

STEUERUNG METALLKATALYSierter REAKTIONEN

XIV *. KONTROLLE DER NICKEL(0)-KATALYSierten COOLIGOMERISATION VON 1,3-BUTADIEN MIT VINYLSILANEN DURCH KONZENTRATION UND EIGENSCHAFTEN VON ZUGESetzten P-LIGANDEN

T. BARTIK **, P. HEIMBACH und T. HIMMLER

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mulheim/Ruhr (Deutschland)

(Eingegangen den 12. Juni 1984)

Summary

The effects of substituents X ($X = \text{OR}$, SPh , CMe_3 and SiR_3) in $\text{CH}_2=\text{CHX}$ olefins on the nickel(0)-catalyzed co-oligomerization with 1,3-butadiene were investigated. Only the vinylsilanes reacted by co-oligomerization with butadiene. The yields and product selectivities are controlled by the concentration and property (the latter characterized by Tolman's χ and θ parameters) of the added P ligands. The results are discussed in connection with the reaction mechanism. Electron-withdrawing substituents at silicon lower the reactivity of the vinylsilanes.

Zusammenfassung

Die Auswirkungen der Substituenten X im Olefin $\text{CH}_2=\text{CHX}$ ($X = \text{OR}$, SPh , CMe_3 und SiR_3) auf die nickel(0)-katalysierte Cooligomerisation mit 1,3-Butadien wurden untersucht. Nur die Vinylsilane liessen sich dabei umsetzen. Der Umsatz und die Produktselektivitäten werden durch die Konzentration und die Eigenschaft —letztere charakterisiert durch die Parameter χ und θ nach Tolman— von zugesetzten P-Liganden beeinflusst. Dies wird anhand des Reaktionsmechanismus diskutiert. Elektronenziehende Substituenten am Silicium verringern die Reaktivität der Vinylsilane.

Einleitung

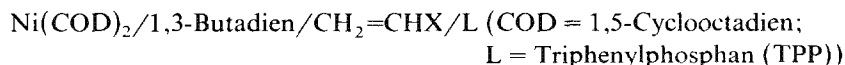
Die nickel(0)-katalysierten Oligomerisationen von 1,3-Dienen und die Cooligomerisationen von 1,3-Dienen mit Olefinen bzw. Alkinen haben eine breite

* XIII. Mitteilung: T. Bartik, P. Heimbach, P. Ndalut, J. Sebastian und H. Sturm, *Z. Naturforsch. B*, im Druck.

** Z.Zt. Stipendiat der Max-Planck-Gesellschaft; Heimatanschrift: Forschungsgruppe für Petrochemie der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, Veszprém, Schönherz Z. u. 8, H-8200 (Ungarn).

Anwendung gefunden [1,2]. Aus 1,3-Butadien und substituierten Monoenen werden substituierte Decatriene und 1,5-Cyclodecadiene erhalten. Der Anteil an cyclischen Produkten hängt dabei von den Reaktionsbedingungen [3], dem Zusatz von Phosphorliganden L [3,4] und der Art des Substituenten X am Olefin ab. Auch die Lage der Doppelbindungen in den Decatrienen wird vom Rest X beeinflusst [5]. Die Additionsrichtung bei der Verknüpfung der aus zwei Butadienmolekülen gebildeten C₈-Kette mit dem substituierten Olefin wird sehr wahrscheinlich durch die Koeffizienten im LUMO des Olefins bestimmt [6].

Im Zusammenhang mit der Auswirkung von als Donor oder Akzeptor fungierenden Heteroatomen auf das chemische Verhalten von Olefinen haben uns folgende Substituenten in α -Position am Olefin interessiert: OR (R = Me oder Et)/SPh und CMe₃/SiMe₃. Das erste Substituentenpaar ist insofern von Interesse, als die Reste OMe/SMe bei 1,4-Substitution am Benzol die Entartung der höchsten besetzten Orbitale jeweils umgekehrt aufheben [7]. Beim Vergleich von CMe₃ mit SiMe₃ ist von Bedeutung, dass dem gegenüber CMe₃ stärkeren positiven induktiven Effekt der SiMe₃-Gruppe in π -Systemen durch p_{π} - d_{π} -Wechselwirkungen mit den leeren d -Orbitalen des Siliciums ein negativer mesomerer Effekt entgegensteht [8]. Als Reste R in Phosphorliganden des Typs PR₃ liefern diese Substituenten jeweils sehr ähnliche χ -Parameter nach der Definition von Tolman [9], worauf an anderer Stelle bereits hingewiesen wurde [10]. Es war zu erwarten, dass parameterähnliche Substituenten die Reaktivität jeweils ähnlich beeinflussen sollten. Wir haben daher die Einflüsse dieser Substituenten X im Olefin CH₂=CHX auf die nickelkatalysierte Cooligomerisation mit 1,3-Butadien im folgenden System untersucht:



X	CH ₂ =CHX	^{FT} χ , [10]	σ_1
OEt/	1a	7.20	+ 0.28
SPh	1b	8.12	+ 0.31
CMe ₃ /	1c	0.00	- 0.01
SiMe ₃	1d	0.27	- 0.11

Die Cooligomerisation von 1,3-Butadien mit **1d** bzw. Vinyltrimethoxisilan (**1e**) wurde bereits beschrieben [11], ohne jedoch im Detail genauer untersucht zu sein. Bei der Reaktion mit diesen Cosubstraten, wobei wir auch Vinyltriethoxisilan (**1f**) einsetzen, haben wir auch den Einfluss des Ligandtyps — charakterisiert nach den Tolmanschen Parametern χ und θ für Phosphorliganden — und der Ligandkonzentration auf die Produktverteilung untersucht. Weiterhin wurde auch eine Reihe von Alkyl-alkoxy-vinylsilanen eingesetzt, um den Einfluss der Substituenten am Silicium auf die Reaktivität der Vinylsilane aufzuklären.

