

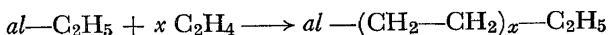
ÜBER NICKELORGANISCHE VERBINDUNGEN

G. WILKE

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr, Deutschland

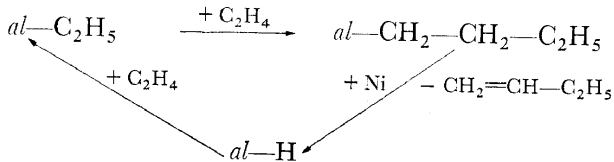
EINLEITUNG

In der Hoffnung, daß Sie mir eine kurze Reminiszenz erlauben, möchte ich Sie zunächst in das Jahr 1953 zurückführen, denn in diesem Jahr nahm im Mülheimer Institut eine Entwicklung ihren Anfang, die wenig später weltweite Folgen haben sollte und in deren allererstem Anfang das Übergangsmetall Nickel bereits eine entscheidende Rolle spielte. Bei der Beschäftigung mit Aluminiumalkylen hatten Ziegler und Gellert¹ in den Jahren 1950/51 die sogenannte "Aufbaureaktion", d.h. die vielfache Addition der Al—C—Bindungen von Aluminiumtrialkylen an die C=C-Doppelbindungen des Äthylens entdeckt.



$$al = 1/3 Al$$

In zahllosen Versuchen wurde Aluminiumtriäthyl unter Druck bei $\sim 100^\circ C$ mit Äthylen umgesetzt und immer entstanden höhere Aluminiumalkyle, die im günstigsten Falle sogar wachsartigen Charakter haben konnten, d.h. pro Al—C-Bindung konnten bis zu 100 Äthylenmoleküle polymerisiert werden. Bei einem derartigen Experiment machten Ziegler und Holzkamp² die unvermutete Beobachtung, daß statt höherer Aluminiumalkyle ausschließlich Buten gebildet worden war. Die Gründe für das Ausweichen des Reaktionsablaufs lagen zunächst vollkommen im Dunkeln. Als Kuriosum sei erzählt, daß sich der "Zorn" Zieglers ob dieses vermeintlichen Mißlingens zunächst über mich ergoß, da ich das Aluminiumtriäthyl für diese Versuche geliefert und auf einem angeblich verbotenen Weg gewonnen hatte. Die systematische Suche nach den Gründen dieses eigenartigen Effektes belehrte dann allerdings die Beteiligten, daß nicht das Aluminiumtriäthyl, nicht die für die Reinigung der Autoklaven verwandten Putzmittel, nicht ein bestimmtes Glas usw. sondern Spuren Nickel aus den Wandungen des V2A-Autoklaven die Aufbaureaktion verhindert und die Verdrängungsreaktion kokatalysiert hatten. Der sogenannte "Nickeffekt" wurde erkannt, der als Vorläufer und in gewissem Sinne als Gegenstück zu der eigentlichen Ziegler-Polymerisation gewertet werden muß. Die Kokatalyse mit Nickel eröffnete die Möglichkeit, auf dem Wege einer aluminiumorganischen Reaktion Äthylen spielend zum Buten zu dimersieren.



Die Nickel-Cokatalyse war eine Überraschung; sie führte sehr bald zu weiteren Überraschungen, denn Versuche, die im Hinblick auf die Entwicklung eines technischen Verfahrens angestellt wurden, lehrten, daß das Nickel allein kein dauerhafter Cokatalysator ist, obwohl die erste Versuchsreihe dafür sprach. Wir fanden dann nach einigem Suchen, daß eben bei diesem ersten Versuch ein acetylenhaltiges Äthylen verwandt worden war und daß diese Verunreinigung ausschlaggebend für die Lebensdauer des Cokatalysators ist. Schließlich lernten wir den Cokatalysator so herzustellen, daß die Äthylendimerisation in kontinuierlicher Verfahrensweise mit Ausbeuten von etwa 95 % d.Th. durchgeführt werden konnte. Es war reine Empirie, die uns das Rezept für die Herstellung des Cokatalysators an die Hand gab. Das Rezept lautete³: Man löse Nickelacetylacetonat und setze es in Gegenwart von Phenylacetylen mit Äthoxydiäthylaluminium um. Die dabei entstehende, orangerot gefärbte Lösung enthält das Cokatalysatorsystem, das nunmehr dem eigentlichen Katalysator, dem Aluminiumtriäthyl zugesetzt werden muß.

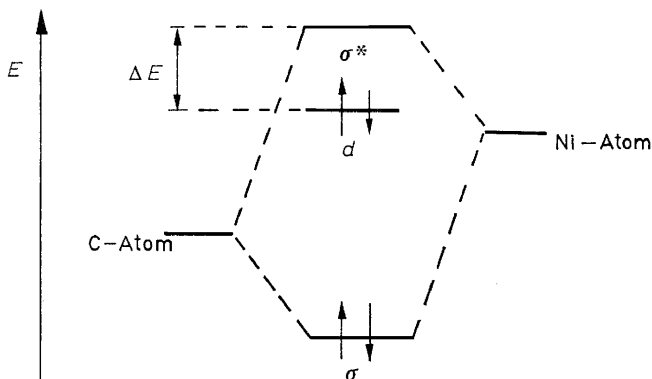
Welche Vorgänge der Bereitung dieses Cokatalysators zugrunde liegen, war damals unbekannt, und dies blieb uns auch für weitere Jahre unbekannt. Heute möchte ich über das berichten, was aus diesen ersten Beobachtungen geworden ist. Mein Thema lautet "über nickelorganische Verbindungen" und damit ist bereits klar, daß es sich um Verbindungen handeln muß, in denen C-Atome unmittelbar an Ni-Atome gebunden sind. In diesem Zusammenhang werde ich drei Typen von Bindungen abhandeln, über die C-Atome an Ni-Atome gebunden werden können, und zwar

1. die Ni—C— σ^5 -Bindung
2. die π -Komplexbindung
3. eine Kombination von σ - und π -Komplex-bindung

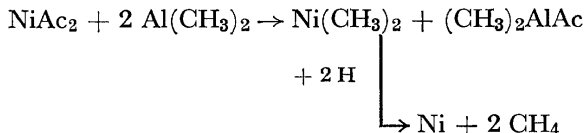
Ni—C— σ -BINDUNG

Est ist allgemein bekannt, daß Übergangsmetalle nur sehr bedingt stabile Me—C— σ -Bindungen zu bilden vermögen, d.h. Übergangsmetallalkyle zerfallen meistens außerordentlich leicht. Chatt⁴ hat hierfür eine sehr einleuchtende Erklärung gegeben, in dem er annimmt, daß die Energiedifferenz ΔE zwischen dem höchsten besetzten d -Orbital des Metallatoms und dem antibindenden Orbital der Me—C— σ -Bindung allgemein so klein ist, daß sehr leicht Ladung vom d -Orbital in das antibindende Orbital gelangen kann. Die Folge ist, daß die Me—C-Bindung gelockert bzw. sogar gespalten wird.

