

Autoren, die eine „Zuschrift“ veröffentlichen wollen, sollten vor der Abfassung ihres Manuskripts unbedingt die „Hinweise für Autoren“ lesen, die jeweils im Januarheft eines Jahrgangs nach dem Inhaltsverzeichnis gedruckt sind; auf Anforderung können sie auch von der Redaktion erhalten werden.

Katalytische Isomerisierung methylierter 1,5-Cyclooctadiene**

Von Michael Mallien, Erhard T. K. Haupt und Heindirk tom Dieck*

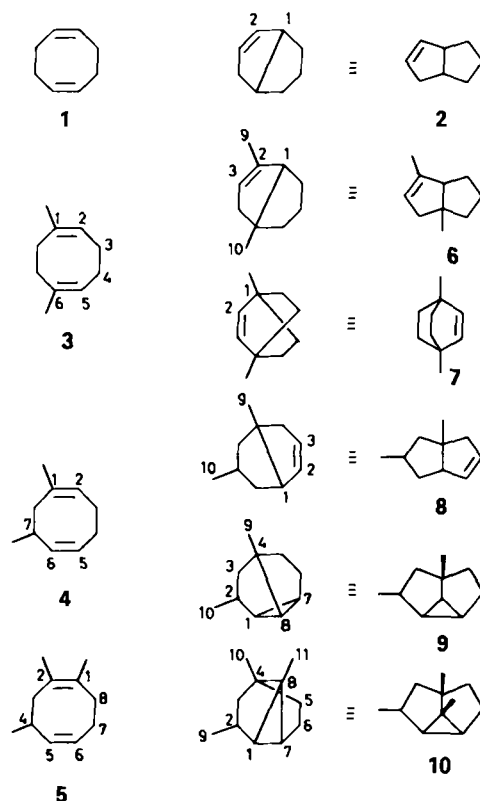
Professor Heinrich Nöth zum 60. Geburtstag gewidmet

Das durch Cyclodimerisierung von Butadien an Nickelkomplexen als Katalysatoren gut zugängliche 1,5-Cyclooctadien **1** läßt sich katalytisch leicht in Bicyclo[3.3.0]oct-2-en **2** umlagern. Ein von Farona et al. beschriebener Katalysator aus Bis(2-ethylhexanoato)nickel und Dichlorethylaluminium bewirkt dies besonders selektiv und unter milden Bedingungen^[1]. Die analoge Reaktion bei substituierten 1,5-Cyclooctadienen kann je nach Substitutionsmuster zu zahlreichen Isomeren führen und ermöglicht somit über die Produktanalyse Rückschlüsse auf den stereochemischen Ablauf der katalytischen Isomerisierung.

An Diazadieneisen(0)-Katalysatoren läßt sich bei Raumtemperatur Isopren gezielt zu 1,6-Dimethyl-1,5-cyclooctadien **3** umsetzen, und ein 1:1-Gemisch aus Isopren und *trans*-Piperylen ergibt selektiv 1,7-Dimethyl-1,5-cyclooctadien **4**^[2]. Auch Piperylen und 2,3-Dimethylbutadien bilden zu 89% Codimere; diese enthalten überwiegend (70%) 1,2,4-Trimethyl-1,5-cyclooctadien **5** (62% Gesamtausbeute). Alle drei Cyclooctadiene reagieren am Farona-Katalysator in Abhängigkeit vom Lösungsmittel und von der Temperatur zu unerwarteten Produkten, deren Topologie und Stereochemie durch 2D-INADEQUATE-Experimente^[3] und weitere 2D-NMR-Methoden geklärt werden konnte.

3 ergibt in Benzol bei 81°C 2,5-Dimethylbicyclo[3.3.0]oct-2-en **6** als Hauptprodukt (93% nach 4 h); dies entspricht der Umwandlung **1** → **2**. Bei 69°C in Hexan wird dagegen 1,4-Dimethylbicyclo[2.2.2]oct-2-en **7** gefunden (63% nach 8 h), ein Produkt, dessen Bildung nicht allein durch C–C-Bindungsbildung und Hydridverschiebung erklärt werden kann, sondern auch einen C–C-Bindungsbruch erforderlich macht. **6** isomerisiert auch in siedendem Benzol katalytisch nicht zu **7**.

