

Selektivität und Mechanismus der Dien-Cyclodimerisierung an Eisen(0)-Komplexen**

Von *Heindirk tom Dieck** und *Jörg Dietrich*

Professor Günther Wilke zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Cyclodimerisierung von 1,3-Dienen an „Nickel-Ligand“-Katalysatoren^[2] ist eine der am besten untersuchten homogenkatalytischen Reaktionen, jedoch ist der Mechanismus der Produktablösung nicht bekannt. Um ihn zu klären, wurden Untersuchungen am Diazadien-eisen-System^[3] durchgeführt.

Aus 1,4-Diaza-1,3-dienen (dad) **1** und Eisen(II)-chlorid entstehen die Komplexe **2**, die reduktiv durch Grignard-Verbindungen oder Butadien-magnesium (mit $\text{Mg} \cdot \text{C}_4\text{H}_6 \cdot 2\text{THF}$ zu **3** oder mit $\text{Mg} \cdot 2\text{C}_4\text{H}_6 \cdot 2\text{THF}$ ^[4] zu **4**,

stabilisiert durch das Solvens) für die Butadien-Cyclodimerisierung aktiviert werden können. In Gegenwart von Butadien im Überschuß hat das Reduktionsmittel keinen Einfluß auf das Verhältnis **6** : **7** (Tabelle 1). Es werden bei vollständigem Umsatz bis zu 98% **7** (mit **1a**) und 80% **6** (mit **10a**) gebildet. Wird das dad räumlich zu anspruchsvoll (**1c**, **1d**), unterbleibt die katalytische Reaktion bei Raumtemperatur, oder man beobachtet (z. B. mit **1e**) eine Disproportionierung zu $\text{Fe}(\text{dad})_2$ **8** und „Fe“ **9**. Dien-stabilisierte Eisenatome **9** (ohne Dien bilden sich Eisen-Partikel!) scheinen die vergleichsweise langsame Bildung linearer Dimere (siehe Tabelle 1) und auch höherer Oligomere zu bewirken; **8** ist erst bei höherer Temperatur katalytisch aktiv^[5].

Liganden, die – sterisch bedingt – nicht oder nur langsam Komplexe $(\text{dad})_2\text{M}$ bilden, wie **1f** mit Nickel(0)^[6], ergeben mit Fe^0 langlebige und schnelle Katalysatoren^[7]. Der *N*-Substituent in **1g** ist besonders klein, in **1h** ist nach einer Röntgen-Strukturanalyse der Phenylring um ca. 70° aus der dad-Ebene herausgedreht, und damit zählt auch **1h** zu den sterisch besonders wenig anspruchsvollen Liganden^[8]. Dennoch setzen die Katalysatoren **3g** und **3h** bei Raumtemperatur kein Butadien um, beide Katalysatoren aber verarbeiten problemlos Isopren und *trans*-1,3-Pentadien zu **6**- und **7**-analogen methylierten Cyclodimeren. Von den meisten anderen Katalysatoren mit den Liganden **1** und **10** (Tabelle 1) werden – ähnlich wie im L–Ni-System^[9] – Isopren und 1,3-Pentadien weniger rasch als Butadien umgesetzt. Gibt man jedoch zu einem „inerten“ Butadien/**3h**-Ansatz (100 : 1) Isopren (10 oder 100 mol pro mol Fe), läuft bei Raumtemperatur die rasche Cyclodimerisierung von *Butadien* ab. Codimere und Isoprendimere werden bis über 50% Umsatz nicht beobachtet. Wird dagegen **2h** in Gegenwart von 100 Äquivalenten Isopren mit 1.5 Äquivalenten $\text{Mg} \cdot \text{C}_4\text{H}_6 \cdot 2\text{THF}$ aktiviert, findet man 2.5% Butadien-Isopren-Codimere, bei Aktivierung eines Iso-