Ergebnisse

Die Cooligomerisation von **1a** (anstatt des Methylvinylethers wurde der leichter erhältliche Ethylvinylether eingesetzt), **1b** und **1c** gelingt aus unterschiedlichen Gründen nicht. **1a** und **1c** verhalten sich weitgehend inert; auch bei Zusatz des

Liganden TPP entstehen praktisch ausschliesslich Cyclotrimere und -dimere des Butadiens. Mit **1b** als Cosubstrat wird im ligandfreien System die katalytische Aktivität durch Ausscheidung von metallischem Nickel sofort zerstört. Dies geschieht auch bei Einsatz von sehr kleinen Mengen an **1b** (**1b** liegt hier nicht als Cosubstrat sondern als Ligand vor). Zur Bildung eines Nickelspiegels genügt bereits ein Ligand-zu-Nickel-Verhältnis von $\approx 1/30$. In Gegenwart von TPP bildet **1b** als Cosubstrat offenbar so stabile Edukt-Komplexe, dass die katalytische Aktivität sofort erlischt (Bildung dunkelroter Lösungen ohne Metallausscheidung).

Im Gegensatz zum unreaktiven **1c** und zu Propen, das sich an Nickel(0)-Katalysatoren langsamer als Ethen und in schlechterer Selektivität mit 1,3-Butadien cooligomerisieren lässt [4], wird mit **1d** als Cosubstrat je nach Art und Menge des zugesetzten P-Liganden ein auf das Silan bezogener Umsatz von bis zu 70% bei deutlich geringeren Reaktionszeiten und höherer Cooligomerenselektivität (bis zu ca. 80%) erreicht.

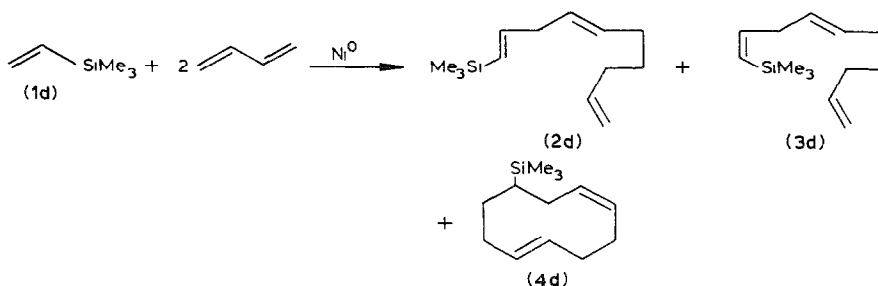
Die vier verschiedenen Substituenten im Monoolefin zeigen demnach folgende Auswirkungen: SPh: Desaktivierung des Katalysators; CMe₃: nur Oligomerisation von Butadien; OEt: nur Oligomerisation von Butadien; SiMe₃: Cooligomerisation mit Butadien.

Daraus folgt, dass der Einfluss des Substituenten X auf die Reaktivität des Olefins nicht allein durch den χ -Parameter beschrieben werden kann.

In diesem Zusammenhang ist zu erwähnen, dass sich bei unseren Versuchen die zu **1c** und **1d** homologen Olefine CH₂=CHCH₂-CMe₃ (Neopentylethen) und CH₂=CHCH₂-SiMe₃ (Allyltrimethylsilan) unter den gewählten Versuchsbedingungen (s. Experimenteller Teil) weitgehend inert verhielten.

Als Reaktionsprodukte der 2:1-Cooligomerisation von 1,3-Butadien mit **1d** wurden zusätzlich zu den beschriebenen offenkettigen Cooligomeren 1-Trimethylsilyl-*E*,*E*-1,4,9-decatrien (**2d**) und 1-Trimethylsilyl-*Z*,*E*-1,4,9-decatrien (**3d**) [11] weitere Cotrimere gefunden, von denen das bisher nicht beschriebene 9-Trimethylsilyl-*Z*,*E*-1,5-cyclodecadien (**4d**) das mengenmässig bedeutendste ist.

SCHEMA 1



Diese Produkte wurden durch präparative Gaschromatographie isoliert und spektroskopisch charakterisiert. In Abhängigkeit von der zugesetzten Menge an Ligand traten bis zu vier weitere cotrimere offenkettige Produkte auf, die mittels GC/MS-Kopplung identifiziert, wegen ihrer geringen Mengenanteile in den Reaktionsgemischen (maximal bis zu 3% der cooligomeren Produkte) jedoch nicht isoliert wurden. Neben den oben aufgeführten Cooligomeren entstanden jeweils

noch Butadientrimere und -dimere. Eine Dimerisation von **1d** wurde in keinem Fall beobachtet.

Zur Ermittlung des Konzentrationseinflusses von L auf die Produktverteilung wurde in den Systemen Ni(COD)₂/Butadien/**1d,1e** bzw. **1f**/L (L = TPP) das Verhältnis von Ligand- zu Nickelkonzentration bei konstanter Metallkonzentration ($[L]_0/[Ni]_0$) über mehrere Zehnerpotenzen schrittweise geändert ("diskontinuierliche inverse Titration" [12]). Der aufgrund der gaschromatographischen Analysen in den Produkten gefundene prozentuale Gewichtsanteil an eingesetztem Butadien wurde dann gegen den $\log[L]_0/[Ni]_0$ aufgetragen ("Ligandkonzentrations-Steuerungskarte", s. Fig. 1).

Mit TPP als Ligand wird eine maximale Bildung von Cooligomeren ungefähr bei $\log[L]_0/[Ni]_0 = -0.5$ erzielt. Bei kleineren Ligandmengen wird die Reaktion insgesamt verlangsamt, bei höheren beschleunigt (größerer Umsatz an 1,3-Butadien), wobei jedoch die Cooligomerisation rasch abgeschaltet und die Cyclodimerisation des Butadiens allein aktiviert wird. Ab $\log[L]_0/[Ni]_0 = +0.5$ wird der 1,3-Butadien-Umsatz wieder geringer, die Selektivität der Dimerenbildung nimmt jedoch noch weiter zu. Bei sehr kleinen Ligandkonzentrationen ($\log[L]_0/[Ni]_0 \approx -2.5$) sowie ohne Ligand kommt es während der Reaktion leicht zum Ausflocken schwarzer, nickelhaltiger Niederschläge, so dass die in diesem Bereich erhaltenen Werte grosse Streuungen aufweisen und nur schlecht reproduzierbar sind.

Die Bildung von **4d** findet mit L = TPP nur im Bereich $-1 < \log[L]_0/[Ni]_0 < +1$ in nennenswertem Umfang statt; das Maximum liegt bei $\log[L]_0/[Ni]_0 = +0.5$ (d.h. $L/Ni = 3/1$).

