

			(1a)
LUMO	-0.4812	0.3388	
HOMO	0.4868	0.3177	

		(1b)	
LUMO	0.6819	-0.7180	
HOMO	0.7145	0.6298	

		(1c)	
LUMO	-0.6584	0.5387	
HOMO	-0.6654	-0.5857	

		(2)	
LUMO	0.7491	-0.6214	
HOMO	0.5572	0.7054	

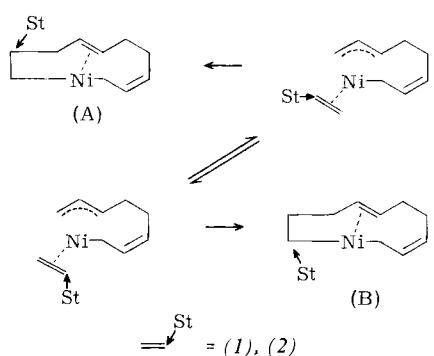


Abb. 1. Einschub von (1) oder (2) in die Metall-Allyl-Bindung bei der Mischoligomerisierung von (1) oder (2) mit Butadien. Die bevorzugte Additionsrichtung (A) oder (B) wird durch die Elektronendichte in den LUMO's der an der Doppelbindung beteiligten Atome von (1) und (2) bestimmt (siehe Tabelle 1). 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 Monoolefin (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^[6].

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 (ψ_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^[**]

Von Paul Heimbach, Bernard Hugelin, Erich F. Nabbeleid, Dieter Reinehr, Achim Roloff und Eduard Troxler^[†]

Di- und trisubstituierte Schiffssche Basen (1) lassen sich wie Ethylen^[1, 2] mit Butadien an Ni-Ligand-Katalysatoren in 2:1-Addukte überführen^[3, 4]. 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 R³ in der α -Position zum Stickstoff keinen Wasserstoff enthält und wenn R²=H ist. Steht in R³ in der α -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)

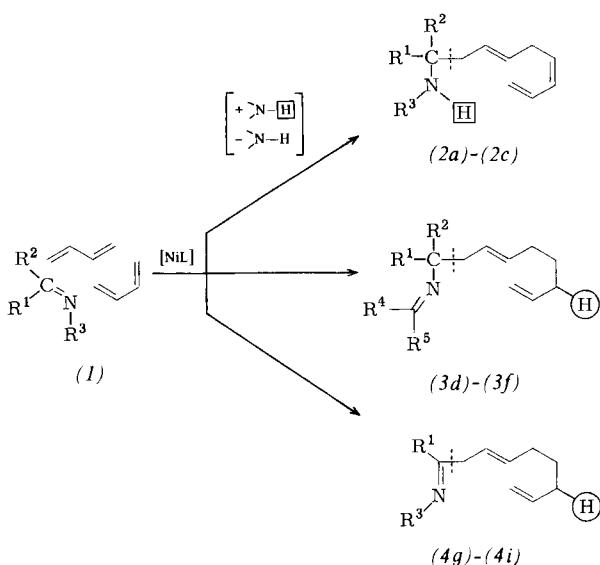
[†] Prof. Dr. P. Heimbach [+] und cand. chem. E. F. Nabbeleid, Dr. A. Roloff
Universität Essen – Gesamthochschule, Fachbereich Chemie
Postfach 6843, D-4300 Essen 1
und

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

Dr. B. Hugelin, Dr. D. Reinehr, Dr. E. Troxler
Zentrale Forschungslaboratorien 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).



- (a): $R^1 = R^2 = R^3 = \text{Alkyl}$
 (b): $R^1 = R^3 = \text{Alkyl}, R^2 = H$
 (c): $R^1 = \text{Aryl}, R^2 = H, R^3 = \text{Alkyl}$
 (d): $R^1 = R^2 = \text{Alkyl}, R^3 = \text{CHR}^4R^5$
 (e): $R^1 = \text{Alkyl}, R^2 = H, R^3 = \text{CHR}^4R^5$
 (f): $R^1 = \text{Aryl}, R^2 = H, R^3 = \text{CHR}^4R^5$
 (g): $R^1 = \text{Aryl, Alkyl}, R^2 = H, R^3 = \text{N(CH}_3)_2$
 (h): $R^1 = \text{Aryl}, R^2 = H, R^3 = \text{C(CH}_3)_3$
 (i): $R^1 = \text{Alkyl}, R^2 = H, R^3 = \text{Aryl}$

ben werden können^[7]. Die C=N-Doppelbindung von (1) wird in eine der Nickel-Allyl-Bindungen der aus zwei Molekülen Butadien gebildeten C₈-Kette eingeschoben. Wanderung des Wasserstoffs aus einer der beiden zum Stickstoff α -ständigen Positionen in die 3-Stellung der zweiten Allylgruppe führt zu (3) oder (4). Assoziation eines Amins ermöglicht die Übertragung eines Wasserstoffatoms auf den Amid-Stickstoff [siehe (6)]. Anschließende β -Eliminierung eines H-Atoms aus der Dien-Kette läßt unter Rückbildung des Amins >N—H die Verbindung (2) entstehen.

