

Cyclooligomerisation von Butadien und Übergangsmetall- π -Komplexe

VON PRIV.-DOZ. DR. G. WILKE

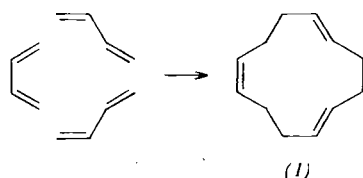
MAX-PLANCK-INSTITUT FÜR KOHLENFORSCHUNG, MÜLHEIM/RUHR

NACH ARBEITEN VON B. BOGDANOVIĆ, P. BORNER, H. BREIL, P. HARDT, P. HEIMBACH, G. HERRMANN, H.-J. KAMINSKY, W. KEIM, M. KRÖNER, HERBERT MÜLLER, ERNST WILLI MÜLLER, W. OBERKIRCH, J. SCHNEIDER, J. STEDEFEDER, K. TANAKA, K. WEYER UND G. WILKE[*]

Es wird über Fortschritte auf dem Gebiet der Synthese und der Reaktionen einiger mittlerer Kohlenstoffringe berichtet sowie im Zusammenhang damit über neuartige π -Komplexe von Übergangsmetallen. Mit Hilfe katalytischer Verfahren können Cyclododeca-1.5.9-trien, Cycloocta-1.5-dien und Cyclododeca-1.5-dien aus Butadien bzw. aus Butadien und Äthylen außerordentlich leicht dargestellt werden.

Einleitung

Ausgangspunkt der vorliegenden Arbeit war die überraschende Beobachtung, daß ein Ziegler-Katalysator [1,2] aus Titansäure-tetrabutylester und Aluminiumtriäthyl, der Äthylen zu 1-Buten dimerisiert [3], Butadien glatt in ein 1.2-Polybutadien [4–6] umwandelt. Äthylen und Butadien reagieren demnach mit demselben Katalysator verschieden. Dies regte dazu an, zu prüfen, wie sich umgekehrt ein für die Äthylen-Polymerisation typischer Katalysator [7] gegenüber Butadien verhält. Ein entsprechender Versuch wurde Ende 1955 gemacht. Den Katalysator stellte man aus Titantetrachlorid und Diäthylaluminiumchlorid (Ti:Al = 1:4,5) in einem inerten Kohlenwasserstoff her. Er überführt Äthylen rasch in Polyäthylen. Butadien reagiert ebenfalls lebhaft, jedoch wird in Ausbeuten von über 80 % ein Trimeres des Butadiens gebildet, und zwar das einheitliche trans,trans,cis-Cyclododeca-1.5.9-trien (1) [8,9].



[*] Der Verfasser dankt den genannten Herren herzlich für die begeisterte Mitarbeit.

[1] Die Katalysatoren wurden von den Entdeckern „Metall-organische Mischkatalysatoren“ genannt, siehe K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil u. H. Martin, *Angew. Chem.* 67, 426, 541, 543 (1955).

[2] G. Natta führte später den heute allgemein angewendeten Ausdruck „Ziegler-Katalysatoren“ ein: *Ital. Pat.* 535712 (8. Juni 1954).

[3] H. Martin, *Angew. Chem.* 68, 306 (1956).

[4] Im Zusammenhang mit Ziegler-Katalysatoren wurde die Struktur eines 1.2-Polybutadiens erstmals von G. Natta diskutiert; *Makromolekulare Chem.* 16, 213, 232 (1955).

[5] G. Wilke, *Angew. Chem.* 68, 306 (1956).

[6] Belg. Pat. 549 554, *Ital. Pat.* 538 453 (Montecatini).

[7] K. Ziegler u. H. Martin, *Makromolekulare Chem.* 18/19, 186 (1955).

[8] G. Wilke, *Angew. Chem.* 69, 397 (1957).

[9] Ein Cyclododecatrien wurde erstmals von H. W. B. Reed erwähnt, jedoch konnte die Verbindung nicht rein hergestellt werden, so daß ein einwandfreier Nachweis nicht möglich war: *J. chem. Soc. (London)* 1954, 1931.

Damit war ein zweites Mal eine Art Antagonismus im Verhalten von Äthylen und Butadien gefunden worden. Viel interessanter jedoch war die Entdeckung dieser ungewöhnlich glatten Synthese eines mittleren Kohlenstoffringes.

Wie sich nachträglich zeigte, hatte man zu dieser Zeit bereits in mehreren Laboratorien das Verhalten von Butadien und Isopren gegenüber Ziegler-Katalysatoren geprüft. Bei diesen Untersuchungen war das Ziel jedoch die Synthese neuer Kautschukarten gewesen. Als besonderer Erfolg dieser Bemühungen kann die Synthese eines 1.4-cis-Polyisoprens [10] genannt werden, das mit dem Naturkautschuk weitgehend identisch ist. Andererseits zeigten diese Untersuchungen, daß auch Butadien mit Ziegler-Katalysatoren aus Titantetrachlorid und Diäthylaluminiumchlorid in ein 1.4-trans-Polybutadien [11] umgewandelt werden kann. Hierzu sind aber Katalysatoren notwendig, die wesentlich weniger Diäthylaluminiumchlorid (z. B. Ti:Al = 1:0,5 bis 1) enthalten. Ändert man das Molverhältnis (Ti:Al = 1:0,5 bis 1:5), so bilden sich immer weniger Polymere, und schließlich entsteht fast ausschließlich das genannte cyclische Trimer.

Offensichtlich gelten bei dieser Ringsynthese die normalerweise bei der Herstellung mittlerer Ringe bekannten Gesetzmäßigkeiten [12, 13] nicht, d. h. die Widerstände, die der Bildung eines mittleren Ringes entgegenstehen könnten, werden entweder durch den Katalysator [14] überwunden oder aber sie treten bei der Bildung dieses dreifach ungesättigten Ringes gar nicht auf. (Vgl. hierzu auch die Bildung des Cyclooctatetraens aus Acetylen nach Reppe.)

[10] S. E. Horne jr., I. P. Kiehl, I. I. Shipman, V. L. Folt u. C. F. Gibbs, *Ind. Engng. Chem.* 48, 784 (1956).

[11] Belg. Pat. 543 292 (Goodrich-Gulf Comp.).

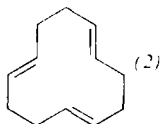
[12] L. Ruzicka et al., *Helv. chim. Acta* 9, 249, 339, 389, 499 (1926).

[13] K. Ziegler u. R. Aurnhammer, *Liebigs Ann. Chem.* 513, 43 (1934); K. Ziegler u. W. Hechelhammer, *ibid.* 528, 114 (1937).

[14] Prinzip der „Cyclisierung mit Hilfsbindung“: K. Ziegler in: *Houben-Weyl; Methoden der organischen Chemie*. Verlag Thieme, Stuttgart 1955, Bd. IV, S. 746, 785.

Im weiteren Verlauf der Untersuchungen (*H. Breil*) wurden andere, zum Teil noch wirksamere Cyclisationskatalysatoren entwickelt. Ein solcher entsteht z. B., wenn man zunächst Diäthyl-aluminiumhydrid auf Aluminiumchlorid in Benzol einwirken läßt und anschließend mit Titan-tetrachlorid versetzt. Leitet man in die so erhaltene Suspension bei 40 °C und Normaldruck Butadien ein (starkes Kühlen ist notwendig), so können mit 1 g Titan im Katalysator 800 bis 1200 g Butadien/Std. umgesetzt und zu 90 bis 95 % in Cyclododecatrien verwandelt werden. Die Reaktion läuft also bei hoher Selektivität sehr schnell ab. Einen anderen gut wirksamen Katalysator ohne aluminiumorganische Verbindung erhält man durch mehrstündiges Verrühren von Calciumhydrid und Aluminiumchlorid in Benzol und anschließende Zugabe von Titan-tetrachlorid (300 bis 500 g Butadien pro Std. und g Titan, 80–85 % Cyclododecatrien).