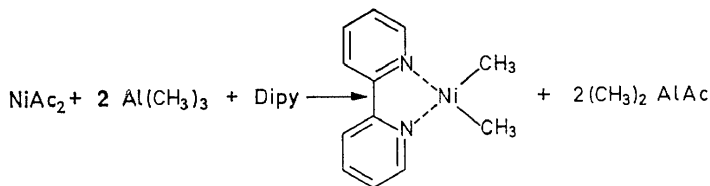
UBER NICKELORGANISCHE VERBINDUNGEN



Beim Nickel äußert sich das folgendermaßen: Setzt man Nickel—acetylacetonat—wie bei der Herstellung des Cokatalysators—aber z.B. mit Aluminiumtrimethyl um, dann entsteht intermediär Nickeldimethyl, das aber selbst bei sehr tiefen Temperaturen (-100 bis -120°C) zu elementarem Nickel und CH_3 -Radikalen gespalten wird.

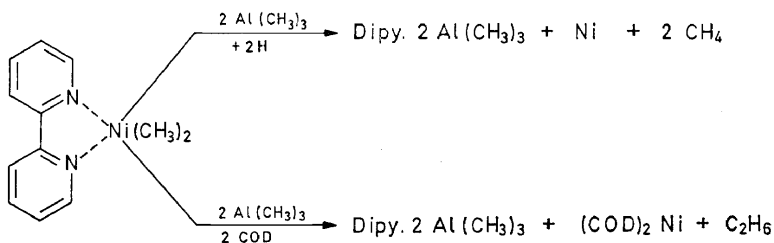


Es kann leicht bewiesen werden, daß tatsächlich ein $\text{Ni}(\text{CH}_3)_2$ entsteht, denn ein solches kann abgefangen werden, wenn α, α' -Dipyridyl gleichzeitig im Reaktionsgemisch vorliegt. Das Dipyridylnickeldimethyl⁵ ist außerordentlich stabil und kann z.B. aus siedendem Benzol umkristallisiert werden.



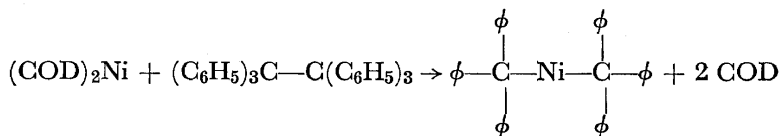
Die Stabilisierung der Ni—C-Bindung scheint, wenn man die Chatt'sche Vorstellung berücksichtigt, dadurch zustande zu kommen, daß das Dipyridyl bewirkt, daß das ΔE größer wird, weil durch sein Anteiligwerden die Energie der d-Niveaus abgesenkt wird.

Das Dipyridylnickeldimethyl kann sehr leicht zum Zerfall gebracht werden, wenn man das Dipyridyl mit Hilfe einer Lewis-Säure wie z.B. Aluminiumtrimethyl vom Nickel abzieht. Wir (P. Misbach) haben uns gerade in letzter Zeit dieser Reaktion sehr eingehend angenommen und ein recht interessantes Ergebnis erhalten. Läßt man Aluminiumtrimethyl alleine auf Dipyridylnickeldimethyl einwirken, dann entsteht zunächst das Dipyridyladdukt an Aluminiumtrimethyl, elementares Nickel und pro g-atom Nickel 2 Mol Methan.



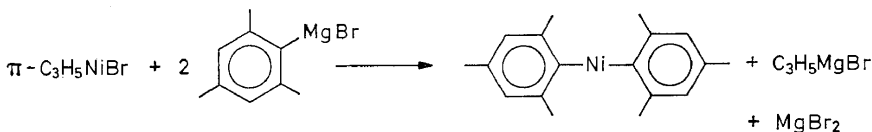
Die intermediär auftretenden CH_3 -Radikale abstrahieren praktisch quantitativ H-Atome und zwar nach allem, was wir bis jetzt wissen, sehr selektiv aus CH_3 -Gruppen der aluminiumorganischen Komponente, nicht aber aus dem Lösungsmittel, wie Versuche in Deuterotoluol gezeigt haben. Ganz anders verläuft die Zerfallsreaktion, wenn man in Gegenwart von Cyclooctadien-(1,5) arbeitet. Man erhält wiederum das Dipyridyladdukt an Aluminium-trimethyl, statt elementaren Nickels aber Bis-(cyclooctadien)-nickel und statt Methan pro σ -Atom Nickel 1 Mol Äthan. Man kann daraus schließen, daß in dem Augenblick, in dem das Dipyridyl vom Nickel abgelöst wird, Cyclooctadien mit dem Nickel in Wechselwirkung gerät und jetzt die Methylgruppen nicht mehr als Radikale freiwerden, sondern sich intramolekular verknüpfen.

Eine Stabilisierung der Ni—C-Bindung kann auch durch unmittelbar an das C-Atom gebundene, aromatische Reste bewirkt werden. In diesem Sinne konnten wir⁶ ein stabiles Bis(trityl)nickel gewinnen:



Vom Nickel auf das C-atom übergehende Ladung kann offensichtlich von den aromatischen Systemen aufgenommen werden, so daß die Ni—C-Bindung nicht zerfällt. Dieses erste stabile Nickel-dialkyl zerfällt erst bei etwa 120°C .

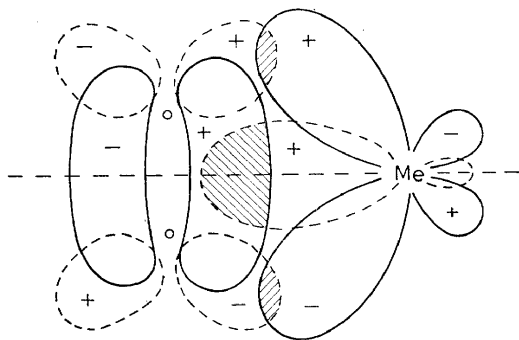
Chatt⁷ hat vor einigen Jahren ein Bis (mesityl)nickel beschrieben, das deshalb als stabil angesehen wurde, weil gleichzeitig zwei Triäthylphosphine an das Nickel gebunden waren. Kürzlich stellte sich bei unseren Arbeiten (H. Bönnemann) heraus, daß auch ein kristallisiertes Bis(mesityl)nickel ohne Phosphine erhalten werden kann, wenn man π -Allyl nickelbromid mit Mesitylgrignard umsetzt:



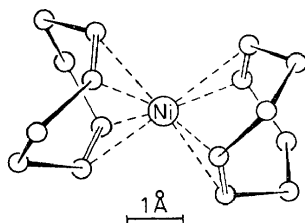
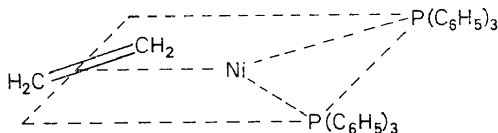
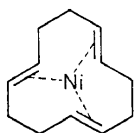
Diese Verbindung ist weniger stabil als das Bis(trityl)nickel. Auch in diesem Fall nimmt vermutlich das aromatische System vom Nickel kommende Ladung auf.