Aus der Auftragung der auf 100% normierten cooligomeren Produkte gegen $\log[L]_0/[Ni]_0$ ergibt sich, dass das Verhältnis **3d/2d** bei kleinen Ligandkonzentrationen konstant ist, bei höheren jedoch die selektive Bildung von **3d** zugunsten derjenigen von **4d** abnimmt (s. Fig. 2). Das Verhältnis $(\mathbf{3d} + \mathbf{4d})/2d$ ist dementsprechend über den ganzen untersuchten Konzentrationsbereich konstant und, wie mit 34 Liganden bei $\log[L]_0/[Ni]_0 = 0$ nachgewiesen wurde, von der Art des Liganden unabhängig.

Bei der Cooligomerisation von 1,3-Butadien mit **1e** bzw. **1f** wurde neben dem bisher als einzigem Reaktionsprodukt beschriebenen 1-Trimethoxy-Z, E-1,4,9-de-

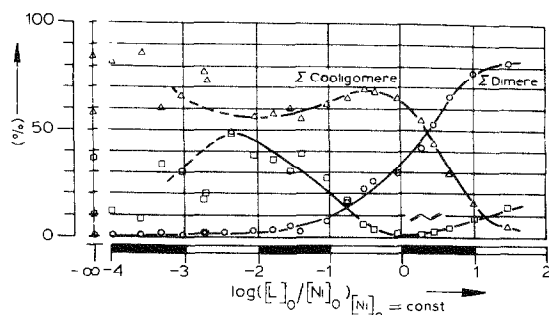
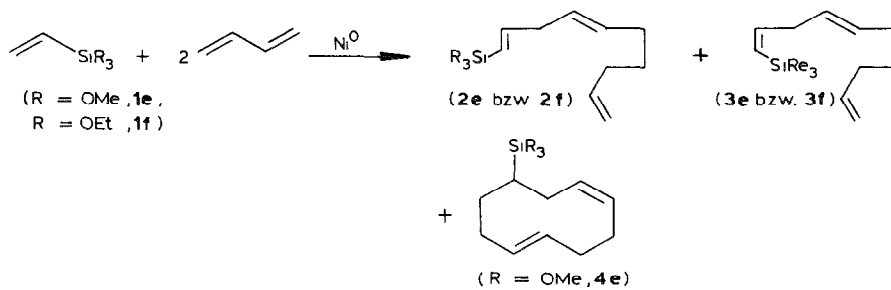


Fig. 1. Oligomeren-Teilsteuerungskarte im System Ni(COD)₂/1,3-Butadien/**1d**/TPP. Auf der Ordinate ist der im Edukt bzw. in den Produkten wiedergefundene prozentuale Gewichtsanteil an eingesetztem Butadien aufgetragen. □: Butadien; ○: Summe der Butadiendimeren; △: Summe der Cooligomeren. Versuchsbedingungen: T 60 °C, t 6 h, [Ni] 20 mmol l⁻¹, [Butadien] 3000 mmol l⁻¹, Butadien/**1d** = 2/1.

catrien (**3e**) [11] jeweils auch die *E, E*-Verbindung (**2e** bzw. **2f**) gefunden (Schema 2).

SCHEMA 2



Bei Einsatz von **1e** wurde ausserdem ein in geringen Anteilen gebildetes cyclisches Produkt gefunden, dem wir aufgrund seines gaschromatographischen Retentionsverhaltens und der GC/MS-Kopplung (auch mit Hydrierung der Probe nach der Säule) die Struktur eines Cyclodecadienderivats zuordnen. Die *Z, E*- und *E, E*-Isomerenpaare **2e/3e** und **2f/3f** konnten jeweils gaschromatographisch getrennt werden. Die spektroskopische Identifizierung wurde an den paarweise isolierten Gemischen durchgeführt, und zwar im Fall **2f/3f** durch ^{13}C - und ^1H -NMR, bei **2e/3e** durch ^1H -NMR (s. Tabelle 1).

Die Butadienumsätze sind mit **1e** und **1f** als Cosubstrat ungefähr gleich gross, jedoch deutlich kleiner als mit **1d**. Die Abhängigkeit des Umsatzes von der Ligandkonzentration ist für **1f** mit $\text{L} = \text{TPP}$ in Fig. 3 gezeigt.

Tolman hat zur Charakterisierung von P-Liganden einen sterischen (θ) und einen elektronischen (χ) Parameter eingeführt [9]. Dabei ist χ definiert als Differenz der Wellenzahlen der symmetrischen Carbonyl-Streckschwingung (A_1) von $\text{LNi}(\text{CO})_3$ -Komplexen für den gewählten P-Liganden ($\nu(\text{CO})(A_1)$) und den Standardliganden $\text{P}(\text{t-CMe}_3)_3$ (2056.1 cm^{-1}):

$$\chi_{\text{PX}^1\text{X}^2\text{X}^3} = \nu(\text{CO})(A_1) - 2056.1 \text{ cm}^{-1} = \sum_{i=1}^3 \chi_i$$

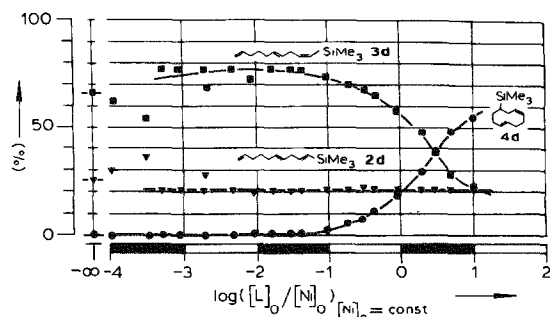


Fig. 2. Cooligomeren-Teilsteuerungskarte im System $\text{Ni}(\text{COD})_2/1,3\text{-Butadien}/\mathbf{1d}/\text{TPP}$. Aufgetragen sind die Anteile der einzelnen Cooligomeren; Summe der Cooligomeren = 100%. ∇ : **2d**; \blacksquare : **3d**; \bullet : **4d**. Versuchsbedingungen: s. Fig. 1.

