

105. Nickel-katalysierte Mischoligomerisation von 2-Aza-1,3-butadienen mit 1,3-Butadien

Vorläufige Mitteilung

von Dieter Reinehr

Zentrale Forschungslaboratorien Ciba-Geigy AG, CH-4002 Basel

Herrn Dr. G. Schetty zum 65. Geburtstag gewidmet

(22.12.77)

Nickel-catalysed Reaction of 2-Aza-1,3-butadienes with 1,3-Butadiene

Summary

The nickel-catalysed reaction of butadiene with 2-azabutadienes yields a mixture of 1-aza-1,5,9-cyclododecatrienes, *N*-alkylidene-divinylcyclohexylamines and open chained 2:1 adducts.

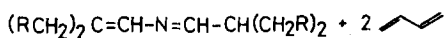
Ausgangspunkt der in dieser vorläufigen Mitteilung beschriebenen Untersuchungen waren die im Jahre 1971 in unseren Laboratorien erstmals hergestellten 1,2-Diaza-1,5,9-cyclododecatriene [1].

Ersetzt man die hierzu verwendeten 2,3-Diaza-1,3-butadiene durch das 2,6-Dimethyl-4-aza-hepta-2,4-dien (**1**) [2], so erhält man in der Regel, je nach Art des Nickel-Liganden L, wechselnde Gemische von 3,3-Dimethyl-12-isopropyl-1-aza-1,5,9-cyclododecatrien (**3**) und *N*-Isobutyliden-[2,2-dimethyl-3,6-divinyl-cyclohexylamin] (**5**)¹.

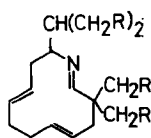
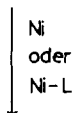
In einem typischen Versuch wurden 2,57 g (10 mmol) Nickelacetylacetonat und 2,6 g (10 mmol) Triphenylphosphin unter Argon in einer 500 ml-Schlenckampulle mit 100 ml Toluol versetzt. Anschliessend wurden bei -70° 54 g (1 mol) 1,3-Butadien einkondensiert, 2,6 g (20 mmol) Äthoxydiäthylaluminium zugegeben und auf $0-20^{\circ}$ erwärmt. Dabei veränderte sich die Farbe der Lösung von grün nach rot. Zu dieser Lösung wurden bei -70° auf einmal 62,5 g (0,5 mol) **1** zugegeben und auf 40° erwärmt. Nach 2 Stunden kühlte man den Ampulleninhalt auf 0° ab und desaktivierte den Katalysator mit 0,32 g (10 mmol) Schwefel.

¹) Ähnliche Untersuchungen wurden unabhängig von uns von P. Heimbach (Universität Essen - Gesamthochschule) durchgeführt (persönliche Mitteilung).

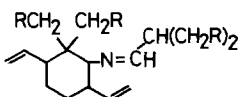
Schema



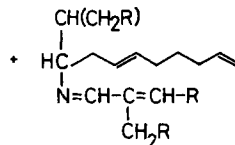
- 1 R = H
2 R = CH₃



- 3 R = H
4 R = CH₃



- 5 R = H



- 6 R = CH₃

Die anschliessende Vakuumdestillation (60–65°/0,1 Torr) ergab 107 g (92%) Produkt bestehend aus 66% 3 und 34% 5.

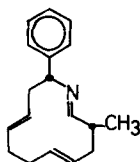
Ersetzt man als Nickel-Liganden Triphenylphosphin durch Triäthylphosphit, so erhöht sich der Anteil an 3, unter sonst gleichen Reaktionsbedingungen, auf 94%.

Im Unterschied zu 1 entsteht bei der Umsetzung von 2-Aza-1,3-butadien 2 mit Butadien neben dem erwarteten Aza-cyclododecatrien 4 das offenkettige (2:1)-Addukt 6.

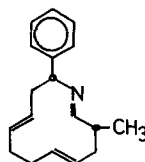
Die starke Abhängigkeit der Produktverteilung vom Nickel-Liganden L zeigt die nachstehende Tabelle.

Tabelle. Ligandeneinfluss bei der Misch-Oligomerisation von 2 mit Butadien²⁾

Ligand	Umsatz von 2 (%)	Ausbeute an 4 + 6 (%)	Verhältnis 4:6
(C ₆ H ₅ O) ₃ P	95,3	96,5	53:47
(C ₆ H ₅) ₃ P	97,0	96,4	43:57
ohne	89,4	93,6	2:98



7



8

2) Alle Versuche wurden unter den gleichen Reaktionsbedingungen durchgeführt, d.h. Reaktionsdauer=3 Std.; Reaktionstemp.=40°; 0,4 mol 2-Azabutadien (2); 0,9 mol 1,3-Butadien; 100 ml Toluol; 10 mmol Ni und 10 mmol P-Ligand L.

Mit dem 1-Phenyl-2-aza-penta-1,3-dien [3] bilden sich im Gegensatz zu **1** bzw. **2** isomere Monoazazwölfringe **7** und **8**.

Das Hauptisomere ist dabei stets das kristalline *cis*-Isomere **7** (Smp. 54°), das sich allmählich in die flüssige *trans*-Verbindung **8** umlagert. Die Umlagerung **7**→**8** erfolgt besonders schnell in Anwesenheit von H⁺-Ionen.

Es konnte weiterhin gefunden werden, dass bei dem in der oberen Reaktion eingesetzten 1-Phenyl-2-aza-penta-1,3-dien, welches bei der Herstellung nach [3] als ein Gemisch von 54% 3*Z* und 46% 3*E* anfällt, das 3*E*-Isomere mit Butadien wesentlich schneller reagiert. Nach einem unvollständigen Umsatz von 61% bestand das nicht umgesetzte 2-Azabutadien zu 95% aus dem 3*Z*-Isomeren.

Herrn *E. Rosenegger* danke ich für seine experimentelle Mithilfe, Herrn Dr. *T. Winkler* für Interpretation der NMR.-Spektren.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] DOS 2 330 087 (1972), *Ciba-Geigy AG*, Basel.
- [2] U.S. Patent 2319848 (1943), *Carbide and Carbon Chemical Corp.*
- [3] a) *B.A. Kazanskii, G.Ya. Konrat'eva, Yu.S. Dol'skaya, V.A. Petukhov, I.P. Yakovlev & B.V. Lopatin*, *Z. Organ. Chim.*, **6**, 2197 (1970); b) *Yu.S. Dol'skaya, O.S. Chizov. & N.I. Golovina*, *Izv. Akad. Nauk. USSR, Ser. Chim.* **9**, 2038 (1975).