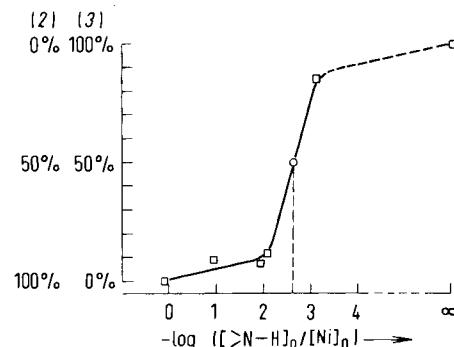


Abb. 1. Produkte der katalytischen Mischoligomerisierung von *N*-(Benzyliden)propylamin mit Butadien in Abhängigkeit vom negativen Logarithmus des Molverhältnisses Morpholin:Nickel. Die Summe der Isomere vom Typ (2) und (3) wurde gleich 100 % gesetzt; Molverhältnis Nickel : Schiffssche Base = 1:50; Molverhältnis Schiffssche Base : Butadien = 1:2; Reaktionstemperatur 40°C [5].

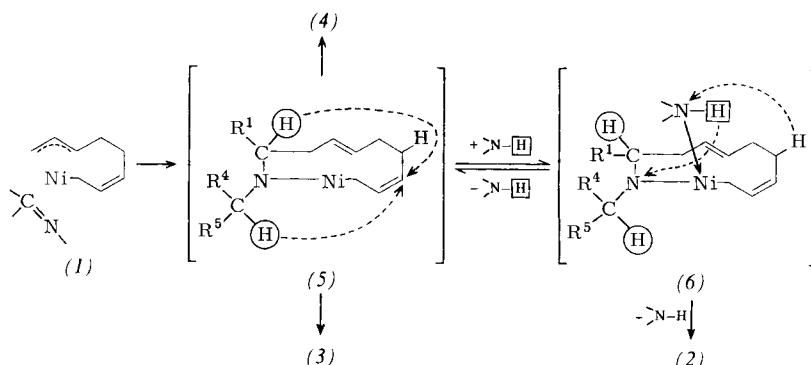


Tabelle 1. Ausbeuten und Eigenschaften einiger Produkte der Typen (2) bis (4). Reaktionsbedingungen: 40°C; Molverhältnisse Ni⁽⁰⁾: Triphenylphosphoran = 1:1; Butadien: Schiffssche Base (1) = 2:1; Ni: Schiffssche Base (1) = 1:50.

	R ¹	R ²	R ³	Ausb. [a] [%]	K _p [°C/Torr]	n _D ²⁰	(Reinheit)
(2a)	CH ₃	CH ₃	i-C ₃ H ₇	76	58/10 ⁻⁴	1.4932	(94 %)
(2b)	C ₃ H ₇	H	C ₃ H ₇	88	54/10 ⁻⁴	1.4760	(92 %)
(2c)	C ₆ H ₅	H	C ₄ H ₉	65	95/10 ⁻⁴	1.5252	(98 %)
(3d)	—(CH ₂) ₅ —		i-C ₃ H ₇	52	73/10 ⁻⁴	1.4862	(95 %)
(3f)	C ₆ H ₅	H	s-C ₄ H ₉	60	81/10 ⁻⁴	1.5114	(97 %)
(4g)	C ₆ H ₅	H	N(CH ₃) ₂	42	72/10 ⁻⁴	1.5272	(94 %)

[a] Bezogen auf umgesetzte Schiffssche Base (Umsatz 80 bis 100 %). Die Ausbeuten sind nicht optimiert. Produkte vom Typ (2) als 1,3-Diene und vom Typ (3) und (4) als Schiffssche Basen können bei hohen Umsätzen Folgereaktionen eingehen.

führt zu octatrienlierten Aminen vom Typ (2)^[4]. In Abbildung 1 ist die Umlenkung der Synthese von der Schiffsschen Base (3f) zum Amin (2c) (Mischoligomerisierung von *N*-(Benzyliden)propylamin mit Butadien) in Abhängigkeit von der Morphin-Konzentration gezeigt. Überraschenderweise bewirken schon wenige ppm Morphin im Reaktionsgemisch eine Umlenkung der Reaktion^[6]. Die entstehenden octatrienlierten Amine vom Typ (2) sind für diese Umlenkung bei weitem nicht so wirksam wie Morphin. Trotzdem muß auch eine Auto-Cokatalyse in Betracht gezogen werden.

