

104. Nickel-katalysierte Isomerisierung von Butadien-Hydrason-Misch-Oligomeren

Vorläufige Mitteilung

von Hans-Ulrich Blaser und Dieter Reinehr

Zentrale Forschungslaboratorien, Ciba-Geigy AG, 4002 Basel

Dr. G. Schetty zum 65. Geburtstag gewidmet

(22.XII.77)

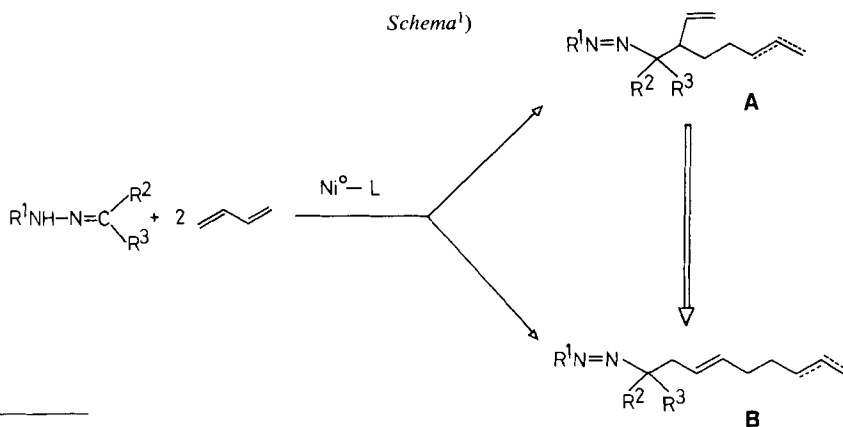
Nickel-catalysed Isomerization of Unsaturated Azocompounds

Summary

Unsaturated azocompounds, produced by the nickel-catalysed reaction of butadiene with hydrazones, can be isomerized in presence of the same nickel catalyst. The influence of nickel concentration, temperature and structure of the azocompound on this rearrangement is described.

Es ist bekannt, dass die nickel-katalysierte Misch-Oligomerisierung von Butadien mit Mono-alkyl- und -aryl-hydrazonen zu Azoverbindungen mit verzweigter oder linearer Oktadienkette führt [1] [2] (vgl. *Schema*). Das Produkteverhältnis A/B wurde unter den in [1] beschriebenen Bedingungen vor allem durch die Temperatur verändert.

Wie wir jetzt fanden, beeinflusst auch die Reaktionsdauer unter bestimmten Voraussetzungen die Produktenverteilung. Bei längerer Reaktionsdauer nahm in



¹⁾ Die zweite Doppelbindung der Oktadienkette kann sowohl end- als auch innen-ständig sein. Zwischen den beiden Formen wird hier nicht unterschieden.

Tabelle

Verbindung	R ¹	R ²	R ³	A/B (Start)
1	CH ₃	H	CH ₃ CH ₂	77:23 und 36:64
2	C ₆ H ₅	H	CH ₃ CH ₂	75:25
3	CH ₃	H	(CH ₃) ₂ CH	70:30
4	CH ₃	CH ₃	CH ₃	60:40
5	CH ₃	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -		80:20

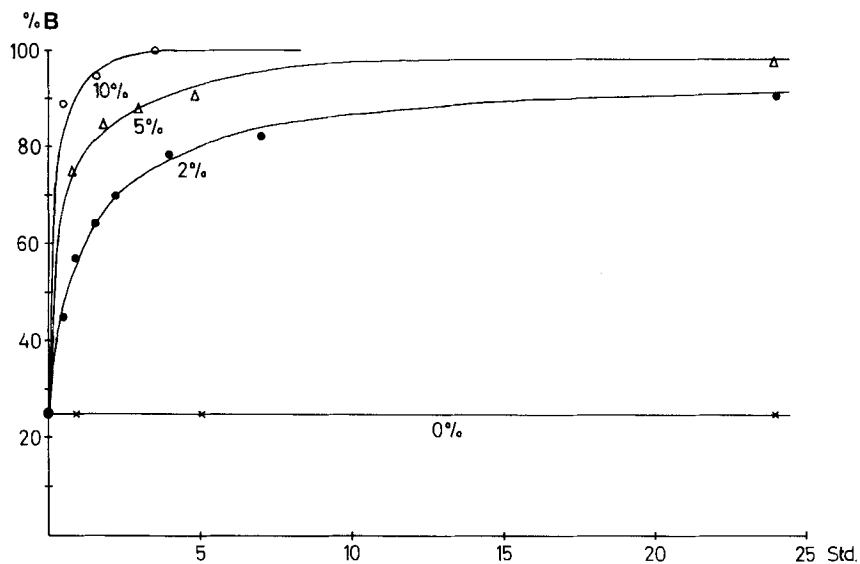


Fig. 1. Einfluss vom Verhältnis Ni/Substrat (in mol-% bzgl. Substrat)
Bedingungen: 2; Ni(COD)₂/PPh₃ 1:1; 60°