Aus **4** wird in Benzol nach längerer Reaktionszeit überwiegend 5,7-Dimethylbicyclo[3.3.0]oct-2-en **8** gebildet. Die Reaktion scheint analog zu der von **1** zu **2** und von **3** zu **6** zu sein, doch im Unterschied zu **6** ist in **8** die Methylgruppe nicht im ungesättigten, sondern im gesättigten



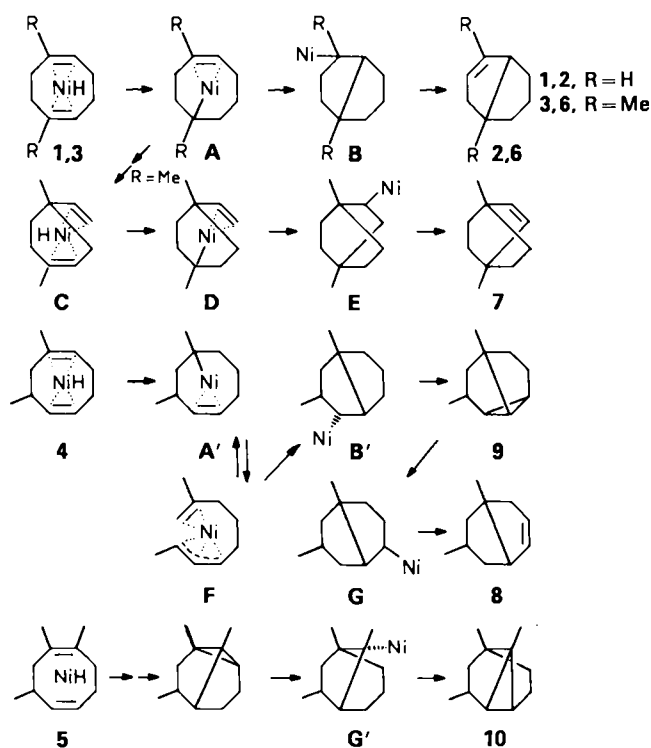
Fünfring. Die Reaktion von **4** in siedendem Hexan (69°C) liefert dagegen eine vollständig gesättigte Verbindung als Hauptprodukt, die als 2,4-Dimethyltricyclo[5.1.0.0^{4,8}]octan **9** identifiziert wurde. Die katalytische Bildung eines so hochgespannten Cyclopropansystems mag überraschen. Bei Reaktionszeiten von mehr als 2 h beobachtet man dann auch die langsame Nachisomerisierung von **9** zu **8** (50% nach 40 h) und die Bildung von sechs weiteren, nicht identifizierten Produkten ähnlicher Retentionszeit bei der gaschromatographischen Trennung. Bei der Reaktion von **5** in siedendem Hexan wird rasch und ausschließlich ebenfalls ein Tricyclus, 2,4,8-Trimethyltricyclo[5.1.0.0^{4,8}]octan **10**, gebildet, der auf den ersten Blick **9** ähnelt. Die Positionen der Methylgruppen lassen erkennen, daß auch der Weg zu **10** nicht nur die Neubildung von C–C-Bindungen, sondern auch eine Bindungsspaltung umfassen muß.

Für die Isomerisierung kann man als aktive Spezies einen Hydridonickelkomplex annehmen, der **1** und **3–5** komplexiert, da auch mit anderen Hydridonickelsystemen die Isomerisierung von **1** zu **2** möglich ist^[4]. Der erste Reaktionsschritt nach der Koordination des Cyclooctadiens ist eine Wasserstoffübertragung vom Nickelkomplex auf eines der sp²-Kohlenstoffatome. Dabei wird offenbar, sofern möglich, zunächst eine Ni–C-σ-Bindung zu einem tertiären C-Atom gebildet (A, A'), denn die Produkte **6–10** weisen alle mindestens eine anguläre Methylgruppe auf. Da Bindungen zu sekundären C-Atomen eigentlich günstiger sein sollten, muß die Aktivierungsbarriere ausgehend von einem Produkt mit Ni–C_{sek}-σ-Bindung im Katalysezyklus höher und die Ausbeute am entsprechenden Katalyseprodukt geringer sein. Aus A könnten durch Knüpfung der transannulären C–C-Bindung das Bicyclo[3.3.0]octylnickel-Zwischenprodukt B und daraus durch β-

