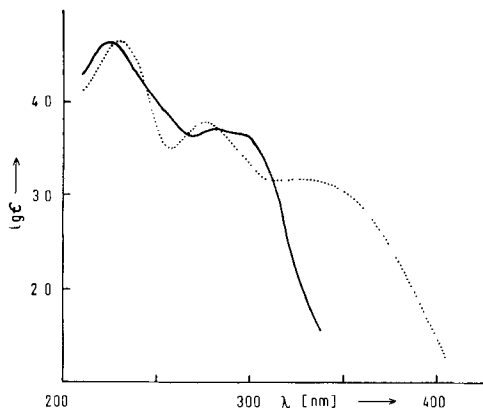


Tabelle 1. Vergleich der physikalischen Eigenschaften von (2a) und (2b) mit denen von Tropylium-tetrafluorborat.

Verb.	UV λ_{\max} [nm] (lg ϵ) in CH ₂ Cl ₂ in CH ₃ CN		¹ H-NMR in CD ₂ Cl ₂ δ -Werte	¹³ C-NMR in CD ₃ CN δ -Werte	pK _R ⁺ [e]	E _{1/2} [V vs SCE] [f]
(2a)	236 (4.58) 279.4 (3.78) 334 (3.14)	230.7 (4.65) 276 (3.77) 325 (3.15)	1.55–2.05 (m, H-10, 11), 4.80 (m, H-1, 4), 6.76 (m, H-2, 3), 9.06 (m, C ₇ H ₅ ⁺)	24.0 (C-10, 11), 48.4 (C-1, 4), 134.9 (C-2, 3), 174.8 (C-4a, 9a), 149.5 (C-5, 9), 152.5 (C-6, 8), 150.8 (C-7)	8.4 ₇	–0.44 ₁
(2b)	230.3 (4.57) 285 (3.70) 300 (3.66)	225 (4.64) 284 (3.68) 296.5 (3.64) sh	1.41–1.66 (m, H-2, 3, 10, 11 <i>syn</i>), 2.06–2.30 (m, H-2, 3, 10, 11 <i>anti</i>), 3.82 (m, H-1, 4), 9.04 (m, C ₇ H ₅ ⁺)	24.5 (C-2, 3, 10, 11), 42.5 (C-1, 4), 176.6 (C-4a, 9a), 151.5 (C-5, 9), 152.2 (C-6, 8), 151.2 (C-7) [c]	8.8 ₂	–0.45 ₅
Tropylium-BF ₄ [–]	217 280 [a]		9.30 in CH ₃ CN [b]	155.4 [d]	4.7 ₀	–0.24 ₈

[a] J. Feitelson, J. Chem. Phys. 43, 2511 (1965); A. Julg, J. Chim. Phys. 62, 1372 (1965). [b] G. Fraenkel, R. E. Carter, A. McLachlan, J. J. Richards, J. Am. Chem. Soc. 82, 5846 (1960); K. M. Harmon, A. B. Harmon, B. C. Thompson, ibid. 89, 5309 (1967); R. W. Hurray, M. L. Kaplan, Tetrahedron Lett. 1967, 1307. [c] K. Okamoto, unveröffentlicht. Wir danken Prof. Okamoto, daß er uns über diese Befunde informierte. [d] H. Spiessicke, W. G. Schneider, Tetrahedron Lett. 1961, 468. [e] Spektrophotometrisch in 20-proz. wäßrigem CH₃CN gemessen. [f] Polarographisch in CH₃CN mit Tetraethylammonium-perchlorat als Leitelektrolyt bei 25 °C gemessen.

Abb. 1. UV-Spektren von (2a) (····) und (2b) (—) in CH₃CN.

Um den Einfluß der elektronischen Wechselwirkung auf die Grundzustandsstabilität der Tropyliumeinheit zu prüfen, haben wir die pK_R⁺-Werte und die Reduktionspotentiale von (2a) und (2b) gemessen (Tabelle 1). Die Tropyliumeinheit in (2a) und (2b) ist wesentlich stabiler als das unsubstituierte Tropylium-Ion; dies ist in Einklang mit der Zunahme des Reduktionspotentials (der Abnahme der Elektronenaffinität). Die bemerkenswert hohen pK_R⁺-Werte und Reduktionspotentiale von (2a) und (2b) scheinen auf einem induktiven Elektronendonoreffekt der Alkylbrücke zu beruhen^[7]. Auf den ersten Blick sollte die vermeintliche CT-Wechselwirkung, die im UV-Spektrum von (2a) beobachtet wurde, die Tropyliumeinheit stabilisieren. Interessanterweise ist der pK_R⁺-Wert von (2a) kleiner als der von (2b), wenn auch nur um 0.35 pK-Einheiten. Auch die geringfügige Abnahme des Reduktionspotentials von (2a) gegenüber dem von (2b) spiegelt diesen Trend wider^[8]. Diese Beobachtungen zeigen, daß die CT-Wechselwirkung zwischen der Tropyliumeinheit und dem π -System des Ethylens im angeregten Zustand von (2a) stärker begünstigt ist als im Grundzustand.

