

Preliminary communication

Steuerung metallkatalysierter Reaktionen

XVI *. Nickelkatalysierte Cooligomerisation von 2-t-Butyl-1,3-butadien mit Butadien

Tamás Bartik ** , Paul Heimbach, Thomas Himmler * und Richard Mynott**

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a.d. Ruhr (B.R.D.)

(Eingegangen den 19. April 1988)

Abstract

The nickel(0)-catalyzed cooligomerization of 2-t-butyl-1,3-butadiene with 1,3-butadiene gives cyclic cotrimers and codimers in very low yields. The reaction to give cyclic codimeric products is accelerated appreciably by the addition of a phosphine ligand such as triphenylphosphine.

Wir berichteten über die Oligomerisation von 2-t-Butyl-1,3-butadien (**1**) am phosphorligandfreien Nickelkatalysator [1]. Die in diesem System beobachtete hohe Reaktivität von **1** sollte auch eine leichte Cooligomerisation dieses Diens mit 1,3-Butadien (**2**) ermöglichen. Die Ergebnisse dieser Versuche werden im folgenden beschrieben.

Am ligandfreien Nickelkatalysator wird **1** bei Reaktionsbedingungen [2], unter denen es in Abwesenheit von **2** quantitativ cyclodimerisiert, nur zu ca. 12% umgesetzt. Auch der Umsatz an **2** beträgt nur etwa 10%. Als Reaktionsprodukte werden Cyclodimere von **1** und Cyclotrimere von **2** erhalten; daneben in Spuren auch Cyclocodimere sowie zwei Cyclocotrimere **3** und **4** aus zwei Teilen **2** und einem Molekül **1**.

Die Strukturen dieser in ungefähr gleichen Anteilen auftretenden Cotrimern **3** und **4** konnten, wie bereits bei den Cyclodimeren von **1** [1], mittels ¹³C-NMR-Spektroskopie unter Anwendung der 2D-INADEQUATE-Technik [3] aufgeklärt werden. Diese ermöglichte eine eindeutige Signalzuordnung (s. Tabelle 1). Die

* XV. Mitteilung siehe Ref. 1.

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

*** Korrespondenzautor. Neue Anschrift: Bayer AG, Wissenschaftliches Hauptlabor, D-5090 Leverkusen.

Tabelle 1

^{13}C -NMR-Daten für **3**, **4** und **5**. δ -Werte auf CDCl_3 bezogen und auf TMS ($\delta(\text{CDCl}_3)$ 77.01 umgerechnet ^a); Numerierung der C-Atome s. Schema 1

	3	4	5
C(1)	145.8(s)	144.9(s)	145.2(s)
C(2)	126.3(d)	123.4(d)	116.6(d)
C(3)	31.6(t)	30.6(t)	31.6(t)
C(4)	30.1(t)	28.2(t)	37.8(d)
C(5)	127.3(d)	130.9(d)	29.4(t)
C(6)	134.8(d)	128.3(d)	24.2(t)
C(7)	32.8(t)	26.2(t)	143.8(d)
C(8)	31.3(t)	30.8(t)	112.3(t)
C(9)	128.9(d)	130.1(d)	35.2(s)
C(10)	134.3(d)	131.1(d)	29.1(q)
C(11)	33.3(t)	33.4(t)	
C(12)	27.4(t)	26.8(t)	
C(13)	36.2(s)	36.5(s)	
C(14)	31.4(q)	30.2(q)	

^a Die ^{13}C -NMR-Spektren wurden in 10 mm-Röhrchen in CDCl_3 bei 75.5 MHz (Bruker WM-300-Spektrometer) aufgenommen. Typische Messbedingungen für die 2D-INADEQUATE-Spektren: Datenmatrix 2K·256 (t_2, t_1), 128 Scans je t_2 -Zeitinkrement; Spektralbreite 11.9 kHz; τ -Inkrement 5 ms (entspricht mittlerer Kopplung $^1J(\text{CC})$ 50 Hz); Cycluszeit 4.1 s.

Bestimmung der Konfiguration der t-butyl-substituierten Doppelbindungen war über eine Inkrementanalyse möglich.

