

PdCl₂-INDUZIERTE UMLAGERUNG SUBSTITUIERTER *cis,trans*-CYCLODECA-1,5-DIENE

P. HEIMBACH und M. MOLIN*

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, 433 Mülheim/Ruhr (Deutschland)

(Eingegangen den 10. Juli 1972)

SUMMARY

Like the unsubstituted ten-membered ring *cis,trans*-cyclodeca-1,5-dienes, which are substituted in the 7-, 8- or 9-position, can also be inserted into PdCl₂-complexes of the corresponding substituted *cis*-1,2-divinylcyclohexanes.

Mono- or dimethylsubstitution in the 1-, 2-, 6- or 3,4-position makes this induced Cope-rearrangement impossible or more difficult.

ZUSAMMENFASSUNG

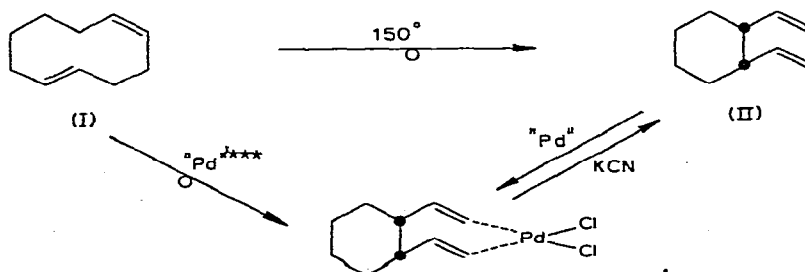
Wie der unsubstituierte Zehnring lassen sich in 7-, 8- oder 9-Stellung substituierte *cis,trans*-Cyclodeca-1,5-diene in PdCl₂-Komplexe der entsprechend substituierten *cis*-1,2-Divinylcyclohexane überführen.

Mono- oder Dimethylsubstitution in 1-, 2-, 6- oder 3,4-Stellung verhindert oder erschwert diese induzierte Cope-Umlagerung.

EINLEITUNG

Trebellas, Olechowski und Jonassen¹ fanden die vom Dibenzonitril-palladium-(II)-chlorid induzierte** Umlagerung von *cis,trans*-Cyclodeca-1,5-dien (I) zu *cis*-1,2-

SCHEMA 1



* Teil der Dissertation von M. Molin.

** Wir verwenden den Ausdruck katalytisch, wenn katalytische Mengen des Metallkomplexes die Umlagerung bewirken und nennen die Gerüständerung "induziert", wenn die Reaktion lediglich stöchiometrisch bezogen auf das Metall abläuft.

*** In dieser Publikation verwenden wir folgende Abkürzung: "Pd" = (C₆H₅)₂PdCl₂.

Divinylcyclohexan (II). Der Zehnring lässt sich durch katalytische Mischoligomerisation von Butadien mit Äthylen an niederwertigen Nickel-Katalysatoren in guten Ausbeuten darstellen². Diese Pd^{II}-induzierte Umlagerung ist eine stöchiometrische Reaktion und läuft schon bei 20° ab¹. Die primär erhaltenen Pd-Komplexe werden anschließend mit KCN gespalten.

Die thermische Umlagerung von (I), bei der ebenfalls stereospezifisch (II) gebildet wird³, erfolgt in merklichem Umfang erst oberhalb 80° (zur thermischen Umlagerung von (I) siehe auch⁴).

PdCl₂-INDUZIERTER COPE-UMLAGERUNG SUBSTITUIERTER *cis,trans*-CYCLODECA-1,5-DIENE

Da uns eine Serie von substituierten *cis,trans*-Cyclodeca-1,5-dienen zur Verfügung stand, haben wir deren Pd^{II}-induzierte Umlagerung untersucht. Die monomethylsubstituierten Zehnringe werden an niederwertigen Nickel-Ligand-Katalysatoren durch Mischkreuzoligomerisation von (1) Butadien und Isopren mit Äthylen (siehe Schema 2) sowie (2) Butadien und Piperylen mit Äthylen (siehe Schema 3) gebildet^{5,6}.

Dimethyl-*cis,trans*-cyclodeca-1,5-diene entstehen durch Mischoligomerisation von (1) Isopren mit Äthylen (siehe Schema 4) sowie (2) *trans*-Piperylen und/oder *cis*-Piperylen mit Äthylen (siehe Schema 5)^{5,6}.

Durch Mischoligomerisation von Allen mit Butadien an Nickel-Ligand-Katalysatoren⁷ bilden sich u.a. 8- bzw. 9-Methylencyclodeca-1,5-diene (XXVIII), (XXIX) (siehe Schema 6). Die Mischoligomerisation von Cyclododecin mit Butadien⁸ führt zu Bicyclo[10.8.0]eicosatrien (*cis,cis,trans*- $\Delta^{1,12}$ -14, 18) (XXXI) (siehe Schema 7). Alle Zehnringe, die in reiner Form oder als Gemisch vorlagen, wurden in Benzol mit Dibenzonitril-palladium(II)-chlorid bei 20° umgesetzt.