Eingegangen am 15. April 1980 [Z 495 b]

- [1] T. Nakazawa, I. Murata, J. Am. Chem. Soc. 99, 1996 (1977); siehe auch D. N. Butler, I. Gupta, Can. J. Chem. 56, 80 (1978); T. Nakazawa, N. Abe, K. Kubo, I. Murata, Tetrahedron Lett. 1979, 4995.
- [2] T. Nakazawa, Y. Niimoto, I. Murata, Tetrahedron Lett. 1978, 569.
- [3] Alle neuen Verbindungen ergaben korrekte Analysenwerte und passende ¹H-NMR-Spektren.
- [4] G. Hohlneicher, R. Kiessling, H. C. Jutz, P. A. Straub, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 70, 60 (1966); P. Schuster, D. Vedrala, O. E. Polansky, Monatsh. Chem. 100, 1 (1969).
- [5] E. Kosower, J. Am. Chem. Soc. 80, 3253 (1958); K. Dimroth, C. Reichardt, T. Siepmann, F. Bohlmann, Justus Liebigs Ann. Chem. 661, 1 (1963); C. Rei-

chardt, K. Dimroth, Fortschr. Chem. Forsch. 11, 1 (1968); M. Feldmann, B. G. Graves, J. Phys. Chem. 70, 955 (1966).

- [6] Die CT-Bande von (2a) wird auch im MCD-Spektrum beobachtet und durch modifizierte CNDO/2-Rechnungen bestätigt. M. Hatano, A. Tajiri, noch unveröffentlicht.
- [7] Die Reduktionspotentiale von Tropylium-Ionen nehmen mit wachsender Methylsubstitution zu; siehe K. Takeuchi, Y. Yokomichi, T. Kurosaki, Y. Kimura, K. Komatsu, K. Okamoto, Abstracts M33, 29th Symposium on Organic Reaction Mechanisms, Osaka, 4.–7. Okt. 1978.
- [8] Dieser Befund läßt sich unter Berücksichtigung des unterschiedlichen induktiven Effekts der Ethano- und Etheno-Brücken in (2b) bzw. (2a) erklären. Die Stabilisierung der Tropyliumeinheit in (2a) durch Elektronenzufuhr aus dem π -Orbital der Ethyleneinheit sollte sich im Grundzustand des Moleküls nicht wesentlich auswirken. Vgl. H. Iwamura, K. Makino, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1978, 720; K. Yamamura, T. Nakazawa, I. Murata, Angew. Chem. 92, 565 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, Nr. 7 (1980).

Ligandeigenschaften-Steuerung im katalytischen System Nickel(0)/Butadien/P-Liganden: Dominanz „sterischer“ Faktoren bei der Steuerung der Oligomerenverteilung^[**]

Von Paul Heimbach, Joachim Kluth, Hartmut Schenkluhn und Bruno Weimann^[*]

Die Steuerung der Isomerenverteilung bei der Cyclooligomerisation von Butadien an Nickel-Ligand-Katalysatoren läßt sich auf mehrere, voneinander unabhängige Ligandassoziationsprozesse zurückführen^[1]. Dieser Befund ermöglicht es, die Steuerung der einzelnen Assoziationsprozesse durch Ligandeigenschaften zu untersuchen und somit die Ergebnisse an mehreren Modellkomplexen zu vergleichen. Wir berichten hier als Beispiel einer derartigen Analyse über die Steuerung des Oligomerisationsgrades (zur Steuerung der Cyclodimerenverteilung siehe^[2]).