Bei **3** und **4** handelt es sich demnach um 1-t-Butyl-cyclododeca-*Z, E, E*-1,5,9-trien (**3**) und 1-t-Butyl-cyclododeca-*Z, Z, E*-1,5,9-trien (**4**). Der Zusatz des Liganden Triphenylphosphan (TPP) bewirkt eine starke Beschleunigung der katalytischen Reak-

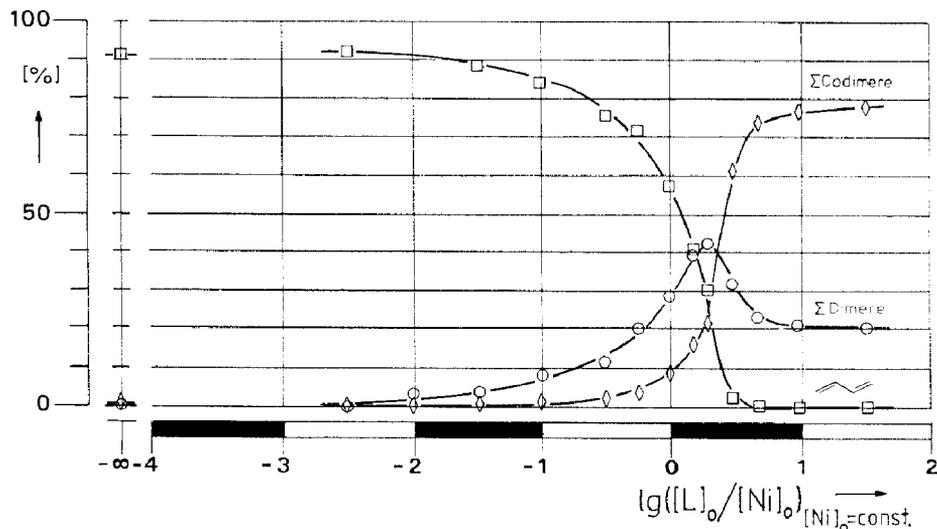
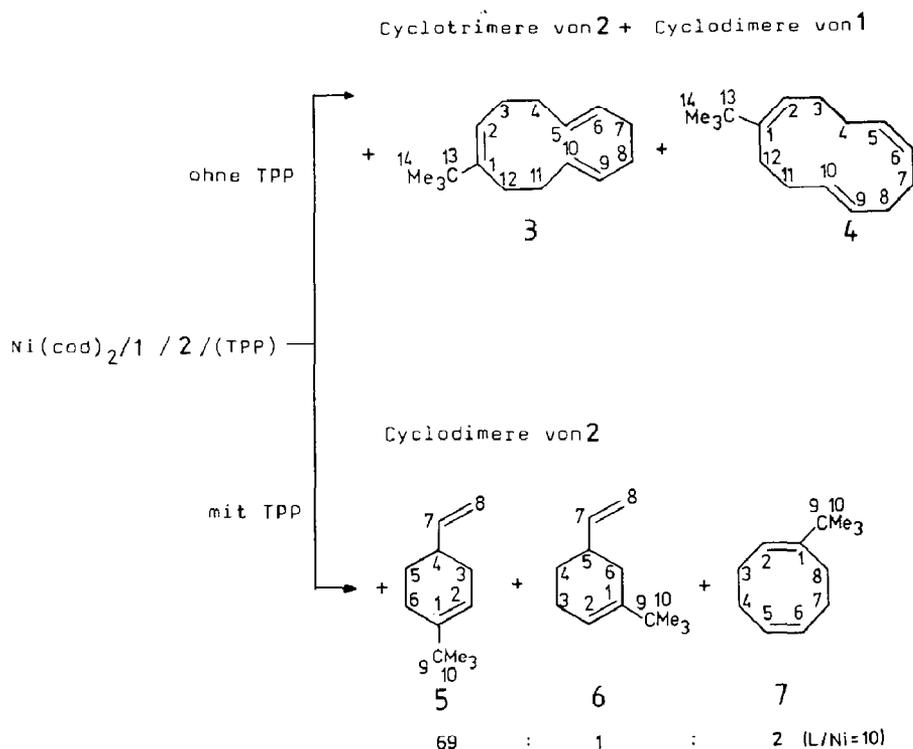


Fig. 1. Einfluss der Ligandkonzentration ($\log [L]_0/[Ni]_0$, $L = \text{TPP}$) auf Butadiendimerisation und Codimerisation im System $\text{Ni}(\text{cod})_2/1/2/\text{TPP}$. Auf der Ordinate ist der als nicht reagiertes Edukt bzw. der in den Produkten wiedergefundene prozentuale Gewichtsanteil an eingesetztem Butadien 2 aufgetragen.



