

metrie des Ikosaeders sehr viel stärker. Der 1:4-Komplex von 2 mit  $\text{La}(\text{ClO}_4)_3$  verdankt seine Stabilität einer hohen Gitterenergie: In  $\text{CD}_3\text{OD}$  ist kein 1:4-Komplex nachweisbar ( $^1\text{H-NMR}$ ); 2 ( $\delta = 2.37$ ) bildet mit  $\text{La}(n\text{-C}_4\text{F}_9\text{SO}_3)_3$  5 je nach Mengenverhältnis folgende Komplexe praktisch einheitlich oder als Gemische:  $5 \cdot 2_3$  ( $\delta = 2.73$ , br. s, vgl. den  $\text{CaO}_{10}$ -Komplex von 1<sup>[3]</sup>);  $5 \cdot 2_2$  ( $\delta = 2.86$ , br. s),  $5 \cdot 2$  ( $\delta = 2.91$ , br. s) sowie eine Species der (scheinbaren) Zusammensetzung  $5_3 \cdot 2_2$  ( $\delta = 2.95$ , br. s). Bei Zusatz von  $\text{D}_2\text{O}$  werden Lanthan-Verbindungen ausgefällt.

Eingegangen am 9. November 1984,  
ergänzt am 25. Januar 1985 [Z 1064]

- [1] R. Schwesinger, M. Breuninger, B. Gallenkamp, K.-H. Müller, D. Hunkler, H. Prinzbach, *Chem. Ber.* 113 (1980) 3127, zit. Lit.  
[2] W. Littke, U. Drück, *Angew. Chem.* 86 (1974) 557; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13 (1974) 539; W. Littke, U. Drück, *Acta Crystallogr. B* 35 (1979) 1905. Das Trisulfid 3 und der einzige isolierte Komplex  $[\text{Ni}_3 \cdot (\text{ClO}_4)_2]$  – von G. J. Grant, University of Tennessee, USA, wurde auch das  $\text{PF}_6^-$ -Salz erhalten – sind Röntgen-unstabil.  
[3] R. Schwesinger, K. Piontek, W. Littke, H. Prinzbach, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 1201.  
[4] R. Schwesinger, K. Piontek, W. Littke, O. Schweikert, H. Prinzbach, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *Tetrahedron Lett.* 1982, 2427.  
[5] K. Piontek, Dissertation, Universität Freiburg 1984.  
[6] Zelldaten:  $a = 10.040$ ,  $b = 10.206$ ,  $c = 18.090 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 99.17^\circ$ ;  $Z = 2$ ;  $\rho_{\text{ber.}} = 1.76$ ,  $\rho_{\text{gef.}} = 1.78 \text{ g/cm}^3$ ;  $P_2$ , absolute Konfigurationsbestimmung;  $M_{\text{OK}}$ ;  $T = 20^\circ\text{C}$ ;  $\mu = 14.89 \text{ cm}^{-1}$ ; 2706 unabhängige Strukturamplituden [ $I > 2\sigma(I)$ ] nebst zugehöriger Friedel-Reflexe;  $R = 0.066$ . N–La–N der Diagonalen  $175.0\text{--}178.5^\circ$ ; La–N  $2.734\text{--}2.831 \text{ \AA}$  (Mittelwert  $2.770 \text{ \AA}$ ); intra-2-N–N  $2.772\text{--}2.976 \text{ \AA}$  (Mittelwert  $2.917 \text{ \AA}$ ); inter-2-N–N  $2.816\text{--}3.097 \text{ \AA}$  (Mittelwert  $2.976 \text{ \AA}$ ); Interplanarwinkel Aziridin-/Basissechseckring  $103.4\text{--}106.7^\circ$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51209, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.  
[7] M. G. B. Drew, *Coord. Chem. Rev.* 24 (1977) 179; *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie*, Bd. 39, D1, 8. Auflage, Springer, Berlin 1980, S. 56; M. C. Favas, D. L. Kepert, *Progr. Inorg. Chem.* 28 (1981) 309.  
[8] R. J. Foster, R. L. Bodner, G. D. Hendrick, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 34 (1972) 3795; A. Clearfield, R. Gopal, R. W. Olsen, *Inorg. Chem.* 16 (1977) 911.

