

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 CD_3OD ist kein 1:4-Komplex nachweisbar ($^1\text{H-NMR}$); **2** ($\delta = 2.37$) bildet mit $\text{La}(\text{n-C}_4\text{F}_9\text{SO}_3)_3$, **5** je nach Mengenverhältnis folgende Komplexe praktisch einheitlich oder als Gemische: **5**·**2**₃ ($\delta = 2.73$, br. s, vgl. den CaO_{10} -Komplex von **1**^[3]); **5**·**2**₂ ($\delta = 2.86$, br. s), **5**·**2** ($\delta = 2.91$, br. s) sowie eine Species der (scheinbaren) Zusammensetzung **5**₃·**2**₂ ($\delta = 2.95$, br. s). Bei Zusatz von D_2O 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. Möller, D. Hunekler, 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 $[\text{Ni}_3\text{Cl}_2(\text{ClO}_4)_2]$ – von G. J. Grant, University of Tennessee, USA, wurde auch das PF_6^- -Salz erhalten – sind Röntgen-instabil.
- [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] Zeldaten: $a = 10.040$, $b = 10.206$, $c = 18.090 \text{ \AA}$, $\beta = 99.17^\circ$; $Z = 2$; $\rho_{\text{ber.}} = 1.76$, $\rho_{\text{gef.}} = 1.78 \text{ g/cm}^3$; P_2 , absolute Konfigurationsbestimmung; MoK_α ; $T = 20^\circ\text{C}$; $\mu = 14.89 \text{ cm}^{-1}$; 2706 unabhängige Strukturamplituden [$I > 2\sigma(I)$] nebst zugehörigen Friedel-Reflexen; $R = 0.066$. N–La–N der Diagonalen 175.0 – 178.5° ; La–N 2.734 – 2.831 \AA (Mittelwert 2.770 \AA); intra-2-N–N 2.772 – 2.976 \AA (Mittelwert 2.917 \AA); inter-2-N–N 2.816 – 3.097 (Mittelwert 2.976 \AA); Interplanarwinkel Aziridin-/Basischstring 103.4 – 106.7° . 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. Fava, D. L. Kepert, *Progr. Inorg. Chem.* **28** (1981) 309.
- [8] R. J. Foster, R. L. Bodner, G. D. Hendricker, *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**

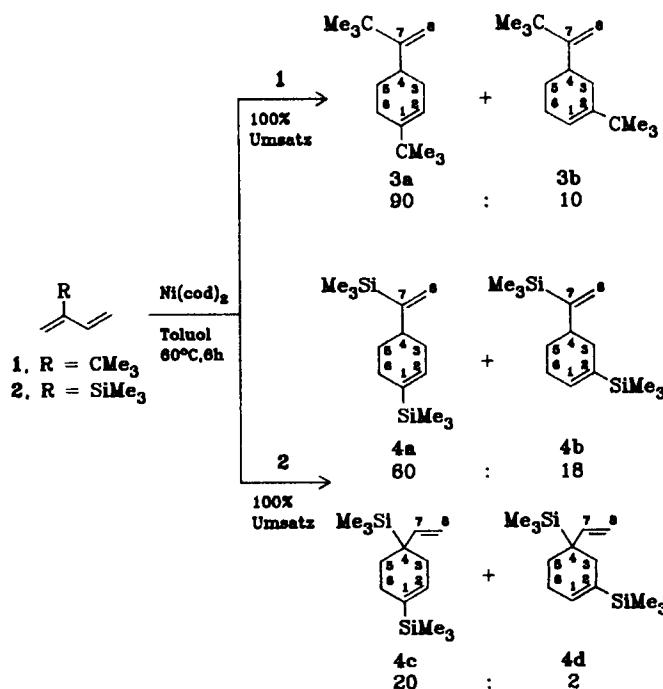
Von Tamas Bartik, Paul Heimbach*, Thomas Himmller und Richard Mynott