Ein vierter Katalysator schließlich (*H. Müller*) aus Chromylchlorid und Aluminiumtriäthyl in Benzol liefert eine Mischung aus 60 Teilen all-trans- (2) und 40 Teilen trans,trans,cis-Cyclododecatrien. Die Komponenten können leicht getrennt werden, da das all-trans-Isomere etwas niedriger siedet als das trans,trans,cis-Derivat und überdies vorzüglich kristallisiert.



Es sei vorweggenommen, daß es später gelang, auch noch ein drittes der vier möglichen Stereo-Isomeren, das cis,cis,trans-Cyclododecatrien herzustellen. Dieses ist jedoch bisher noch schwer zugänglich und so wenig untersucht, daß sich alle folgenden Angaben nur auf die „beiden Isomeren“, das all-trans- und trans,trans,cis-Cyclododecatrien beziehen. Tabelle 1 gibt einige Eigenschaften der drei Isomeren wieder.

Tabelle 1. Eigenschaften dreier Isomere des Cyclododeca-1.5.9-triens

Cyclododecatrien	Fp [°C]	Kp ₁₀ [°C]	n _D ²⁰
all-trans	+ 34	96	1,5005 [*]
trans, trans, cis	–16,8	98	1,5078
cis, cis, trans	–9 bis –8	106	1,5129

[*] Extrapoliert aus einer Mischungsreihe von all-trans- und trans, trans, cis-Cyclododecatrien

Die Konfigurationen lassen sich aus den IR-Spektren ableiten, wenn man die Stärke der entsprechenden Extinktionen berücksichtigt. *Greenwood* und *Morris* [15], die kürzlich meinten, das zuerst aufgefundene Cyclododecatrien hätte die cis,cis,trans-Konfiguration, haben dies offenbar nicht beachtet und sich daher geirrt.

Charakteristisch für beide Isomere des Cyclododecatriens ist die Addition von Silbernitrat. Beim Zutropfen von trans,trans,cis-Cyclododecatrien und trans,trans,trans-Cyclododecatrien zu einer alkoholischen Lösung von Silbernitrat fallen sofort kristallisierte Komplexe der Formel CDT·2 AgNO₃ [*] aus. Der Komplex des

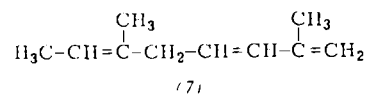
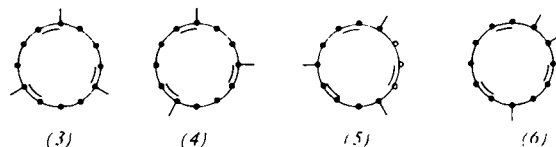
[15] *N. N. Greenwood* u. *J. H. Morris*, J. chem. Soc. (London) 1960, 2922.

[*] Im folgenden bedeutet: CDT = Cyclododeca-1.5.9-trien; COD = Cycloocta-1.5-dien; COT = Cyclooctatetraen; CDD = Cyclodeca-1.5-dien.

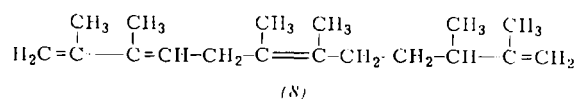
all-trans-Cyclododecatriens kann unverändert aus Alkohol umkristallisiert werden, während der aus trans,trans,cis-Cyclododecatrien beim Umkristallisieren 1 Mol Silbernitrat verliert. Mit wäßriger Natriumchlorid-Lösung lassen sich die Isomeren aus den Komplexen zurückgewinnen.

Cyclische und offenkettige Olefine aus Methylbutadienen

Die Übertragung der bei der Trimerisation gewonnenen Erfahrungen auf Methylbutadiene (*H. Müller, J. Kaminsky*) zeigte, daß die Substitution des konjugierten Systems mit Methylgruppen das Reaktionsgeschehen entscheidend beeinflusst. Isopren, Piperylen und 2.3-Dimethylbutadien lassen sich nicht mit ähnlich hoher Selektivität in Stoffe mit zwölfgliedrigen Kohlenstoffringen überführen wie Butadien. Immerhin konnten aus Isopren und Piperylen Mischungen stereoisomerer Trimethylcyclododecatriene, (3) bis (6), gewonnen werden. Beim Isopren tritt unter anderem ein offenkettiges Dimeres (7) auf.



Das 2.3-Dimethylbutadien fällt ganz aus der Reihe, denn es liefert z. B. mit dem eingangs erwähnten chromhaltigen Katalysator in guten Ausbeuten ein offenkettiges Trimeres (8).



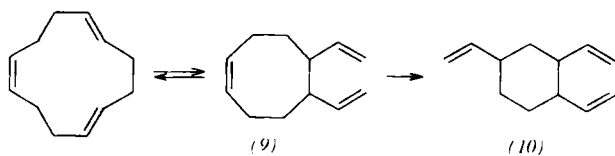
Bei der Bildung von (7) und (8) löst der Katalysator neben der C–C-Verknüpfung auch eine Wanderung von Wasserstoffatomen aus. Die Struktur der offenkettigen und cyclischen Verbindungen wurde durch Abbaureaktionen sichergestellt.

Isomerisierung der Cyclododeca-1.5.9-triene; Trivinylcyclohexan und Divinylcycloocten

Mit den üblicherweise zur Isomerisierung von Olefinen angewendeten Methoden ließen sich die zwei Cyclododecatriene nicht ineinander umlagern. Sie erwiesen sich als außerordentlich stabil. Eine Isomerisierung tritt jedoch ein, wenn man Chrom(III)-acetylacetonat in Gegenwart eines der beiden Cyclododecatriene mit Aluminiumtriäthyl umsetzt und die Mischung dann auf 200 °C erhitzt. Unter diesen Bedingungen wird das all-

trans-Cyclododecatrien langsamer umgewandelt als das trans,trans,cis-Cyclododecatrien, beide Isomere gehen zum Teil ineinander über, hauptsächlich aber werden sie in isomere Verbindungen umgelagert, deren Konstitution bisher noch nicht genau bekannt ist. Sehr wahrscheinlich treten Ringabschnürungen ein. Allem Anschein nach ist das all-trans-Cyclododecatrien die stabilere Form.

Im Zusammenhang mit der katalytischen Isomerisierung war es von Interesse, die thermische Stabilität der beiden Cyclododecatriene zu prüfen [*] [16]. Beide Verbindungen konnten bei 20 Torr unverändert durch ein auf 400 °C erhitztes und mit Drahtwendeln aus V₂A-Stahl gefülltes Rohr destilliert werden. Erst oberhalb dieser Temperatur entstanden kleine Anteile neuer Verbindungen. Bei 500 °C veränderten sich vom trans,trans,cis-Cyclododecatrien etwa 20 %, vom all-trans-Cyclododecatrien etwa 5 %, d. h. auch thermisch ist das all-trans-Cyclododecatrien das stabilere Isomere. Die Umwandlungsprodukte siedeten etwa 20 °C tiefer als die Cyclododecatriene und lassen sich leicht abtrennen. Die Strukturaufklärung lehrte, daß Mischungen von cis,trans-isomeren 1.2.4-Trivinylcyclohexanen (10) gebildet worden waren.