Um quantitative Aussagen über die – von Eigenschaften der Liganden abhängige – Steuerung des Oligomerisationsgrades (siehe Tabelle 1) bei konstantem [L]₀/[Ni]₀-Verhältnis von 1 zu erhalten, wurde der Trimerenanteil durch multiliniare Regressionsanalyse untersucht^[3]. Die Ligandeigen-

[*] Prof. Dr. P. Heimbach [*], Dipl.-Chem. J. Kluth, Dr. H. Schenkluhn [*] Universität Essen-Gesamthochschule, Fachbereich 8 – Chemie, Organische Chemie I Postfach 6843, D-4300 Essen 1 und Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, D-4330 Mülheim/Ruhr Dr. B. Weimann Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, D-4330 Mülheim/Ruhr

[**] Korrespondenzautoren.

[**] Steuerung metallkatalysierter Reaktionen, 10. Mitteilung. – 9. Mitteilung: P. Heimbach, J. Kluth, H. Schenkluhn in B. Pullman: Catalysis in Chemistry and Biochemistry: Theory and Experiment. Vol. 12. D. Reidel, Dordrecht 1979, S. 227.

Tabelle 1. Versuchsdaten zur Ligandeigenschafts-Steuerung im katalytischen System Nickel(0)/P-Ligand/Butadien = 1:1:170, $[\text{Ni}]_0 = 34 \text{ mmol/l}$ (40 mmol/l bei -78°C); $T = 60^\circ\text{C}$, $t = 48 \text{ h}$, Butadien-Umsatz $>95\%$; zum experimentellen Vorgehen siehe [1a]. c-DIM = Cyclodimere, c-TRIM = Cyclotrimere; $Z = 100 \times \text{c-TRIM}/(\text{c-DIM} + \text{c-TRIM})$.

Ligand L_i	χ [cm^{-1}]	θ [$^\circ$]	c-DIM [%] [a]	c-TRIM [%] [a]	Z_{exp}	Z_{ber}
$\text{P}t\text{Bu}(i\text{Pr})_2$	2.0	167	45.8	49.6	52	46
$\text{P}(i\text{Pr})_3$	3.1	160	68.8	23.6	26	32
$\text{P}(n\text{Pr})_3$	4.9	139	73.9	12.9	15	18
PEt_3	5.6	132	64.5	29.0	31	22
PPhEt_2	7.9	136	85.3	12.6	13	17
PPhMe_2	9.2	122	66.8	23.5	26	34
$\text{P}(\text{PhCH}_2)_3$	10.3	160	74.0	23.2	24	27
PPh_2Et	10.6	140	84.1	13.1	13	14
PPh_3	12.9	145	85.0	14.8	15	12
$\text{Ph}_2(\text{OEt})$	15.5	133	88.8	5.9	6	14
$\text{PPh}(\text{O}-n\text{Bu})_2$	17.3	118	56.6	40.5	42	37
$\text{PPh}(\text{OEt})_2$	18.3	116	50.8	40.4	44	41
$\text{PPh}_2(\text{OPh})$	18.5	139	87.8	12.1	12	9
$\text{P}(\text{O}-n\text{Bu})_3$	19.5	112	48.6	49.1	50	51
$\text{P}(\text{O}-i\text{Pr})_3$	19.8	130	70.2	22.1	24	15
$\text{P}(\text{OMe})_3$	23.4	107	38.0	59.8	59	63
$\text{PPh}(\text{OPh})_2$	23.7	129	89.8	11.1	11	14
$\text{P}(\text{O}-o\text{-Tol})_3$ [b]	28.0	141	97.6	1.4	2	2
$\text{P}(\text{O}-o\text{-Biph})_3$ [c]	28.9	152	97.7	1.5	2	5
$\text{P}(\text{OPh})_3$	29.2	128	87.4	12.2	12	11

[a] Rest: unbekannte und offenkettige Butadienoligomere. [b] Tol = Toly. [c] Biph = Biphenyl.

schaften wurden durch den „sterischen“ Parameter θ und den „elektronischen“ Parameter χ charakterisiert^[4]. Abbildung 1 gibt den gefundenen korrelativen Zusammenhang