[*] Prof. Dr. H. tom Dieck, Dipl.-Chem. M. Mallien, Dr. E. T. K. Haupt
Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Eliminierung **2** bzw. **6** entstehen. In einer entsprechenden Zwischenstufe für die Isomerisierung von **4** hätte das Nickelzentrum eine Methylgruppe und ein Brückenkopf-H-Atom als Nachbarn. Falls die Methylgruppe *cis* zum Nickelatom ist, wäre nach dieser Seite keine β -Eliminierung möglich, so daß ein Produkt mit einer Doppelbindung zum Brückenkopf-C-Atom gebildet werden sollte. Dies ist nicht der Fall, vielmehr wird **9** isoliert, dessen Entstehung sich zwanglos aus einem Zwischenprodukt mit *endo*-ständiger Methylgruppe und *endo*-ständigem Nickelzentrum (**B'**) erklären läßt, da daraus die γ -Eliminierung unter Bildung des Cyclopropanrings von **9** sterisch leicht möglich wäre. Ein *endo*-ständiges Ni-Atom ist aber nur über eine Öffnung des Achtrings (z.B. **A'** \rightarrow **B'**) zu erreichen. Die Ni-H-Eliminierung, die zu **9** führt, ist offenbar reversibel, wie die Nachisomerisierung von **9** zu **8** beweist. Addiert sich nämlich „Ni–H“ so an **9**, daß **G** und nicht **B'** gebildet wird, kann anschließend problemlos durch eine normale β -Eliminierung **8** entstehen. Dieser Mechanismus könnte erklären, warum sich – anders als bei **6** – die Doppelbindung bei **8** im unsubstituierten Fünfring befindet.



Die Bildung von **7** erfordert formal unter anderem die Öffnung der C3–C4-Bindung von **3** zu **C**. Nach nochmaliger Hydridübertragung ergäbe sich der neue Enyl-Komplex **D**. Von hier kann in einem Schritt ein Bicyclo-[2.2.2]octylnickelkomplex formuliert werden, der unter Ni–H-Eliminierung **7** ergibt. Auf **C** als Intermediat weist das Auftreten von Spuren eines Produkts mit der Retentionszeit von 1,4-Dimethyl-4-vinylcyclohexen hin. Allerdings ist eine katalytische Umlagerung von 1,4-Dimethyl-4-vinylcyclohexen in **7** nicht nachweisbar.

Vollends überraschen muß schließlich die Bildung des Tricyclus **10** aus **5**. Das INADEQUATE-Experiment in Verbindung mit einem ^{13}C -APT-Spektrum (APT bedeutet Attached Proton Test) ergibt ohne jede Voraussetzung eindeutig die Molekültopologie: Zwei der Methylgruppen befinden sich an miteinander verknüpften quartären C-Atomen; das Molekül enthält einen Dreiring aus einem

quartären und zwei tertiären C-Atomen; die dritte Methylgruppe befindet sich an einem tertiären C-Atom, dessen Konfiguration noch nicht sicher aus ^1H -NMR-Daten erschlossen werden konnte, und ist dem Dreiring benachbart. Danach muß dieser Tricyclus unter (formalem!) Bruch der C1–C8-Bindung und Knüpfung der Bindungen C2–C8 sowie C1–C5 und C1–C6 (Zählung von **5**) entstanden sein. **9** könnte statt über den „einfachen“ Weg **F**, **B'** formal auch über die für **5** \rightarrow **10** angegebene Sequenz gebildet worden sein.

Gerade die Bildung von **7** und **10** macht deutlich, daß die primäre Koordination der aktiven Nickelspezies verschiedene σ -Bindungen des Achtrings zu aktivieren vermag. Auch das bei der Dimerisierung von Butadien neben den üblichen Cyclodimeren verschiedentlich beobachtete Methylen-2-vinylcyclopentan kann zwanglos aus **B** durch Öffnung der C3–C4-Bindung und Ni–H-Eliminierung gedeutet werden. Völlig unverstanden ist zur Zeit aber noch der Grund für die äußerst selektive Bildung der verschiedenen Produkttypen als Funktion des Substitutionsmusters und der Temperatur.

Experimentelles

Die ^{13}C -NMR-Zuordnung für **2** von Benn et al. [6a] sowie von Whitesell et al. [6b] konnte bestätigt werden.