Diese Reaktion konnte bei kontinuierlicher Arbeitsweise mit Ausbeuten von 90 bis 95 % verwirklicht werden. Man verwendete dazu eine Apparatur, in der die bei einmaligem Durchgang entstandenen Trivinylcyclohexane sofort destillativ abgetrennt und die unveränderten Anteile zurückgeführt wurden. Theoretisch sind vier isomere 1.2.4-Trivinylcyclohexane denkbar. Gaschromatographisch ließen sich tatsächlich vier Komponenten nachweisen. Der Strukturbeweis beruht u. a. darauf, daß die durch Hydrierung erhaltenen Triäthylcyclohexane bei der Dehydrierung in 1.2.4-Triäthylbenzol übergehen. Auf diesem Weg ließ sich die Stellung der drei Vinylgruppen in den Trivinylcyclohexanen eindeutig festlegen.

Der sehr einheitliche Verlauf der thermischen Isomerisierung des Cyclododecatriens ist auffällig. Er läßt sich aber verstehen, wenn man als ersten Reaktionsschritt eine Cope-Umlagerung [17] zum Divinylcycloocten (9) annimmt, das dann in Trivinylcyclohexan übergeht. So wird die 1.2.4-Stellung der Substituenten verständlich. In der Tat lieferte die sorgfältige Fraktionierung von ca. 5 kg des bei der thermischen Isomerisierung anfallenden Rohproduktes ca. 100 g eines zwischen 1.2.4-Trivinylcyclohexan und Cyclododecatrien siedenden Kohlenwasserstoffs, der mit großer Wahrscheinlichkeit ein 1.2-Divinylcycloocten (9) ist. Die exakte Konstitutionsermittlung durch Abbau und Synthese steht noch aus. Je-

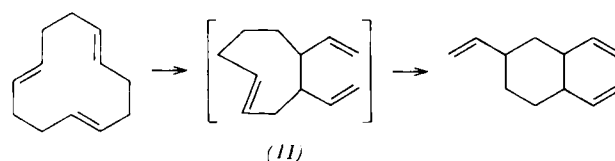
[*] Diese Versuche wurden in Zusammenarbeit mit Dr. R. Rienäcker ausgeführt.

[16] R. Rienäcker, Dissertation, Universität Bern, 1958.

[17] A. C. Cope u. E. M. Hardy, J. Amer. chem. Soc. 62, 441 (1940).

doch stimmen alle bisher bekannten Eigenschaften mit der vorgeschlagenen Struktur überein. Bemerkenswert ist das Verhalten des Divinylcyclooctens unter den Bedingungen der thermischen Isomerisierung von Cyclododecatrien: es liefert sowohl trans,trans,cis-Cyclododecatrien als auch Trivinylcyclohexan. Demnach stellt sich vermutlich bei der hohen Temperatur ein Gleichgewicht zwischen Cyclododecatrien und Divinylcycloocten ein, das jedoch laufend durch die Bildung von 1.2.4-Trivinylcyclohexan gestört wird. Da dieser zweite Schritt offensichtlich nicht reversibel ist, geht Cyclododecatrien quantitativ in Trivinylcyclohexan über.

Divinylcycloocten konnte bisher nur bei der thermischen Isomerisierung des trans,trans,cis-Cyclododecatriens isoliert werden. Eine plausible Erklärung dafür wäre, daß bei der Cope-Umlagerung des all-trans-Cyclododecatriens ein Divinylcycloocten mit einer trans-Doppelbindung (11) im Ring gebildet werden muß.



Dieses sollte so stark gespannt sein, daß es sofort weiterreagiert und vermutlich daher nicht nachgewiesen werden kann. Dagegen entsteht aus dem trans,trans,cis-Cyclododecatrien ein Divinylcycloocten mit einer cis-Doppelbindung im Ring, wenn die Cope-Umlagerung an den beiden trans-Doppelbindungen des Cyclododecatriens einsetzt. Die Umwandlung dieses Divinylcyclooctens in Trivinylcyclohexan verläuft langsamer, so daß es in meßbaren Mengen als Zwischenprodukt auftritt. Die hohe für die Reaktion erforderliche Temperatur (500 °C) spricht übrigens dafür, daß die Cope-Umlagerung nicht durch Spannungen in den Cyclododecatrienen erleichtert wird.

Perhydro-9b-boraphenalen

Die Stuart-Briegleb-Modelle der Cyclododeca-1.5.9-triene lassen sich ohne Schwierigkeit aufbauen und insbesondere die Modelle des all-trans-, und des trans,trans,cis-Isomeren sind leicht beweglich. Im Zentrum beider Modelle erkennt man einen freien Raum.

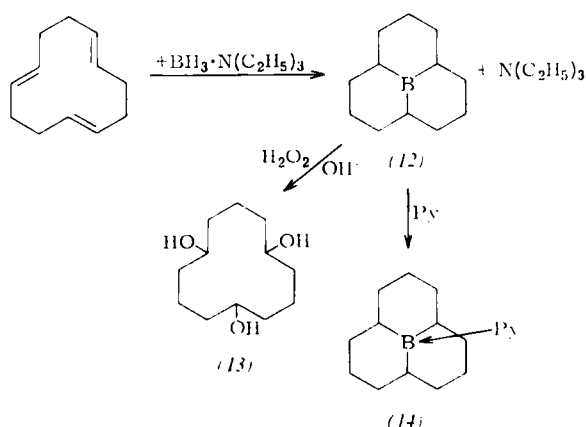
Damit steht im Einklang, daß die Hydroborierung [*] der Cyclododecatriene, und zwar besonders glatt die des all-trans-Isomeren, z. B. mit N-Triäthylborazan, zu einem Perhydro-9b-boraphenalen (12) führt.

Unter der Voraussetzung, daß das Boratom auch in dieser Verbindung seine drei Valenzen gemäß einer sp²-Hybridisierung ausbreitet – normale Bortrialkyle sind trigonal-planar gebaut [18] – wird tatsächlich das Zentrum des zwölfgliedrigen Ringes durch das Boratom besetzt. Damit stimmt überein, daß die Dichte der „Zentro-Bor“-Verbindung ($d_4^{25} = 0,936$) erheblich höher als

[*] Diese Versuche wurden in Zusammenarbeit mit Dr. R. Köster ausgeführt. Das Ergebnis wurde erstmals von R. Köster und von G. Wilke in Parallelvorträgen anlässlich des XVI. Internationalen Kongresses für reine und angewandte Chemie, 1957, in Paris bekanntgegeben. Siehe auch Angew. Chem. 69, 684 (1957).

[18] H. A. Levy u. L. O. Brockway, J. Amer. chem. Soc. 59, 2085 (1937).

die des Cyclododecatriens ($d_4^{25} = 0,888$) und vor allem auch höher als die vergleichbarer Bor-tri-n-alkyle ist, d.h. mit der Zunahme des Molgewichts geht keine entsprechende Zunahme des Molvolumens einher. Vernachlässigt man die zwischenmolekularen Kräfte (die die Dichte beeinflussen könnten), so läßt die beobachtete



Dichtezunahme den Schluß zu, daß trotz des Einbaus eines BH_3 -Moleküls in das Cyclododecatrien dessen Raumbedarf nicht entsprechend angestiegen ist, was am einfachsten durch das Ausfüllen eines vorher vorhandenen Lochs erklärt werden kann.

