

eine Anionenschicht enthält. Die Röntgendiffektionen sind nur wenig geringer als die mit den Biltzschen Rauminkrementen<sup>[5]</sup> für die Bestandteile berechneten Dichten. Versuche, die feinteiligen Niederschläge (spezifische Oberfläche 5 bis 22 m<sup>2</sup>/g) zu besser kristallisierten Substanzen zu altern, blieben erfolglos.

Das zunächst bei Raumtemperatur luftgetrocknete Chlorid hatte einen geringfügig größeren Schichtabstand (0.776 nm), der bei 110°C irreversibel auf den in Tabelle 1 angegebenen Wert schrumpfte (Gewichtsverlust 11.49%, entsprechend 2.27 H<sub>2</sub>O pro Formeleinheit). Das Nitrat veränderte den Schichtabstand beim Trocknen nicht, verlor aber dennoch bei 110°C irreversibel 4.32 H<sub>2</sub>O pro Formeleinheit.

Die Anionen X<sup>-</sup> der Verbindungen sind austauschbar. So konnten bei Einwirkung von 2 M NaNO<sub>3</sub>-Lösung auf das Chlorid die Cl<sup>-</sup>-Ionen nach 1 h quantitativ in der Lösung nachgewiesen werden (nach 15 min bei 60°C); der Schichtabstand des Reaktionsproduktes entsprach dem des direkt synthetisierten Nitrats. Vollständiger Austausch wurde auch mit Lösungen von NaF, NaHCO<sub>3</sub> und Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> erreicht; mit NaClO<sub>4</sub> erfolgte im ersten Schritt nur 50proz. Anionenaustausch. Analog tauschte das Nitrat mit einer 1 M NaCl-Lösung im ersten Schritt die Ionen nur zu 90 % aus, mit Bromid zu 52 % und mit Iodid zu 41 %. Besonders große Schichtabstände wurden nach Behandlung mit Natriumalkylsulfaten gemessen (Tabelle 1). Bei wiederholten Experimenten traten hier Abweichungen in der letzten Stelle der angegebenen Werte auf. Diese Erscheinung, die auf zusätzlicher Einlagerung von Wasser oder auf Unregelmäßigkeiten in der Konformation der Alkylketten<sup>[6]</sup> beruhen kann, wurde auch bei n-Alkylammonium-Schichtsilikaten beobachtet<sup>[7]</sup>.

Tabelle 1. Schichtabstände der Verbindungen [Zn<sub>2</sub>Cr(OH)<sub>6</sub>]<sup>+</sup>X<sup>-</sup>·2H<sub>2</sub>O.

X <sup>-</sup>	d [nm]	X <sup>-</sup>	d [nm]
F <sup>-</sup>	0.751	n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	2.11
Cl <sup>-</sup>	0.773	n-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	2.37
Br <sup>-</sup>	0.785	n-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	2.615
I <sup>-</sup>	0.840	n-C <sub>14</sub> H <sub>29</sub> SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	2.80
N <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.762	n-C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	2.89
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.888	n-C <sub>18</sub> H <sub>37</sub> SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	3.26
ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	1.180		
1/2 SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1.180		
1/2 HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1.090		

Die Verbindungen mit anorganischen Zwischenschicht-Anionen zeigen in Wasser oder anderen polaren Lösungsmitteln keine eindimensionale Quellung. Hingegen fanden wir bei den Verbindungen mit X<sup>-</sup> = Alkylsulfat eindimensionale Quellung unter n-Alkylalkoholen oder -aminen (Tabelle 2). Dieses Verhalten ist dem der Alkylammonium-Schichtsilikate analog<sup>[1, 7]</sup>; der Schichtabstand bei Einlagerung von Dodecylsulfat und Dodecanol entspricht recht genau dem für Alkyl-doppelschichten berechneten Wert von 4.13 nm.

Tabelle 2. Quellung von [Zn<sub>2</sub>Cr(OH)<sub>6</sub>]<sup>+</sup>C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>SO<sub>4</sub><sup>-</sup>·nH<sub>2</sub>O in n-Alkanolen und n-Dodecylamin.