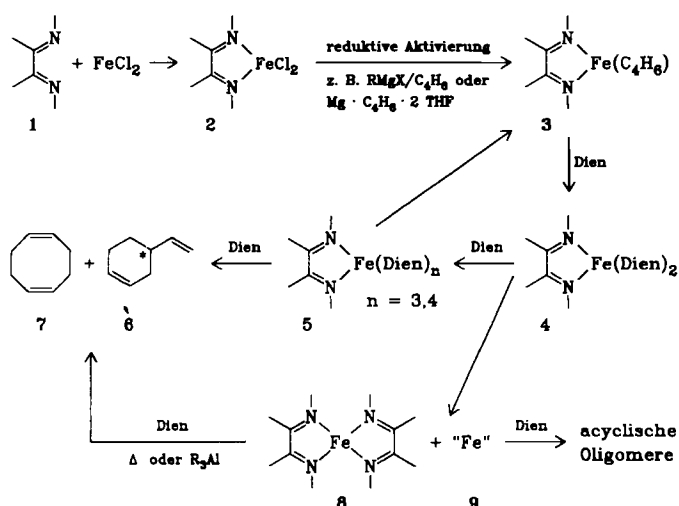


Tabelle 1. Einfluß von Steuerliganden **1** und **10** auf die katalytische Butadien-Dimerisierung.

Verbindung	R	R'	VCH = 6	Produktverteilung [%] [a]	OT	Ausbeute Dimere [%]	T [°C]
				COD = 7	MHT		
1a	2,6-Me ₂ C ₆ H ₃	Me	2	98	—	100	25
1b	2,6- <i>i</i> Pr ₂ C ₆ H ₃	Me	6	93	—	96	25
<i>exo</i> - 1c	2-Bornyl	H	—	—	—	—	25
			—	—	—	—	50
<i>endo</i> - 1c	2-Bornyl	H	7	86	7	13	25
1d	3- <i>p</i> -Menthanyl	Me	—	—	—	—	25
			48	41	11	19	50
1e	<i>t</i> Bu	H	9	76	—	15	25
1f	<i>i</i> Pr ₂ CH	H	6	93	—	1	25 EtMgBr [b]
			7.5	91	—	1.5	25 <i>i</i> PrMgBr
			8	90.5	—	1.5	25 <i>t</i> BuMgBr
1g	<i>i</i> Pr	H	—	—	—	—	25
			21	79	—	66	50
1h	Ph	Me	—	—	—	—	25
			20	80	—	88	50
10a	H	—	80	20	—	100	5 (<i>ee</i> = 47 [c])
			69	31	—	100	25 (<i>ee</i> = 23.8)
10b	Me	—	49	51	—	100	25 (<i>ee</i> = 56)
10c	Ph	—	33	67	—	100	25 (<i>ee</i> = 62)

[a] VCH = 4-Vinylcyclohexen, COD = 1,5-Cyclooctadien, MHT = Methylheptatrien, OT = 1,3,6-Octatrien. [b] Aktivator. [c] Enantiomerenüberschuß *ee* [%] an (S)-4-Vinylcyclohexen mit $[\alpha_D] = +113$ (W. von E. Doering, M. Frank-Neumann, D. Hasselmann, R. L. Kaye, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 3833).

[*] Prof. Dr. H. tom Dieck, Dr. J. Dietrich
Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

[**] Diazadiene als Steuerliganden in der Homogenen Katalyse, 11. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie sowie der Hoechst AG unterstützt. – 10. Mitteilung: [1].

prenansatzes mit Bis(butadien)-magnesium in Spuren auch **6** und **7**.

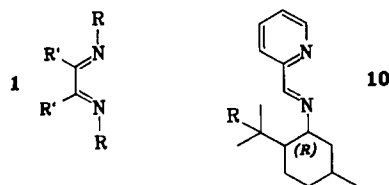
Diese Beobachtungen zwingen zunächst zur Annahme von Gleichgewichten zwischen Butadien- und Isoprenliganden am Eisen. Ferner müssen, wie die Notwendigkeit des „Ablösers“ Isopren im erstgenannten Fall zeigt, min-

destens drei Dien-Einheiten am Eisen in **5** gebunden sein.