Bemerkenswert ist, daß aus den beiden trifunktionellen Verbindungen Cyclododecatrien und „ BH_3 “ praktisch quantitativ eine monomere Verbindung entsteht. Das all-trans-Cyclododecatrien scheint für die Aufnahme eines BH_3 -Moleküls geradezu prädestiniert zu sein.

Die Oxydation mit alkalischer H_2O_2 -Lösung in Methanol liefert glatt ein offenbar sterisch einheitliches, gut kristallisierendes Cyclododecanetriol ($F_p = 183,5 - 184^\circ\text{C}$), dessen Hydroxylgruppen höchstwahrscheinlich an C-1, C-5 und C-9 stehen (13). Das chemische Verhalten der „Zentrobör“-Verbindung deutet darauf hin, daß das Boratom durch die umliegenden Ringatome abgeschirmt wird. So wird die Verbindung von Wasserstoff unter Druck in Gegenwart von Triäthylamin bei 200 bis 220°C nicht angegriffen, während normale Bortrialkyle so in N-Triäthylborazan und den Kohlenwasserstoff gespalten [19] werden, der den Alkylresten zugrundeliegt. Dennoch läßt sich die vierte Koordinationsstelle des Boratoms im Perhydro-9b-boraphenalen durch Elektronendonatoren, z.B. Pyridin (14) besetzen, d.h. das Boratom vermag in ein sp^3 -Hybrid überzugehen, obwohl es im Ring fixiert ist.

Überlegungen zum Ablauf der Cyclododecatrien-Synthese und ein erster Modellversuch

Die ungemein glatte Bildung von Cyclododecatrienen aus Butadien unter dem Einfluß der genannten Katalysatorsysteme regte zu Spekulationen und Experimenten an, welche die Aufklärung des Reaktionsablaufs zum Ziel hatten. Da die Katalysatoren andere Olefine zu

Makromolekülen polymerisieren, könnte man daran denken, die Reaktion als schrittweise Addition dreier Butadienmoleküle zu deuten, d.h. als normale Kettenpolymerisation mit Abbruch der Kette durch Cyclisierung nach dem dritten Schritt. Das setzt voraus, daß das Ende der Kette in jedem Fall zum Kettenanfang zurückfindet, wie das z.B. bei der Acyloinkondensation nach Prelog [20] vermutlich auf der Oberfläche des metallischen Natriums geschieht. Gegen eine solche Annahme spricht die Erfahrung, daß aus α,ω -bifunktionellen, gesättigten Polymethylenketten mittlere und höhere Ringe nur unter Anwendung des Verdünnungsprinzips [13] erhalten werden. Dies gilt in gewissem Umfang auch für die Acyloinkondensation. Bei der neuen Synthese des Cyclododecatriens dagegen liegt das Butadien in hoher Konzentration im Reaktionsgemisch vor. Bei neuerdings gefundenen Varianten mit Katalysatoren, die Nickel enthalten (siehe unten), kann Butadien sogar unter Druck eingesetzt werden. Dennoch läßt sich auf Grund dieser Tatsache die Möglichkeit des Ringschlusses einer wachsenden Kette nicht mit Sicherheit ausschließen. Bisher liegen keine systematischen Untersuchungen über die Ringbildungstendenz mehrfach ungesättigter Ketten vor.

Für die Bildung des Cyclododecatriens kann man sich noch einen zweiten Weg vorstellen, bei dem vermutlich die gleichen aktiven Zentren an den metallorganischen Mischkatalysatoren wirksam sind wie bei der Polymerisation von Äthylen und α -Olefinen [21–23], der sich aber dennoch von der Polymerisation unterscheidet: die in den Katalysatoren in niedrigen Wertigkeitsstufen vorliegenden Übergangsmetalle werden bestrebt sein, ihr Elektronensystem soweit wie möglich zur nächsthöheren Edelgaskonfiguration aufzufüllen. Dies wird dazu führen, daß die Atome der Übergangsmetalle an den π -Elektronensystemen der konjugierten Doppelbindungen der Butadienmoleküle anteilig werden, d.h. es bilden sich π -Elektronenkomplexe. Dabei könnten die drei zur Cyclododecatrien-Bildung notwendigen Butadienmoleküle in eine für den Ringschluß günstige Ausgangslage kommen und überdies in einen aktivierten Zustand, aus dem heraus sich die drei neuen C–C-Bindungen formieren. Durch die C–C-Verknüpfung gehen Doppelbindungen und damit π -Elektronen verloren. Das fertige Cyclododecatrien ist daher schwächer an das Übergangsmetall gebunden. Es löst sich entweder von selbst ab, oder es wird durch neues Butadien verdrängt.

Die Richtigkeit dieser Vorstellungen konnte durch Versuche mit Nickelkatalysatoren (siehe unten) bewiesen werden. Für Katalysatoren, die Titan oder Chrom enthalten, steht ein entsprechender Beweis noch aus. Immerhin gelang ein erster Modellversuch mit dem aus Chromylchlorid und Aluminiumtriäthyl hergestellten Katalysator. Dieser enthält offenbar einwertiges Chrom, denn mit 2-Butin liefert er das wasserlösliche Dihexamethylbenzolchrom(I)-Kation (15), das mit nascieren-

[20] V. Prelog, *Helv. chim. Acta* 30, 1741 (1947).

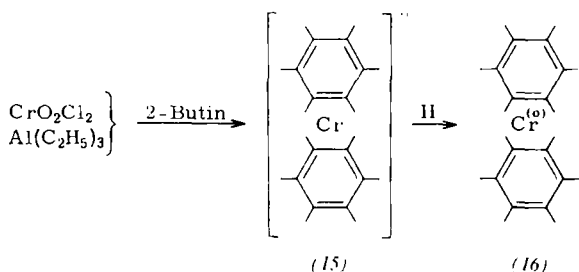
[21] D. B. Ludlum, A. W. Anderson u. C. E. Ashby, *J. Amer. chem. Soc.* 80, 1380 (1958).

[22] W. L. Carrick, *J. Amer. chem. Soc.* 80, 6455 (1958).

[23] G. L. Karapinka u. W. L. Carrick, *J. Polymer Sci.* 55, 145 (1961).

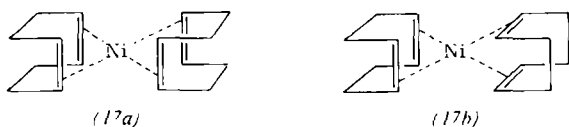
[19] R. Köster, *Angew. Chem.* 68, 383 (1956).

dem Wasserstoff in Dihexamethylbenzolchrom(0) übergeht (16) [24]. Daraus kann man schließen, daß sechs 2-Butin-Moleküle mit einem Chromatom des Katalysators in Wechselwirkung getreten sind, so daß die Elektronensysteme der 2-Butin-Moleküle am Elektronensystem des Chromatoms anteilig wurden. Unter C-C-Verknüpfung je dreier Butin-Moleküle haben sich dann zwei aromatische Systeme gebildet, die in „statu nascenti“ zum stabilen Aromatenkomplex führten [25].