π -KOMPLEX BINDUNG

Für das Bindungssystem in π -Komplexen mit Olefinen als Liganden haben Chatt und Duncanson⁸ ein sehr klares und allgemein akzeptiertes Bild entwickelt, das die Bindung zwischen Metall und Olefin mit einem σ - und einem π -Bindungsanteil beschreibt. Bei der σ -Bindung wirkt das Olefin als Donator und bei der π -Bindung als Akzeptor.

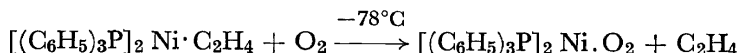


Als Beispiele für solche Komplexe sollen die folgenden dienen, da von diesen bereits die Ergebnisse von Röntgenstrukturanalysen vorliegen⁹. In den beiden reinen Olefinkomplexen ist das Nickelatom trigonal planar bzw. tetraedrisch hybridisiert. Bemerkenswert ist die Anordnung des Äthylenmoleküls im $[(C_6H_5)_3P]_2Ni \cdot C_2H_4$. Die C=C-Doppelbindung schließt mit der vom Nickelatom und den beiden P-Atomen gebildeten Ebene einen Winkel von 12° ein, d.h. es liegt nahezu eine tetragonal planare Anordnung der Liganden vor.

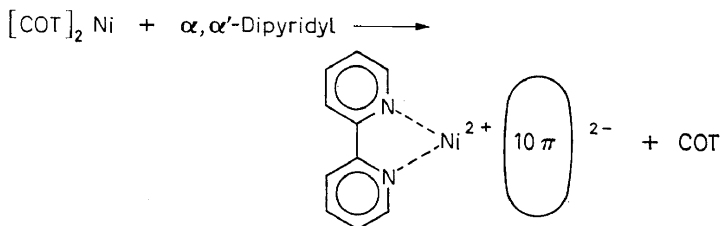


Das Olefin im $[(C_6H_5)_3P]_2Ni \cdot \text{Äthylen}$ kann bei tiefen Temperaturen gegen O_2 ausgetauscht werden¹⁰. Man erhält dann Komplexe des Nickel (O)

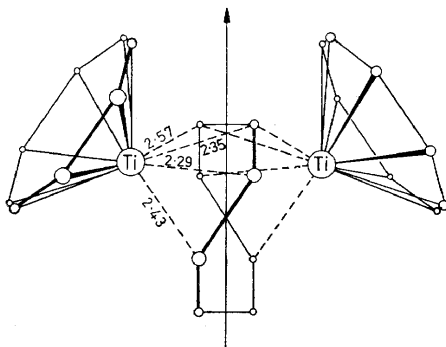
vom Typ $[(C_6H_5)_3P]_2Ni \cdot O_2$, in denen offensichtlich ein Sauerstoffmolekül gebunden ist. Diese Komplexe sind diamagnetisch, d.h. der Paramagnetismus des Sauerstoffs verschwindet bei der Komplexbildung.



Die gegenseitige Beeinflussung der Liganden in derartigen Komplexen wird an folgendem Beispiel besonders deutlich. Wie das Cyclooctadien-(1,5) kann auch Cyclooctatetraen an Nickel (O) gebunden werden, und zwar gelingt es bei tiefen Temperaturen, ein Bis(cyclooctatetraen)nickel (O) zu erhalten¹¹, das allerdings sehr wenig stabil ist und leicht in das (COT.Ni) übergeht. Läßt man auf das (COT)₂Ni/α,α'-Dipyridyl einwirken (H. Herrmann, F. Mietzsch), dann entsteht ein COT.NiDipy., in dem das Cyclooctatetraen andersartig als in den reinen COT-Komplexen gebunden ist. Unter dem Einfluß des gleichzeitig gebundenen Dipyridyls geht das Cyclo-octatetraen in das ebene Dianion über und damit verändert sich die chemische Reaktionsfähigkeit des Cyclooctatetraens grundlegend.



Das so gebundene Cyclooctatetraen reagiert genauso wie es als Dinatriumsalz reagiert. Abweichend vom eigentlichen Thema sei erwähnt, daß wir¹² analoge Beobachtungen beim Titan gemacht haben. Vom (COT)₃Ti₂ haben wir eine Röntgenstrukturanalyse²³, die zeigt, daß tatsächlich eingebnete COT-Ringe vorliegen.

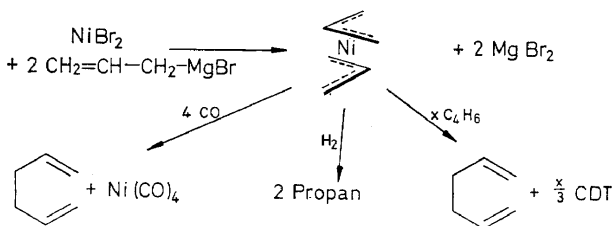


KOMBINATION VON σ - UND π -KOMPLEX-BINDUNG IN NICKELALLYLEN

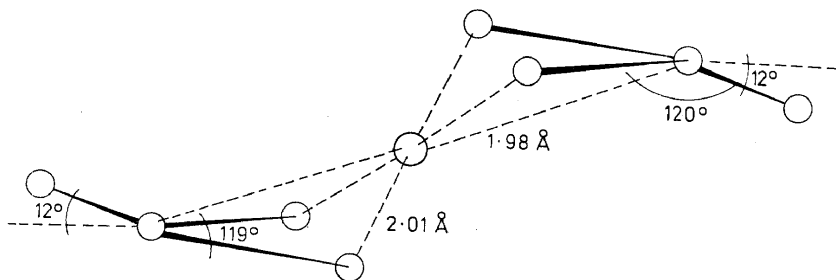
Die beiden bisher besprochenen Bindungstypen finden sich in gewissem Sinne bei den Übergangsmetallallylen wieder. Ich möchte aber sofort betonen, daß das Wirksamwerden der beiden Bindungstypen auf ein

UBER NICKELORGANISCHE VERBINDUNGEN

dynamisches Phänomen zurückgeführt werden muß. Wie Sie wissen, haben wir vor einigen Jahren gefunden¹⁴, daß ein "reines" Bis(π -allyl)nickel synthetisiert werden kann. -Der neuerdings gemachte Versuch¹⁵, den Ausdruck "isoleptisch" für Übergangsmetallallyle, die nur Allylgruppen als Liganden tragen, einzuführen, scheint mir sehr gewollt und philologisch falsch zu sein.