Zusätzlich zur Pd^{II}-induzierten Umlagerung sind in den Schemata auch die Ergebnisse der entsprechenden thermischen Umlagerungen (siehe auch Lit. 5, 6) angegeben. Dabei sind normierte Werte aufgeführt, um deutlich zu machen, dass z.B. (siehe Schema 2) (VI) aus (III) und (V) gebildet wird. Im Experiment ergeben sich Abweichungen mit einem relativen Fehler von maximal 3–4%.

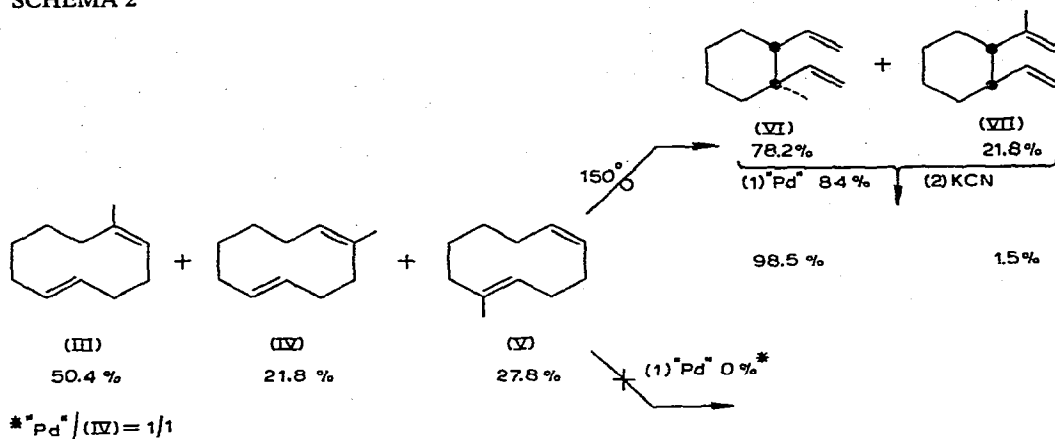
Alle Pd-Komplexe der Sechsringe wurden auch direkt aus den Sechsringen dargestellt.

Die angegebenen Prozentzahlen entsprechen der gaschromatographisch ermittelten Zusammensetzung der Diolefine nach quantitativer Zersetzung der Pd-Komplexe mit KCN.

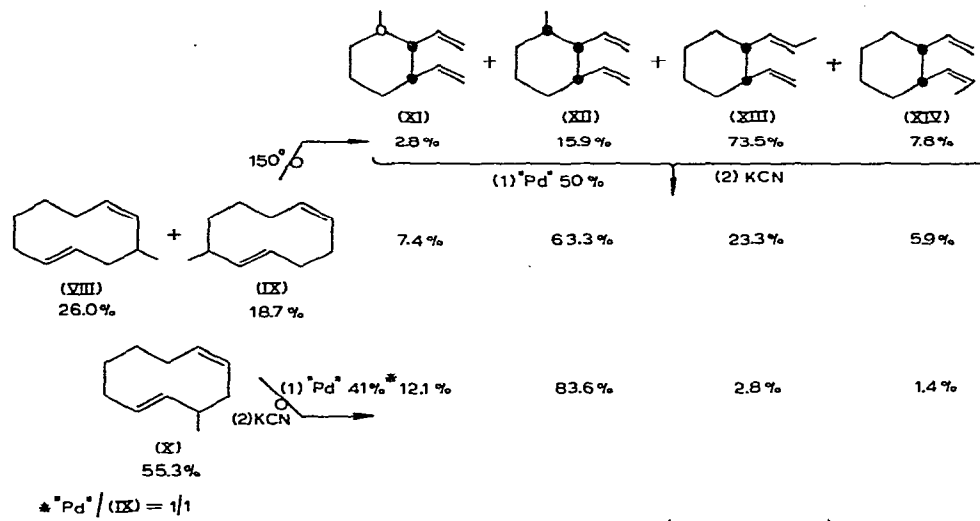
Alle *cis,trans*-Cyclodeca-1,5-dien- bzw. *cis,cis,trans*-Cyclodeca-1,4,7-trien-Derivate, in denen die Doppelbindungen in 1,5- bzw. 1,7-Stellung nicht methyl-substituiert sind ((VIII), (IX), (X), (XX), (XXI), (XXVIII), (XXIX) und (XXXI)) lagern sich—wie der unsubstituierte Zehnring (I)¹—bei 20° in die Pd-Komplexe der entsprechenden Sechsringe um (siehe Schema 3, 5, 6 und 7).