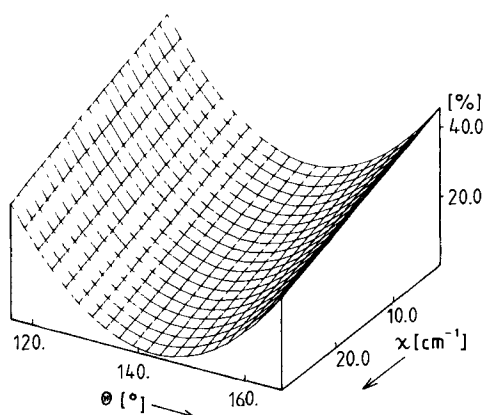
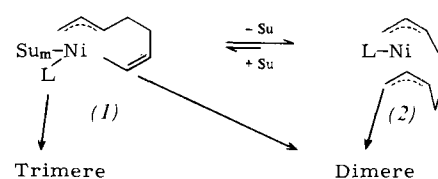


Abb. 1. Flächenhafte Darstellung des Cyclododecatrien-Anteils in den Butadien-Cyclooligomeren in Abhängigkeit vom „elektronischen“ χ und „sterischen“ Ligandparameter θ .
 $Z_{\text{ber}} = 946.8 - 0.67\chi - 12.968\theta + 0.454 \cdot 10^{-1}\theta^2$
 $S = 5.47$; $\text{MR} = 0.9606$; σ (geschätzt) = 4.5; Steuerungsanteil: 25% „elektronisch“, 75% „sterisch“.

wieder. Jedem Liganden L_i (θ_i , χ_i) entspricht ein Punkt in der xy-Ebene; die Zielgröße, der Trimerenanteil Z , ist in z-Richtung abgetragen. Der Einfluß des „sterischen“ Parameters θ überwiegt nach dieser Analyse; 75% der von den gewählten P-Liganden induzierten Gesamtsteuerung ist „sterischer“ Natur. Sowohl kleine als auch große Kegelöffnungswinkel θ der P-Liganden begünstigen demnach die Cyclotrimierung von Butadien.

Nach Untersuchungen an Ligandkonzentrations-Steuerungskarten von 11 repräsentativen P-Liganden^[1,5] wird bei einem $[\text{L}]_0/[\text{Ni}]_0$ -Verhältnis von 1 bei konstanter Nickelkonzentration von 30 mmol/l die Steuerung des Oligomerisationsgrades von einem Octadiendyl(ligand)nickel(II)-Komplex bewirkt. Abhängig vom Liganden bildet sich überwiegend die π , σ -Bisallylform (1) (L = Tricyclohexylphosphan^[6a]) oder die π , π -Bisallylform (2) (L = Triphenylphos-



Su = Butadien, L = P-Ligand, m = 0 oder 1

phan^[6b], Tri(2-biphenyl)phosphit^[5c]). Nur die π , σ -Form kann ein weiteres Substratmolekül assoziieren und zu Butadien-Trimeren reagieren.

Zunahme des Donorcharakters (abnehmender χ -Wert) oder großer Raumanspruch des P-Liganden ($\theta > 150^\circ$) begünstigen die Bildung von (1). Mit derartigen Liganden sollte somit die Trimerenbildung zunehmen. Zusätzlich ist zu berücksichtigen, daß die Assoziation des Substrats zu (1) aus sterischen Gründen um so leichter möglich ist, je kleiner der Kegelöffnungswinkel der P-Liganden ist ($\theta < 140^\circ$); bei großen Winkeln sollte die Assoziation erschwert sein.

Demnach sind zwei gegenläufige Effekte für die Steuerung des Cyclooligomerisationsgrades zu erwarten, was mit dem gefundenen Minimum im Anteil der sterischen Steuerung in Einklang ist. Der elektronische Ligandeneinfluß ist dagegen einsinnig und spiegelt wahrscheinlich im wesentlichen das π , σ/π , π -Gleichgewicht der Vorkomplexe wider (thermodynamische Selektivität).

Eingegangen am 13. September 1979,
ergänzt am 4. Februar 1980 [Z 511a]

- [1] a) F. Brille, J. Kluth, H. Schenkluhn, J. Mol. Catal. 5, 27 (1979); b) F. Brille, P. Heimbach, J. Kluth, H. Schenkluhn, Angew. Chem. 91, 428 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 400 (1979); c) A. Sisak, H. Schenkluhn, P. Heimbach, Acta Chim. Acad. Sci. Hung., im Druck; d) P. Heimbach, H. Schenkluhn, Top. Curr. Chem. 92, im Druck.
- [2] P. Heimbach, J. Kluth, H. Schenkluhn, B. Weimann, Angew. Chem. 92, 569 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, Nr. 7 (1980).
- [3] H. Schenkluhn, W. Scheidt, B. Weimann, M. Zähres, Angew. Chem. 91, 429 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 401 (1979); Gütekriterien für den optimalen Polynomansatz sind der Quotient S^2/σ^2 (S^2 : Varianz der Anpassung; σ^2 : Varianz der Meßwerte), der Multikorrelationskoeffizient MR und ein χ^2 -Test.

