

- [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 Ni<sup>0</sup>-Triphenylphosphin-Katalysator 4,5-Dimethyl-*cis,cis-trans*-1,4,7-cyclodecatrien<sup>[1,2]</sup> (Ausbeute bezogen auf umgesetztes Butadien ≈ 85% bei 25-proz. Umsatz; bezogen auf 2-Butin > 90% bei ≈ 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-, <sup>1</sup>H-NMR- und massenspektroskopisch identifizieren.

Zwölfgliedrige Ringe (5) und Aromaten (1) entstehen verstärkt bei hohen Alkinkonzentrationen. Der zwölfgliedrige Ring (5), R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub>, aus 2-Butin und Butadien bildet sich besser am Triphenylphosphit- als am Triphenylphosphin-Ni<sup>0</sup>-Katalysator (s. Tabelle 1).

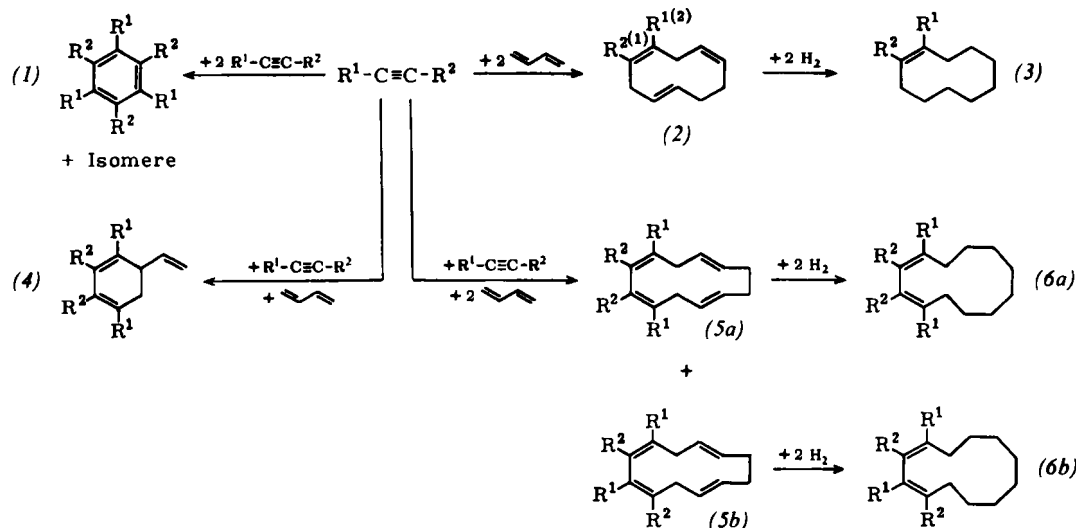


Tabelle 2. Abhängigkeit der Ausbeuten an Mischoligomeren von den Substituenten [3]. Reaktionstemperatur 20 °C. Zu Beginn der Reaktion Molverhältnis Butadien : Alkin = 10 : 1. Ni<sup>0</sup>-Triphenylphosphin-Katalysator.

Eingesetztes Alkin	Produkt	Ausb. (%) [a]	Produkt	Ausb. (%) [a]
1,4-Dimethoxy-2-butin	(3), R <sup>1</sup> = R <sup>2</sup> = CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>3</sub> [b]	30	(6), R <sup>1</sup> = R <sup>2</sup> = CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>3</sub> [b]	38
1-Methoxy-2-pentin	(3), R <sup>1</sup> = CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>3</sub> , R <sup>2</sup> = C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> [b]	60	(6) [b, c]	29
2-Butin	(2), R <sup>1</sup> = R <sup>2</sup> = CH <sub>3</sub>	>90	(5), R <sup>1</sup> = R <sup>2</sup> = CH <sub>3</sub>	≈ 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 H<sub>2</sub>/Raney-Ni).

[c] Gemisch aus (6a) + (6b), jeweils R<sup>1</sup> = CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.

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 Ni<sup>0</sup>-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), R <sup>1</sup> = R <sup>2</sup> = CH <sub>3</sub>	Ausb. [b]	(5), R <sup>1</sup> = R <sup>2</sup> = CH <sub>3</sub> [c]
Ni <sup>0</sup>	1 : 1	3.3	21	17
Ni <sup>0</sup> + (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> P	1 : 1	3.2	83 [d]	3.2
	10 : 1	0.3	76 [e]	0.9
Ni <sup>0</sup> + (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O) <sub>3</sub> 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 ≈ 78%.

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

Butadien bildet sich am Ni<sup>0</sup>-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.

