

23. Zur Kenntnis der nickel-katalysierten Mischoligomerisation von Butadien mit Hydrazonen

Vorläufige Mitteilung

von Hans-Ulrich Blaser und Dieter Reinehr

Zentrale Forschungslaboratorien der Ciba-Geigy AG, 4000 Basel

(22. XII. 76)

Studies on the nickel-catalysed reaction of butadiene with hydrazones

Summary

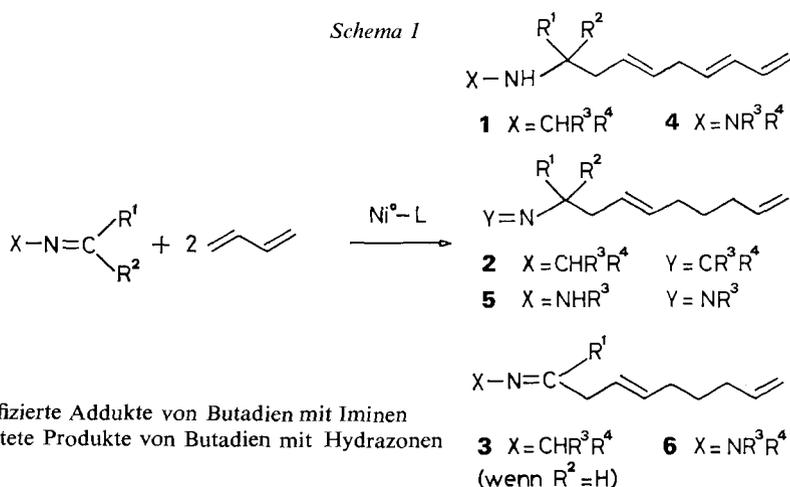
The nickel-catalysed reaction of butadiene with methyl-hydrazones yields a series of isomeric azo-compounds identified as 2:1 adducts. The products are compared with those of the analogous reaction of butadiene with imines (cf. *Scheme 1-3*).

Die nickel-katalysierte Mischoligomerisation von Dienen mit Olefinen [1] kann erfolgreich auch mit deren Hetero-Analogen durchgeführt werden: *Schiffsche Basen* [2], aber auch Aldehyde [3] und Azine [4] ergeben mit Dienen (1:2)-Addukte in oft hoher Selektivität und guter Ausbeute. Deshalb sollten auch Hydrazone mit Dienen mischligomerisiert werden können und zu analogen Produkten führen (vgl. *Scheme 1*).

Veranlasst durch die kürzlich erschienene Mitteilung von *Baker et. al.* [5] über die Reaktion von Phenylhydrazonen mit Butadien, berichten wir hier in vorläufiger Form über unsere eigenen Arbeiten auf diesem Gebiet. Uns interessierten dabei vor allem folgende drei Punkte:

- die Struktur der gebildeten Produkte;
- ein Vergleich mit den Addukten von Butadien und Iminen;
- die Abhängigkeit der Produktverteilung von Temperatur und Ligand.

Als Modellreaktion wählten wir die Mischoligomerisation von Butadien mit dem Methylhydrazon des Propionaldehydes. In einem typischen Versuch wurden 5,1 g (20 mmol) Nickelacetylacetonat und 5,2 g (20 mmol) Triphenylphosphin unter Argon



1-3: Identifizierte Addukte von Butadien mit Iminen

4-6: Erwartete Produkte von Butadien mit Hydrazonen

in einer 500-ml-Schlenckampulle mit 150 ml Toluol versetzt. Anschliessend wurden bei -70° 108 g (2 mol) 1,3-Butadien einkondensiert, 5,2 g (40 mmol) Äthoxydiäthylaluminium zugegeben und auf $0-20^{\circ}$ erwärmt. Dabei änderte die Farbe der Lösung von grün nach rot. Zu dieser Lösung wurden bei -70° 43 g (0,5 mol) Propionaldehyd-*N*-methylhydrazon zugegeben und auf 40° erwärmt. Nach 4 Std. wurde auf 0° abgekühlt und der Katalysator mit 25 g (80 mmol) Triphenylphosphit desaktiviert. Vakuumdestillation ($50-65^{\circ}/0,05$ Torr) ergab 74 g (76%) der isomeren Azo-Verbindungen 7–10.