Bis(π -allyl)nickelsysteme treten als Sandwichverbindungen auf, wie die Röntgenstrukturanalyse¹⁶ des Bis(π -methallyl)nickels lehrte.



Das Bindungssystem im Bis(π -allyl)nickel kann man analog dem der Olefin-Metall-Komplexe beschreiben, wobei die wesentlichen Bindungsbeiträge vermutlich von einer Wechselwirkung von Metallorbitalen mit den bindenden und den nichtbindenden Orbitalen der Allylgruppen kommen, während die Wechselwirkung des Metallatoms mit dem antibindenden Orbital von geringerer Bedeutung sein dürfte.

Die ¹H-NMR-Spektren des Bis(π -allyl)nickels und des Bis(π -methallyl)nickels deuten daraufhin, daß je zwei Strukturisomere vorliegen, deren Mischungsverhältnis weitgehend unabhängig von der Temperatur zu sein scheint (Abbildung 1).

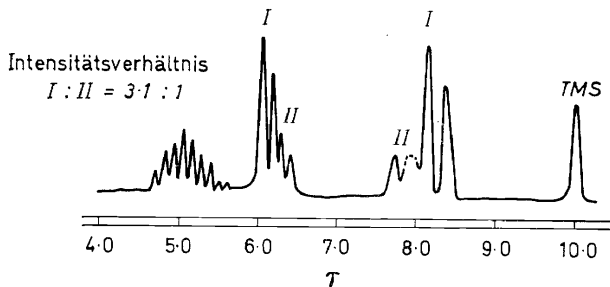
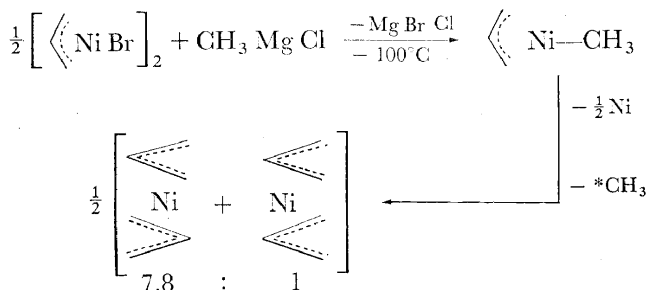


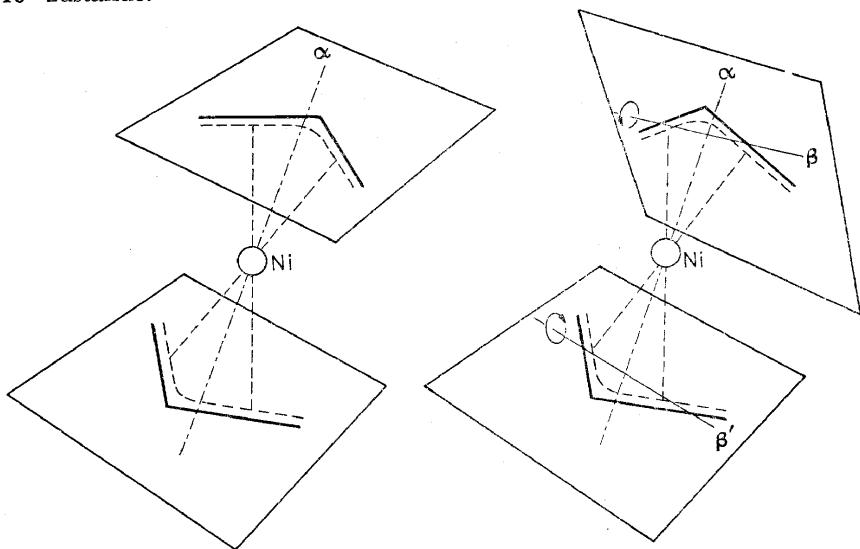
Abbildung 1. ¹H-NMR-Spektrum des Bis (π -allyl) nickel

Neuerdings ist es uns gelungen¹⁷, je eines der Isomeren in stark angereicherter Form zu gewinnen und aufgrund von Modellbetrachtungen die

Spektren den möglichen Isomeren zuzuordnen. Aus π -Allylnickelbromid und Methylgrignard läßt sich bei Temperaturen unter -100°C ein gut kristallisiertes π -Allylnickelmethyl herstellen¹⁸, das allerdings bei Temperaturen von -80°C bereits zu zerfallen beginnt.



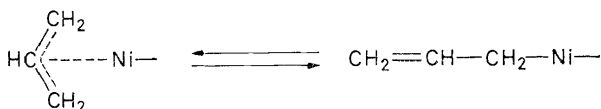
Das auf diesem Wege entstehende und in kristallisierter Form isolierbare Bis(π -allyl)nickel zeigt ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum, aus dem ein Isomerenverhältnis von 7,8:1 statt 3:1 abzulesen ist, d.h. der Zerfall des π -Allylnickelmethyls führt weitgehend stereospezifisch zu einem der beiden Isomeren—Ganz analog liegen die Verhältnisse beim Bis(π -methallyl)nickel, jedoch entsteht in diesem Fall das im normalen Gleichgewicht weniger bevorzugte Isomere als Hauptprodukt (0,5:1 statt 2,3:1)—Aufgrund dieser Ergebnisse zusammen mit Modellbetrachtungen haben wir folgende Zuordnung getroffen: Im normalen Isomergleichgewicht liegen eine *trans*- und eine *cis*-Form, und zwar im Verhältnis 3:1 vor. Beim Zerfall des π -Allylnickelmethyls entsteht bevorzugt die *trans*-Form, die langsam bis zur Einstellung des Gleichgewichts wieder in die *cis*-Form übergeht. Beim Übergang der *trans*- in die *cis*-Form werden die Allylgruppen um zwei Achsen gedreht. Um die Achse α der " σ -Bindung" kommt eine Drehung um 180° und um die in der Ebene der Allylgruppen liegende Achse β eine Drehung um je 10° zustande.



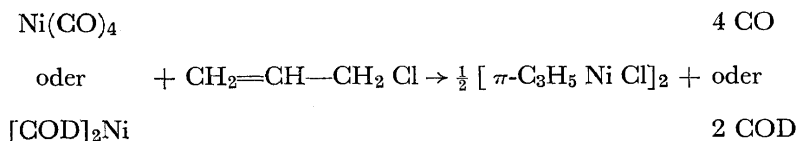
UBER NICKELORGANISCHE VERBINDUNGEN

Die Drehung um die β -Achse bewirkt, daß im *cis*-Isomeren die *syn*-H-Atome stärker und die *anti*-H-Atome schwächer abgeschirmt werden als beim *trans*-Isomeren.