Quellungsmittel	d [nm]	Quellungsmittel	d [nm]
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	2.83	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> OH	4.11
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH	2.92	C <sub>14</sub> H <sub>29</sub> OH	4.24
C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> OH	3.08	C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> OH	4.49
C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> OH	3.37		
C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> OH	3.82	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> NH <sub>2</sub>	4.17

Versuche zur Herstellung ähnlicher Schichtverbindungen des gleichen Typs, in denen Zn<sup>2+</sup> und Cr<sup>3+</sup> durch andere zwei- und dreiwertige Kationen ersetzt sind, führten bisher nur im System CuO/Cr<sup>III</sup>-Salz zum Erfolg.

### Arbeitsvorschriften

2 bis 3 g ZnO werden mit wenig Wasser zu einem glatten Brei verrührt, zu dem man 10 ml einer ca. 1 M Chromsalzlösung (pH ≈ 4) gibt. Die entfärbte Lösung wird nach 1 d durch frische Lösung ersetzt. Nach zweimaliger Wiederholung wird die Lösung auch innerhalb 14 d nicht mehr entfärbt. Der abfiltrierte Bodenkörper wird mit Wasser gewaschen und bei 110°C getrocknet.

Für den Ionenaustausch werden 250 mg der Cl<sup>-</sup>- oder NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-haltigen Substanz mit 10 ml 1 N, 2 N oder 5 N Alkalimetallsalz-Lösungen geschüttelt. Nach bestimmter Zeit wird in einem aliquoten Teil der Lösung Cl<sup>-</sup> potentiometrisch titriert. Falls erforderlich, erneuert man die Austauschlösung.

Eingegangen am 19. Januar 1977 [Z 654]

- [1] Ar. Weiß, Angew. Chem. 75, 113 (1963); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 2, 134 (1963); Clays Clay Miner. 10, 191 (1963).
- [2] a) W. Feitknecht, H. W. Buser, Helv. Chim. Acta 34, 128 (1951); b) R. Allmann, Chimia 24, 99 (1970).
- [3] S. R. Morrison, J.-P. Bonelle, J. Catal. 25, 416 (1972).
- [4] R. Allmann, Neues Jahrb. Mineral., Monatsh. 1968, 140.
- [5] W. Biltz: Raumchemie der festen Stoffe. L. Voss, Leipzig 1934.
- [6] G. Lagaly, Ar. Weiß, Angew. Chem. 83, 580 (1971); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 10, 558 (1971); G. Lagaly, S. Fitz, Ar. Weiß, Clays Clay Miner. 23, 45 (1975).
- [7] Ar. Weiß, G. Lagaly, Kolloid-Z. Z. Polym. 216/217, 356 (1967); G. Lagaly, Angew. Chem. 88, 628 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 575 (1976).

### Steuerung der Additionsrichtung bei der nickel-katalysierten 2:1-Mischoligomerisierung von Butadien mit Monoolefinen durch Variation der Störung im Monoolefin<sup>[\*\*]</sup>

Von Paul Heimbach, Achim Roloff und Hartmut Schenkluhn<sup>[\*]</sup>

Die Bildung unterschiedlicher Produkte in Abhängigkeit von der Art der Liganden am Katalysator (Ligandensteuerung) wird bei metall-katalysierten Prozessen vielfach beobachtet, beispielsweise bei der Cyclooligomerisierung von Butadien<sup>[1]</sup>, bei der Propen-Dimerisierung an Ni-Katalysatoren<sup>[2]</sup> und bei der Oxosynthese an Rh-Katalysatoren<sup>[3]</sup>. Um eine entsprechende Substratsteuerung untersuchen zu können, braucht man Systeme, die keiner Ligandensteuerung unterliegen. Für die Mischoligomerisierung von Butadien mit Propylen an Nickel-Katalysatoren fanden wir<sup>[4]</sup>, daß die Additionsrichtung bei Einschub des Monoolefins in die Metall-Allyl-Bindung von der Natur zusätzlicher Liganden unabhängig ist<sup>[5]</sup>. Eine Störung (St) im Monoolefin durch Einführung eines Substituenten (1) oder durch Substitution eines sp<sup>2</sup>-Kohlenstoffatoms durch Stickstoff (2) beeinflußt jedoch die Additionsrichtung (Abb. 1).

