



- [5] A. Michaelis, Liebigs Ann. Chem. 326, 129 (1903).  
 [6] C. G. Barlow, R. Jefferson u. J. F. Nixon, J. chem. Soc. (London) A 1968, 2692.  
 [7] J. Heners u. A. B. Burg, J. Amer. chem. Soc. 88, 1677 (1966).

## Zur katalytischen Mischoligomerisation von Butadien und Alkinen

Von W. Brenner, P. Heimbach, K.-J. Ploner und F. Thömel<sup>[1]</sup>

Aus Butadien und 2-Butin (Molverhältnis 10:1) bildet sich am  $\text{Ni}^0$ -Triphenylphosphin-Katalysator 4,5-Dimethyl-*cis,cis-trans*-1,4,7-cyclodecatrien<sup>[1,2]</sup> (Ausbeute bezogen auf umgesetztes Butadien  $\approx 85\%$  bei 25-proz. Umsatz; bezogen auf 2-Butin  $> 90\%$  bei  $\approx 100$ -proz. Umsatz). Gleich gute Ausbeuten an zehngliedrigen Ringen lassen sich erzielen, wenn alkylsubstituierte Alkine oder Alkine, in denen die funktionellen Gruppen durch mindestens je zwei Methylengruppen von der Dreifachbindung getrennt sind, eingesetzt werden<sup>[3,4]</sup>. Daneben konnten wir weitere Mischoligomere [Typ (4) und (5)] aus Butadien und Alkinen isolieren und IR-,  $^1\text{H}$ -NMR- und massenspektroskopisch identifizieren.

Zwölfgliedrige Ringe (5) und Aromaten (1) entstehen verstärkt bei hohen Alkinkonzentrationen. Der zwölfgliedrige Ring (5),  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_3$ , aus 2-Butin und Butadien bildet sich besser am Triphenylphosphit- als am Triphenylphosphin- $\text{Ni}^0$ -Katalysator (s. Tabelle 1).

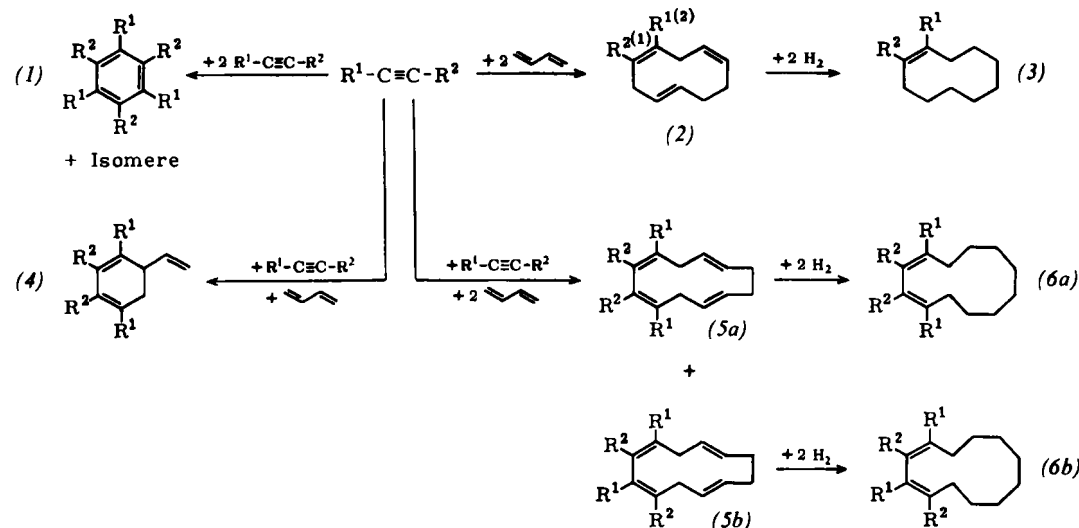


Tabelle 2. Abhängigkeit der Ausbeuten an Mischoligomeren von den Substituenten [3]. Reaktionstemperatur 20 °C. Zu Beginn der Reaktion Molverhältnis Butadien : Alkin = 10 : 1.  $\text{Ni}^0$ -Triphenylphosphin-Katalysator.