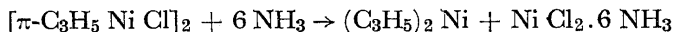
Bisher habe ich ausschließlich vom Bis(π -allyl)nickel gesprochen, dessen Bindungssystem sich im Chatt'schen Sinne analog wie bei den Olefin-Metall-Komplexen aus einem σ -Bindungs- und einem π -Bindungsanteil zusammensetzt. Damit wurde im Zusammenhang mit Bis(allyl)nickel noch nicht von einer Ni—C- σ -Bindung gesprochen, die jedoch allem Anschein nach ebenfalls eine wichtige Rolle spielt, und zwar dann, wenn Umlagerungen im Allylsystem eintreten. Gemeint ist der Übergang vom π -Allyl-system zum σ -Allylsystem.



Auch dieser Vorgang spielt nach allem, was wir bisher wissen, insbesondere bei katalytischen Reaktionen eine wichtige Rolle. Bei Untersuchungen über die katalytischen Eigenschaften von π -Allylnickelhalogeniden haben wir kürzlich beobachtet, daß diese Verbindungen, die man z.B. nach E.O. Fischer und G. Bürger¹⁹ aus Ni(CO)₄ und Allylhalogeniden oder besser noch aus Olefinkomplexen wie z.B. Bis(cyclooctadien)nickel(O) und Allylhalogeniden¹⁰ darstellen kann,

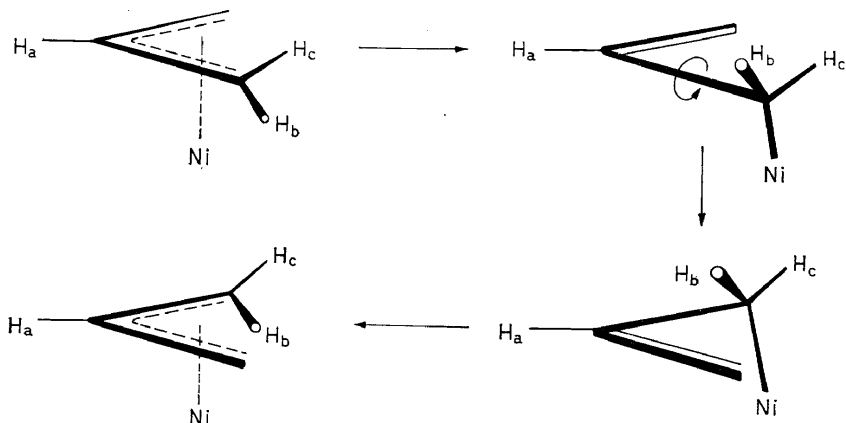


unter dem Einfluß von NH₃ glatt unter Bildung von Bis(π -allyl)-nickel und Nickelhalogenidammoniakat disproportionieren (U. Birkenstock).



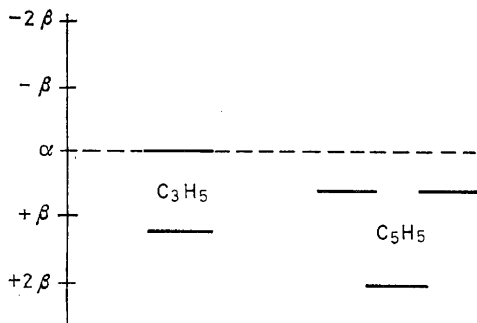
Der angegebene Reaktionsweg beinhaltet eine allgemein anwendbare Methode zur Gewinnung von Bis(π -allyl)nickelsystemen. Die Ausbeuten sind praktisch quantitativ. Untersucht man nun die ¹H-NMR-Spektren der auf diesem Wege gewonnenen und nicht weiter gereinigten Präparate, so findet man, daß statt des Spektrums einer Bis(π -allyl)nickelverbindung ein wesentlich einfacheres Spektrum mit nur zwei Signalen auftritt. Man erkennt im Falle des Bis(allyl)nickels nurmehr das Signal des *meso*-Protons als Quintett und ein Signal, das von den CH₂-Protonen stammt und zwischen den Signalen der typischen *syn*-bzw. *anti*-Protonen liegt, d.h. wir haben den sogenannten dynamischen Typ eines Metallallyls vorliegen, bei dem *syn*- und *anti*-Protonen nicht mehr unterscheidbar sind. Die genaue Untersuchung dieses Phänomens zeigte uns, daß das Bis(π -allyl)nickel durch kleine Mengen von NH₃ oder Pyridin dahingehend beeinflusst wird,

daß anhand des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums nur noch dynamische Allyle nachweisbar sind. Unter dem Einfluß desamins scheinen Umklappvorgänge folgender Art



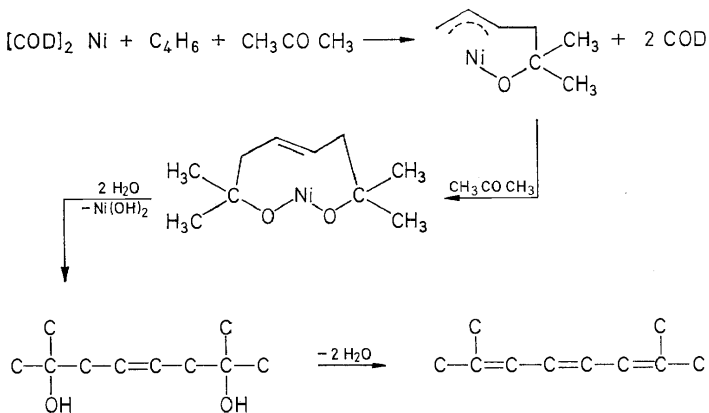
außerordentlich beschleunigt zu werden, so daß deren Frequenz höher als die mit dem Spektrometer beobachtbare Frequenz liegt und damit können *syn*- und *anti*-Protonen nicht mehr voneinander unterschieden werden, d.h. es tritt Äquilibrierung ein. Es gelingt ohne Schwierigkeit, das Amin wieder zu entfernen und dann wird aus dem dynamischen Bis(allyl)nickel wieder das normale Bis(π -allyl)nickel.

Im Hinblick auf die katalytische Aktivität der meisten Übergangsmetallallylsysteme und insbesondere der Allylnickel-systeme scheint ein kurzer Vergleich der besonderen Eigenschaften des Allylliganden mit denen des Cyclopentadienylliganden angebracht zu sein. Während die Cyclopentadienylmetallkomplexe allgemein sehr stabil und daher katalytisch kaum aktiv sind, gilt für Übergangsmetall-allyle genau das Gegenteil. Dieser Unterschied beruht vermutlich darauf, daß im Falle der Allylkomplexe ein reversibler Übergang von Ladung zwischen Metallatom und Ligand sehr leicht möglich ist, während das Cyclopentadienylradikal sehr stark bestrebt ist, in den anionischen Zustand überzugehen. Derartige Verhältnisse lassen sich bereits aus der Lage der Molekülorbitale im Energieschema ablesen.