Neue π -Komplexe des Nickel(0)

Diese Versuche mit Katalysatoren, die Chrom oder Titan enthalten, wurden zunächst nicht weiter verfolgt, weil inzwischen erkannt worden war, daß das Nickel mit Olefinen außerordentlich leicht π -Komplexe zu bilden vermag, die ihrerseits eine hohe katalytische Aktivität bei der Cyclooligomerisation besitzen. Bei diesen Untersuchungen (M. Kröner) wurde eine allgemein anwendbare Methode zur Herstellung von π -Komplexen von Übergangsmetallen gefunden, mit der sich auch wenig stabile Komplexe gewinnen lassen: Verbindungen von Übergangsmetallen werden in Gegenwart von Elektronendonatoren (insbesondere Olefinen) mit Metallalkylen (vor allem Aluminiumalkylen) oder Metallhydriden reduziert. Als Zwischenstufen treten vermutlich instabile Übergangsmetallalkyle oder -hydride auf. So wurden zahlreiche neue Komplexe des Nickels synthetisiert. Besonders glatt erhält man mit Cycloocta-1,5-dien als Donator ein gut kristallisiertes, gelbes Bis-(Cycloocta-1,5-dien)-nickel(0) (17) [26], in dem laut IR- und Protonenresonanz-Spektrum alle Doppelbindungen der Cyclooctadien-Moleküle am Nickelatom anteilig geworden sind, d.h. das Nickel erreicht eine Edelgaskonfiguration. Es ist noch nicht geklärt, ob eine tetragonalplanare (17a) oder eine tetraedrische (17b) Anordnung vorliegt [*]. Das (COD)₂Ni(0) ist der erste reine Olefinkomplex des Nickel(0).



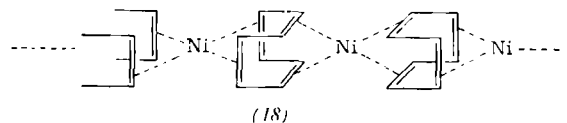
[24] G. Wilke u. M. Kröner, Angew. Chem. 71, 574 (1959).

[25] Zu ähnlichen Ergebnissen gelangten W. Herwig, W. Mettelics u. H. Zeiss bei der Reaktion von (C₆H₅)₃Cr-3Tetrahydrofuran mit 2-Butin: J. Amer. chem. Soc. 81, 6203 (1959).

[*] Röntgenographische Strukturanalysen sind im Fritz-Haber-Institut in Berlin-Dahlem im Gange.

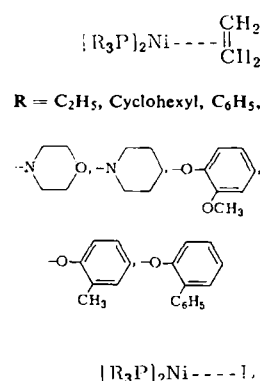
Die Verbindung reagiert in Lösung nach einer Inkubationszeit mit Wasserstoff. Dabei bildet sich Cyclooctan. Außerdem scheidet sich hochaktives Nickel ab, das bei 20°C und Normaldruck die Hydrierung von Benzol zu katalysieren vermag. Kohlenoxyd verdrängt Cyclooctadien aus dem Komplex, und es bildet sich Nickelcarbonyl.

Ein ähnlicher Komplex zwischen Cyclooctatetraen und Nickel hat die Zusammensetzung COT·Ni (18) [26]. Er bildet schwarze, metallisch glänzende Kristalle, die nur sehr wenig löslich sind, aber mit H₂ und CO reagieren. Der Stoff ist möglicherweise polymer [*].



Einige weitere Beispiele [27] (G. Herrmann) sind in Tabelle 2 zusammengefaßt. Die in der Tabelle genannten und die im folgenden zu besprechende Verbindung

Tabelle 2. Einige neue Komplexe des Nickel(0)



R = C₆H₅ L = Styrol, α -Methylstyrol, Stilben, Tolan, 2-Butin, Cycloocta-1,5-dien
R = Cyclohexyl L = 1-Hexen, Propylen

sind die ersten Komplexe, in denen das Nickel(0) von nur drei Liganden umgeben ist und daher maximal 16 Elektronen in der Außenschale erreichen kann. In allen Verbindungen lassen sich die olefinischen Liganden durch andere Elektronendonatoren verdrängen [27].

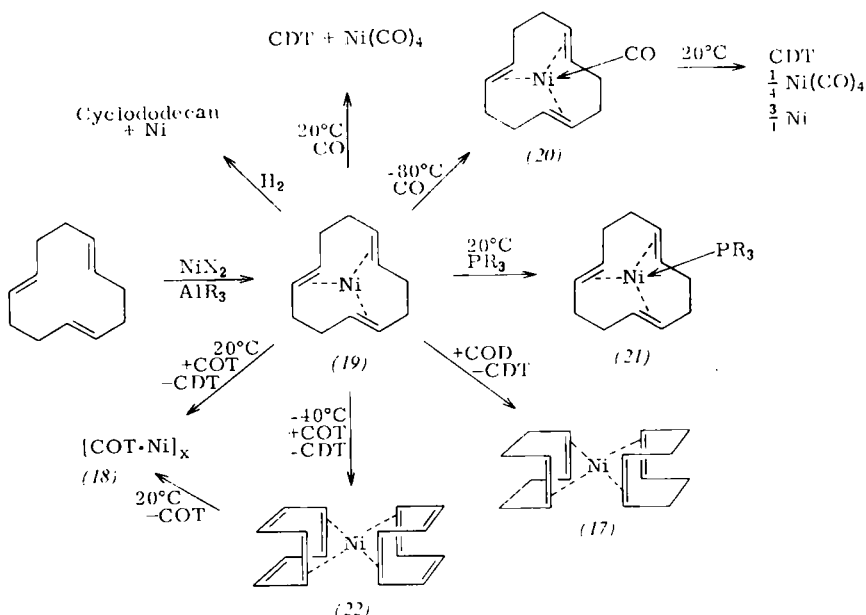
Von besonderem Interesse im Zusammenhang mit der Cyclotrimerisation des Butadiens ist ein Komplex, CDT·Ni(0) (19), der auf dem geschilderten Weg aus Cyclododecatrien und Nickel hergestellt werden konnte [26]. Die Verbindung kristallisiert ausgezeichnet in blutroten Nadeln und läßt sich im Hochvakuum sublimieren. Laut IR-Spektrum sind alle drei Doppelbindungen des Cyclododecatriens am Nickel anteilig geworden. Die Verbindung ist im Dampfzustand und in Lösung monomer. Das Nickel ist koordinativ ungesättigt, d.h. es erreicht in der Außenschale maximal 16 Elektronen. Der Komplex ist extrem luftempfindlich, aber gegen Wasser beständig. Er reagiert in Lösung augenblicklich mit Wasserstoff unter Bildung von Cyclododecan und Nickel. Seine Struktur ist der des Perhydro-9b-boraphenalens (12) ähnlich. Dies äußert sich auch darin, daß die vierte Koordinationsstelle des Ni besetzt werden

[26] G. Wilke, Angew. Chem. 72, 581 (1960).