Als monoolefinische Partner des Butadiens haben wir die in Abbildung 1 aufgeführten Substrate eingesetzt. Man erkennt aus Tabelle 1 die Abhängigkeit der Additionsrichtung von

[\*] Prof. Dr. P. Heimbach [+], Dr. A. Roloff, Dr. H. Schenkluhn  
Universität Essen – Gesamthochschule, Fachbereich Chemie  
Postfach 6843, D-4300 Essen 1  
und  
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung  
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim

[+] Korrespondenzautor.

[\*\*] Steuerung metall-katalysierter Reaktionen, 2. Mitteilung. – 1. Mitteilung: F. Brille, P. Heimbach, H. Schenkluhn, noch unveröffentlicht. – Die Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

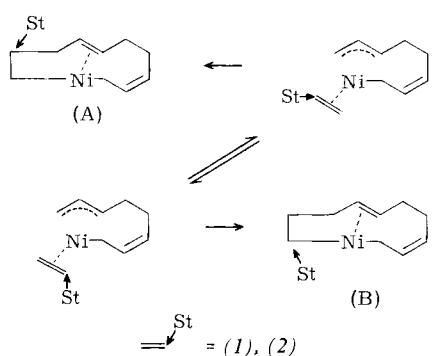
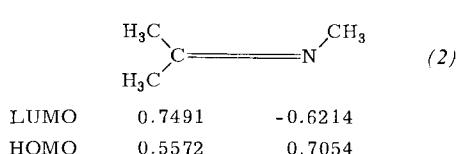
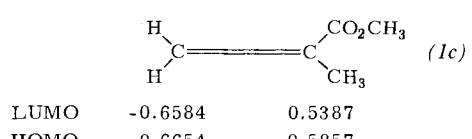
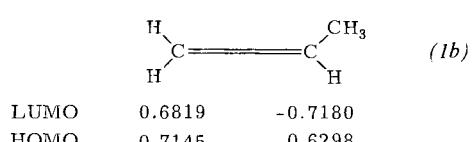
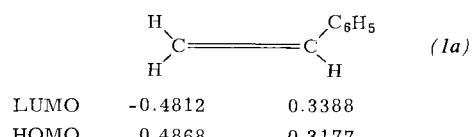


Abb. 1. Einschub von (1) oder (2) in die Metall-Allyl-Bindung bei der Mischoligomerisierung von (1) oder (2) mit Butadien. Die bevorzugte Additionsrichtung (A) oder (B) wird durch die Elektronendichte in den LUMO's der an der Doppelbindung beteiligten Atome von (1) und (2) bestimmt (siehe Tabelle 1). Unter den Formeln sind die Orbitalkoeffizienten [7] angegeben.

der Art der Störung. Sogar die ausschließliche Steuerung zur einen wie zur anderen Additionsrichtung kann erreicht werden.

Tabelle 1. Abhängigkeit der Additionsrichtung von der Art der Störung im Monoolfin (vgl. Abb. 1).

Olefin	Additionsrichtung	Additionstyp [a]
(1a)	B	100 % $M \rightarrow C^p$
(1b)	A	76 % $M \rightarrow C^p$
	B	24 % $M \rightarrow C^t$
(1c)	B	100 % $M \rightarrow C^t$
(2)	B	100 % $M \rightarrow N$

[a]  $M \rightarrow C^p$  = Metalladdition an das primäre C-Atom des Olefins  
 $M \rightarrow C^s$  = Metalladdition an das sekundäre C-Atom des Olefins  
 $M \rightarrow C^t$  = Metalladdition an das tertiäre C-Atom des Olefins  
 $M \rightarrow N$  = Metalladdition an das N-Atom des Azaolefins

Der in Abbildung 1 skizzierte Elementarschritt verläuft irreversibel. Lösungsmittelvariationen haben keinen nennenswerten Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Es sollte also möglich sein, Regeln für die Substratsteuerung bei diesem Einschubprozeß zu finden, ähnlich wie man sie für konzertierte Prozesse, z. B. Diels-Alder-Reaktionen und Ringschlußreaktionen, diskutiert<sup>[6]</sup>.