Wir vermuten, daß die für die Reaktionsverzweigung wichtigen Zwischenstufen durch die Strukturen (5) und (6) beschrie-

In Tabelle 1 sind einige der synthetisierten Verbindungen zusammengestellt. Die experimentellen Bedingungen sind in^[8] beschrieben.

Eingegangen am 27. Dezember 1976 [Z 652 b]

CAS-Registry-Nummern:

(1a): 3332-08-9 / (1b): 7707-71-3 / (1c): 1077-18-5 / (1d): 13652-31-8 /
 (1f): 40051-50-1 / (1g): 1075-70-3 / (2a): 61701-86-8 / (2b): 61701-87-9 /
 (2c): 61701-88-0 / (3d): 61701-89-1 / (3f): 61701-90-4 / (4g): 61701-91-5 /
 Butadien: 106-99-0 / Nickel: 7740-02-0

[1] P. Heimbach, G. Wilke, Justus Liebigs Ann. Chem. 727, 183 (1969).

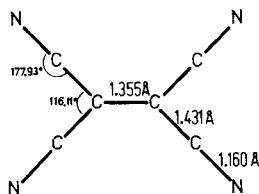
[2] Die durch Einführung des Stickstoffs wirkte Störung [(-I)-Effekt] wird durch Alkylsubstituenten [(+I)-Effekt] ausgeglichen: Störung und

- Ausgleichsstörungen führen zu einem Verhalten, das dem des ungestörten Systems (= Ethylen) analog ist.
- [3] A. Roloff, Dissertation, Universität Bochum 1976; D. Reinehr, B. Hugelin, E. Troxler, DOS 2507007 (4. Sept. 1975), Ciba-Geigy AG, Basel (Schweiz).
 - [4] P. Heimbach, E. F. Nabbelefeld, A. Roloff, unveröffentlicht.
 - [5] Die Kurve wurde in Anlehnung an eine von J. Kluth und H. Schenkluhn entwickelte Methode (unveröffentlicht) bestimmt.
 - [6] Die extreme Reinigung der eingesetzten Schiffsschen Base ist also notwendig, wenn octadienylierte Schiffssche Basen vom Typ (3) oder (4) dargestellt werden sollen, da Spuren Wasser oder primärer Amine von der Darstellung her vorhanden und cokatalytisch wirksam sein können.
 - [7] Diese Wasserstoffübertragungsreaktionen sind wahrscheinlich sigmatrope Umlagerungen im Komplex und nicht Folgen von β -Eliminierungs- und -Additionsschritten.
 - [8] W. Brenner, P. Heimbach, G. Wilke, Justus Liebigs Ann. Chem. 727, 194 (1969); K.-J. Ploner, P. Heimbach, ibid. 1976, 54.

Vergleich berechneter und experimenteller Differenz-elektronendichten des Tetracyanethylen[**]

Von Hans-Lothar Hase, Karl-Wilhelm Schulte und Armin Schweig^[*]

Es wird angenommen^[1], daß Differenzelektronendichten^[2] im Bereich chemischer Bindungen mit einer Genauigkeit^[3] von $0.05 \text{ e}/\text{\AA}^3$ bestimmt werden können. Wir berichten über quanternchemische ab-initio-Ergebnisse, die diese Erwartung^[4] für das Standardbeispiel Tetracyanethylen (TCNE)^[5] zweifelhaft erscheinen lassen.



Hierzu wurden die statischen und dynamischen Differenz-elektronendichten in „4–31 G“-Qualität berechnet^[6]. In Abbildung 1 sind Schnitte durch die so erhaltenen statischen (*stat*) und dynamischen (*dyn*) sowie durch die experimentellen (*exp*) Dichten [in der Molekülebene (*A*), senkrecht dazu durch die C=C- (*B*), C=C- (*C*) und C≡N-Bindungen (*D*)] gelegt. Wie die Darstellungen zeigen, ist die Übereinstimmung zwischen den berechneten und experimentellen Differenzdichten insgesamt überraschend gut. Teilweise erhebliche Diskrepanzen ($0.5 \text{ e}/\text{\AA}^3$ für C≡N und $0.4 \text{ e}/\text{\AA}^3$ für C=C) findet man jedoch bei den maximalen Differenzdichten in den Bindungen (Tabelle 1).

Die aufgrund der Beschränkung auf die unvollständige „4–31 G“-Basis zu erwartenden Abweichungen der berechneten Werte haben wir an der Modellverbindung Dicyan (NCCN) abgeschätzt. Für dieses Molekül ist die statische Differenzdichte in „nahe HF“-Qualität bekannt^[7]. Wie der Vergleich der zugehörigen dynamischen maximalen Differenzdichte in den Bindungen mit den entsprechenden „4–31 G“-Werten^[8] (Tabelle 2) zeigt, weichen beide Rechnungen um nicht mehr als 0.16 (C=C) oder $0.18 \text{ e}/\text{\AA}^3$ (C≡N) voneinander ab. „4–31 G“-Rechnungen erweisen sich somit als überraschend zuverlässig für Differenzdichteberechnungen.