[27] G. Wilke u. G. Herrmann, Angew. Chem. 74, 693 (1962).

kann: der Komplex addiert bei -80°C ein Mol CO und geht dabei in ein weißes Kristallinat (20) über, das sich bei 0°C zersetzt. Stabil sind dagegen 1:1-Addukte mit Phosphinen (21). Das Phosphoratom festigt offensichtlich die Bindungen zwischen Nickel und Cyclodode-

entsteht aus dem Butadien glatt neues Cyclododecatrien. Das „nackte“ Ni-Atom [*] katalysiert also bei 20°C ganz unerwartet die Bildung des zwölfgliedrigen Ringes. Analoge Ergebnisse erhält man, wenn man $(\text{COD})_2\text{Ni}$ mit Butadien bei 20°C behandelt. Bei diesen Versuchen



catrien, d.h. es fördert möglicherweise die Elektronenrückgabe (back-donation) vom Metall zu den C-Atomen der Doppelbindungen. Bisher konnte nicht entschieden werden, ob das Ni-Atom tatsächlich das Ringzentrum ausfüllt, d.h. ob es trigonal-planar hybridisiert ist, oder ob es über der Ringebene angeordnet ist. Diese Frage soll durch eine Röntgenstrukturanalyse gelöst werden [*].

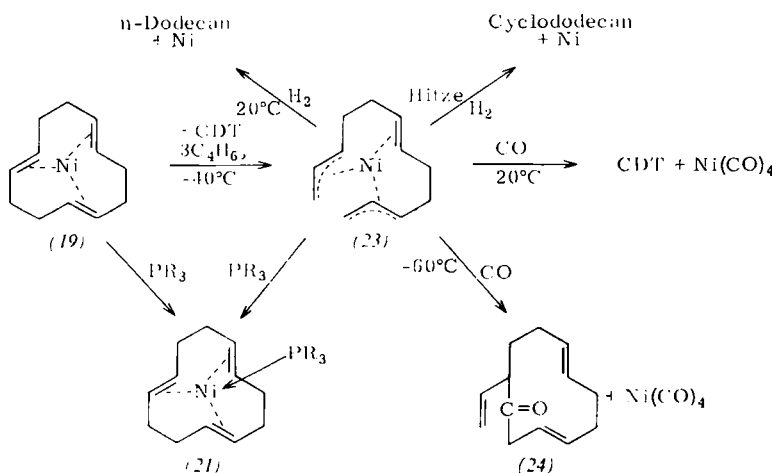
Das $\text{CDT}\cdot\text{Ni}$ eignet sich ideal für das Studium von Verdrängungsreaktionen [26]. Die Tendenz des Ni, von einer Außenschale mit 16 Elektronen zu einer voll aufgefüllten Edelgasschale zu gelangen, führt dazu, daß das Cyclododecatrien sehr leicht durch andere Liganden ersetzt werden kann. So verdrängt z.B. Cyclooctadien das Cyclododecatrien augenblicklich unter Bildung des bereits erwähnten $(\text{COD})_2\text{Ni}$ (17). Analog verläuft bei 20°C die Reaktion mit Cyclooctatetraen: man erhält das $[\text{COTNi}]_x$ (18). Mit überschüssigem Cyclooctatetraen kann man bei -40°C auch ein $(\text{COT})_2\text{Ni}$ (22) [28] erhalten, das bei 20°C in $[\text{COTNi}]_x$ übergeht.

Bildung des Cyclododecatriens an Nickelkatalysatoren

Die interessanteste und für das Verständnis der Cyclododecatrien-Synthese entscheidende Reaktion dieser Art ist die Umsetzung des Cyclododecatrien-Ni(0) mit Butadien (M. Kröner, B. Bogdanović). Überschüssiges Butadien reagiert mit $\text{CDT}\cdot\text{Ni}(0)$ bei 20°C . Das Cyclododecatrien wird verdrängt und in homogener Phase

erhielten wir erstmals neben all-trans- und trans,trans-, cis-Cyclododecatrien in geringen Mengen das trans,cis-, cis-Cyclododecatrien [28].

Bringt man $\text{CDT}\cdot\text{Ni}(0)$ bei -40°C mit überschüssigem Butadien zusammen, so wird das Cyclododecatrien gleichfalls sofort verdrängt, aber es bildet sich kein neues Cyclododecatrien. Pro Mol des Komplexes werden genau drei Mol Butadien aufgenommen. Aus der Reaktionsmischung konnte eine unterhalb 20°C kristallisierende



Verbindung $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{Ni}$ isoliert werden, der wir die Struktur (23) zuschreiben [29].

Diese Struktur ist folgendermaßen zu interpretieren: Drei Butadienmoleküle haben sich unter Bildung einer trans-Doppelbindung und zweier endständiger π -Allyl-

[*] Siehe Fußnote auf Seite 14.

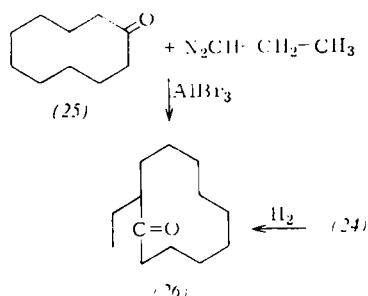
[28] G. Wilke, B. Bogdanović, P. Heimbach, M. Kröner u. E. W. Müller, *Advances Chem. Ser.* 34, 137 (1962).

[*] Nickel in Komplexen, deren Liganden alle durch Butadien verdrängt werden können.

[29] G. Wilke, M. Kröner u. B. Bogdanović, *Angew. Chem.* 73, 755 (1961).

gruppierungen [30–32] zu einer C_{12} -Kette zusammengelagert. Sowohl die beiden π -Elektronen der Doppelbindung als auch die sechs π -Elektronen der sechs als sp^2 -Hybride vorliegenden Allyl-C-Atome sind am Nickelatom des Komplexes anteilig geworden. Formal handelt es sich demnach um Ni(II). Das Formelschema zeigt Reaktionen, die mit diesem Strukturvorschlag in Einklang stehen oder ihn beweisen.

Charakteristisch ist die Hydrierung, die praktisch quantitativ n-Dodecan liefert. Kurzzeitiges Erhitzen und anschließende Hydrierung führen zum Cyclododecatrien. Wärme allein bewirkt die Abspaltung von Cyclododecatrien. Die gleiche Wirkung haben Elektronendonatoren, z.B. Kohlenoxyd oder Phosphine, und Butadien. Bei der Umsetzung mit Phosphinen im Molverhältnis 1:1 unter schonenden Bedingungen wird der Cyclododecatrien-Ring ohne Verdrängung geschlossen. Man gelangt zu denselben Produkten (21), wie sie aus Cyclododecatrien-nickel und Phosphinen gewonnen werden können. Besonders eigenartig ist die Reaktion mit Kohlenoxyd bei tiefen Temperaturen: im Gegensatz zur Umsetzung bei 20 °C schiebt sich hier ein Kohlenoxyd-Molekül in das Kohlenstoffgerüst ein. Man erhält mit guter Ausbeute ein Vinyl-cycloundecadienon (24) und Nickelcarbonyl. Die Konstitution des Ketons wurde u.a. durch die Synthese von 2-Äthylcycloundecanon (26) nach E. Müller et al. [33] aus Cyclodecanon (25) und Diazopropan bewiesen. (26) ist identisch mit der aus (24) durch Hydrierung erhaltenen Verbindung.

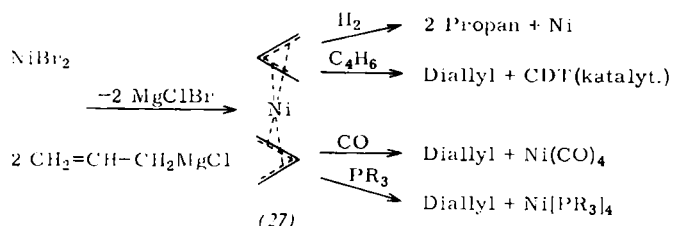


Bis-(π -allyl)-nickel

Ein besonders einleuchtender Beweis für die Richtigkeit der Formel (23) ist schließlich die Synthese des Bis-(π -allyl)-nickel-Systems. Die Erkenntnis, daß eine Außenschale mit 16 Elektronen am Nickel schon zur Bildung stabiler Komplexe genügt, machte es wahr-

scheinlich, daß auch ein Bis-(π -allyl)-nickel (27) [formal Ni(II)] [34] stabil sein könnte.