## Nickelkatalysierte Cyclodimerisation von 2-tert-Butyl- und 2-Trimethylsilyl-1,3-butadien\*\*

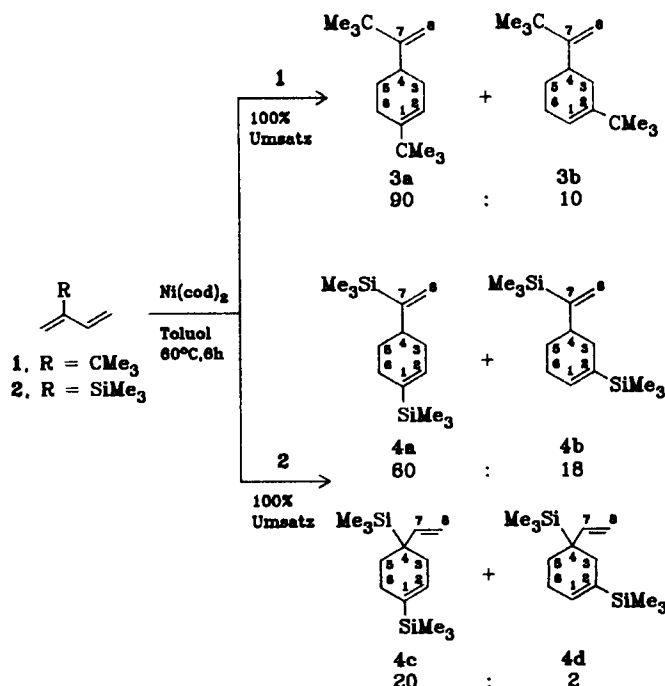
Von Tamas Bartik, Paul Heimbach\*, Thomas Himmler und Richard Mynott

Professor Günther Wilke zum 60. Geburtstag gewidmet

Die zunächst von H. W. B. Reed durchgeführte Oligomerisation von 1,3-Butadien an Reppe-Katalysatoren ( $\text{L}_2\text{Ni}(\text{CO})_2$ )<sup>[1]</sup> wurde erst mit der Einführung carbonylfreier  $\text{Ni}^0$ -Katalysatoren durch G. Wilke et al.<sup>[2]</sup> zu einer breit anwendbaren Synthesemethode. Am „nackten“ Nickel wird Butadien cyclotrimerisiert, in Gegenwart von P-Liganden (Phosphanen oder Phosphiten) findet Cyclodimerisation zu Divinylcyclobutan, 4-Vinylcyclohexen und (Z,Z)-1,5-Cyclooctadien statt<sup>[3]</sup>. Um die  $\text{Ni}^0$ -katalysierten Oligomerisationen und Cooligomerisationen besser anwenden zu können, müssen die steuernden Faktoren, wie z. B. die Konformation des Diens oder relatives Donor-Ac-

ceptor-Verhalten der Substituenten (molekulare Einflußgrößen, „molekulare Ordner“<sup>[4]</sup>), verstanden werden. Wir zeigen hier, wie sich die Substituenten  $\text{CMe}_3$  und  $\text{SiMe}_3$  in 2-Position an 1,3-Butadien auf Reaktivität und Selektivität bei der Ni-katalysierten Cyclodimerisation auswirken.

Während die 2-alkylsubstituierten 1,3-Diene, die bisher untersucht wurden, langsamer als Butadien oligomerisieren<sup>[5]</sup>, reagieren 2-tert-Butyl- 1 und 2-Trimethylsilyl-1,3-butadien 2 überraschenderweise wesentlich schneller. Unter Bedingungen<sup>[6]</sup>, unter denen Butadien am ligandfreien Nickelkatalysator zu 30–40% cyclotrimerisiert, ist der Umsatz mit den Dienen 1 und 2 quantitativ. Bei beiden Dienen findet ausschließlich Cyclodimerisation statt, wobei nur substituierte Vinylcyclohexene entstehen (Schema 1).



