

GERHARD N. SCHRAUZER und SIEGFRIED EICHLER

Zur Kenntnis von Bis-acrylnitril-nickel(0), IX¹⁾

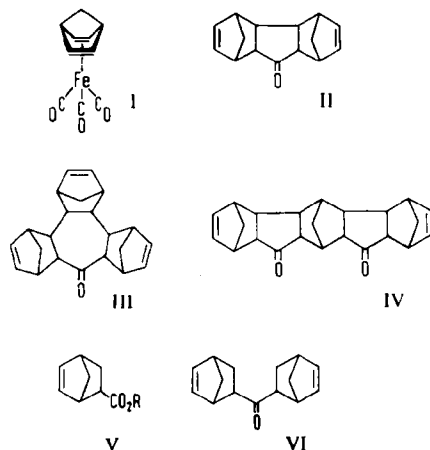
Katalytische Reaktionen mit Norbornadien

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 28. Mai 1962)

Norbornadien wird von Bis-acrylnitril-nickel(0) und seinen Homologen katalytisch dimerisiert. In Gegenwart von überschüssigem Acrylnitril oder Acrylester entstehen bei der gleichen Reaktion in hohen Ausbeuten Acrylnitril- bzw. Acrylester-Addukte an Norbornadien. Diese Verbindungen sind Abkömmlinge des Tetracyclo[3.2.1.1^{3,8}.0^{2,4}]nonans.

Die Reaktionen des Norbornadiens (Bicyclo[2.2.1]heptadiens-(2.5)) mit Metallcarbonylen ähneln überraschend den entsprechenden Reaktionen der Alkine²⁾. Bei der Umsetzung von Norbornadien mit Eisencarbonylen erhält man außer der Komplexverbindung I³⁾ auch die Ketone II, III und IV^{2,3)}. Nickelcarbonyl reagiert unter den Bedingungen der Reppeschen Acrylester-Synthese unter Bildung der Bicyclohepten-carbonsäureester (V) und des Ketons VI²⁾. In inerten Lösungsmitteln wird Norbornadien durch Nickelcarbonyl dagegen zu VII, VIII, IX und X sowie z. T. deren Stereoisomeren⁴⁾ dimerisiert. Bei der gleichen Reaktion in Gegenwart von Durochinon bildet sich die Komplexverbindung XI⁵⁾. Im Hinblick auf die letzte



¹⁾ VIII. Mitteil.: G. N. SCHRAUZER, S. EICHLER und D. A. BROWN, Chem. Ber. **95**, 2755 [1962], vorstehend.

²⁾ C. W. BIRD, R. C. COOKSON und J. HUDEC, Chem. and Ind. **1960**, 20.

³⁾ R. PETTIT, J. Amer. chem. Soc. **81**, 1266 [1959].

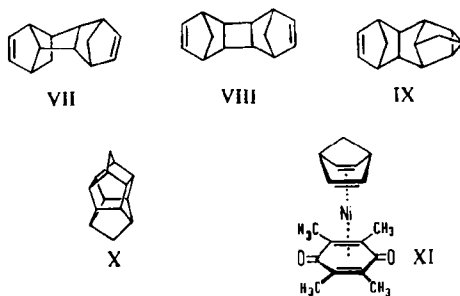
⁴⁾ C. W. BIRD, D. L. COLINESE, R. C. COOKSON, J. HUDEC und R. O. WILLIAMS, Tetrahedron Letters [London] **11**, 373 [1961]; vgl. auch D. M. LEMAL und K. S. SHIM, ebenda **11**, 368 [1961].

⁵⁾ G. N. SCHRAUZER und H. THYRET, Z. Naturforsch. **17 b**, 73 [1962].

Reaktion schien es interessant festzustellen, ob nicht auch Bis-acrylnitril-nickel(0) und dessen Homologe Komplexe mit Norbornadien bilden oder Reaktionen dieses Kohlenwasserstoffs katalysieren.

A. DIMERISIERUNG VON NORBORNADIEN

Norbornadien wird von Bis-acrylnitril-nickel(0), Bis-fumarnitril-nickel(0), 1.1-Dicyan-2-phenyl-äthylen-nickel(0), 1.1-Biphenylen-2.2-dicyan-äthylen-nickel(0) und 1.1.2-Tricyan-2-phenyl-äthylen-nickel(0) im Temperaturbereich von 50 bis 120° katalytisch dimerisiert. Es bilden sich dabei die Dimeren VII, VIII und IX und z. T. deren Stereoisomere. Der Kohlenwasserstoff X entsteht nicht oder nur in Spuren. Bis-acrylnitril-nickel(0) katalysiert bereits bei etwa 60°. Die Nickelkomplexe der 1.1-Dicyan- und 1.1.2-Tricyan-äthylen-Derivate erfordern Reaktionstemperaturen von 80–120° und ergeben geringere Ausbeuten. Am schwächsten aktiv erweist sich Bis-fumarnitril-nickel, das selbst bei 120° nur Spuren an Dimerisierungsprodukten ergab. Die katalytische Aktivität der Nickelkomplexe nimmt somit mit fallender Elektronendichte am Nickelatom ab. Dies ist auch der Grund, warum z. B. die Nickel-Durochinon-Komplexe nur eine geringe katalytische Aktivität aufweisen.