Diese Verbindung ließ sich tatsächlich sehr glatt aus Allyl-magnesiumchlorid und wasserfreiem Nickelbromid synthetisieren. Sie ist gelb, mit Äther flüchtig und kristallisiert unterhalb 1 °C in Form von langen Nadeln, die sich an der Luft sofort entzünden, deren ätherische Lösung aber gegen Wasser weitgehend beständig ist. Das IR-Spektrum und das Protonenresonanz-Spektrum stehen im Einklang mit der vorgeschlagenen Struktur. Die genaue Anordnung der beiden ebenen π -Allylsysteme um das Nickelatom ist noch nicht bekannt.



Das Verhalten des Bis-(π -allyl)-nickels stimmt mit dem Verhalten von (23) überein: Mit H_2 liefert das Bis-(π -allyl)-nickel Propan und elementares Nickel. Elektronendonatoren bewirken eine dem Ringschluß von (23) analoge Verknüpfung der beiden Allylreste zum Diallyl. Daneben entstehen z.B. mit CO oder Triphenylphosphin Nickelcarbonyl bzw. $Ni[P(C_6H_5)_3]_4$ [34]. Analog verlaufen die Umsetzungen mit Cyclooctadien oder Cyclooctatetraen. Butadien wird katalytisch zu Cyclododecatrien trimerisiert. Dabei findet sich im Reaktionsgemisch auch Diallyl, das im ersten Reaktionsschritt entsteht. Die Einschlebung von Kohlenoxyd bei tiefen Temperaturen gelang bisher nicht.

Folgende Schritte bei der Synthese von Cyclododecatrien aus Butadien am „nackten“ Nickel sind somit nachgewiesen worden:

1. Verdrängung von bereits am Nickel haftenden, aber wenig fest gebundenen Liganden durch Butadien.
2. Vereinigung dreier Butadienmoleküle am Nickel zu einer C_{12} -Kette, deren Enden in Form von π -Allylgruppen mit dem Nickel verbunden sind.
3. Ringschluß durch Einwirkung von Wärme oder insbesondere Elektronendonatoren und je nach Reaktionsbedingungen Bildung von Cyclododecatrien-nickel, in dem die vierte Koordinationsstelle durch ein Donatormolekül besetzt ist.
4. Ablösung oder Verdrängung des Cyclododecatriens durch überschüssige Elektronendonatoren, insbesondere Butadien.

Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Synthese ist die intramolekulare Umlagerung des Bis-(π -allyl)-Systems, das als weitgehend stabile Zwischenstufe isoliert werden konnte. Die Umlagerung basiert auf einer Umhybridisierung der endständigen C-Atome in (23) ($sp^2 \rightarrow sp^3$). Der ganze Vorgang kann mit Hilfe des klas-

[30] Die erste π -Allylmetall-Verbindung ist das von J. Smidt u. W. Hafner gefundene $(C_3H_5PdCl)_2$: Angew. Chem. 71, 284 (1959). Siehe auch I. I. Moiseev, E. A. Fedorovskaya u. Ya. K. Syrkin, J. anorg. Chem. (russ.) 4, 2641 (1959).

[31] Ein π -Allylsystem wurde in der hier erwähnten Form erstmals von R. F. Heck u. D. S. Breslow, J. Amer. chem. Soc. 82, 750 (1960), für das $C_3H_5Co(CO)_3$ angegeben.

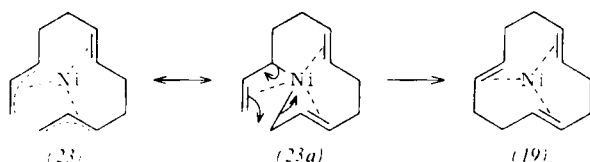
[32] Ein $(C_3H_5NiBr)_2$ wurde von E. O. Fischer u. G. Bürger, Z. Naturforsch. 16b, 77 (1961), beschrieben.

[33] E. Müller, M. Bauer u. W. Rundel, Tetrahedron Letters 1960, Nr. 13, S. 30; 1961, Nr. 4, S. 136.

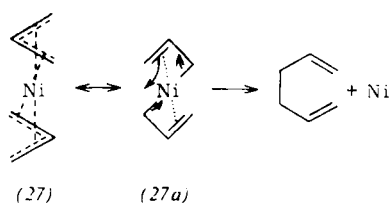
[34] G. Wilke u. B. Bogdanović, Angew. Chem. 73, 756 (1961).

[35] G. Wilke, E. W. Müller u. M. Kröner, Angew. Chem. 73, 33 (1961).

sischen Formelbildes (23a) [*] im Sinne einer Elektronenverschiebung dargestellt werden.



Formal sollte demnach während der Katalyse die Wertigkeit des Nickels ständig zwischen Ni(0) und Ni(II) wechseln. Der intramolekulare Reaktionsschritt kann durch Elektronendonatoren, die mit (23) in Wechselwirkung treten, stark beschleunigt werden. Analog kann die Bildung von Diallyl aus (27) beschrieben werden.



Die Synthese des Cyclododecatriens am Nickel dürfte einer der wenigen Fälle sein, in denen eine homogene Katalyse durch Nachweis der Einzelschritte weitgehend durchschaubar geworden ist.

Cyclodimerisation

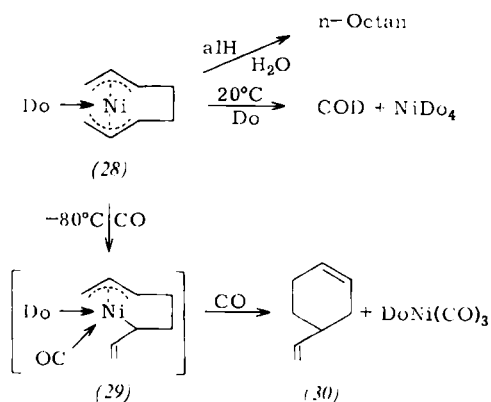
Etwa gleichzeitig mit den im vorangegangenen Abschnitt geschilderten Untersuchungen wurde versucht, die Cyclotrimerisation des Butadiens in eine Cyclodimerisation zum Cycloocta-1,5-dien umzulenken. Bisher kannte man zwei Bildungsweisen von Cyclooctadien aus Butadien. Nach K. Ziegler et al. [36, 37] läßt sich Butadien thermisch bei ca. 300 °C in eine Mischung von Vinylcyclohexen mit maximal 15 % Cyclooctadien umwandeln. 1954 beschrieb H. W. B. Reed [9] die Dimerisation von Butadien mit Reppe-Katalysatoren auf der Basis von Nickelcarbonyl, die bis zu 30 bis 40 % Cyclooctadien lieferte. Die Geschwindigkeit der Reaktion beim Reedschen Verfahren ist gering [38].