- [4] C. A. Tolman, Chem. Rev. 77, 313 (1977); der „elektronische“ Parameter χ , des Liganden L , wird dabei IR-spektroskopisch über die induzierte Verschiebung der $\nu_{CO}(A1)$ -Bande des $LNi(CO)_3$ -Komplexes bestimmt, der „sterische“ Parameter θ , als Kegelöffnungswinkel entsprechender Atomkalotten.
- [5] J. Elsässer, P. Heimbach, J. Kluth, A. Sisak, H. Schenkluhn, noch unveröffentlicht.
- [6] a) B. Barnett, B. Büssemeier, P. Heimbach, P. W. Jolly, C. Krüger, I. Tkachenko, G. Wilke, Tetrahedron Lett. 1972, 1457; b) B. Büssemeier, P. W. Jolly, G. Wilke, J. Am. Chem. Soc. 96, 4726 (1974); c) B. Büssemeier, Dissertation, Universität Bochum 1973.

Ligandeigenschaften-Steuerung im katalytischen System Nickel(0)/Butadien/P-Liganden: „Elektronische“ Faktoren bei der Steuerung der Cyclodimerenverteilung^[*,**]

Von Paul Heimbach, Joachim Kluth, Hartmut Schenkluhn und Bruno Weimann^[*]

Bei der Cyclooligomerisation von Butadien an Nickel-Ligand-Katalysatoren ist die Ligandeigenschaften-Steuerung des Oligomerisationsgrades beim $[L]_0/[Ni]_0$ -Verhältnis von 1 überwiegend „sterischer“ Natur und läßt sich durch entsprechende Assoziationsprozesse deuten^[1]. Wir berichten hier über eine Analyse der Ligandeigenschaften-Steuerung der Cyclodimerenverteilung.

Unter den in Tabelle 1 angegebenen Bedingungen entstehen hauptsächlich die Dimere Vinylcyclohexen (VCH) und

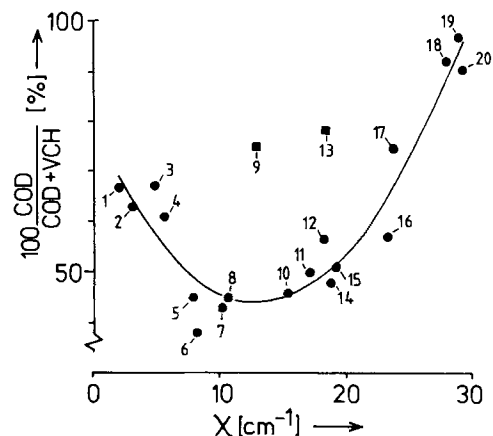


Abb. 1. Dimerenverteilung bei der Cyclooligomerisation von Butadien an Nickel-Ligand-Katalysatoren in Abhängigkeit vom „elektronischen“ Ligandparameter χ . (Versuchsnummern siehe Tabelle 1.)

$$Z_{\text{ber}} = 79.3 - 5.43 \chi + 0.206 \chi^2 \quad (\text{ohne Nr. 9 und 13})$$

$S = 5.41$; $MR = 0.9589$; σ (geschätzt) = 4.0; Steuerungsanteil: 100% „elektronisch“ (S, MR, σ siehe [1]).

he^[1,3]. Für den COD-Anteil ergibt sich im angegebenen Steuerungsbereich ein rein „elektronischer“ Einfluß. Der korrelative Zusammenhang kann durch eine einfache Parabel wiedergegeben werden (Ausnahmen bilden die Liganden PPh_3 und PPh_2OPh).

Tabelle 1. Versuchsdaten zur Ligandeigenschaften-Steuerung im katalytischen System Nickel(0)/P-Ligand/Butadien = 1 : 1 : 170, $[Ni]_0 = 34$ mmol/l, $T = 60^\circ C$, $t = 48$ h, Butadien-Umsatz $> 95\%$; zum experimentellen Vorgehen siehe [5]. VCH = Vinylcyclohexen, COD = 1,5-Cyclooctadien; $Z = 100 \times COD / (VCH + COD)$. Das ebenfalls gebildete Cyclodimer Divinylcyclobutan lagert sich während der Katalyse in COD und VCH um und kann nach 48 h nicht mehr nachgewiesen werden [5]. Eingeklammerte Werte wurden in der Regressionsanlage nicht berücksichtigt.