Schema 1.

tion. Die Fig. 1 zeigt, dass der Ligandzusatz ab $\log [L]_0/[Ni]_0 > -2$ (Methode der "diskontinuierlichen inversen Titration" [4]) zunächst die Cyclodimerisation von 2 aktiviert. Ab $\log [L]_0/[Ni]_0 = 0$ steigt dann der Anteil an codimeren Produkten sehr schnell an; diese Codimere werden bei grossem Ligandüberschuss schliesslich in hoher Selektivität gebildet.

Weit überwiegendes Hauptprodukt bei den Codimeren ist 1-t-Butyl-4-vinylcyclohexen (5), dessen Struktur wiederum durch 2D-INADEQUATE-Messung gesichert wurde (s. Tabelle 1). Einem zweiten, in nur sehr geringen Anteilen auftretendem Isomeren ordnen wir aufgrund seines gaschromatographischen Retentionsverhaltens und des Ergebnisses der GC/MS-Kopplung ebenfalls die Struktur eines substituierten Vinylcyclohexens zu, also 1-t-Butyl-5-vinylcyclohexen (6). Ein drittes Codimeres wurde anhand seines $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums als 1-t-Butyl-Z, Z-1,5-cyclooctadien (7) identifiziert [5]. Die verschiedenen Reaktionen, die im System $\text{Ni}(\text{cod})_2/1/2/(\text{TPP})$ ablaufen können, sind im Schema 1 zusammengefasst.

Im Gegensatz zu der Codimerisation von Isopren bzw. 2,3-Dimethyl-1,3-butadien mit 2, bei der das Verhältnis von Acht- zu Sechsringverbindungen 15/1 bzw. 12/1 beträgt [6], überwiegt bei der Reaktion mit 1 die Bildung der Vinylcyclohexene (1/35).

Die Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit im System $\text{Ni}(\text{cod})_2/1/2/\text{TPP}$ durch den Zusatz des Triphenylphosphans (s. Fig. 2) entspricht dem ganz ähnlichen Verhalten im System $\text{Ni}(\text{cod})_2/2/\text{TPP}$. Bei der katalytischen Reaktion des Dien 1 bewirkt der Ligandzusatz dagegen eine starke Hemmung der Katalyse [1].

Die Bildung von Cotrimeren bei insgesamt geringem Dienumsatz im System $\text{Ni}(\text{cod})_2/2/1$ deutet darauf hin, dass hier überwiegend ein Zwischenkomplex mit

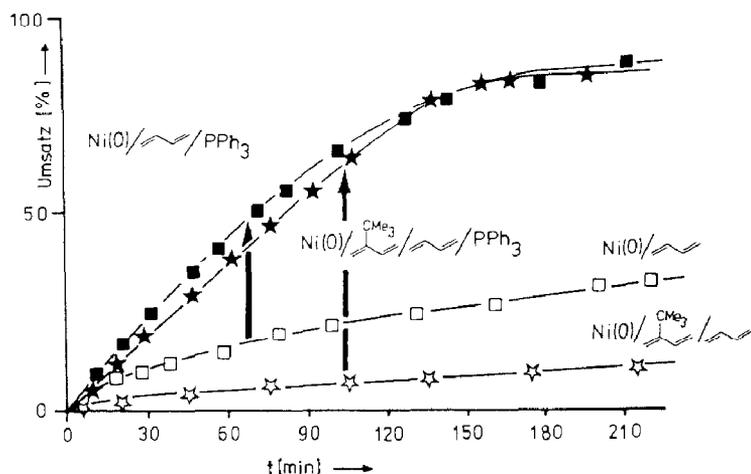


Fig. 2. Gleichsinnige Wirkung des Zusatzes von Triphenylphosphan (TPP) auf die Reaktionsgeschwindigkeiten (Umsatzkurven) bei der nickel-katalysierten Dimerisation von **2** und der Codimerisation von **1** und **2**; $L/Ni = 10/1$ (vgl. dazu auch Fig. 1 in Ref. 1).

