = J_{2,4'} = 7 Hz); 5.88 (H 5/2 Triplets, J_{5,7} = 8 Hz; J_{5,6} = J_{5,8} = 12 Hz) Verhältnis 1:1:1].



[*] Dr. P. W. Jolly, Dr. I. Tkatchenko und Prof. Dr. G. Wilke
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
433 Mülheim-Ruhr, Kaiser-Wilhelm-Platz 1

Unter dem Einfluß eines beschleunigenden Liganden (z.B. CO) tritt Ringschluß unter Bildung von VCH ein (vgl. aber die analoge Reaktion des C₁₂-Bis(π -allyl)nickels mit CO^[6]).

Bemerkenswert ist, daß festes (1) bei Raumtemperatur in (2) übergeht. Diese Umwandlung läßt sich am Farbumschlag von weiß [(1)] nach gelb [(2)] sowie an der Abnahme der Intensität der Bande bei 1482 cm⁻¹ (komplexgebundene C=C) und an der Zunahme der Intensität der Bande bei 1600 cm⁻¹ (freie C=C) (2) beobachten und auch anhand der Produkte der Umsetzung mit Triphenylphosphan bei 80°C nachweisen; frisch dargestelltes und ein zwei Monate altes Produkt [(1a) bzw. (1b)] liefern daher unterschiedlich zusammengesetzte, aus dem Kohlenwasserstoff-Anteil stammende, flüchtige Reaktionsprodukte.

(1a): $\sum \text{C}_8 = 74\%$, DVCB:VCH:COD = 3.6:1.8:1 sowie 26% C₄H₆

(1b): $\sum \text{C}_8 = 62\%$, DVCB:VCH:COD = 4.7:4.3:1 sowie 38% C₄H₆

Diese Befunde stimmen mit der Beobachtung von Heimbach und Hey überein, daß im Zuge der katalytischen Umlagerung von DVCB zu COD oder VCH auch Butadien freigesetzt wird^[7].

Eingegangen am 15. Februar 1971 [Z 368 b]

[1] a) G. N. Schrauzer, Adv. Catalysis 18, 373 (1968); b) F. D. Mango, ibid. 20, 291 (1969).

[2] F. D. Mango, Tetrahedron Lett. 1969, 4813.

[3] P. Heimbach u. H. Hey, Angew. Chem. 82, 550 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 528 (1970).

[4] W. Brenner, P. Heimbach, H. Hey, E. W. Müller u. G. Wilke, Liebigs Ann. Chem. 727, 161 (1969).

[5] P. W. Jolly, I. Tkatchenko u. G. Wilke, Angew. Chem. 83, 328 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, Heft 5 (1971).

[6] B. Bogdanović, P. Heimbach, M. Kröner, G. Wilke, E. G. Hoffmann u. J. Brandt, Liebigs Ann. Chem. 727, 143 (1969).

[7] H. Hey, Dissertation, Universität Bochum 1969; P. Heimbach, Modern Chemistry and Industry, IUPAC-Symposium, Eastbourne 1968, S. 223.

Stereospezifische Synthese optisch reiner Chinasäure und Shikimisäure aus D-Arabinose

Von Hans Jürgen Bestmann und Hans August Heid^[*]

Rudolf Grewe zum Gedächtnis

Totalsynthesen racemischer Chinasäure^[1] und Shikimisäure^[2] sind bekannt. Trotz vieler Versuche in den verschiedensten Arbeitskreisen war es bisher nicht gelungen, ausgehend von einem Zucker optisch reine Chinasäure (17) und Shikimisäure (19) darzustellen. Wir beschreiben im Folgenden eine solche Synthese (Schema 1).

D-Arabinose (1) wird katalytisch mit Raney-Nickel zum Arabit (2) reduziert^[3] und dieser mit Tritylchlorid in das 1,5-Ditritylderivat (3) überführt^[4], das sich mit wasserfreiem KOH in Benzylchlorid zu (4) benzylieren läßt. (4) wird mit 70-proz. Essigsäure zum D-2,3,4-Tri-O-benzylarabit (5) detrityliert, den man mit Tosylchlorid in Pyridin zu (6) ditosyliert^[5].

[*] Prof. Dr. H. J. Bestmann und Dr. H. A. Heid
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
852 Erlangen, Henkestraße 42