Wir fanden, daß sich die dominierenden Additionsrichtungen in allen vier in Tabelle 1 aufgeführten Fällen erklären

lassen, wenn man eine Wechselwirkung zwischen dem niedrigsten unbesetzten Molekülorbital des Olefins und dem höchsten besetzten Molekülorbital ( $\psi_2$ ) der Allylgruppe annimmt: Das endständige C-Atom der Allylgruppe verknüpft sich mit dem Zentrum des höchsten Elektronenbedarfs im Monoolefin. Abbildung 1 gibt Auskunft über die Orbitalkoeffizienten der Grenzorbitale der Verbindungen (1) und (2). Ihre Quadrate sind ein Maß für die Elektronendichten. Man erkennt aus Abbildung 1 und Tabelle 1, daß sich überwiegend jeweils dasjenige C-Atom von (1) oder (2) mit dem endständigen C-Atom der Allylgruppe verbindet, das im LUMO den größeren Absolutwert des Koeffizienten aufweist.

Eingegangen am 14. September 1976,  
 in veränderter Fassung am 27. Dezember 1976 [Z 652a]

CAS-Registry-Nummern:

(1a): 100-42-5 / (1b): 115-07-1 / (1c): 79-41-4 / (2): 6407-34-7 /  
 Nickel: 7440-02-0 / Butadien: 106-99-0

- [1] W. Brenner, P. Heimbach, H.-J. Hey, E. W. Müller, G. Wilke, Justus Liebigs Ann. Chem. 727, 161 (1969).
- [2] B. Bogdanovic, G. Wilke: Proceedings of the VII. World Petroleum Congress. Elsevier, Amsterdam 1967, Bd. 5, S. 351.
- [3] J. Falbe: Carbon Monoxide in Organic Synthesis. Springer, Berlin 1970.
- [4] F. Brille, P. Heimbach, H. Schenkluhn, unveröffentlicht.
- [5] Auch bei den anderen in Tabelle 1 aufgeführten Mischoligomerisierungen haben wir keine Beeinflussung der Additionsrichtung durch zusätzliche Liganden am Nickel gefunden. Wahrscheinlich nimmt das Monoolefin im Elementarschritt der Reaktion (Abb. 1) den Platz des Liganden ein.
- [6] K. N. Houk, J. Am. Chem. Soc. 95, 4092 (1973); Acc. Chem. Res. 8, 361 (1975).
- [7] Für die Berechnungen nach einer CNDO-Variante danken wir Dr. F. Mark, Mülheim.

### Steuerung der nickel-katalysierten Mischoligomerisierung von Butadien mit Schiffsschen Basen durch Cokatalysatoren<sup>[\*\*]</sup>

Von Paul Heimbach, Bernard Hugelin, Erich F. Nabbeleld, Dieter Reinehr, Achim Roloff und Eduard Troxler<sup>[†]</sup>

Di- und trisubstituierte Schiffssche Basen (1) lassen sich wie Ethylen<sup>[1, 2]</sup> mit Butadien an Ni-Ligand-Katalysatoren in 2:1-Addukte überführen<sup>[3, 4]</sup>. Mit Ausbeuten von bis zu 88 % [bezogen auf (1)] können drei 2:1-Addukte [(2) bis (4)] entstehen.

Octadienylierte Schiffssche Basen vom Typ (3) und (4) entstehen nur, wenn sehr reine Edukte eingesetzt werden. Schiffssche Basen vom Typ (4) bilden sich, wenn der Substituent  $R^3$  in der  $\alpha$ -Position zum Stickstoff keinen Wasserstoff enthält und wenn  $R^2 = H$  ist. Steht in  $R^3$  in der  $\alpha$ -Position ein Wasserstoffatom, so lassen sich Schiffssche Basen vom Typ (3) synthetisieren. Zusatz von sehr schwach protonischen Verbindungen (primäre und sekundäre Amine oder Phosphane, Alkohole, schwache organische Säuren, Wasser)

[†] Prof. Dr. P. Heimbach [†], cand. chem. E. F. Nabbeleld, Dr. A. Roloff  
 Universität Essen – Gesamthochschule, Fachbereich Chemie  
 Postfach 6843, D-4300 Essen 1  
 und

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung  
 Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim

Dr. B. Hugelin, Dr. D. Reinehr, Dr. E. Troxler  
 Zentrale Forschungslabore der Ciba-Geigy AG  
 CH-4000 Basel (Schweiz)

[‡] Korrespondenzautor.

[\*\*] Steuerung metall-katalysierter Reaktionen, 3. Mitteilung. – 2. Mitteilung:  
 P. Heimbach, A. Roloff, H. Schenkluhn, Angew. Chem. 89, 260 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, Nr. 4 (1977).