TABELLE 1

¹³C-NMR-DATEN (25.2 MHz, CDCl₃) VON 2f UND 3f. NACH GASCHROMATOGRAPHISCHER ANALYSE BETRUG DAS VERHALTNIS 3f/2f ≈ 2/1

C-Atom	δ (ppm)	Intensitat	C-Atom	δ (ppm)	Intensitat
1	114.31		21	114.31	
2	138.58		22	138.58	
3	33.07		23	33.07	
4	28.56		24	28.56	
5	31.90	2	25	31.91	1
6	131.11	2	26	131.98	1
7	118.92	2	27	119.52	1
8	36.84	2	28	39.26	1
9	152.37	2	29	151.71	1
10	127.80	2	30	126.91	1
11	58.12	2	31	58.29	1
12	18.10		32	18.10	

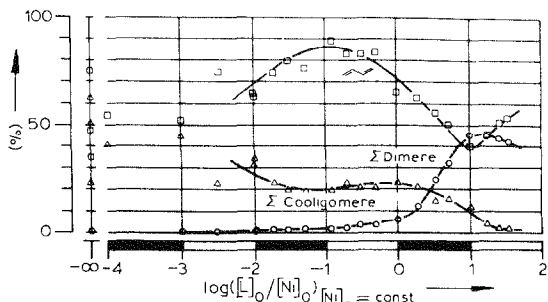


Fig. 3. Oligomeren-Teilsteuerungskarte im System Ni(COD)₂/1,3-Butadien/1f/TPP. Auf der Ordinate ist der im Edukt bzw. in den Produkten wiedergefundene prozentuale Gewichtsanteil an eingesetztem Butadien aufgetragen. □: Butadien; ○: Summe der Butadiendimeren; Δ: Summe der Cooligomeren. Versuchsbedingungen: T 60 °C, t 6 h, [Ni] 20 mmol l⁻¹, [Butadien] 3000 mmol l⁻¹, Butadien/1f = 2/1.

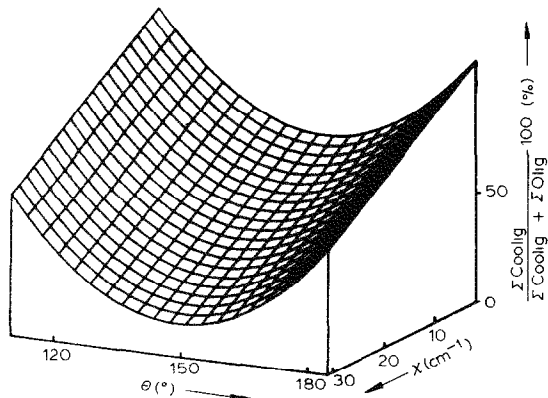


Fig. 4. Selektivität für die Cooligomeren im System Ni(COD)₂/1,3-Butadien/1d/L in Abhängigkeit von den Ligandparametern χ und θ in mol%. Versuchsbedingungen: s. Fig. 1, L/Ni = 1/1.

θ beschreibt als Kegelöffnungswinkel die Raumerfüllung der Reste X des Liganden PX_3 . In der vorliegenden Arbeit wurde der Datensatz mit $^{FT}\chi$ -Werten [10], die etwas von den Tolmanschen Werten abweichen, benutzt.

Um die Abhängigkeiten der Produktverteilung von diesen Parametern zu klären, wurden sowohl die Cooligomeren- (s. Fig. 4) als auch die Zehnringselektivität (s. Fig. 5) in Einzelversuchen bei einem Verhältnis $L/Ni = 1$ unter Einsatz von 34 Liganden untersucht (s.auch Tabelle 2).

TABELLE 2

EINGESETZTE P-LIGANDEN MIT IHREN ELEKTRONISCHEN UND STERISCHEN PARAMETERN SOWIE DEN EXPERIMENTELLEN UND BERECHNETEN WERTEN FÜR DIE COOLIGOMERENSELEKTIVITÄT (A) UND DEN CYCLOCOTRIMERENANTEIL (B)

Nr.	Ligand	$^{FT}\chi$ (cm^{-1})	θ ($^\circ$)	A		B	
				Z_{exp}	Z_{ber}	Z_{exp}	Z_{ber}
1	$P(OC_6H_4-o-Ph)_3$	29.1	152	12.5	19.1	50.8	40.3
2	$P(O-o-Tol)_3$	29.1	141	28.7	21.1	37.5	38.9
3	$PPh_3(OPh)$	19.0	139	29.4	40.3	27.3	27.0
4	$PPh_2(OBu^n)$	15.4	145	31.6	44.0	23.2	25.3
5	$P(OC_6H_4-o-Bu^t)_3$	30.5	175	32.5	38.5	22.4	23.5
6	$P(OPh)_3$	30.2	128	35.1	31.4	30.7	30.2
7	$PPh_2(OPr^n)$	15.4	140	40.3	45.9	16.8	23.7
8	$PPh_2(OMe)$	16.3	132	45.4	51.2	17.7	19.1
9	PPh_2Pr^n	11.1	143	49.9	52.1	28.6	20.2
10	PPh_2Me	12.1	136	50.5	54.8	30.3	17.8
11	PPh_2Bu^n	11.1	143	54.0	52.2	22.4	20.2
12	PPh_2Et	11.3	140	55.1	53.3	22.7	19.2
13	PPh_2Hex^n	10.9	145	55.1	51.9	23.0	20.5
14	$PPh(Pent^n)_2$	8.5	143	55.1	56.8	16.0	17.3
15	$PPh(Et)_2$	9.3	136	55.7	59.7	15.7	14.7
16	$PPh(Hex^n)_2$	8.4	145	56.1	56.3	16.8	17.8
17	$PPh_2(Pr^t)$	10.9	150	56.8	51.5	9.4	20.7
18	$PPh_2(NEt_2)$	10.9	160	58.3	55.3	14.4	17.4
19	PPh_2Pent^n	11.0	145	58.5	51.7	19.7	20.6
20	$PPh(Pr^n)_2$	8.8	141	58.7	57.2	13.4	16.9
21	$PPh(Bu^n)_2$	8.6	141	60.4	57.6	20.0	16.7
22	$P(Et)_3$	6.3	132	60.5	69.0	8.3	8.3
23	$PPh_2(SiMe_3)$	8.1	162	62.4	62.0	19.3	13.0
24	$PPh(Me)_2$	10.6	122	67.6	75.7	(24.5	1.3) ^a
25	$PPh_2(Bu^t)$	8.9	157	68.8	56.9	9.5	16.9
26	$PPh(Pr^t)_2$	7.5	155	70.0	58.6	—	—
27	$PPh(OPr^n)_2$	17.7	120	72.1	66.7	1.5	6.0
28	$PPh(OBu^n)_2$	17.6	123	73.5	61.5	3.5	10.3
29	$P(Me)_3$	8.6	118	77.3	87.0	(14.7	-7.2) ^a
30	$PPh(OEt)_2$	18.1	116	77.7	74.1	2.8	-0.2
31	$PPh(Bu^t)_2$	4.9	170	78.5	76.4	0.3	2.2
32	$P(c-Hexyl)_3$	1.4	170	80.3	82.7	0.6	-1.6
33	$PPh(OMe)_2$	19.5	115	80.6	73.9	0.9	-0.6
34	$PPh(SiMe_3)_2$	4.3	175	82.6	85.3	3.3	-4.9
35	$P(OBu^t)_3$	12.9	172	(86.6	65.0) ^a	0.5	8.5
36	PPh_3	13.3	145	(67.5	47.7) ^a	18.3	23.0
37	$PPh_2(OEt)$	15.6	133	(36.6	51.4) ^a	20.6	19.3