Sehr aktive Katalysatoren wie **3f** zeigen zudem fast bis zum vollständigen Butadienumsatz eine konstante Reaktionsgeschwindigkeit (Dilatometrie), die Produktablösung (z. B. aus **5**) ist somit geschwindigkeitsbestimmend. Bei der „isopreninduzierten“ Butadiendimerisierung an **3h** bewirkt die Veränderung des Isoprenanteils von 1 auf 10 und auf 100 mol pro mol Fe überraschenderweise eine deutliche Veränderung des Verhältnisses **6**:**7**. Dieser Befund läßt sich mit einer Zwischenstufe vom Typ **5** mit $n=3$ nur schwer erklären, wohl aber mit einem $(\text{dad})\text{Fe}^0$ -System, welches unmittelbar vor der Produktablösung vier Dien-Einheiten am Eisen enthält. Unterschiedliche Isoprenanteile lassen unterschiedliche Anteile von $(\text{dad})\text{Fe}_{n-1}(\text{C}_4\text{H}_6)_3(\text{C}_5\text{H}_8)$ oder $(\text{dad})\text{Fe}_{n-1}(\text{C}_4\text{H}_6)_2(\text{C}_5\text{H}_8)_2$ erwarten. Über die Verknüpfung der Diene ist dabei kaum eine Aussage möglich. In einer $(\text{dad})\text{Fe}_{n-1}(\text{dien})_4$ -Spezies sollten zwei Diene η^2 -gebunden vorliegen, die beiden anderen bereits eine verknüpfte σ, σ -gebundene Einheit bilden, damit der Komplex der Edelgasregel entspricht und zugleich eine sinnvolle Vorstufe für die Produkte ist.

3f ist ein langsamer Katalysator für die Dimerisierung von Isopren oder 1,3-Pentadien, zeigt aber mit 1:1-Gemischen der beiden Diene eine bemerkenswerte Selektivität: Neben 3.3% Isoprendimeren findet man 96.7% Codimere, davon 9.5% 2-Methyl-4-*trans*-propenyl-cyclohexan und 91.5% 1,7-Dimethyl-1,5-cyclooctadien, das damit in über 88% Gesamtausbeute leicht zugänglich wird.

Der Einfluß der Diazadiene auf den Verlauf der katalytischen Reaktion wird möglicherweise noch besser durch Chiralitätstransfer verdeutlicht. Aus einer Vielzahl von chiralen *dad*- und *dad*-ähnlichen Liganden erwiesen sich bisher das (1*R*)-Menthylimin **10a** und die 8-substituierten



Menthylimine **10b** mit 55% *ee* und **10c** mit 62% *ee*-Anteil in **6** als die besten. Diese chirale Induktion wurde mit chiralen „Ni-P“-Systemen bisher nicht erreicht^[10] und ist für eine katalytische Reaktion unpolarer Substrate unter abschließlicher σ/π -Reorganisation sicher ein ungewöhnlich gutes Ergebnis.

Eingegangen am 22. Januar,
in veränderter Fassung am 11. Juli 1985 [Z 1141]

- [1] R. Diercks, L. Stamp, J. Kopf, H. tom Dieck, *Angew. Chem.* 96 (1984) 891; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 893.
- [2] P. W. Jolly, G. Wilke: *The Organic Chemistry of Nickel*, Vol. 2, Academic Press, New York 1975.
- [3] H. tom Dieck, J. Dietrich, *Chem. Ber.* 117 (1984) 694; J. Dietrich, *Dissertation*, Universität Hamburg 1984.
- [4] K. Fujita, Y. Ohnumi, H. Yasuda, H. Tani, *J. Organomet. Chem.* 113 (1976) 201.
- [5] H. tom Dieck, H. Bruder, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1977, 24; H. Bruder, *Dissertation*, Universität Frankfurt 1977.
- [6] M. Svoboda, H. tom Dieck, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *Z. Naturforsch. B* 36 (1981) 823.
- [7] Für eine typische Butadienkatalyse werden ca. 5 g (ca. 100 mmol) Butadien und 12–17 mL Ether bei -80°C nach Trocknung einkondensiert, 0.2–0.4 mmol Präkatalysator **2** werden zugegeben, und dann wird der Aktivator $\text{R}-\text{MgX}$ (bis zur vierfachen Molmenge bezogen auf Fe) oder $\text{Mg}\cdot\text{C}_4\text{H}_6$ (bis zur 1.7fachen Molmenge) zugefügt. Bei Raumtemperatur wird die gut gemischte Reaktionslösung bis zur errechneten Maximalkontraktion in einem gradierten, schlanken Schlenk-Rohr (NORMAG)

belassen (0.5–50 h), bei höheren Temperaturen wird in abgeschmolzenen Ampullen gearbeitet. Die Reaktionslösung wird danach in verdünnte H_2SO_4 gegeben, mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und destilliert. Produktcharakterisierung über GC, GC/MS sowie präparative GC/NMR.