Weitere katalytisch gebildete, cyclische Mischoligomere mit den Molverhältnissen Butadien:Alkin = 3:1 und 2:3 konnten bisher noch nicht in reiner Form isoliert werden.

### Arbeitsvorschrift

8.5 mmol Bis(cyclooctadien)nickel(0)<sup>[8]</sup> und 8.5 mmol P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> 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

Tabelle 3. Physikalische Daten der bisher nicht beschriebenen Mischoligomeren.

Eingesetztes Alkin	Produkt	Kp (°C/Torr) [Fp (°C)]	$n_D^{20}$
1,4-Dimethoxy-2-butin	(3), $R^1 = R^2 = CH_2-O-CH_3$	106–108/0.2	1.4901
1-Methoxy-2-pentin [a]	(3), $R^1 = CH_2-O-CH_3$ , $R^2 = C_2H_5$	75/0.1	1.4913
Phenylacetylen	(4), $R^1 = C_6H_5$ , $R^2 = H$	[93–94]	
2-Butin	(5), $R^1 = R^2 = CH_3$	[59]	
1,4-Dimethoxy-2-butin	(6), $R^1 = R^2 = CH_2-O-CH_3$	162/0.2 [b]	1.4985
1-Methoxy-2-pentin [a]	(6a), $R^1 = CH_2-O-CH_3$ , $R^2 = C_2H_5$	85–90/1 · 10 <sup>-4</sup> [b]	1.5025
1-Methoxy-2-pentin [a]	(6b), $R^1 = CH_2-O-CH_3$ , $R^2 = C_2H_5$		1.5002

[a] Dargestellt aus dem Natriumsalz des Methylpropargyläthers und Äthylbromid in flüssigem  $NH_3$ . Kp = 120 °C/760 Torr;  $n_D^{20} = 1.4235$ .

[b] Die drei Verbindungen vom Typ (6) wurden durch präparative Gaschromatographie in reiner Form isoliert.

Volumenkontraktion kann der Verlauf der Reaktion qualitativ verfolgt werden. Methoxymethyl-, phenyl- und carbon-säureestersubstituierte Alkine reagieren bei 20 °C unter diesen Bedingungen zum Teil zu heftig, so daß unter –10 °C gearbeitet werden muß.

Eingegangen am 8. Juli 1969 [Z 53]

[\*] Dr. W. Brenner [\*\*], Priv.-Doz. Dr. P. Heimbach, Dr. K.-J. Ploner und Dipl.-Chem. F. Thömel, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, 433 Mülheim/Ruhr, Kaiser-Wilhelm-Platz 1

[\*\*] jetzige Anschrift:

F. Hoffmann-La Roche u. Co.  
CH-4002 Basel (Schweiz)

[1] G. Wilke u. P. Heimbach, *Angew. Chem.* 75, 19 (1963); *Angew. Chem. internat. Edit.* 2, 105 (1963).

[2] W. Brenner, P. Heimbach u. G. Wilke, *Liebigs Ann. Chem.* 727 (1969), im Druck.

[3] K.-J. Ploner, Dissertation, Universität Bochum 1969.

[4] P. Heimbach u. K.-J. Ploner, noch unveröffentlicht.

[5] F. Thömel, unveröffentlicht.

[6] P. Courtot u. R. Ruml, *Tetrahedron Letters* 1968, 1091.

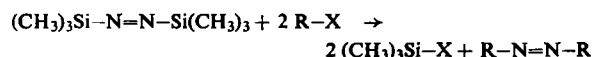
[7] W. Ried u. D. Freitag, *Angew. Chem.* 80, 932 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* 7, 835 (1968).

[8] B. Bogdanović, M. Kröner u. G. Wilke, *Liebigs Ann. Chem.* 699, 1 (1966).

## Bis(diphenylboryl)diimin<sup>[1]</sup>

Von N. Wiberg und G. Schwenk<sup>[\*]</sup>

Silicium-Stickstoff-Verbindungen werden im allgemeinen leicht von Lewis-Säuren an der Si–N-Bindung gespalten<sup>[2]</sup>. Durch Umsetzung von Lewis-Säuren RX mit Bis(trimethylsilyl)diimin<sup>[3]</sup> sollte demnach die Darstellung neuer Derivate des Diimins,  $R-N=N-R$ , möglich sein.