^a Diese Werte blieben bei der Regression unberücksichtigt.

TABELLE 3

AUSBEUTEN AN COOLIGOMEREN INSGESAMT (A) BZW. AN SUBSTITUIERTEM CYCLODECADIEN (B) BEI EINSATZ DER VINYLSILANE $\text{CH}_2=\text{CHSi}^n\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3$ (Ausbeuten bezogen auf umgesetztes 1,3-Butadien)

R^1	R^2	R^3	A	B
OCH_3	OCH_3	OCH_3	20	4
OCH_3	OCH_3	CH_3	40	9
OCH_3	CH_3	CH_3	60	10
OC_2H_5	OC_2H_5	OC_2H_5	25	0
OC_2H_5	OC_2H_5	CH_3	40	9
OC_2H_5	CH_3	CH_3	50	11
CH_3	CH_3	CH_3	70	17

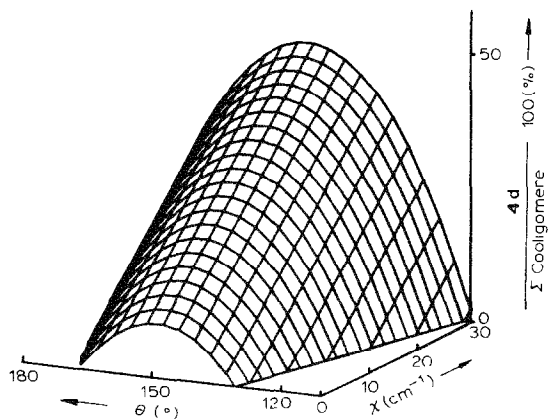


Fig. 5. Anteil des Cyclocotrimeren **4d** an den Cooligomeren im System $\text{Ni}(\text{COD})_2/1,3\text{-Butadien}/\mathbf{1d}/\text{L}$ in Abhängigkeit von den Ligandparametern χ und θ in % Versuchsbedingungen: s. Fig. 1, $\text{L}/\text{Ni} = 1/1$

Bei Einsatz von Alkyl-alkoxy-vinylsilanen des Typs $\text{CH}_2=\text{CHSi}_n(\text{OR}')_{3-n}$ fanden wir, dass die Ausbeuten an cooligomeren Produkten mit steigender Anzahl von Alkoxy substituenten abnehmen (s. Tabelle 3). Auch der Anteil des Cyclocotrimeren an den Cooligomeren nimmt mit steigender Zahl von Alkoxygruppen ab.

Diskussion

Die Ergebnisse zeigen, dass es bei der Cooligomerisation von 1,3-Butadien mit **1d**, **1e** bzw. **1f** überwiegend zu einer Verknüpfung des unsubstituierten C-Atoms des Vinylsilans mit der aus dem Butadien gebildeten C_8 -Kette kommt. In den Ligandkonzentrations-Steuerungskarten (s. Fig. 1 und 3) zeigt sich bei allen drei Cosubstraten mit $\text{L} = \text{TPP}$ eine schwache Hemmung der Katalyse im Bereich zwischen $\log[\text{L}]_0/[\text{Ni}]_0 = -3$ und $\log[\text{L}]_0/[\text{Ni}]_0 = -1$ gegenüber dem ligandfreien System, wo allerdings die Umsätze und Ausbeuten stark schwanken. Diese Hemmung geht mit einem schwach ausgeprägten Minimum im Cooligomerenanteil einher. Bei steigenden Ligandkonzentrationen wird dieser Anteil zunächst geringfügig

erhöht; die nun aktivierte Reaktion wird dann aber schnell zu den Butadiendimeren umgelenkt (bei Ligandunterschuss tritt von den drei möglichen Butadien-trimeren nur Cyclododeca-*E, E, E*-1,5,9-trien in geringen Anteilen (bis zu 5%) auf und ist in den Abbildungen nicht mit aufgeführt). Der maximale Butadienumsatz wird – je nach Vinylsilan – zwischen $\log[L]_0/[Ni]_0 = 0$ und $+1$ erreicht; grössere Ligandkonzentrationen verlangsamen die Reaktion wieder.

Untersucht man den Einfluss der Ligandeigenschaften auf die Produktselektivitäten, so ergibt eine Auftragung der Cooligomerenanteile gegen nur einen der beiden Ligandparameter keinen funktionalen Zusammenhang. Bei einer Auftragung der Cooligomeren- bzw. Zehnringselektivität gegen beide Parameter lässt sich jedoch die Abhängigkeit dieser Grössen von der Ligandeigenschaft gut erkennen. Für einen Polynomansatz 1. Grades in χ und 2. Grades in θ ergibt sich nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate eine gute Regression: $Z(\chi, \theta) = -1.7835\chi - 9.7356\theta + 0.03267\theta^2 + 796.11$; der relative Fehler beträgt $\pm 10\%$. Der separierte Einfluss von χ beträgt ca. 55%, der von θ ca. 45%. Es wird deutlich, dass P-Liganden mit kleinem χ -Wert und grossem oder kleinem θ -Wert für eine hohe Cooligomeren-selektivität günstig sind; Liganden mit grossem χ -Wert und mittleren θ -Werten ($\theta \approx 150^\circ$) sind weniger gut geeignet. Ganz ähnliche Abhängigkeiten findet man auch für den Cyclododecatrienanteil bei der Butadienoligomerisation in System $Ni(COD)_2/1,3$ -Butadien/L [13] und für die Cooligomeren-selektivität bei der nickelkatalysierten Cotrimerisation von 1,3-Butadien mit Propen [4,14]. Ein ähnlicher Zusammenhang zwischen Produktselektivität und χ (1.Grades) sowie θ (2.Grades) wurde interessanterweise auch für die nickel(0)-katalysierte Oligomerisation von 3-Methylbut-1-in-3-ol gefunden [15].