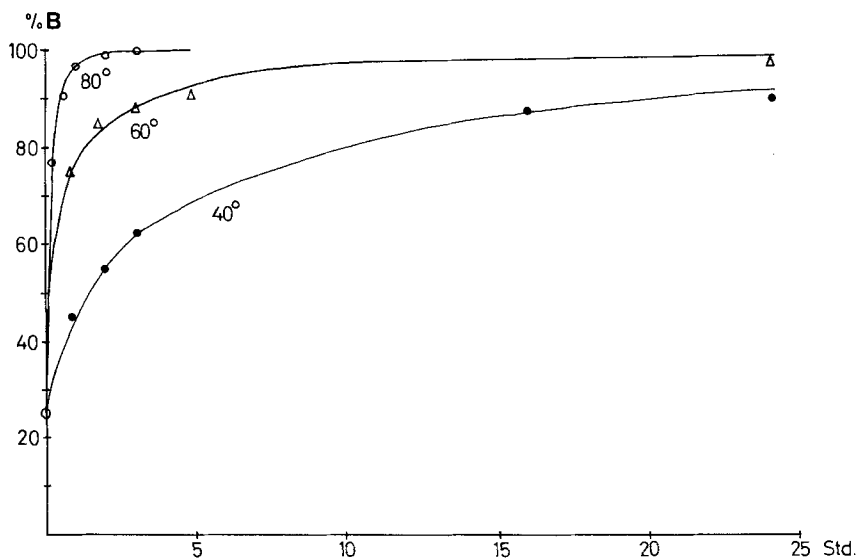


Fig. 2. Einfluss der Temperatur. Bedingungen: 2; 5% Ni(COD)₂/PPh₃ 1:1

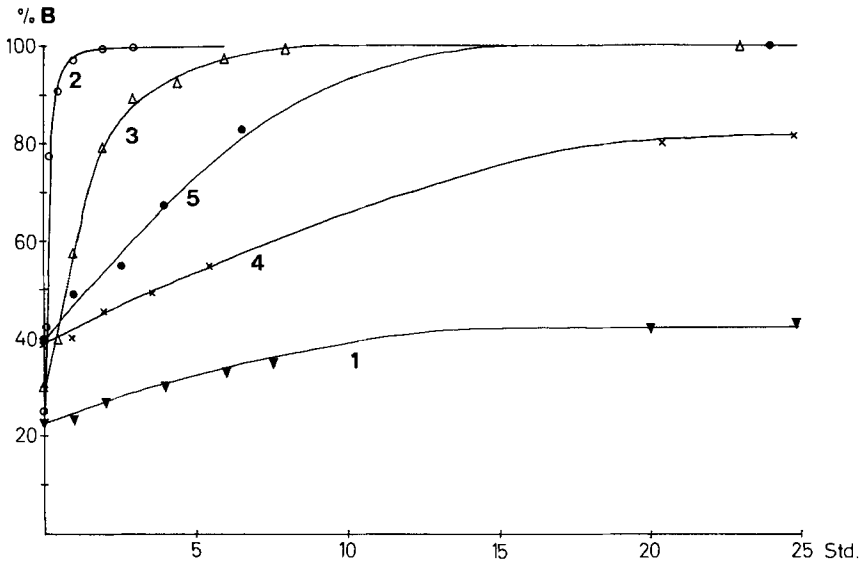


Fig. 3. Reaktivität verschiedener Azoverbindungen
Bedingungen: 5% Ni(COD)₂/PPh₃ 1:1; 80°

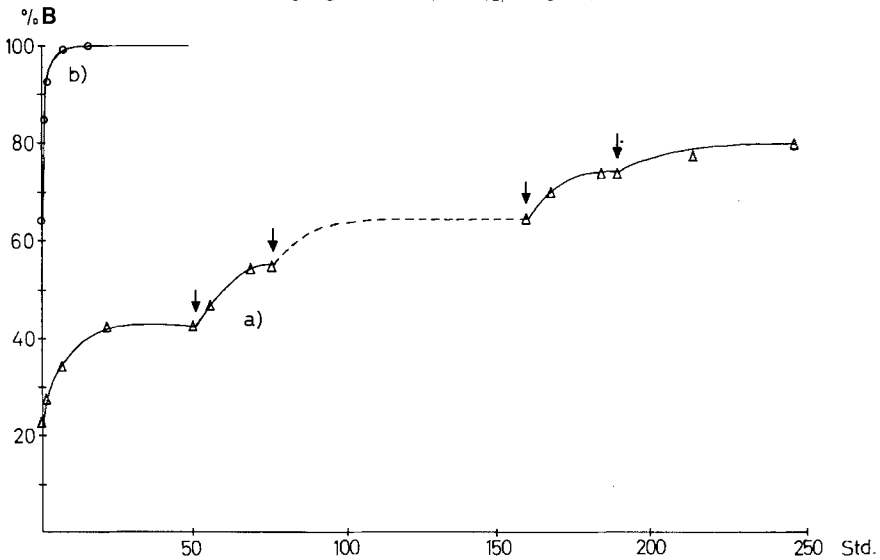


Fig. 4. Stabilität des Katalysators
Bedingungen: a) 1; 5% Ni(COD)₂/PPh₃ 1:1; 80°; ↓ = Zugabe von weiteren 5% Ni(COD)₂. b) 1; 20% Ni(COD)₂/PPh₃ 1:1; 80°

einigen Fällen der Anteil der linearen Isomeren stark zu, was auf eine nachträgliche Umlagerung **A** → **B** (vgl. *Schema*) hindeutete²⁾. Eine solche nickel-katalysierte Isomerisation von Butadien-Oligomeren wurde bisher nur für das 1,2-Di-