Mit Chlordiphenylboran ( $R-X = (C_6H_5)_2B-Cl$ ) erhielten wir so leuchtend gelbes Bis(diphenylboryl)diimin (1) als erstes reines „Azoboran“<sup>[4]</sup>. Mit (1) liegen nunmehr Diiminderivate vor, bei denen Gruppen R über Elemente der 3. bis 7. Hauptgruppe aus der ersten Achterperiode an den Diiminrest geknüpft sind:

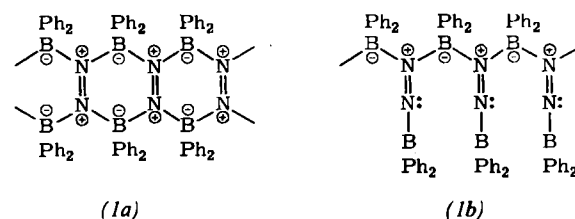
R =

$\text{>B}$	$\text{>C}$	$\text{>N}$	–O	F
gelb	gelb-rot	farblos	farblos	farblos

Die Verbindung (1) entsteht nicht ausschließlich; etwa 70 % des Ausgangsgemisches reagieren unübersichtlich zu Stickstoff und einem Öl, das Bor-Stickstoff-Verbindungen unbekannter Zusammensetzung enthält.

Das in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlösliche, polymere Diimin (1) ist äußerst reaktionsträge und zersetzt sich thermisch erst oberhalb  $\approx 400^\circ C$  langsam unter Abspaltung des gesamten Stickstoffs. Es ist beständig gegen Säuren, zersetzt sich aber in der Base Pyridin unter Abgabe der Hälfte

des Verbindungsstickstoffs. Bei den in Frage kommenden Strukturformeln (1a) und (1b) ( $Ph = C_6H_5$ )



sind in (1a) alle Stickstoff- und Boratome bindungsmäßig voll abgesättigt, in (1b) nur die Hälfte: die andere Hälfte der Stickstoff- bzw. Boratome hat ein freies n-Elektronenpaar bzw. eine Elektronenlücke. Die Befunde, daß organische Azoverbindungen sich nur einfach protonieren lassen und daß (1) in Pyridin unter Zersetzung gelöst wird, sprechen für den Strukturvorschlag (1b); auch im Hinblick auf die Farbe der Verbindung, die wie im Falle anderer Azoverbindungen auf einen  $n \rightarrow \pi^*$ -Elektronenübergang zurückgehen könnte<sup>[5]</sup>, erscheint (1b) wahrscheinlicher.

### Arbeitsvorschrift:

Man vereinigt unter Sauerstoffausschluß bei  $-40^\circ C$  Lösungen von 15.5 mmol Bis(trimethylsilyl)diimin und 31 mmol Chlordiphenylboran in je 20 ml Methylenchlorid. Das Reaktionsgemisch wird kurzzeitig tiefblau und gibt Stickstoff ab. Nach beendeter Stickstoffentwicklung liegt eine klare, gelborangefarbene Lösung vor, aus der bei  $-25^\circ C$  langsam ein gelber Niederschlag (analysenreines (1)) ausfällt.

Eingegangen am 21. Juli 1969 [Z 54a]

[\*] Priv.-Doz. Dr. N. Wiberg und Dipl.-Chem. G. Schwenk, Institut für Anorganische Chemie der Universität 8 München, Meiserstraße 1

[1] 2. Mitteilung über Derivate des Diimins. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. – 1. Mitteilung: [3].

[2] Vgl. z. B.: H. Nöth, *Z. Naturforsch.* 16b, 618 (1961); N. Wiberg u. K. H. Schmid, *Chem. Ber.* 100, 748 (1967).

[3] N. Wiberg, W.-Ch. Joo u. W. Uhlenbrock, *Angew. Chem.* 80, 661 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* 7, 640 (1968).

[4] Bei der Oxidation von Hydrazinen des Typs  $R_2B-NH-NH-BR_2$  entstehen wahrscheinlich stark verunreinigte Azoborane: H. Nöth, persönliche Mitteilung.

[5] M. B. Robin, R. Hart u. N. Kuebler, *J. Amer. chem. Soc.* 89, 1564 (1967).

## ESR-Spektren von Radikalanionen aliphatischer Azoverbindungen: tert.-Butyl- und Trimethylsilyl-Derivate des Diimins<sup>[1]</sup>

Von U. Krynitz, F. Gerson, N. Wiberg und M. Veith<sup>[\*]</sup>

Der sukzessive Ersatz der tertiären Kohlenstoffatome im relativ stabilen, blaßgelben Bis(tert.-butyl)diimin (Azo-isobutan) (1)<sup>[2]</sup> durch gruppenhomologe Siliciumatome führt