Die Regression des Anteils von **4d** an den cotrimeren Produkten für 34 P-Liganden ergibt, dass zur Erzielung eines hohen Anteils an **4d** gerade die Liganden günstig sind, die insgesamt eine nur geringe Cooligomeren-selektivität bewirken. Auch hier liefert eine Funktion 1.Grades in χ und 2.Grades in θ einen guten funktionalen Zusammenhang: $Z(\chi, \theta) = 1.0844\chi + 8.0100\theta - 0.026926\theta^2 - 586.70$; der relative Fehler beträgt $\pm 11\%$. Der separierte Einfluss von χ und θ beträgt jeweils 50%.

Diese Befunde lassen sich anhand des in Fig. 6 gezeigten Reaktionsschemas deuten.

Wir nehmen an, dass bei Ligandunterschuss die Cooligomeren aus ligandfreien Zwischenkomplexen entstehen. Hierbei ist eine Konkurrenz zwischen 1,3-Butadien und Vinylsilan bezüglich der Komplexbildung an einem zunächst aus Nickel(0) und zwei Molekülen 1,3-Butadien gebildeten C_8Ni -Komplex anzunehmen, wobei die Vinylsilane offensichtlich deutlich besser assoziieren (geringe Cyclododecatrien-Ausbeuten!). Bei Zugabe eines Liganden stehen 1,3-Butadien, Vinylsilan und P-Ligand in Konkurrenz. Bei Assoziation des P-Liganden kommt es zur Cyclodimerisation des Butadiens, komplexiert das Vinylsilan, zur Cooligomerisation. Durch C-C-Verknüpfung der C_8 -Kette mit dem Olefin werden die Zwischenkomplexe **11** und **12** mit unterschiedlichen Anordnungen der Kohlenstoffkette um das Nickel gebildet, aus denen heraus durch β -H-Eliminierung Nickelhydrid-Zwischenstufen mit jetzt bereits festgelegter *cis*- oder *trans*-Anordnung der substituierten endständigen Doppelbindung entstehen (**13** und **14**). Reduktive Eliminierung führt dann zu den Produkten **2d** und **3d**. Die Assoziation eines P-Liganden L auf der Stufe der Komplexe **11** bzw. **12** verhindert offenbar eine H-Übertragung und beschleunigt stattdessen die Isomerisierung der σ - in eine π -Allylanordnung (**15**). Aus diesem

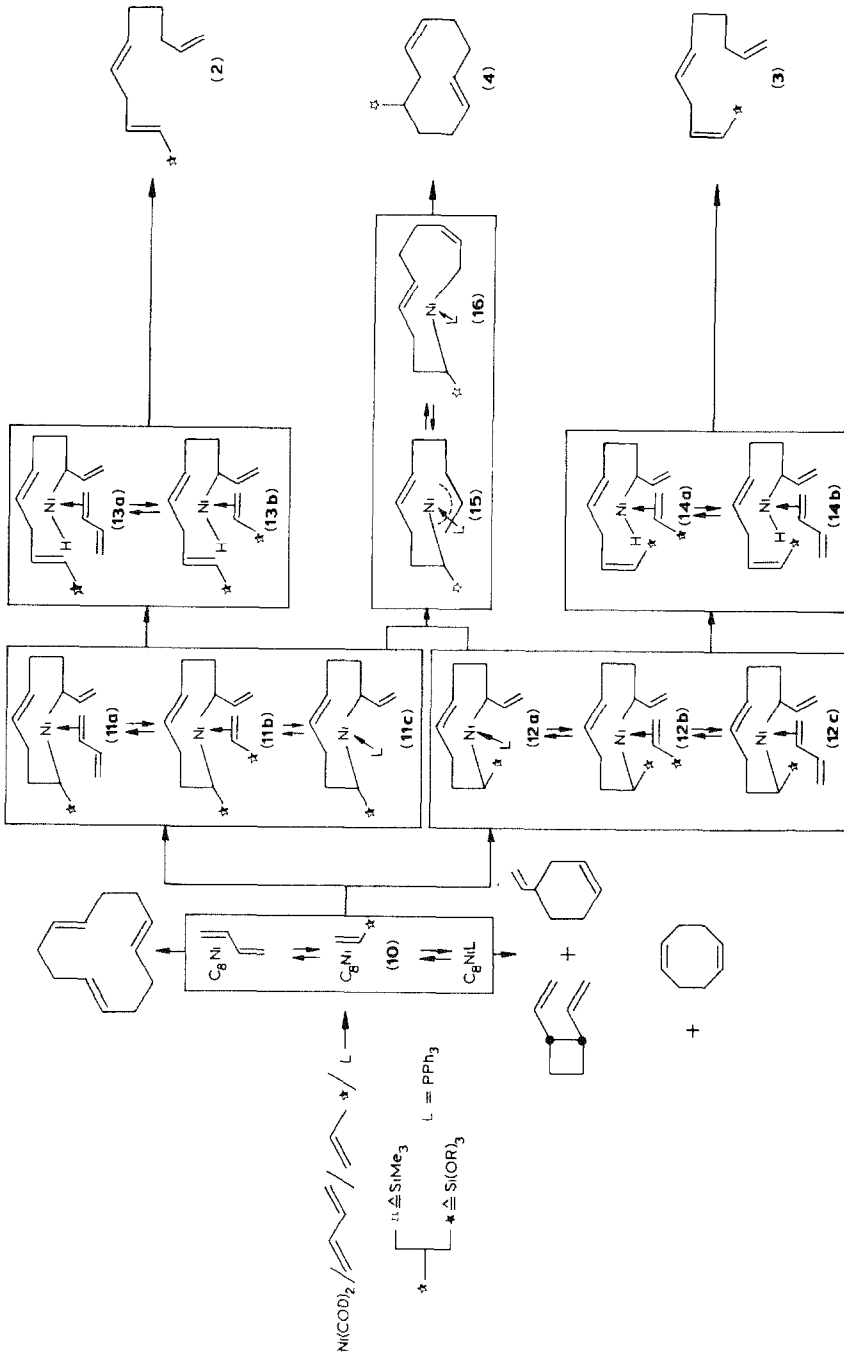


Fig. 6. Reaktionsschema für die Copolymerisation von 1,3-Butadien mit Vinylsilanen. Erläuterungen s. Text.