Nr.	L_1	χ [cm ⁻¹]	θ [°]	VCH [%] [a]	COD [%] [a]	Z_{exp}	Z_{ber}	$(\bar{v}_{\text{max}})_{\text{DMM}}$ [Ni] ₀ [b]
1	PrBu(<i>i</i> Pr) ₂	2.0	167	32.1	61.6	66	69	nb
2	P(<i>i</i> Pr) ₃	3.1	160	33.5	56.6	63	64	nb
3	P(<i>n</i> Pr) ₃	4.9	139	28.4	56.4	67	58	nb
4	PEt ₃	5.6	132	35.2	55.6	61	55	nb
5	PPhEt ₂	7.9	136	53.9	44.8	45	49	nb
6	PPhMe ₂	9.2	122	54.2	33.6	38	47	nb
7	P(PhCH ₂) ₃	10.3	160	55.1	42.1	43	45	nb
8	PPh ₂ Et	10.6	140	53.5	44.7	45	45	0.57 ± 0.01
9	PPh ₃	12.9	145	24.4	74.4	(75)	(44)	0.89 ± 0.08
10	PPh ₂ (OEt)	15.5	133	51.9	44.2	46	45	0.95 ± 0.06
11	PPh(O- <i>n</i> Bu) ₂	17.3	118	48.4	48.1	50	47	nb
12	PPh(OEt) ₂	18.3	116	41.1	45.8	53	49	nb
13	PPh ₂ (OPh)	18.5	139	20.1	75.7	(79)	(49)	3.30 ± 0.2
14	P(O- <i>n</i> Bu) ₃	19.5	112	47.6	49.0	51	52	nb
15	P(O- <i>i</i> Pr) ₃	19.8	130	46.7	43.3	48	53	0.59 ± 0.01
16	P(OMe) ₃	23.4	107	40.4	53.9	57	65	nb
17	PPh(OPh) ₂	23.7	129	24.5	72.7	74	66	nb
18	P(O- <i>o</i> -Tol) ₃ [c]	28.0	141	7.8	91.6	92	89	5.17 ± 0.9
19	P(O- <i>o</i> -Biph) ₃ [d]	28.9	152	2.5	96.7	97	94	7.49 ± 0.2
20	P(OPh) ₃	29.2	128	8.5	90.9	91	96	4.03 ± 0.5

[a] Rest: unbekannte und offenkettige Butadiendimere. [b] \bar{v}_{max} (maximale Gesamtreaktionsgeschwindigkeit) definiert für den Umsatzbereich 0–95%. [c] Tol = Tolyl. [d] Biph = Biphenyl.

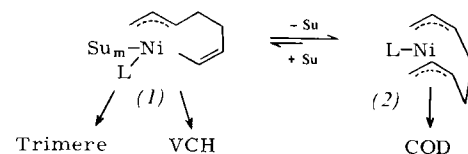
1,5-Cyclooctadien (COD); Abbildung 1 zeigt das Ergebnis der multilinenaren Regressionsanalyse^[2]. (Zur Definition der „elektronischen“ und „sterischen“ Parameter χ und θ siehe

[*] Prof. Dr. P. Heimbach [°], Dipl.-Chem. J. Kluth, Dr. H. Schenkluhn [°]
Universität Essen – Gesamthochschule,
Fachbereich 8 – Chemie, Organische Chemie I
Postfach 8643, D-4300 Essen 1
und Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, D-4330 Mülheim/Ruhr
Dr. B. Weimann
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, D-4330 Mülheim/Ruhr

[°] Korrespondenzautoren.

[**] Steuerung metallkatalysierter Reaktionen. 11. Mitteilung. – 10. Mitteilung: [1].

Als entscheidende katalytische Zwischenstufen für die Steuerung der Dimerenverteilung werden Octadiendiyl(ligand)nickel(II)-Komplexe angenommen (siehe^[1,4]). Anders als bei der Trimerenbildung fällt der starke sterische Einfluß der P-Liganden bei der Steuerung der Dimerenverteilung



Su = Butadien, L = P-Ligand, m = 0 oder 1