Da schon die Methylsubstitution an einer Doppelbindung (in (III), (IV), (V) siehe Schema 2) des Zehnrings eine Pd^{II}-induzierte Umlagerung praktisch verhindert, liegt es nahe anzunehmen, dass beide Doppelbindungen vor der Umlagerung bereits an das Palladium gebunden werden müssen. Ein wichtiger Hinweis dafür ist, dass der Sechsring (VI) sich in sehr guten Ausbeuten in den PdCl₂-Komplex umwandeln lässt.

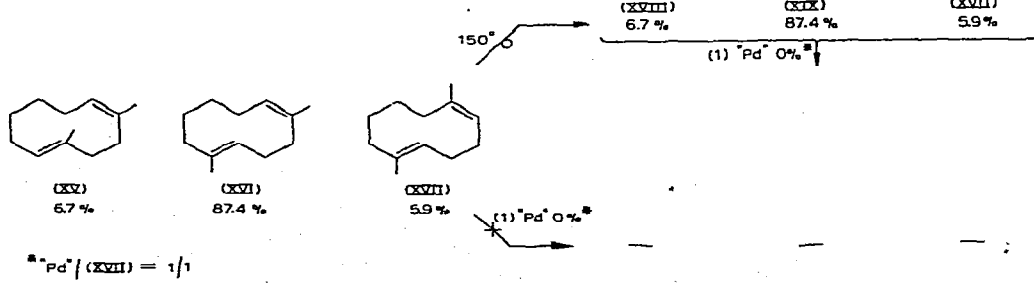
SCHEMA 2



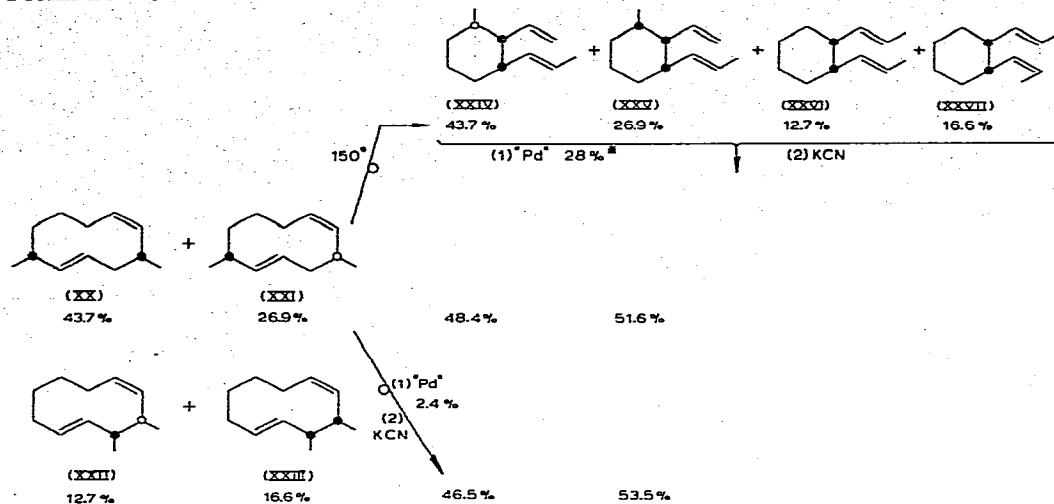
SCHEMA 3



SCHEMA 4

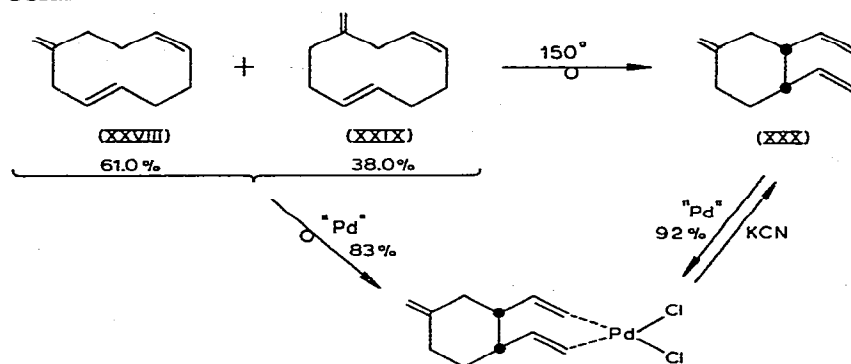


SCHEMA 5

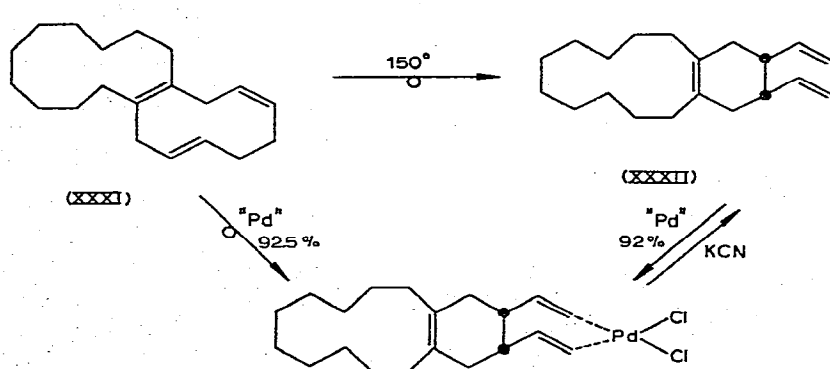


$$^n\text{Pd}^+ / ((\text{XXIV}) + (\text{XXV})) = 1/15$$

SCHEMA 6



SCHEMA 7



(XV), (XVI) sowie (XVII) und in diesem Fall auch (XVIII) und (XIX) können dagegen nicht in die erwarteten PdCl₂-Komplexe überführt werden (siehe Schema 4).

Bei den Zehnringen (XXII) und (XXIII), aus denen sich die Sechsringe (XXVI) und (XXVII) mit je einer Methylgruppe an beiden Doppelbindungen bilden sollten, kann keine Pd^{II}-induzierte Umlagerung beobachtet werden (siehe Schema 5).

EXPERIMENTELLE HINWEISE

Normalerweise wurden die Zehnringe bzw. Sechsringe im Molverhältnis 1/1 mit einer gesättigten, filtrierten Lösung von Dibenzonitril-palladium(II)-chlorid (1–4 mMol der Pd-Verbindung) in Benzol bei 20° umgesetzt. Abweichungen sind in den Schemata angegeben. Die Ausbeute bezieht sich auf kristalline, isolierte Komplexe bzw. Komplexmischungen. Die Komplexe oder Komplexmischungen lassen sich durch Pd- und Cl-Analyse charakterisieren. (Röntgenfluoreszenz in DMSO/THF) (siehe Tabelle 1).

TABELLE 1

Pd- UND Cl-ANALYSEN VON PdCl₂-KOMPLEXEN SUBSTITUIERTER *cis*-1,2-DIVINYLCYCLOHEXANE

Komplex aus	Pd (%)		Cl (%)	
	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.
(I)	34.3	34.0	22.7	22.6