Schema 1.

Die Isomerenpaare 3a/3b sowie 4a/4b und 4c/4d unterscheiden sich jeweils nur in der Substitution der Doppelbindung im Ring; es war nicht möglich, anhand von einfachen  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren eine eindeutige Strukturzuordnung zu treffen. Dies gelang erst mit der 2D-INADEQUATE-Technik, bei der die Konnektivitäten der C-Atome über die  $^1J(^{13}\text{C}\text{--}^{13}\text{C})$ -Kopplungen bestimmt werden<sup>[7]</sup> (siehe Tabelle 1).

Den Einfluß der Substituenten am Dien ( $\text{CMe}_3$ ,  $\text{SiMe}_3$  und auch  $\text{CH}_3$ )<sup>[8]</sup> auf die Verteilung von Kopf(K)- und Schwanz(S)-Verknüpfung im „Dien-“ und „En-Teil“ bei der Reaktion zu Diels-Alder-Produkten zeigt Tabelle 2. Der Anteil an „symmetrisch“ verknüpften Produkten (KK + SS) nimmt in der Reihe  $\text{CMe}_3 < \text{SiMe}_3 < \text{CH}_3$  zu.

Die Geschwindigkeit der Ni-katalysierten Oligomerisation wird durch Zusatz von Triphenylphosphan stark beeinflusst: Die Umsetzung von Butadien wird beschleunigt, die von 1 und 2 inhibiert (Abb. 1). Durch diskontinuierliche inverse Titration<sup>[9]</sup> konnten wir feststellen, daß die Ni-katalysierte Cyclodimerisation zu Diels-Alder-Produkten bei Zusatz von Triphenylphosphan im Fall des Diens 2 im Bereich  $-1 < \lg[\text{L}]_0/[\text{Ni}]_0 < 0$  praktisch vollständig unterdrückt wird, während beim Dien 1 im Ligandkonzentrationsbereich  $-1 < \lg[\text{L}]_0/[\text{Ni}]_0 < +1$  unter sehr starker Inhibierung (Umsatz  $< 15\%$  bei  $\lg[\text{L}]_0/[\text{Ni}]_0 > +0.5$ ) statt 3a

[\*] Prof. P. Heimbach, Dr. T. Bartik [+], Dr. R. Mynott, Dipl.-Chem. T. Himmler  
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung  
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr 1

[+] Stipendiat der Max-Planck-Gesellschaft  
Heimatanschrift: Forschungsgruppe für Petrolchemie der Ungarischen Akademie der Wissenschaften  
H-8200 Veszprém, Schönherz Z.u.8 (Ungarn)

[\*\*] Steuerung metallkatalysierter Reaktionen, 15. Mitteilung. – 14. Mitteilung: T. Bartik, P. Heimbach, T. Himmler, *J. Organomet. Chem.* 276 (1984) 399.

Tabelle 1.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten für 3a und 3b sowie 4a–4d. Die Signalzuordnungen für 3a, 3b [12], 4a und 4c sind durch 2D-INADEQUATE- $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren eindeutig gesichert.  $\delta$ -Werte auf  $\text{CDCl}_3$  bezogen und auf TMS [ $\delta(\text{CDCl}_3) = 77.0$ ] umgerechnet [a]. Numerierung der C-Atome siehe Schema 1.