Eingesetztes Alkin	Produkt	Ausb. (%) [a]	Produkt	Ausb. (%) [a]
1,4-Dimethoxy-2-butin	(3), $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$ [b]	30	(6), $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$ [b]	38
1-Methoxy-2-pentin	(3), $\text{R}^1 = \text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$ , $\text{R}^2 = \text{C}_2\text{H}_5$ [b]	60	(6) [b, c]	29
2-Butin	(2), $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_3$	$> 90$	(5), $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_3$	$\approx 2$

[a] Ausbeuten bezogen auf umgesetztes Alkin.

[b] Die erhaltenen Verbindungen vom Typ (2) bzw. (5) wurden vor der Isolierung zu (3) bzw. (6) hydriert (20 °C/100 atm  $\text{H}_2$ /Raney-Ni).

[c] Gemisch aus (6a) + (6b), jeweils  $\text{R}^1 = \text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$ ,  $\text{R}^2 = \text{C}_2\text{H}_5$ .

Die Bildung der Mischoligomeren ist zudem in starkem Maße von den Substituenten an der Dreifachbindung abhängig (s. z. B. Tabelle 2).

Bei der Umsetzung von Methoxy-2-pentin bilden sich zwei der drei möglichen isomeren zwölfgliedrigen Ringe (6). Ein Mischoligomeres vom Typ (4) konnten wir bisher in etwa 20-proz. Ausbeute an  $\text{Ni}^0$ -Katalysatoren ohne phosphorhaltigen Liganden aus Butadien und 2-Butin (1:1) darstellen. Aus zwei Molekülen Phenylacetylen und einem Molekül

Tabelle 1. Abhängigkeit der Ausbeuten an Mischoligomeren vom Molverhältnis Butadien : 2-Butin und vom Katalysator. Reaktionstemperatur 20 °C [3].

Katalysator	Butadien : 2-Butin [a]	(1), $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_3$	Ausb. [b]	(5), $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_3$ [c]
$\text{Ni}^0$	1 : 1	3.3	21	17
$\text{Ni}^0 + (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$	1 : 1	3.2	83 [d]	3.2
	10 : 1	0.3	76 [e]	0.9
$\text{Ni}^0 + (\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_3\text{P}$	1 : 1	2.3	58	19
	10 : 1	0.8	44	1.2

[a] Molverhältnis zu Beginn der Reaktion.

[b] Gew.-% im Reaktionsprodukt.

[c] Neben der *cis,cis,trans,trans*-Verbindung bildet sich in geringer Menge das *cis,cis,cis,trans*-Isomere.

[d] Ausbeute bezogen auf umgesetztes 2-Butin  $\approx 78\%$ .

[e] Ausbeute bezogen auf umgesetztes 2-Butin  $> 30\%$ .

Butadien bildet sich am  $\text{Ni}^0$ -Triphenylphosphin-Katalysator bei  $-10$  °C in 25-proz. Ausbeute ebenfalls ein 1,3-Cyclohexadien-Derivat<sup>[5]</sup>. Die 1,4-Stellung der Phenylgruppen wird u. a. durch das UV-Spektrum ( $\lambda_{\text{max}} = 343$  nm,  $\epsilon = 25770$  l·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup> in Hexan; vgl. [6]) bestätigt. Zudem läßt sich die Verbindung durch Kalium-tert.-butanolat in Dimethylsulfoxid quantitativ zu 2'-Äthyl-*p*-terphenyl (Fp = 38–39 °C,  $\lambda_{\text{max}} = 264$  nm,  $\epsilon_{\text{max}} = 21000$  l·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup> in Chloroform, vgl. [7]) isomerisieren.

### Arbeitsvorschrift

8.5 mmol Bis(cyclooctadien)nickel(0)<sup>[8]</sup> und 8.5 mmol  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  werden in einer graduierten Druckampulle bei  $-80$  °C in einem Gemisch von 100 ml Toluol, 0.25 mol Alkin und der gewünschten Menge Butadien gelöst. Anhand der