Nimmt man an, daß die Dimerisierung der beiden Norbornadienmoleküle innerhalb von labilen Nickel(0)- π -Komplexen erfolgt, so dürfte die Struktur des entstehenden Dimeren stark von der Geometrie der Übergangszustände abhängen.

π -Komplexe Übergangszustände lassen sich besonders wirkungsvoll durch geeignete Inhibitoren beeinflussen^{6,7)}. Führt man die Dimerisierung des Norbornadiens mit den gleichen Nickelkatalysatoren in Gegenwart von Triphenylphosphin durch, so erhöht sich die Gesamtausbeute, da das Triphenylphosphin die katalytisch aktiven Komplexfragmente stabilisiert⁶⁾. Das Dimere VII als Hauptprodukt ist zu 66 bis 98% (vgl. Tabelle) im Gemisch enthalten, während sich die höher symmetrischen Dimeren VIII und IX nicht mehr bzw. nur in Spuren nachweisen lassen. Man darf daraus den Schluß ziehen, daß das Triphenylphosphin die Ausbildung π -komplexer Übergangszustände, die zu den Dimeren VIII und IX führen, verhindert. Das Triphenylphosphin übt sicher nicht nur eine rein sterische Wirkung aus. Da es mit Übergangsmetallen vorwiegend koordinative σ -Bindungen ausbildet und der Anteil an Elektronen-Rück-

⁶⁾ G. N. SCHRAUZER, Chem. Ber. **94**, 1403 [1961].

⁷⁾ G. N. SCHRAUZER und S. EICHLER, Chem. Ber. **95**, 550 [1962].

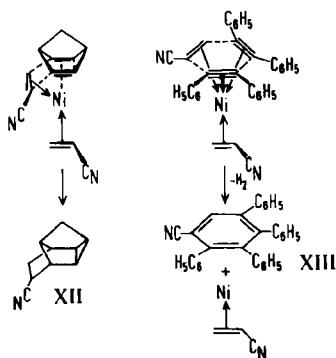
gabebindungen gering ist⁸⁾, führt dessen Anlagerung an das Nickelatom zu einer Erhöhung der Elektronendichte am Metallatom und damit zu einer Erhöhung der katalytischen Aktivität.

B. ANLAGERUNG VON ACRYLNITRIL ODER ACRYLESTER AN NORBORNADIEN

Bis-acrylnitril-nickel(0) löst sich in Norbornadien bereits bei etwa 50° mit tieferer Farbe auf. Versuche zur Isolierung eines Norbornadien-Bisacrylnitril-nickel(0)- π -Komplexes scheiterten jedoch, da das komplexgebundene Acrylnitril mit dem komplexgebundenen Norbornadien zu leicht reagiert. Dabei entsteht ein Nitril der Zusammensetzung C₁₀H₁₁N, das bereits bei den Dimerisierungsversuchen nachgewiesen werden konnte. Man erhält es in 95-proz. Ausbeute aus Norbornadien mit Bisacrylnitril-nickel(0) in Gegenwart von überschüssigem Acrylnitril. Die Strukturaufklärung durch IR- und Protonenresonanz-Analyse ergab, daß es sich um das 6-Cyan-tetracyclo[3.2.1.1^{3.8}.0^{2.4}]nonan (XII) handelt. Die gleiche Verbindung entsteht nach H. K. HALL⁹⁾ ohne Katalysator erst oberhalb von 180° in 12-proz. Ausbeute.

Auch die Homologen des Bis-acrylnitril-nickels(0) sind als Katalysatoren geeignet; XII bildet sich aber auch beim Rückflußkochen einer Mischung von Acrylnitril und Norbornadien in Gegenwart geringer Mengen von Nickelcarbonyl oder Triphenylphosphin-nickel-tricarbonyl. Es handelt sich um ein neues Beispiel einer π -komplexen Mehrzentrenreaktion.