C	3a	3b	4a	4b	4c	4d
1	145.0 (s)	116.7 (d)	138.2 (s)	135.0 (d)	138.3 (s)	135.4 (d)
2	118.1 (d)	146.4 (s)	135.5 (d)	138.7 (s)	133.8 (d)	136.8 (s)
3	35.5 (t)	34.4 (t)	34.1 (t)	33.9 (t)	30.3 (t)	29.6 (t)
4	35.9 (d)	36.5 (d)	38.9 (d)	39.3 (d)	29.6 (s)	30.0 (s)
5	32.5 (t)	31.5 (t)	29.5 (t)	28.8 (t)	26.7 (t)	26.1 (t)
6	26.0 (t)	26.8 (t)	27.7 (t)	27.8 (t)	22.8 (t)	23.2 (t)
7	164.3 (s)	164.6 (s)	157.5 (s)	157.6 (s)	142.5 (d)	142.4 (d)
8	105.1 (t)	105.1 (t)	122.5 (t)	122.4 (t)	110.9 (t)	110.9 (t)
$\text{CH}_3$	29.3/ 28.9	29.0/ 28.8	-0.9/ -2.1	-1.0/ -2.2	-2.2/ -4.7	-2.2/ -4.7
$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	36.9/ 35.2	36.9/ 35.2				

[a] Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren wurden in 10-mm-Röhrchen in  $\text{CDCl}_3$  bei 75.5 MHz (Bruker WM-300-NMR-Spektrometer) aufgenommen. Typische Meßbedingungen für die 2D-INADEQUATE-Spektren: Daten-Matrix  $2\text{K} \cdot 256$  ( $t_2, t_1$ ), 128 Scans je  $t_2$ -Zeitinkrement; Spektralbreite 11.9 kHz;  $t_1$ -Inkrement 5 ms (entspricht mittlerer Kopplung  $^1J_{\text{CC}} = 50$  Hz); Cycliszeit 4.1 s.

Tabelle 2. Verteilung [%] der vier möglichen Verknüpfungen zu Diels-Alder-Produkten für die 1,3-Diene 1 und 2 sowie für 2-Methylbutadien [8].

Dimere	R = CMe <sub>3</sub>	SiMe <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>			
	90	60	40			
	10	18	33			
	0	20	27			
	0	2	0			
Summe der Anteile verschiedener Verknüpfungsarten						
	K	S	K	S	K	S
En-Teil [a]	0	100	22	78	27	73
Dien-Teil [b]	90	10	80	20	67	33
KK + SS [c]	10		38		60	
KS + SK [d]	90		62		40	

[a] Anteil der Dimere, in denen das En als Kopf- oder Schwanzteil eingebaut wurde. [b] Anteil der Dimere, in denen der Kopf- oder Schwanzteil des Diens mit dem terminalen C-Atom der Enkomponente verknüpft wurde. [c] Summe der KK- und SS-verknüpften Dimere. [d] Summe der KS- und SK-verknüpften Dimere.

nun 3b zum Hauptprodukt wird. Auch diese stark verlangsamte Reaktion ist eindeutig katalytisch, denn unter den

Versuchsbedingungen dimerisiert das Dien 1 ohne Katalysator rein thermisch nur zu ca. 0.2%. Beim Dien 2 wird

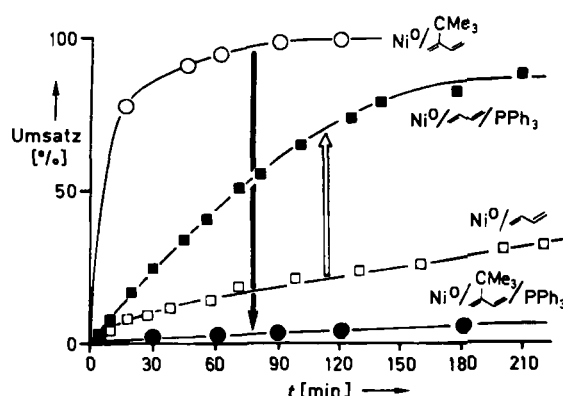


Abb. 1. Entgegengesetzte Wirkung des Zusatzes von Triphenylphosphan auf die Reaktionsgeschwindigkeit (Umsatzkurven) bei der Ni-katalysierten Oligomerisation von Butadien (Aktivierung) und 2-tert-Butyl-1,3-butadien 1 (Inhibierung); L:Ni = 10:1.