6, 7: Zu 2.7 g (20 mmol) **3** in 15 mL Hexan werden 0.1 mmol Bis(2-ethylhexanoato)nickel [1] als 0.1 M Lösung in Hexan gegeben und mit 2 mL einer 1 M Lösung von EtAlCl_2 in Hexan (2 mmol) aktiviert. Nach 9 h unter Rückfluß wird die Reaktion durch 5 mL EtOH abgebrochen. **3** ist vollständig umgesetzt, und es werden 63% **7**, 7% **6** sowie drei weitere Produkte in 7–8% Ausbeute isoliert. Die gleiche Reaktion in Benzol liefert 93% **6** sowie drei weitere Produkte (insgesamt 7%). – ^{13}C -NMR (CDCl_3): **6**: δ = 15.45 (C9), 25.90 (C7), 28.92 (C10), 30.80 (C8), 43.05 (C6), 48.25 (C4), 49.07 (C5), 61.14 (C1), 122.71 (C3), 141.80 (C2); die gegenüber [6c] revidierte ^{13}C -NMR-Zuordnung nach [6b] wird durch 2D-INADEQUATE-NMR-Experimente bestätigt. **7**: δ = 25.37 (C9, C10), 33.95 (C1, C4), 35.04 (C5, C6, C7, C8), 138.21 (C2, C3); Hydrierung ergibt 1,4-Dimethylbicyclo[2.2.2]octan, dessen ^{13}C -NMR-Spektrum mit Literaturwerten [5] übereinstimmt.

8, 9: Zu 2.7 g (20 mmol) **4** in 15 mL Hexan werden wie oben Präkatalysator und Aktivator gegeben. Unter Rückfluß ist nach 2 h etwa 60% **4** umgesetzt und praktisch nur **9** entstanden. Nach 4–5 h ist **4** vollständig umgesetzt. Die Produktanalyse ergibt 62% **9**, 10% **8** sowie nicht identifizierte Produkte mit ähnlichen Retentionszeiten (15, 5, 5, 3 und 2%). Nach 40 h erreicht der Anteil an **8** etwa 50%, und **9** ist vollständig verschwunden. Daneben treten Isomere in Ausbeuten von 16, 5, 5 und 4% sowie weiteren Verbindungen unter 3% auf. In siedendem Benzol oder Heptan ist der Reaktionsverlauf ähnlich, nur schneller. – ^{13}C -NMR (CDCl_3): **8**: δ = 19.10 (C10), 29.51 (C9), 33.52 (C7), 41.14 (C8), 48.10 (C5), 49.80 (C4), 52.27 (C6), 58.31 (C1), 129.35 (C3), 134.13 (C2). **9**: δ = 22.19 (C10), 24.29 (C6), 25.27 (C9), 26.97 (C7), 31.35 (C2), 34.08 (C1), 35.70 (C8), 47.40 (C5), 50.99 (C4), 57.06 (C3).

10: **5** wird in Anlehnung an [2] aus 2,3-Dimethylbutadien und *trans*-Piperylen (je 30 mmol) mit $(\text{dad})_2\text{Fe}/\text{AlEt}_3$ (dad = 1,4-Dicyclohexyl-1,4-diaza-1,3-butadien; 1 mmol Fe/5 mmol Al) bei Raumtemperatur nach 60 h erhalten (nach vollständigem Umsatz: 63% **5**, 22% 1,2-Dimethyl-4-propenylcyclohexen (DMPC), 9% Piperylencodimere und 6% eines unbekannten Codimers). Die Mischung aus **5** und DMPC ergibt mit dem Nickelkatalysator nach 2 h unter Rückfluß in Hexan ausschließlich und vollständig **10** sowie unumgesetztes DMPC. Nach weiteren 3 Stunden Rückflußkochen beginnt eine nicht geklärte Nachisomerisierung. **10**: ^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 16.59 (C11), 22.50 (C9), 22.98 (C6), 23.24 (C10), 30.18 (C2), 33.76 (C7), 38.72 (C8), 40.79 (C1), 47.21 (C5), 51.66 (C4), 56.76 (C3).

Eingegangen am 7. März,
veränderte Fassung am 17. Mai 1988 [Z 2648]

- [1] N. A. Maly, H. R. Menapace, M. F. Farona, *J. Catal.* 29 (1973) 182.
- [2] H. tom Dieck, J. Dietrich, *Angew. Chem.* 97 (1985) 795; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 781.
- [3] J. Buddrus, H. Bauer, *Angew. Chem.* 99 (1987) 642; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 625.
- [4] W. Keim, *New J. Chem.* 11 (1987) 531.
- [5] W. Adcock, A. N. Abeywickrema, V. Sankarlyer, G. B. Kok, *Magn. Reson. Chem.* 24 (1986) 213.
- [6] a) R. Benn, H. Butenschön, R. Mynott, W. Wisniewski, *Magn. Reson. Chem.* 25 (1987) 653; b) J. K. Whitesell, R. S. Matthews, *J. Org. Chem.* 42 (1977) 3878; c) J. K. Whitesell, R. S. Matthews, P. A. Solomon, *Tetrahedron Lett.* 1976, 1549.