²⁾ Die Überführung einer end- in eine innen-ständige Doppelbindung ergibt einen Energiegewinn von ca. 2,7 kcal/mol [3].

vinylcyclobutan beschrieben, das sich zu 1,5-Cyclooctadien und 4-Vinylcyclohexen umlagert [4].

In dieser Mitteilung wird gezeigt, dass auch *Mischoligomere* sich in Anwesenheit von Nickel-Katalysatoren isomerisieren können (*Schema*). Als Substrate wurden die Azoverbindungen 1-5 mit den in der *Tabelle* aufgeführten A/B-Verhältnissen eingesetzt. In einem typischen Versuch wurden 1,55 g (8,0 mmol) **1** (A/B=77/23), 0,11 g (0,4 mmol) Bis-cyclooctadien-Nickel (O)³ (Ni(COD)₂) und 0,11 g (0,4 mmol) Triphenylphosphin unter Argon in 10 ml Toluol gelöst und anschliessend unter Rühren auf 80° erhitzt. Der Verlauf der Reaktion wurde gas-chromatographisch verfolgt, wobei Mesitylen als interner Standard diente.

Wir fanden, dass die Geschwindigkeit und der Verlauf der Isomerisierung A → B hauptsächlich von folgenden Faktoren abhängt: a) vom Verhältnis Nickel/Substrat (*Fig. 1*)⁴; b) von der Temperatur (*Fig. 2*)⁴; c) von den Substituenten R¹-R³ (*Fig. 3*); d) von der Natur des Liganden L.

Aus *Figur 1* ist ersichtlich, dass es sich tatsächlich um eine *nickel-katalysierte* Isomerisierung handelt, die bei höheren Temperaturen erwartungsgemäss beschleunigt wird (*Fig. 2*). Für eine wirkungsvolle Reaktion wurden in der Regel etwa 5% Katalysator und 60° benötigt. *Figur 3* kann man entnehmen, dass die verschiedenen Azoverbindungen sehr unterschiedliche Reaktivitäten aufweisen und dass sich **1** und **4** unter diesen Bedingungen nur teilweise isomerisieren. Dies ist offensichtlich auf eine herabgesetzte Stabilität des aktiven Katalysators zurückzuführen, der hier schon früh als Nickel-Spiegel abgeschieden wurde. Zugabe von weiterem Ni(COD)₂ brachte die Isomerisierung zwar wieder in Gang, aber der Katalysator wurde immer schneller deaktiviert (*Fig. 4a*). Mit höheren Nickelkonzentrationen liessen sich sowohl **1** (*Fig. 4b*) als auch **4** vollständig in **B** überführen. Die bisher untersuchten Systeme ergaben folgende Aktivierungsreihe für die Liganden L: PPh₃ ~ P(Cyclohexyl)₃ > P(OEt)₃ ~ P(OPh)₃ > kein L, wobei allerdings zum Teil recht unterschiedliche Einflüsse beobachtet wurden.

Die hier mitgeteilten Resultate zeigen, dass sich A/B-Produktgemische nachträglich in das linear verknüpfte Isomere **B** umwandeln lassen. Um andererseits hohe Anteile an verzweigter Form **A** zu erhalten, sollten bei der Herstellung eine zu lange Reaktionsdauer und zu hohe Temperaturen vermieden werden.

Weitere Untersuchungen über den Mechanismus der Bildung und Isomerisierung der beschriebenen ungesättigten Azoverbindungen sind im Gange.

Wir danken Fr. H. Landert für ihre sorgfältige experimentelle Mitarbeit.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H.-U. Blaser & D. Reinehr, *Helv.* 60, 208 (1977).
- [2] R. Baker, M. S. Nobbs & D. T. Robinson, *Chem. Commun.* 1976, 723; R. Baker, M. S. Nobbs & P. M. Winton, *J. Organomet. Chemistry* 137, C43 (1977).
- [3] M. S. Dewar, 'The Theory of Organic Chemistry', McGraw Hill N.Y. 1969.
- [4] P. Heimbach & W. Brenner, *Angew. Chem.* 79, 814 (1967).
- [5] W. Brenner, P. Heimbach, H. Hey, E. W. Müller & G. Wilke, *Liebigs Ann. Chem.* 727, 161 (1969).

³) Um Nebenreaktionen zu vermeiden, wurde das Nickel nicht *in situ* reduziert (vgl. [1]). Erfahrungsgemäss geben beide Verfahren dieselbe katalytische Wirkung (vgl. z. B. [5]).

⁴) Für **1**, **3**, **4** und **5** wurden analoge Resultate gefunden.