nach „Abschaltung“ der Katalyse durch Zusatz von Triphenylphosphan ( $\lg[L]_0/[Ni]_0 > 0$ ) die langsamere unkatalysierte Diels-Alder-Reaktion (Umsatz ca. 20%) beobachtet, bei der die Isomere 4a–4d gebildet werden. Ein Vergleich der thermischen mit der katalytischen Dimerisation zeigt, daß katalytisch drei Isomere entstehen: 4a und 4b in wesentlich größeren Anteilen als bei der thermischen Dimerisation sowie 4c in nur wenig erhöhtem Anteil. Das Isomer 4d wird dagegen nur thermisch gebildet.

Eingegangen am 7. September,  
in veränderter Fassung am 2. November 1984 [Z 988]  
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

- [1] H. W. B. Reed, *J. Chem. Soc.* 1954, 1931.
- [2] a) H. Breil, P. Heimbach, M. Kröner, H. Müller, G. Wilke, *Makromol. Chem.* 69 (1963) 18; b) G. Wilke, *J. Organomet. Chem.* 200 (1980) 349.
- [3] W. Brenner, P. Heimbach, H. Hey, E. W. Müller, G. Wilke, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 727 (1969) 161.
- [4] T. Bartik, R. Boese, P. Heimbach, H.-G. Preis: *The concept of molecular order effectors in organic synthesis*. Springer, Berlin, im Druck.
- [5] P. W. Jolly in G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel: *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 8, Pergamon, Oxford 1982, S. 673.
- [6] Die Reihenversuche wurden mit Stammlösungen von Bis(cyclooctadien)nickel(0) in Dien/Toluol angesetzt; *n*-Hexan diente bei den GC-Analysen als innerer Standard für Dien und Katalysator. Triphenylphosphan wurde als Benzollösung zugegeben. Nach 6 h bei 60°C in abgeschmolzenen Glasampullen wurden die Reaktionsmischungen direkt gaschromatographisch analysiert (Perkin Elmer F20, 45m-OV101-Glas-kapillarsäule). Die Katalysatorkonzentration betrug 16 mmol/L, das Verhältnis Nickel:Dien 1:160. Alle Operationen wurden unter Argon durchgeführt. 1 wurde nach [10] dargestellt, 2 in Anlehnung an eine Vorschrift für 2-Triethylsilyl-1,3-butadien [11].
- [7] A. Bax, R. Freeman, T. A. Frenkiel, M. H. Levitt, *J. Magn. Reson.* 43 (1981) 478; Übersicht: R. Benn, H. Günther, *Angew. Chem.* 95 (1983) 381; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 390.
- [8] H. Kische, Dissertation, Universität Essen 1980.
- [9] a) F. Brille, P. Heimbach, J. Kluth, H. Schenkluhn, *Angew. Chem.* 91 (1979) 428; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 400; b) C. A. Tolman, J. W. Faller in L. H. Pignolet: *Homogeneous Catalysis with Metal Phosphine Complexes*. Plenum, New York 1983, S. 69ff.
- [10] A. A. Korotkov, L. F. Roguleva, *Zh. Org. Khim.* 1 (1965) 1180.
- [11] M. Petrzilka, J. I. Grayson, *Synthesis* 1981, 753.
- [12] Wegen der unerwartet kleinen Unterschiede zwischen den  $^{13}\text{C}$ -chemischen Verschiebungen von 3a und 3b haben wir zur Kontrolle für 3b ein 2D-INADEQUATE-Spektrum aufgenommen. Besonders auffallend sind die kleinen Differenzen zwischen den Verschiebungen von C-3 sowie C-6 in 3a und 3b. Die Signale von 4b und 4d wurden durch Vergleich mit den anderen Verbindungen zugeordnet.