Bei der Reaktion von Bis-acrylnitril-nickel(0) mit Diphenylacetylen entsteht neben Hexaphenylbenzol auch 2.3.4.5-Tetraphenyl-benzonitril⁶⁾ (XIII). Die Bildung des Cyan-tetracyclononans ist völlig analog zu formulieren:



Unter den gleichen Reaktionsbedingungen konnten wir auch Acrylester in 43-proz. Ausbeute an Norbornadien anlagern. Setzt man Norbornadien mit Bis-acrylnitril-nickel(0) und dessen Homologen in Gegenwart von Cyclohexen, Cyclohexadien-(1.3), Dimethylbutadien, Vinylmethylketon, Vinylacetat, Maleinsäureester oder Vinylmethyläther um, so erhält man praktisch nur Norbornadien-Dimere, weil diese olefinischen Verbindungen mit den vorliegenden Katalysatorsystemen nicht hinreichend

⁸⁾ Vgl. z. B. L. S. MERIWETHER und M. L. FIENE, J. Amer. chem. Soc. **81**, 4200 [1959], und die dort zitierte Literatur.

⁹⁾ J. org. Chemistry **25**, 42 [1960].

stark in Wechselwirkung treten können. Norbornadien bildet auch mit Maleinsäure-anhydrid¹⁰⁾ und mit Tetracyanäthylen¹¹⁾ „Diels-Alder“-Addukte mit ähnlicher Struktur. Während die Anlagerung des stark dienophilen Tetracyanäthylens bereits unter milden Bedingungen erfolgt, liefert Maleinsäure-anhydrid bei 205° nur eine bescheidene Adduktausbeute.

Die Tatsache, daß sich Norbornadien durch Nickelkatalysatoren sowohl dimerisieren, als auch mit Acrylnitril oder Acrylester in Tetracyclononan-Derivate überführen läßt, beweist, daß durch die π -Komplexbildung sowohl Norbornadien als auch die Vinylogen aktiviert werden. In der energetischen Begünstigung von Übergangszuständen durch π -Komplexbildung sehen wir eine Möglichkeit, auch normale Diels-Alder-Reaktionen zu katalysieren. Versuche hierüber sind im Gange.

Wir danken Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. E. WIBERG für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit durch Institutsmittel, Herrn Prof. Dr. R. C. COOKSON, Southampton, für seine Hilfe bei der Identifizierung der Norbornadien-Dimeren und der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK für wertvolle Sachbeihilfen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. *Dimerisierung von Norbornadien*: Die Dimerisierungsversuche wurden unter Luftausschluß in zugeschmolzenen Ampullen von 50 ccm Fassungsvermögen bei 100° (in Einzelfällen bei 120°) durchgeführt. Jeweils 10 ccm Norbornadien und etwa 1 mmol des Katalysators wurden 48 Stdn. erhitzt. Die Reaktionslösung wurde von nickelhaltigen Zersetzungsprodukten abdekantiert und zur Entfernung leichtflüchtiger Anteile erst unter Normaldruck, dann im Ölpumpenvakuum bei 2–3 Torr destilliert. Die Dimerengemische gingen im Temperaturbereich von 80–90°/2–3 Torr über. Die Destillate wurden durch Gaschromatographie und IR-Analyse untersucht. Die Identifizierung der Spektren erfolgte durch Vergleich mit

Ergebnisse der Dimerisierungsversuche

Katalysator *)	Gesamt- ausbeute %	Zusammensetzung der Dimerengemische in %				
		VII	VIII	IX	VIIa **)	IXa **)
1) a	58	60	40	—	—	—
2) b	2	ca. 60	—	—	ca. 40	—
3) c	36	48	52	—	Spur	Spur
4) d	29	40	46	9	—	5
5) e	20	20	10	60	20	—
6) e (Wiederholung)	26	57	5	40	Spur	Spur
7) f	13	32	26	29	—	13
8) f (Wiederholung)	10	30	55	10	5	—
9) a + 2g P(C ₆ H ₅) ₃	80	66	33	—	—	—
10) b + 2g P(C ₆ H ₅) ₃	78	98	—	—	Spur	—
11) c + 2g P(C ₆ H ₅) ₃	49	68	30	—	Spur	—
12) d + 2g P(C ₆ H ₅) ₃	45	66	33	—	—	—
13) e + 2g P(C ₆ H ₅) ₃	45	95	6	—	—	—

*) Es bedeuten a = Bis-acrylnitril-nickel(0), b = Bis-fumarnitril-nickel(0), c = 1.1-Dicyan-2-phenyl-äthylen-nickel(0), d = 1.1-Dicyan-2.2-diphenyl-äthylen-nickel(0), e = 1.1-Biphenylen-2.2-dicyan-äthylen-nickel und f = 1.1.2-Tricyan-2-phenyl-äthylen-nickel.