Tabelle 2

Butadienumsatz (U) und Verhältnis Codimere/Butadiendimere (V) bei der Codimerisation von **1** und **2** in Abhängigkeit von den Ligandparametern χ (elektronisch) und θ (sterisch) nach Tolman [8]

Ligand	FT_{χ} (cm^{-1})	θ ($^{\circ}$)	$\log[L]_0/[Ni]_0$	U (%)	V
Ph_2PMe	12.10	136	+0.40	97	7.5
Ph_3P	13.25	145	+0.48	97	1.9
$\text{P}(\text{O}-o\text{-MeC}_6\text{H}_4)_3$	29.05	141	+0.44	97	1.8
$\text{P}(\text{O}-o\text{-t-BuC}_6\text{H}_4)_3$	30.50	175	+0.45	88	0.1

t-butyl-substituierter C_8 -Kette am Nickel vorliegt, wobei ein zweites Molekül **2** am Nickel assoziiert ist. Die Abreaktion aus diesem Komplex zu **3** bzw. **4** erfolgt aber nur sehr langsam. Der Zusatz geeigneter Phosphanliganden beschleunigt zunächst die Cyclodimerisation von **2** aus LNiC_8 -Komplexen heraus, bei höheren Ligandkonzentrationen dann die Codimerisation von **1** und **2**.

Während für einige nickelkatalysierte Oligomerisationen und Cooligomerisationen neben der Ligandkonzentrations- auch die Ligandeneigenschaftssteuerung aufgeklärt werden konnte [7], liess sich für die Codimerisation von **1** und **2** kein einfacher Zusammenhang zwischen dem Anteil der Codimere und den Ligandparametern χ und θ [8] feststellen. Gute Butadienumsätze ($> 80\%$) werden mit den Liganden Diphenylmethyl- und Triphenylphosphan sowie Tri(*o*-tolyl)- und Tri(*o*-*t*-butyl-phenyl)phosphit erzielt (s. Tabelle 2). Dabei werden mit den drei erstgenannten Liganden überwiegend Codimere gebildet, während mit dem letzten Cyclodimere von **2** Hauptprodukte sind.

Dank. Die Autoren danken dem Direktor des Max-Planck-Instituts für Kohlenforschung, Herrn Prof. Dr. G. Wilke, und der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften für die Unterstützung dieser Arbeit ganz herzlich.

Literatur

- 1 T. Bartik, P. Heimbach, T. Himmler und R. Mynott, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 345; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 313.
- 2 Versuchsdurchführung und Reaktionsbedingungen s. [1]; das Verhältnis $[Ni]_0/[1]_0/[2]_0$ war 1/160/160.
- 3 R. Benn und H. Günther, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 381; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 390.
- 4 C.A. Tolman und J.W. Faller in L.H. Pignolet: *Homogeneous Catalysis with Metal Phosphine Complexes*, Plenum, New York, 1983, S. 69.
- 5 1H -NMR-Spektrum (80 MHz, Toluol- d_8) von 7: δ 1.06(s; 9H, C(CH₃)₃), 2.25(m; 8H, C(3), C(4), C(7), C(8)), 5.5(m; 3H, C(2), C(5), C(6)) ppm.
- 6 P. Heimbach, P.W. Jolly und G. Wilke, *Adv. Organomet. Chem.*, 8 (1970) 29.
- 7 T. Bartik, P. Heimbach und T. Himmler, *J. Organomet. Chem.*, 276 (1984) 399.
- 8 (a) C.A. Tolman, *Chem. Rev.*, 77 (1977) 313; (b) T. Bartik, T. Himmler, H.-G. Schulte und K. Seevogel, *J. Organomet. Chem.*, 272 (1984) 29; (c) T. Bartik und T. Himmler, *ibid.*, 293 (1985) 343.