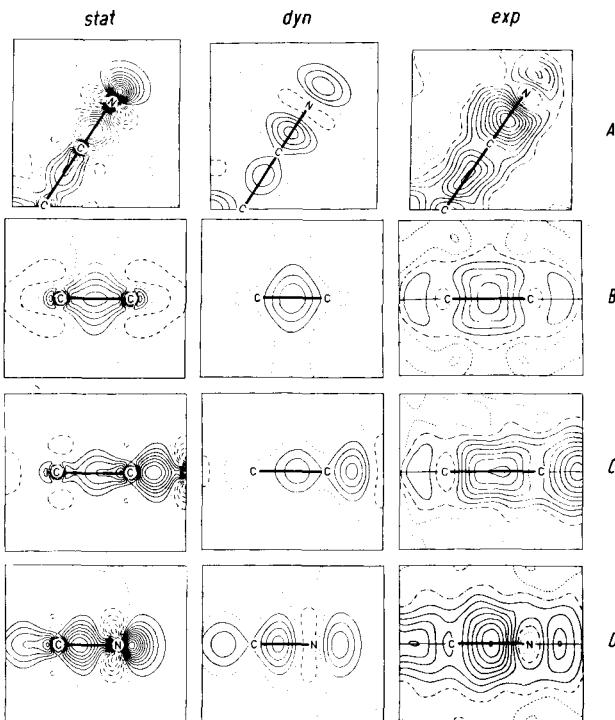


Abb. 1. Berechnete (.4–31 G“-Basis) statische (*stat*) und dynamische (*dyn*) sowie experimentelle (*exp*) Differenzelektronendichten in der Molekülebene (*A*) und senkrecht zur Molekülebene durch die C=C- (*B*), C=C- (*C*) und C≡N-Bindungen (*D*) von Tetracyanethylen (TCNE). Der Höhenlinienabstand beträgt in allen Fällen $0.1 \text{ e}/\text{\AA}^3$; positive Linien (—), negative Linien (---), Nulllinie (···) berechnet und (—) gemessen.

Tabelle 1. Maxima in den Differenzdichten von Tetracyanethylen (TCNE).

Differenzdichtetyp	Maxima in den Differenzdichten [$\text{e}/\text{\AA}^3$]				Einsames Elektronenpaar
	C≡N	C=C	C=C	Einsames Elektronenpaar	
4–31 G	statisch	0.7	0.5	0.6	1.1
	dynamisch	0.4	0.3	0.2	0.3
experimentell	dynamisch	0.9	0.4	0.6	0.4

Tabelle 2. Maxima in den Differenzdichten von Dicyan (NCCN).

Differenzdichtetyp	Maxima in den Differenzdichten [$\text{e}/\text{\AA}^3$]		
	C≡N	C=C	Einsames Elektronenpaar
DZ + P (nahe HF)	statisch	1.0	0.6
	dynamisch	0.65	0.4
4–31 G	statisch	0.8	0.4
	dynamisch	0.47	0.24

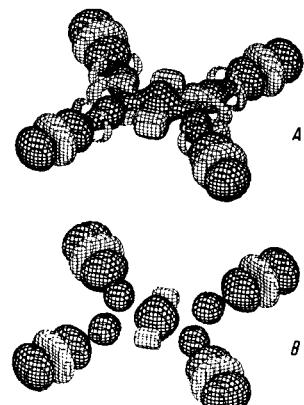


Abb. 2. Perspektivische Darstellung der dreidimensionalen statischen (*A*) und dynamischen (*B*) „4–31 G“-Differenzelektronendichten von Tetracyanethylen (TCNE) für die Werte $0.1 \text{ e}/\text{\AA}^3$ (—) und $-0.1 \text{ e}/\text{\AA}^3$ (—).

[*] Prof. Dr. A. Schweig, Dr. H.-L. Hase, Dipl.-Chem. K.-W. Schulte
Fachbereich Physikalische Chemie der Universität
Auf den Lahnbergen, D-3550 Marburg

[**] 3. Mitteilung der Reihe „Vergleich gemessener und berechneter Elektronendichten“, Sonderforschungsbereich 127 („Kristallstruktur und Chemische Bindung“) der Deutschen Forschungsgemeinschaft. Zum Teil vorgetragen bei der „Sagamore V“-Konferenz in Kiljava, Finnland (16.–20. August 1976). – 2. Mitteilung: H. Irngartinger, H.-L. Hase, K.-W. Schulte, A. Schweig, Angew. Chem. 89, 194 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 187 (1977).