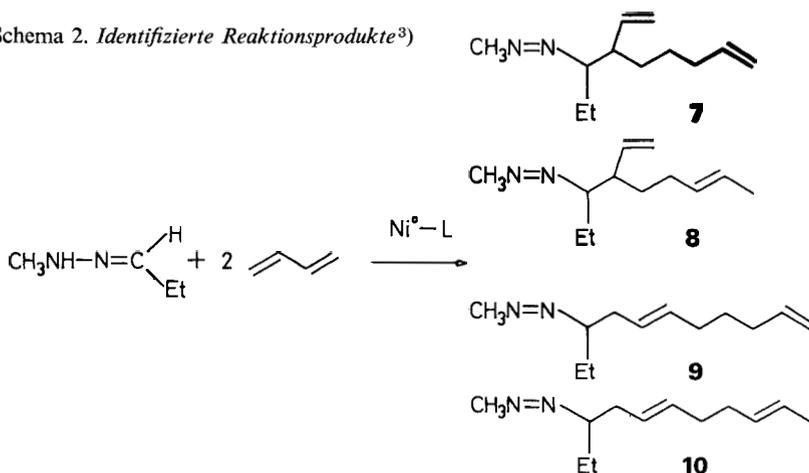
Im Reaktionsgemisch wurden neben kleinen Mengen von Butadiendimeren neun Komponenten nachgewiesen, die mittels GC./MS. als Isomere der Summenformel $C_{12}H_{22}N_2$ identifiziert wurden. Die vier Hauptkomponenten (siehe *Schema 2*) konnten destillativ genügend für eine spektroskopische Charakterisierung angereichert werden¹⁾.

Allgemein kann festgestellt werden, dass Butadien sowohl mit Iminen als auch mit Hydrazonen bevorzugt zu Mischoligomeren reagiert. Ein Vergleich von *Schema 1* und 2 zeigt aber, dass sich die Hydrazonaddukte in folgenden wesentlichen Punkten von denen der Imine unterscheiden²⁾:

1. es werden nur *Azo*-Verbindungen mit *Oktadien*-Kette (Typ5) gebildet;
2. die C_8 -Kette kann sowohl *linear* als auch *verzweigt* auftreten;
3. endständige Doppelbindungen werden leicht in die 2-Stellung verschoben.

Die in der Tabelle zusammengefassten Resultate zeigen deutlich, dass sich die Mischoligomerisation des Propionaldehyd-*N*-methylhydrazons mit Butadien nur in engen Grenzen steuern lässt. Vor allem das Verhältnis von verzweigter (7 + 8) zu linearer (9 + 10) Verknüpfung wird vom Liganden praktisch nicht, von der Temperatur nur wenig beeinflusst.

Schema 2. Identifizierte Reaktionsprodukte³⁾



1) Die GC./MS.-Untersuchungen wurden von *W. Blum* und *E. Schlumpf* durchgeführt. Bei der Interpretation der NMR.-Spektren war uns Dr. *T. Winkler* behilflich.

2) Dasselbe gilt auch für Phenylhydrazone ([5] und eigene Versuche). Wird die Bildung der Azo-Gruppe durch *N*-Dialkylierung verhindert, entstehen Hydrazine vom Typ 4 ([2], [6] und eigene Versuche).