(II)	33.6	34.0	22.7	22.6
(VI)	32.6	32.5	21.6	21.6
(VIII), (IX), (X)	32.7	32.5	21.7	21.6
(XI), (XII), (XIII), (XIV)	32.6	32.5	21.7	21.6
(XXIV), (XXV), (XXVI), (XXVII)	32.6	31.2	21.6	20.8
(XXVIII), (XXIX)	32.5	32.7	21.7	21.8
(XXX)	32.6	32.7	21.8	21.8
(XXXI)	23.5	23.7	15.6	15.8
(XXXII)	23.5	23.7	15.6	15.8

Durch Zusatz eines inneren Standards (n-Decan) vor der Zersetzung der Komplexe mit KCN in CCl₄ wurde sichergestellt, dass sich die Kohlenwasserstoffe gaschromatographisch praktisch quantitativ erfassen lassen.

Die Komplexe oder Komplexmischungen aus den Zehnringen bzw. den entsprechenden *cis*-1,2-Divinyln-cyclohexan-Derivaten zeigen gleiches Absorptionsverhalten im IR.

DANK

M. Molin dankt der Firma Naphtachimie B.P. 717-08, Paris für ein Stipendium. Für die Hilfe bei den gaschromatographischen Untersuchungen, Röntgenfluoreszenz- und IR-Analysen danken wir den Herrn Dr. G. Schomburg, Dr. K. Krüger, Dr. K. Seevogel und ihren Mitarbeitern. Herrn Prof. Dr. G. Wilke danken wir für die Förderung der Arbeit.

LITERATUR

- 1 J. C. Trebellas, J. R. Olechowski und H. B. Jonassen, *J. Organometal. Chem.*, 6 (1966) 412.
- 2 P. Heimbach und G. Wilke, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 727 (1969) 183.
- 3 P. Heimbach, *Angew. Chem.*, 76 (1964) 859; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 3 (1964) 702.
- 4 N. Balcioglu, *Dissertation*, Universität Bochum, 1970.
- 5 H. Buchholz, *Dissertation*, Universität Bochum 1971.
- 6 P. Heimbach, *Aspects Homog. Catalysis*, 2 (1971) im Druck.
- 7 P. Heimbach, H. Selbeck und E. Troxler, *Angew. Chem.*, 83 (1971) 731; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 10 (1971) 659.
- 8 P. Heimbach und W. Brenner, *Angew. Chem.*, 78 (1966) 983; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 5 (1966) 961.