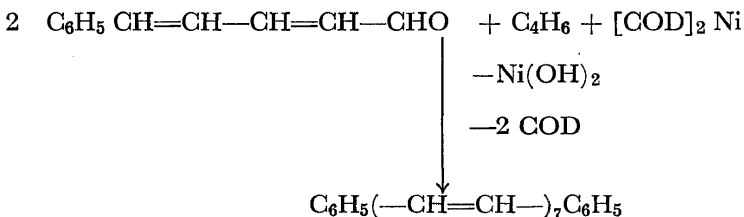


STÖCHIOMETRISCHE REAKTIONEN

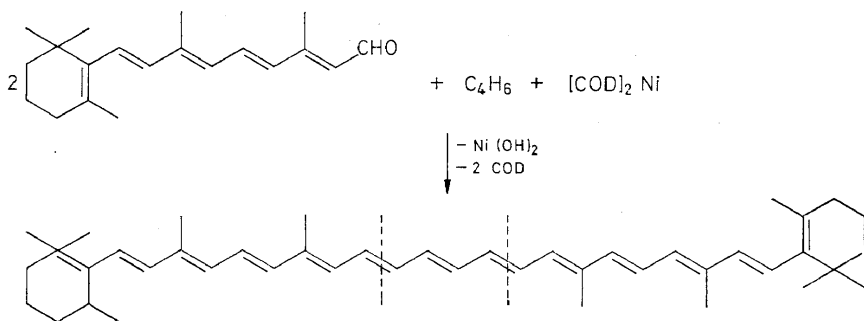
Die Bedeutung nickelorganischer Verbindungen bei der organisch-chemischen Synthese möchte ich im folgenden (Ortueta y Spiegelberg) zunächst an stöchiometrisch ablaufenden Reaktionen aufzeigen, bei denen π -Allylsysteme als Zwischenstufen angenommen werden müssen. Bei gleichzeitiger Einwirkung von Butadien und Carbonylverbindungen auf Olefin-Komplexe des Nickel(O), also z.B. auf $(\text{COD})_2\text{Ni}$ tritt eine Verknüpfung von je einem Molekül Butadien mit zwei Molekülen der Carbonylverbindung ein. Dabei bildet sich ein Nickeldialkoholat. Als Zwischenstufe tritt ein π -Allylnickelalkoholat auf, das als primäres Reaktionsprodukt einer Verknüpfung je eines Moleküls Butadien und Carbonylverbindung entsteht. Bei der Hydrolyse des Alkoholats gewinnt man substituierte *trans*-



Hexen(3)diol-(1,6), die ihrerseits leicht dehydratisiert werden können und dabei Polyene liefern. Geht man von ungesättigten Carbonylverbindungen aus, dann können nach dieser Methode Polyene mit sehr vielen Doppelbindungen aufgebaut werden. In diesem Sinne haben wir z.B. Phenylpentadienal mit Butadien verknüpft und schließlich 1,14-Diphenyltetradecaheptaen erhalten.



Ganz analog kann z.B. auch Vitamin-A-aldehyd mit Butadien umgesetzt werden. Als Polyen gewinnt man ein $\text{C}_{44}\text{H}_{58}$, ein um zwei Doppelbindungen erweitertes Homologes des β -Carotins.



KATALYTISCHE REAKTIONEN

Sehr viel größere Bedeutung haben nickelorganische Verbindungen naturgemäß dann, wenn sie unmittelbar als Katalysatoren wirksam sind oder wenn sie zumindest als Zwischenstufen bei katalytischen Prozessen auftreten.

Besonders anschauliche Beispiele hierfür sind die katalytisch oder wenigstens zum Teil katalytisch ablaufenden Synthesen von Ringverbindungen, bei denen "nackte" Nickelatome oder aber Nickelatome, an denen bestimmte Koordinationsstellen durch besondere Liganden besetzt sind, als Katalysatormatrizen wirken. Als "nacktes" Nickel bezeichnen wir²¹ ein solches, das zunächst zwar von Liganden wie z.B. Cyclododecatrien-(1,5,9) oder Cyclooctadien-(1,5) komplex gebunden ist, dessen Liganden aber während der katalytischen Reaktion quantitativ z.B. vom Butadien verdrängt werden können, so daß dann tatsächlich Nickelatome mit allen Koordinationsstellen für die Fixierung der Reaktionspartner zur Verfügung stehen.

"Nacktes" Nickel (I) reagiert in diesem Sinne bereits bei Temperaturen von -60 bis -40°C mit Butadien, und es bildet sich zunächst ein außerordentlich reaktionsfähiges Zwischenprodukt (II) aus je zwei Molekülen Butadien und einem Nickel-atom, das als solches zwar nicht isoliert werden konnte, dessen Auftreten aber durch die Ergebnisse aller weiteren Schritte sehr wahrscheinlich gemacht wird (*Abbildung 2*). Wir nehmen an, daß sich zwei Butadienmoleküle zu einer C_8 -Kette vereinigt haben und daß die Enden der Kette über π -Allylgruppen an das Nickel-atom gebunden sind. Die außerordentliche Reaktionsfähigkeit dieses Zwischenproduktes beruht vermutlich im wesentlichen auf sterischen Faktoren und weniger darauf, das Nickel-atom koordinativ ungesättigt ist, denn das Nickel im Bis- π -allylnickel ist in gleicher Weise koordinativ ungesättigt und dennoch ist dieser Komplex keineswegs so reaktionsfähig.

Wirkt auf das Zwischenprodukt (II) weiteres Butadien ein, dann wird ein drittes Molekül Butadien aufgenommen und es entsteht selbst bei den genannten tiefen Temperaturen ein in kristallisierter Form isolierbares Zwischenprodukt (III), das aus einem Nickelatom und einer über zwei π -Allylgruppen und eine Doppelbindung an das Metallatom gebundenen C_{12} -Kette besteht²². Unter dem Einfluß von Elektronendonatoren wie Phosphinen ($+20^\circ\text{C}$) oder Butadien (20 bis 100°C) tritt C—C Verknüpfung ein, und es entsteht bekanntermaßen Cyclododecatrien-(1,5,9) (IVa).