Zwischenkomplex heraus wird das cyclische Cotrimere **4d** gebildet.

Den Einfluss der Ligandeigenschaft auf die Cooligomerenselektivität deuten wir folgendermassen: Die Formulierung " C_8Ni " für den Zwischenkomplex **10** lässt die Anordnung der Allylgruppen offen. Die Tatsache, dass sterisch anspruchsvolle Liganden mit kleinen χ -Werten eine hohe Cooligomerenselektivität bewirken, lässt jedoch vermuten, dass sich die Konkurrenz zwischen Vinylsilan und Ligand an einem Komplex mit π -Allyl- σ -allylanordnung abspielt. Bei Liganden mit grossen χ - und kleineren θ -Werten liegt das Gleichgewicht auf der Seite der Bis- π -allylform, wodurch die Situation für die Cooligomerisation offensichtlich deutlich ungünstiger wird. Bei sehr kleinen Liganden steigt die Selektivität wieder. Wahrscheinlich wird ein P-Ligand um so leichter von einem Vinylsilan verdrängt, je kleiner er ist. Diese gegenläufigen Effekte erklären dann das gefundene Minimum der Cooligomerenselektivität bei mittleren θ -Werten ($\theta \approx 150^\circ$).

In den Zwischenkomplexen **11** und **12** werden sehr kleine P-Liganden leicht vom Vinylsilan verdrängt. Dadurch kommt es zur Bildung der offenkettigen Cotrimere. Sehr grosse Liganden sind offenbar bezüglich der Komplexbildung an diesen Zwischenkomplexen benachteiligt. Daher findet man ein Maximum der Zehnringsselektivität bei mittleren θ -Werten ($\theta \approx 150^\circ$); in ihrem elektronischen Charakter sollten die Liganden zur Erzielung einer hohen Zehnringsselektivität möglichst schwache Donatoren sein.

Bei einem anderen Mechanismus-Vorschlag [11] wird für den ersten Schritt nicht die C-C-Verknüpfung, sondern eine oxidative Addition des Vinylsilans an das Nickel unter Bildung einer Nickelhydrid-Spezies formuliert. Dies würde eine vinylloge Reaktion zu der nickelkatalysierten Hydrosilylierung von Olefinen mit Silanen darstellen. Da nach einem solchen Primärschritt jedoch die Bildung eines Cyclocotrimeren nicht mehr möglich ist, kann dieser Mechanismus zumindest nicht allein gültig sein.

Die Substituenten am Silicium wirken sich nach unseren Ergebnissen stark auf die Reaktivität der C=C-Doppelbindung des Vinylsilans aus. Elektronenziehende Reste verringern die Tendenz zur Cyclocotrimerisation und senken auch die Reaktivität zu den Cooligomeren insgesamt. Dies beruht offenbar auf einer zunehmenden Tendenz zur Komplexbildung der Vinylsilane am Nickel bei gleichzeitig abnehmender Reaktivität der resultierenden Zwischenkomplexe. So ist mit **1f** als Cosubstrat nicht nur die Ausbeute an Cooligomeren geringer als mit **1d**, auch der Butadienumsatz insgesamt ist wesentlich kleiner. Das Maximum des Butadienumsatzes liegt bei deutlich höheren Ligandkonzentrationen ($L/Ni = 10/1$ mit **1f**, $L/Ni \approx 1/1$ mit **1d**). Auch ligandfrei wird im System Nickel(0)/1,3-Butadien/**1f** praktisch kein Cyclo-dodecatrien mehr gebildet, während dies bei Einsatz von **1d** als Cosubstrat in — wenn auch geringen — Anteilen auftritt. Vinyltrichlorsilan lässt sich dementsprechend unter den angegebenen Reaktionsbedingungen nicht mehr am NiL-Katalysator mit 1,3-Butadien cooligomerisieren. Erste Versuche mit Dimethyldivinyl-, Methyltrivinyl- und Tetravinylsilan ergaben, dass mit diesen Cosubstraten auch ligandfrei cyclische 2/1-Cotrimere gebildet werden (identifiziert bisher anhand des gaschromatographischen Retentionsverhaltens, der leichten thermischen, für 1,5-Cyclodecadiene typischen Cope-Umlagerung und der GC/MS-Kopplung, auch nach Hydrierung), was bei keinem der anderen eingesetzten Vinylsilane beobachtet wurde. Dies kann neben der elektronischen Wirkung der Vinylgruppen eventuell auch eine Chelatstruktur zur Ursache haben. Neben der Bildung von trimeren

Cooligomeren haben wir bei diesen Vinylsilanen auch die Entstehung von 4/1-Copentameren beobachtet.

Experimenteller Teil

Ni(COD)₂ wurde nach Literaturvorschrift [16] hergestellt. 1,3-Butadien wurde zur Trocknung von Monoethoxydiethylaluminium abkondensiert. Die Cosubstrate wurden über CaH₂ destilliert. Toluol und die inneren Standards Hexan und Benzol wurden über Na/K-Legierung getrocknet. Die verwendeten P-Liganden wurden z.T. von der Fa. Strem Chemicals bezogen oder nach gängigen Methoden selbst dargestellt; ihre Reinheit lt. ³¹P-NMR war immer grösser als 95%. Alle Operationen wurden unter Argon als Schutzgas durchgeführt.