Professor Günther Wilke zum 60. Geburtstag gewidmet

Die zunächst von H. W. B. Reed durchgeführte Oligomerisation von 1,3-Butadien an Reppe-Katalysatoren ($\text{L}_2\text{Ni}(\text{CO})_2$)^[1] wurde erst mit der Einführung carbonylfreier Ni^0 -Katalysatoren durch G. Wilke et al.^[2] 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^[3]. Um die Ni^0 -katalysierten Oligomerisationen und Cooligomerisationen besser anwenden zu können, müssen die steuernden Faktoren, wie z. B. die Konformation des Dienls oder relatives Donor-Ac-

ceptor-Verhalten der Substituenten (molekulare Einflußgrößen, „molekulare Ordner“^[4]), verstanden werden. Wir zeigen hier, wie sich die Substituenten CMe_3 und 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^[5], reagieren 2-*tert*-Butyl- **1** und 2-Trimethylsilyl-1,3-butadien **2** überraschenderweise wesentlich schneller. Unter Bedingungen^[6], 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 ^1H - und ^{13}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 $^1\text{J}(\text{C}^{13}\text{C})$ -Kopplungen bestimmt werden^[7] (siehe Tabelle 1).

Den Einfluß der Substituenten am Dien (CMe_3 , SiMe_3 und auch CH_3) 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 Triphenylphosphoran stark beeinflußt: Die Umsetzung von Butadien wird beschleunigt, die von **1** und **2** inhibiert (Abb. 1). Durch diskontinuierliche inverse Titration^[8] konnten wir feststellen, daß die Ni-katalysierte Cyclodimerisation zu Diels-Alder-Produkten bei Zusatz von Triphenylphosphoran im Fall des Dien **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 Inhibition (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. Himmller, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr 1

[†] Stipendiat der Max-Planck-Gesellschaft
Heimatzeitschrift: Forschungsgruppe für Petrochemie 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. Himmller, *J. Organomet. Chem.* **276** (1984) 399.

Tabelle 1. ^{13}C -NMR-Daten für **3a** und **3b** sowie **4a**–**4d**. Die Signalzuordnungen für **3a**, **3b** [12], **4a** und **4c** sind durch 2D-INADEQUATE- ^{13}C -NMR-Spektren eindeutig gesichert. δ -Werte auf 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)
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
C(CH ₃) ₃	36.9/35.2	36.9/35.2				

[a] Die ^{13}C -NMR-Spektren wurden in 10 mm-Röhrchen in CDCl_3 bei 75.5 MHz (Bruker WM-300-NMR-Spektrometer) aufgenommen. Typische Meßbedingungen für die 2D-INADEQUATE-Spektren: Daten-Matrix 2K·256 (t_2, t_1), 128 Scans je t_2 -Zeitinkrement; Spektralbreite 11.9 kHz; t -Inkrement 5 ms (entspricht mittlerer Kopplung $^1J_{\text{CC}}=50$ Hz); Cycluszeit 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 ₃	SiMe ₃	CH ₃			
	90	60	40			
	10	18	33			
	0	20	27			
	0	2	0			
<i>Summe der Anteile verschiedener Verknüpfungsarten</i>						
	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 Dienes 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 verlangsame 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

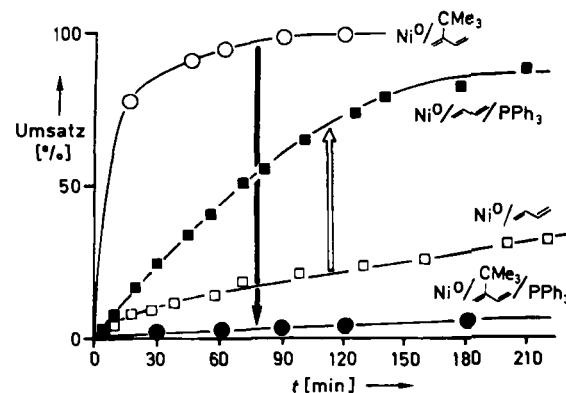


Abb. 1. Entgegengesetzte Wirkung des Zusatzes von Triphenylphosphin auf die Reaktionsgeschwindigkeit (Umsatzkurven) bei der Ni-katalysierten Oligomerisation von Butadien (Aktivierung) und 2-tert-Butyl-1,3-butadien **1** (Inhibition); L:Ni = 10:1.

nach „Abschaltung“ der Katalyse durch Zusatz von Triphenylphosphin ($\lg[L]/[Ni]_0 > 0$) 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. Triphenylphosphin 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. Frenkel, 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. Krische, Dissertation, Universität Essen 1980.
- [9] 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. 69 ff.
- [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}C -chemischen Verschiebungen von **3a** und **3b** haben wir zur Kontrolle für **3b** ein 2D-INADEQUATE-Spektrum aufgenommen. Besonders auffällend 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 Vergleiche mit den anderen Verbindungen zugeordnet.