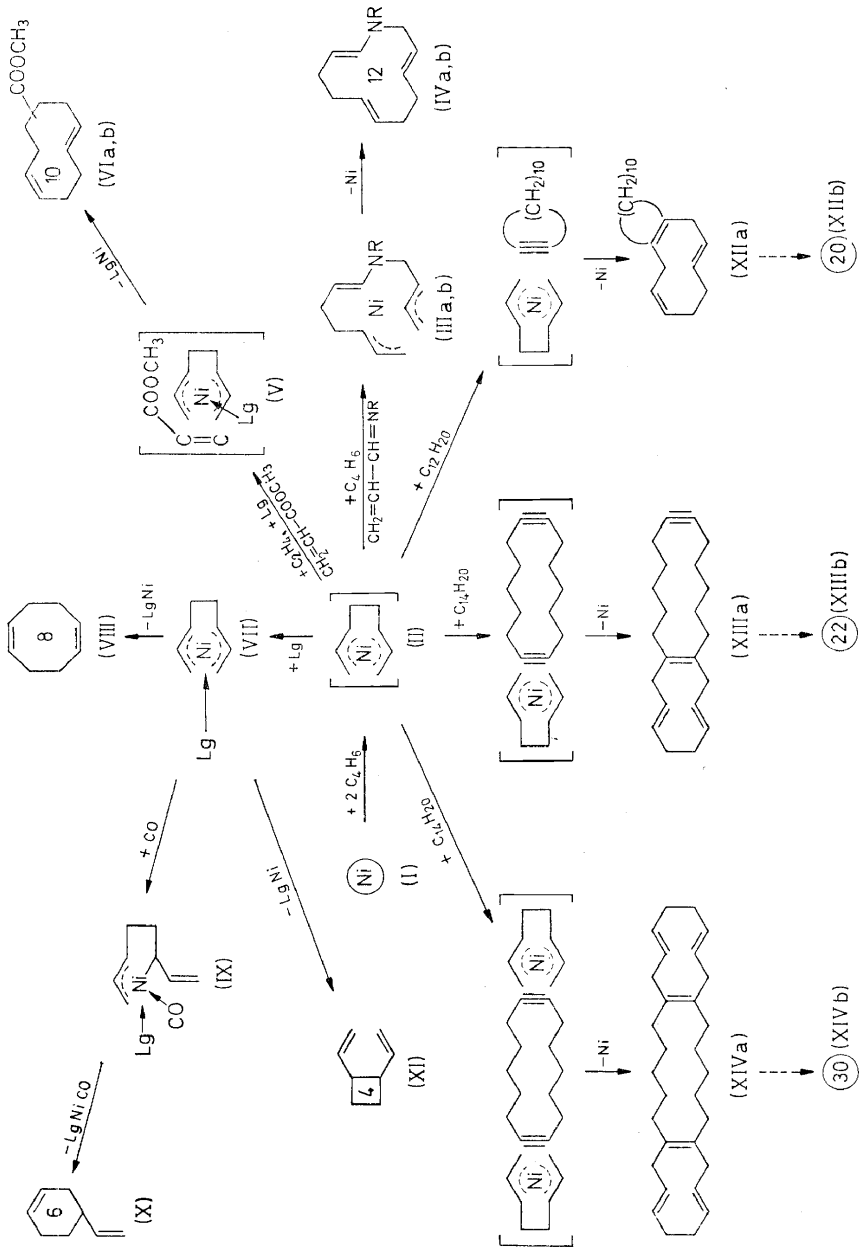


Abbildung 2.

Lenkt man nun die Reaktion so, daß zusammen mit dem Butadien auch andersartige Komponenten auf das Nickel einwirken, dann lassen sich in vielfältiger Form andere Ringverbindungen aufbauen. Von besonderem

Interesse sind Versuche, Komponenten, die funktionelle Gruppen oder Heteroatome enthalten, in den katalytischen Reaktionsablauf mit einzu-beziehen.

Erste Ergebnisse (B. Bogdanovic) liegen über die gleichzeitige Einwirkung von Butadien und Allylidenimininen auf "nacktes" Nickel vor. Zwar mit schlechten Ausbeuten aber immerhin nachweisbar konnte auf diesem Wege ein *N*-Propyl-azacyclododecatrien (IVb) synthetisiert werden, das formal aus einer Reaktion von (II) mit dem ungesättigten Imin hervorgeht.

Bekannt ist die Reaktion von Butadien und Äthylen am "nackten" Nickel²³, die zum *cis-trans*-Cyclodecadien-(1,5) (VIa) führt. In diesem Fall fängt das Äthylen nahezu quantitativ (II) ab, so daß praktisch kein weiteres Butadien mehr eingebaut wird. Auch in diesem Fall ist das Einbauen funktioneller Gruppen von Bedeutung. Es gelingt (C. Delliehausen), wenn man z.B. das Äthylen u.a. durch Acrylester ersetzt. In ausgezeichneten Ausbeuten kann man auf diesem Weg einen Cyclodecadiencarbonsäureester (VIb) herstellen, der als Mischung zweier Isomerer anfällt, die bei der Hydrierung einheitlich Cyclodecancarbonsäureester liefern.

Die Cyclotrimerisation des Butadiens geht in eine Cyclodimerisation über²³, wenn das als Katalysatormatrize wirkende "nackte" Nickel durch einen festsitzenden Liganden, der ganz bestimmte Voraussetzungen erfüllen muß, modifiziert wird. Sowohl elektronische als auch sterische Faktoren bestimmen die Wirksamkeit dieses zusätzlichen Liganden. Hohe Ausbeuten (95 %) an Cyclooctadien-(1,5) werden dann erzielt, wenn der Ligand 1. in dem bei tiefen Temperaturen isolierbaren Zwischen-produkt (VII) das zweifache π -Allylsystem dadurch zu stabilisieren vermag, daß er im Sinne einer back-donation vom Nickelatom Ladung übernimmt, und 2. in (VII) das Bis- π -allylsystem sterisch gegenüber dem Angriff weiterer Butadien-moleküle abschirmt. *Ortho*-substituierte Triarylphosphite und insbesondere das Tri-(2-biphenyl)-phosphit erfüllen diese Bedingungen optimal. Verschiebt man die Substitution von der *ortho*- über die *meta*- in die *para*-Stellung, dann erkennt man eindeutig, daß eine sterische und nicht eine elektronische Beeinflussung des Reaktionsgeschehens vorliegt, da die Wirksamkeit in der Reihenfolge *ortho* > *meta* > *para* absinkt.

Der elektronische Einfluß ist nachweisbar, wenn man die Wirksamkeit der zusätzlichen Liganden z.B. in folgender Reihe untersucht: Triphenylphosphit > Triphenylphosphin > Tricyclohexylphosphin. Je weniger der Ligand bereit ist, Ladung zu übernehmen, umso weniger vermag er das Bis- π -allylsystem zu stabilisieren und die Folge ist, daß sich π -Allyl- σ -allyl formen (IX) ausbilden können, die dann im Zuge der C—C-Verknüpfung und Verdrängung Vinylcyclohexen (X) liefern.