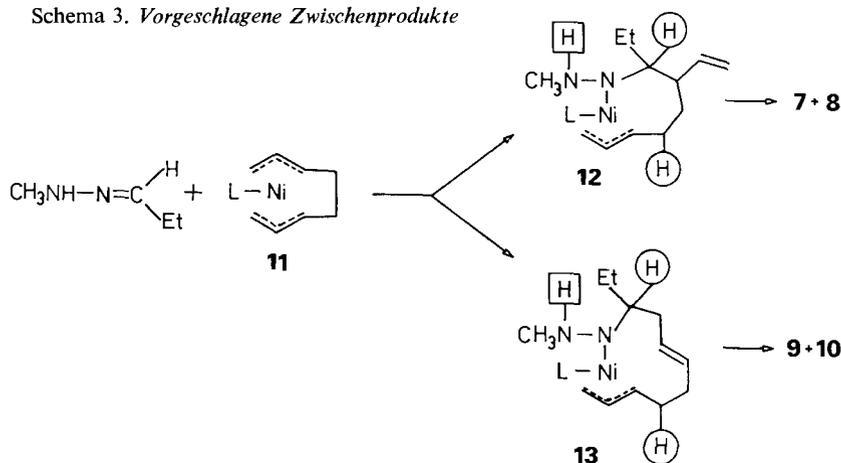
3) Analyse, IR.-, MS.- und NMR.-Spektren sind mit 7–10 vereinbar.

Tabelle. Einfluss von Ligand und Reaktionstemperatur auf die Produktverteilung (Angabe in %)

Ligand	T(Bad)	7	8	9	10	Unbekannt
P(C ₆ H ₅) ₃	20°	65	5	18	3	9
P(C ₆ H ₅) ₃	40°	60	10	18	5	12
P(OC ₆ H ₅) ₃	40°	25	62	4	6	3
Kein L	40°	23	50	3	17	7
P(C ₆ H ₅) ₃	60°	38	30	15	12	5
P(C ₆ H ₅) ₃	80°	20	35	15	25	5

Die Bildung der Isomeren **7–10** lässt sich folgendermassen erklären (vgl. *Schema 3*): Die C=N-Doppelbindung des Hydrazons kann sich mit der Allylgruppe in **11** sowohl an C(1) zu **13** als auch an der 3-Stellung zu **12** verknüpfen. Anschliessend kann das Wasserstoffatom [H]-N an die 1- oder 3-Stellung der zweiten Allylgruppe wandern, wobei eine innen- bzw. endständige Doppelbindung gebildet wird⁴). Die ausschliess-

Schema 3. Vorgeschlagene Zwischenprodukte



liche Bildung von Azo-Verbindungen zeigt, dass das stickstoffgebundene H-Atom [H]-N in **12** bzw. **13** leichter abgespalten wird als das eine oder das andere der beiden kohlenstoffgebundenen H-Atome [H]-C, deren Abspaltung zu Hydrazo-Verbindungen des Typs **4** und **6** führen würde.

Wir danken Herrn *W. Eichmüller* für seine experimentelle Mithilfe.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] z. B. *P. Heimbach & G. Wilke*, Liebigs Ann. Chem. 727, 183 (1969).
- [2] *B. Hugelin, D. Reinehr & E. Troxler*, DOS 2507007 (1975), Ciba-Geigy AG, Basel; *P. Heimbach, B. Hugelin, E. F. Nabbefeld, D. Reinehr, A. Roloff & E. Troxler*, Angew. Chem. in Vorbereitung.
- [3] *R. Baker, A. H. Coock & M. J. Crimmin*, Chem. Commun. 1975, 727; *T. Yamamoto et al.*, DOS 2350213 (1975), Takasago Perfumery Co. Ltd., Tokio.
- [4] *B. Hugelin & E. Troxler*, DOS 2330087 (1972), Ciba-Geigy AG, Basel; *P. Heimbach, A. Roloff, B. Hugelin, H. Peter & E. Troxler*, Angew. Chem. 88, 29 (1976).
- [5] *R. Baker, M. S. Nobbs & D. T. Robinson*, Chem. Commun. 1976, 723.
- [6] *A. Roloff*, Diss. Ruhr-Universität Bochum (1976).

⁴) Nachträgliche Isomerisierung kann zurzeit nicht ausgeschlossen werden.