Bei den Reihenversuchen wurde von einer Katalysatorlösung folgender Zusammensetzung ausgegangen: 2.77 g Ni(COD)₂ (10.07 mmol), 87.39 g Butadien (1615.6 mmol) 105.12 g Toluol, 12.55 g Hexan. Von dieser Ausgangslösung wurden jeweils 2 ml in Glasampullen überführt. Durch Wägung wurden die genauen Mengen an Katalysator und Butadien ermittelt und dementsprechend Cosubstrat (Butadien/Cosubstrat = 2/1) und Ligand zugegeben. Die P-Liganden wurden als benzolische Lösung zugegeben, wobei das Benzol gleichzeitig als innerer Standard diente. Die abgeschmolzenen Ampullen wurden für 6 h in einem auf 60 °C thermostatisierten Wasserbad belassen. Nach der Reaktion wurden die auf -78 °C gekühlten Reaktionslösungen mit einer auf ca. -15 °C gekühlten Spritze direkt in einen F20-Gaschromatographen der Fa. Perkin-Elmer eingespritzt. Zur Abscheidung des Katalysators befand sich zwischen Einspritzblock und Trennsäule (45 m OV 101 Glaskapillarsäule) eine ca. 5 cm lange, mit Glaswolle gefüllte Vorsäule. Als Trägergas diente Stickstoff (0.8–1.0 bar), als Detektor ein FID; das Splitverhältnis betrug 1/200. Der Einspritzblock wurde auf 140 °C geheizt; nach einer isothermen Anfangsphase (8 min bei 30 °C) wurde mit 10 °C min⁻¹ auf 240 °C erwärmt. Butadienoligomere wurden anhand von Vergleichssubstanzen identifiziert, Cooligomere mittels GC/MS-Kopplung. Für die Butadienoligomeren wurde mit dem GC-Faktor 1.0 gerechnet. Für **4d** wurde $F_{GC} = 1.3$ bestimmt. Der gleiche Faktor wurde auch für **2d** und **3d** angenommen; für **2f/3f** wurde $F_{GC} = 1.6$ bestimmt und auch für **2e** und **3e** angenommen. Die quantitative Auswertung erfolgte über die inneren Standards.

Die Cooligomeren **2d**, **3d** und **4d** wurden mittels präparativer Gaschromatographie aus der Produktfraktion eines grösseren Ansatzes isoliert. Die spektroskopischen Messungen wurden an den Geräten Bruker HX 400, Bruker WP 80-FT (¹H-NMR), Varian XL 100 (¹³C-NMR), Nicolette 7199 (IR) bzw. Varian-MAT CH7A (GC/MS) durchgeführt.

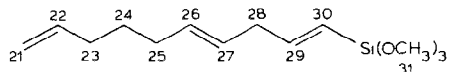
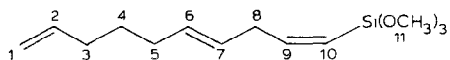
1-Trimethylsilyl-E,E-1,4,9-decatrien (2d)

¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): 0.025 (s, 9H, Si(CH₃)₃), 1.41 (m, 2H, C(7)), 2.00 (m, 4H, C(6), C(8)), 2.73 (m, 2H, C(3)), 4.97 (m, 2H, C(10)), 5.40 (m, 2H, C(4) = C(5)), 5.60–6.03 (m, 3H, C(1) = C(2), C(9)) ppm; J_{12} 19, $J_{4,5}$ 16 Hz. MS (m/z): 208 (M^+), nach Hydrierung: 214 (M^+).

1-Trimethylsilyl-Z,E-1,4,9-decatrien (3d)

¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): 0.10 (s, 9H, Si(CH₃)₃), 1.39 (m, 2H, C(7)), 1.98 (m,

5.5 (m, 2H, C(2), C(22)), 6.51 (m, 1H, C(9)), 6.57 (m, 1H, C(29)) ppm; $J_{9,10}$ 14, $J_{29,30}$ 19 Hz.



Dank

Dem Direktor des Max-Planck-Instituts für Kohlenforschung, Herrn Prof. G. Wilke, und der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften danken wir für die finanzielle Unterstützung ganz herzlich. Den Mitarbeitern der analytischen Abteilungen des MPI für Kohlenforschung danken wir für ihre Unterstützung.

Literatur

- 1 P.W. Jolly und G. Wilke, *The Organic Chemistry of Nickel*, Vol. II, Academic Press, New York, 1975, S.162ff.
- 2 P. Heimbach, *Angew. Chem.*, 85 (1973) 1035.
- 3 P. Heimbach und G. Wilke, *Liebigs Ann. Chem.*, 727 (1969) 183.
- 4 P. Heimbach und H. Schenkluhn, *Top. Curr. Chem.*, 92 (1980) 45.
- 5 P. Heimbach, P.W. Jolly and G. Wilke, *Adv. Organomet. Chem.*, 8 (1970) 29.
- 6 P. Heimbach, A. Roloff und H. Schenkluhn, *Angew. Chem*, 89 (1977) 260.
- 7 H. Bock, *Angew. Chem.*, 89 (1977) 631.
- 8 H. Bock und H. Seidl, *Angew. Chem.*, 79 (1967) 1106.
- 9 C.A. Tolman, *Chem. Rev.*, 77 (1977) 313.
- 10 T. Bartik, T. Himmler, H.-G. Schulte und K. Seevogel, *J. Organomet. Chem.*, 272 (1984) 29.
- 11 F.G. Yusupova, G.A. Gailyunas, I.J. Furley, A.A. Panasenko, V.D. Sheludyakov, G.A. Tolstikov und V.P. Yurjev, *J. Organomet. Chem.*, 155 (1978) 15.
- 12 (a) F. Brille, P. Heimbach, J. Kluth und H. Schenkluhn, *Angew. Chem.*, 91 (1979) 428; (b) P. Heimbach, J. Kluth und H. Schenkluhn, *Kontakte (Merck)* 3 (1982) 33; (c) J.P. Collman und L.S. Hegedus, *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, 1980, S 675ff.
- 13 P. Heimbach, J. Kluth, H. Schenkluhn und B. Weimann, *Angew. Chem.*, 92 (1980) 567.
- 14 T. Bartik, P. Heimbach und H. Schenkluhn, *Kontakte (Merck)* 1 (1983) 16.
- 15 W. Hartmann, K.D. Preuss und H. Singer, *J. Organomet. Chem.*, 258 (1983) 235
- 16 B. Bogdanovic, M. Kröner und G. Wilke, *Liebigs Ann Chem*, 699 (1966) 1.