Ganz neuerdings ist es P. Heimbach und W. Brenner²⁴ gelungen, die Dimerisation des Butadiens so zu lenken, daß mit Ausbeuten von 40 % *cis*-1,2-Divinylcyclobutan (XI) entsteht. Entscheidend dabei ist, daß der Umsatz an Butadien während der Reaktion 80 % niemals überschreitet, da anderenfalls sofort eine Umlagerung des Divinylcyclobutans zum Cyclooctadien-(1,5) eintritt. Über den Mechanismus dieser möglicherweise auch über (VII) ablaufenden Verknüpfungsreaktion kann z.Z. noch kaum etwas gesagt werden.

Besonders schöne Beispiele für teilkatalytische Ringsynthesen sind

neuerdings aus Arbeiten von P. Heimbach und W. Brenner²⁵ hervorgegangen. Aufbauend auf der Beobachtung²³, daß sich Butadien und Butin (2) an Katalysatoren des beschriebenen Typs zum 4,5-Dimethylcyclo-decatrien-(1,4,7) zusammenlagern lassen, wurden analoge Umsetzungen jetzt aber mit Cycloalkinen ausgeführt, und es konnte gezeigt werden, daß sich auf diesem Wege in hohen Ausbeuten bicyclische und tricyclische Ringolefine (XIIa), (XIIIa) und (XIVa) aufbauen lassen. Das Prinzip beruht darauf, daß jeweils die C=C-Bindungen der Cycloalkine mit (II) zu einem Cyclodecatrien abreagieren. Allen nach dieser Methode herstellbaren Produkten ist gemeinsam, daß sie neben disubstituierten auch tetrasubstituierte Doppelbindungen enthalten, so daß eine partielle Hydrierung in allen Fällen zu mehrcyclischen Systemen führt, die an den Anellierungsstellen tetrasubstituierte Doppelbindungen aufweisen. Damit steht der Weg offen, im Zuge einer Spaltung mit Ozon Di- und Tetraketone vielgliedriger Ringe zu gewinnen, die wiederum durch Wolf-Kishner Reduktion in vielgliedrige monocyclische Kohlenwasserstoffe überführt werden können. P. Heimbach und W. Brenner haben diesen Weg mit Erfolg beschrieben und ausgehend von Butadien und Cyclododecin bzw. Cyclotetradecadiin mit Ausbeuten von 65% über alle Stufen Cyclo-eicosan, Cyclodocosan und Cyclotriacontan synthetisiert.

Durch katalytische oder teilkatalytische Prozesse, in jedem Fall aber über nickelorganische Verbindungen als Zwischenstufen lassen sich somit Ringverbindungen aufbauen, die 4, 6, 8, 10, 12, 20, 22, oder 30 C-Atome als Ringglieder enthalten. Unter bestimmten Bedingungen können auch Hetero-atome eingebaut oder aber funktionelle Gruppen, die nicht am Reaktionsgeschehen teilnehmen, in das Gerüst mit aufgenommen werden.

Literatur

- ¹ K. Ziegler und H. G. Gellert. *Liebigs Ann. Chem.* **567**, 195 (1950).
- ² (a) K. Ziegler. *Brennstoff-Chem.* **35**, 321 (1954).
(b) K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil und H. Martin. *Angew. Chem.* **67**, 541 (1955).
- ³ K. Ziegler, H. G. Gellert, E. Holzkamp, G. Wilke, E. W. Duck und W.-R. Kroll. *Liebigs Ann. Chem.* **629**, 172 189 (1960).
- ⁴ J. Chatt u. B. L. Shaw. *J. Chem. Soc.* 705 (1959).
- ⁵ (a) G. Herrmann, Dissertation T. H. Aachen 1963.
(b) G. Wilke u. G. Herrmann. *Angew. Chem.* **78**, 591 (1966).
- ⁶ G. Wilke u. H. Schott. *Angew. Chem.* **78**, 592 (1966).
- ⁷ J. Chatt u. B. L. Shaw. *J. Chem. Soc.* 1718 (1960).
- ⁸ J. Chatt u. L. A. Duncanson. *J. Chem. Soc.* 2939 (1953).
- ⁹ (a) H. Dietrich u. H. Schmidt. *Naturwissenschaften* **52**, 301 (1965).
(b) C. J. Cook, Ch. H. Koo, S. C. Nyburg u. M. T. Shioimi, *Chem. Comm.* 426 (1967).
(c) H. Dierks u. H. Dietrich *Z. Kristallogr. Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem.* **122**, 1 (1965).
- ¹⁰ G. Wilke, H. Schott u. P. Heimbach. *Angew. Chem.* **79**, 62 (1967).
- ¹¹ B. Bogdanović, M. Kröner u. G. Wilke. *Liebigs Ann. Chem.* **699**, 1, 15 (1966).
- ¹² H. Breil u. G. Wilke. *Angew. Chem.* **78**, 942 (1966).
- ¹³ H. Dietrich u. H. Dierks. *Angew. Chem.* **78**, 943 (1966).
- ¹⁴ G. Wilke u. B. Bogdanović. *Angew. Chem.* **73**, 756 (1961).
- ¹⁵ J. K. Beconsall, B. E. Job u. S. O'Brien. *J. Chem. Soc.* 423 (1967).
- ¹⁶ H. Dietrich u. R. Uttech. *Z. Kristallogr., Kristallogeometr., Kristallphysik, Kristallchem.* **122**, 112 (1965).
- ¹⁷ H. Bönemann, B. Bogdanović u. G. Wilke. *Angew. Chem.* **79**, 817 (1967).
- ¹⁸ B. Bogdanović, H. Bönemann u. G. Wilke. *Angew. Chem.* **78**, 591 (1966).
- ¹⁹ E. O. Fischer u. G. Burger. *Chem. Ber.* **94**, 2409 (1961).

G. WILKE

- ²⁰ G. Wilke, B. Bogdanović *et al.* *Angew. Chem.* **78**, 157-166 (1966).
- ²¹ G. Wilke *et al.* *Angew. Chem.* **75**, 1, 15 (1963).
- ²² G. Wilke, M. Kröner u. B. Bogdanović. *Angew. Chem.* **73**, 755 (1961).
- ²³ G. Wilke, P. Heimbach *et al.* *Angew. Chem.* **75**, 1, 18, 19 (1963).
- ²⁴ P. Heimbach u. W. Brenner. *Angew. Chem.* **79**, 813-814, 814-815 (1967)
- ²⁵ P. Heimbach u. W. Brenner. *Angew. Chem.* **78**, 983-984 (1966).