**) Stereoisomere zu VII bzw. IX.

¹⁰⁾ F. E. ULLMANN, Chem. und Ind. 1958, 1173.

¹¹⁾ A. T. BLOMQUIST und Y. C. MEINWALD, J. Amer. chem. Soc. 81, 667 [1959].

den von R. C. COOKSON et al.⁴⁾ erhaltenen Dimeren. Die Ausbeuten und die Zusammensetzung der Dimerengemische sind nicht streng reproduzierbar; sie hängen vom Verteilungsgrad der Katalysatoren und den Reaktionsbedingungen ab. Die Ausbeuten wurden aus den Gaschromatogrammen ermittelt.

Zur *gaschromatograph. Analyse* diente eine 2 m lange, mit Silicagel gefüllte Säule; Trägergas war Helium.

Die Retentionen der Dimeren betragen 11.1 Min. (VIII), 12.0–12.5 Min. (VII) und 13.5 Min. (IX) bei 200° und einem Druck von 0.75 kg/cm². Das Dimere VIIa (s. Tabelle) hatte die Retention von 15.2 Min.; sein IR-Spektrum ist praktisch identisch mit dem des Dimeren VII, so daß es sich hier um ein Stereoisomeres von VII handelt. IXa fiel nur in Spuren an und ist möglicherweise das Stereoisomere von IX. Die Dimeren VII, VIII und IX wurden auch im Reinzustand isoliert. VIII schmolz bei 68° und ist somit als das *endo-trans-endo*-Isomere aufzufassen, für das COOKSON et al.⁴⁾ den Schmp. 68.5° angeben.

2. *Anlagerung von Acrylnitril an Norbornadien*: Eine Mischung von 50 g Norbornadien wurde mit 50 g frisch destilliertem Acrylnitril (stabilisiert durch etwas Hydrochinon) vermischt und mit 3.5 g Bis-acrylnitril-nickel(0) 14 Std. unter Rückfluß (Schutzgas!) erhitzt. Nach Filtration der Reaktionslösung wurde das überschüss. Acrylnitril abdestilliert. Der schwerflüchtige Anteil ging zwischen 99 und 100°/4 Torr über. Das Produkt XII zeigte eine Retention von 7 Min. (200°, 0.75 kg/cm², sonst wie oben). n_D^{25} 1.5052 (Lit.⁹⁾: n_D^{25} 1.5053). Ausb. 75 g (95.5%).

C₁₀H₁₁N (145.1) Ber. C 82.72 H 7.64 N 9.65 Gef. C 83.01 H 7.85 N 10.03

Das Nitril weist im IR-Spektrum die CN-Frequenz bei 2242/cm auf. Im Bereich der C=C-Schwingungen liegen keine Banden. Stärkste Bande im Spektrum ist die bei 800/cm liegende charakteristische Absorption des Nortricyclen-Systems¹²⁾.

Das Protonenresonanz-Spektrum zeigt vier Banden zwischen $\tau = 6.84$ und 7.16, eine Gruppe von 8 Signalen zwischen $\tau = 7.5$ und 8.08, ein scharfes Signal bei $\tau = 8.24$ und vier Signale zwischen $\tau = 8.58$ und 9.0 (40 mHz). Die Intensitätsverhältnisse sind 1:5:2:3 und können mit der geforderten Struktur XII in Einklang gebracht werden.

3. *Anlagerung von Acrylester an Norbornadien*: Eine Mischung von 50 g Norbornadien mit 50 g Äthylacrylat wurde mit 5 g Nickeltricarbonyl-triphenylphosphin als Katalysator 5 Std. auf 80–90° erhitzt. Nach der Filtration der Reaktionslösung wurde der leichtflüchtige Anteil vertrieben. Der schwerflüchtige Rückstand ging bei 92–93°/4 Torr über; er bestand aus praktisch reinem 6-Carboäthoxy-tetracyclononan. Ausb. 45 g (43% d. Th., bez. auf Norbornadien). n_D^{25} 1.4907. Im IR-Spektrum treten Banden auf, die für die Anwesenheit des Nortricyclen-Systems (3100 und 800/cm) und die Carbonsäureester-Funktion charakteristisch sind.

C₁₂H₁₆O₂ (192.2) Ber. C 74.95 H 8.39 Gef. C 75.53 H 8.25

Warnung! Das Reaktionsprodukt von Acrylester mit Bicycloheptadien zeichnet sich durch einen widerwärtig baldrianartigen Geruch aus, der an Kleidung, Haut und Leder extrem lange haftet.

¹²⁾ Das IR-Spektrum soll in der Kartci „Dokumentation der Molekülspektroskopie“ (Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr., Butterworths Sci. Publ., London) veröffentlicht werden.