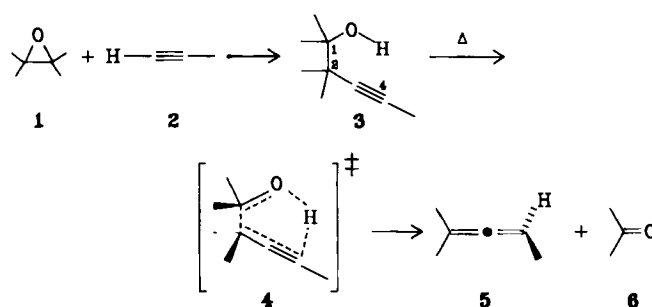
- [8] H. tom Dieck, W. Kollvitz, L. Stamp, *Z. Naturforsch.*, im Druck; W. Kollvitz, *Dissertation*, Universität Hamburg 1984.
- [9] Beschleunigte Reaktion sterisch behinderter Diene an Nickel(0): T. Bartik, P. Heimbach, T. Himmeler, R. Mynott, *Angew. Chem.* 97 (1985) 345; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 313.
- [10] W. J. Richter, *J. Mol. Catal.* 13 (1981) 201.

Neue Retro-En-Reaktionen von β -Hydroxyacetylenen**

Von Henning Hopf* und Reinhard Kirsch

Professor Hans Musso zum 60. Geburtstag gewidmet

3-Butin-1-ole **3** zerfallen bei der Gasphasenpyrolyse in Allene **5** und eine Carbonyl-Komponente **6**^[1].



Wie Viola et al. in umfangreichen mechanistischen Untersuchungen gezeigt haben, handelt es sich hierbei um eine über **4** verlaufende 1,5-sigmatrope Umlagerung vom Retro-En-Typ^[2]. Da sich die Alkohole **3** unter anderem aus Oxiranen **1** und 1-Alkinen **2** herstellen lassen, bewirkt der Zweistufenprozeß $2 \rightarrow 3 \rightarrow 5$ eine Umwandlung terminaler Alkine in terminale Allene unter Kettenverlängerung um ein Kohlenstoffatom^[3]. In Anbetracht der wachsenden Bedeutung der Allene in der präparativen Chemie^[4,5] und der Einfachheit der obigen Synthese erschien es wünschenswert, ihren Anwendungsbereich zu erweitern: Bisher wurden ausschließlich acyclische Butinole **3** pyrolysiert, die in 1- und 4-Stellung Alkyl- und Phenylsubstituenten enthalten^[2,3,6]. Für eine beabsichtigte Allen-Synthese sind jedoch Substituenten in der 1-Position *acyclischer* Edukte **3** bedeutungslos, da dieses Kohlenstoffatom bei der Thermolyse verlorengeht. Bei der Pyrolyse *cyclischer* β -Hydroxyalkyne müßten andererseits α, ω -Allenaldehyde oder -ketone resultieren, da die Fragmente **5** und **6** miteinander verbunden blieben.

Zur Ergänzung der acyclischen Serie^[1] wurden die Alkinole **7**, **9** und **13** und das Diol **16** nach konventionellen Methoden hergestellt^[7] und pyrolysiert (Tabelle 1).

Während aus **7** ausschließlich das erwartete 1,2-Butadien **8** gebildet wird, fallen bei **9** und **13** außer 1,2,4-Pentatrien (Vinylallen) **10** bzw. 1-Propadienylcyclohexen **14** noch die Dehydratisierungsprodukte **12** bzw. **15** an. Über-

[*] Prof. Dr. H. Hopf, Dipl.-Chem. R. Kirsch
Institut für Organische Chemie der Universität
Hagenring 30, D-3300 Braunschweig

[**] Thermische Umlagerungen, 16. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 15. Mitteilung: H. Hopf, R. Kirsch, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 3327.