Versuche, die eingangs erwähnten Ziegler-Katalysatoren so zu verändern, daß sie eine Dimerisation bewirken, schlugen zunächst fehl. Die gewünschte Abwandlung (E. W. Müller) gelang jedoch bei Nickel-Katalysatoren. Die oben beschriebenen Methoden zur Darstellung von Übergangsmetallkomplexen eignen sich ausgezeichnet, um Katalysatoren nach Wunsch zu züchten, und darin liegt der entscheidende Fortschritt gegenüber dem Ver-

fahren von Reed. Kohlenoxyd, das offensichtlich einen ungünstigen Einfluß auf die Katalysatoren ausübt, kann jetzt von vornherein ausgeschlossen werden. Die Reaktion des Butadiens an Nickelkatalysatoren kann entweder zum Cyclododecatrien oder zum Cyclooctadien gelenkt werden. Entscheidend für die Richtung der Reaktion sind die am zentralen Nickelatom gebundenen Liganden. Werden bei der Reduktion einer Nickelverbindung (z. B. mit metallorganischen Verbindungen) Olefine, wie Cyclooctadien oder Cyclododecatrien, als komplexbildende Komponenten eingesetzt, so erhält man Katalysatoren, die praktisch ausschließlich eine Trimerisation bewirken. Grund hierfür ist, daß das Butadien in diesem Fall alle Liganden vom Nickelatom verdrängen kann, d. h. es kann unter Ausnutzung aller vier Koordinationsstellen den Zwischenkomplex (23) bilden. Ähnlich liegen die Verhältnisse, wenn andere schwachbindende Elektronendonatoren, wie AsR_3 , zugegen sind. Das Bild ändert sich jedoch sofort, wenn Elektronendonatoren am Nickel gebunden sind, die durch Butadien nicht mehr quantitativ verdrängt werden, so daß einzelne Koordinationsstellen am Nickel blockiert bleiben [35]. Einen solchen Komplex erhält man, wenn die Nickelverbindung in Gegenwart von Phenylacetylen reduziert wird. Die entstehende rote Lösung enthält einen Katalysator, der Butadien bei 80 °C unter Druck in eine Mischung von 8 % Vinylcyclohexen, 24 % Cyclooctadien und 63 % Cyclododecatrien umwandelt. Wesentlich mehr Cyclooctadien (70 %) und wenig Trimeres (ca. 10 %), aber immerhin noch 20 % Vinylcyclohexen erhält man mit einem Katalysator, der Triphenylphosphin statt Phenylacetylen enthält. Zum gleichen Ergebnis gelangt man, wenn man nicht die bei der Reduktion der Nickelverbindung entstehende Mischung verwendet, sondern eine Lösung des kristallisierten $\text{Ni}[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_4$. Als Katalysator kann also ein definierter Komplex des Nickels eingesetzt werden.

Die weitere Entwicklung (P. Heimbach) führte dann zu Katalysatoren, die Butadien bei 80 °C unter Normaldruck mit sehr hoher Geschwindigkeit (800–900 g Butadien pro Std. und g Ni im Katalysator) und Ausbeuten über 95 % in Cyclooctadien umwandeln. Die Lebensdauer des Katalysators ist nahezu unbegrenzt, wenn man alle Verunreinigungen ausschließt.

Bei dieser Cyclodimerisation ist eine Koordinationsstelle des Nickels durch einen Liganden fest blockiert. Daher bildet sich jetzt ein Zwischenprodukt (28) mit nur zwei Butadienmolekülen.



In diesem Zwischenkomplex (28) hätte das Nickelatom, wie im Zwischenkomplex der Trimerisation (23), eine Außenschale mit 18 Elektronen. Durch Elektronenverschiebung, wie sie für (23) diskutiert wurde, könnte sich dann unter C-C-Verknüpfung das Cyclooctadien bilden. Tatsächlich ließen sich Verbindungen vom Typ (28) mit offener C₈-Kette kristallisiert isolieren. Sie entstehen, wenn man Nickel-acetylacetonat in Gegenwart von bestimmten Elektronendonatoren (Molverhältnis 1:1) und Butadien bei tiefen Temperaturen reduziert. Man muß bei um so tieferer Temperatur arbeiten, je aktiver der angewendete Elektronendonator bei der katalytischen Cyclooctadien-Synthese ist. Andernfalls ist nicht mehr das Bis-(π -allyl-C₈)-System, sondern bereits Cyclooctadien am Nickel gebunden. Dies stimmt mit Katalyseversuchen überein, die ergeben hatten, daß nicht nur die Selektivität, sondern auch die Geschwindigkeit der Dimerisation von der Art des Donators abhängt. Es ist ein glücklicher Umstand, daß hier hohe Selektivität und hohe Reaktionsgeschwindigkeit parallelgehen. Besonders übersichtlich sind die Verhältnisse mit Tri-[o-phenylphenyl]-phosphit als Donator. Bei tiefen Temperaturen ließ sich die Verbindung (RO)₃PNiC₈H₁₂, R = o-H₅C₆-C₆H₄-, kristallisiert isolieren. Erwärmt man sie kurze Zeit auf 20°C und verdrängt dann den Kohlenwasserstoff, z.B. durch Zugabe von Triphenylphosphin, so erhält man glatt Cyclooctadien. Versetzt man den Komplex dagegen bei tiefer Temperatur mit überschüssigem Diäthylaluminiumhydrid und erwärmt dann auf 20°C, so findet man nach der Hydrolyse über 80 % der zu erwartenden Menge an n-Octan, was beweist, daß der Ring zunächst noch nicht geschlossen war. Die direkte Hydrierung (wie in der C₁₂-Reihe) gelingt hier offenbar wegen der Gegenwart von Phosphorverbindungen nicht.

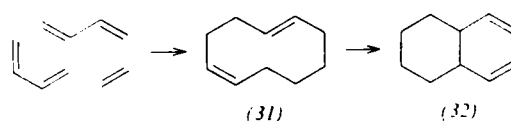
Ausgehend von (28) konnte auch der Verlauf der (katalytischen!) Bildung von Vinylcyclohexen (30) geklärt werden. Dieses tritt je nach Katalysator in wechselnden Mengen auf und kann sogar zum Hauptprodukt werden. Behandelt man (28) bei tiefen Temperaturen mit überschüssigem Kohlenoxyd, so entsteht mit über 80 % Ausbeute Vinylcyclohexen. Man kann das so verstehen, daß das Kohlenoxyd zunächst eine der beiden π -Allylanordnungen auflöst, d.h. eine Koordinationsstelle am Nickel besetzt. Im Restkomplex (29) kommt es dann zu einer Elektronenverschiebung und C-C-Verknüpfung unter gleichzeitiger Ablösung von Vinylcyclohexen (30). An die dabei freiwerdenden Koordinationsstellen wird Kohlenoxyd gebunden.

Aus diesen Ergebnissen kann gefolgert werden, daß sowohl die Cyclooctadien- als auch die Vinylcyclohexen-Bildung vom gleichen Zwischenprodukt (28) ausgehen. Induzieren die angewendeten Donatoren in (28) eine hohe Elektronenbeweglichkeit, so dominiert der Ringschluß zum Cyclooctadien. Besitzt (28) dagegen eine zu hohe Lebensdauer, so läuft neben der Cyclooctadien-Bildung auch die Vinylcyclohexen-Bildung ab, weil jetzt andere im Reaktionsgemisch vorhandene Donatormoleküle die Ablösung einer Doppelbindung bewirken können. Selektivität in Bezug auf die Cyclooctadien-Bildung und Reaktionsgeschwindigkeit müssen also – wie das tatsächlich bei den Katalyseversuchen gefunden wurde –

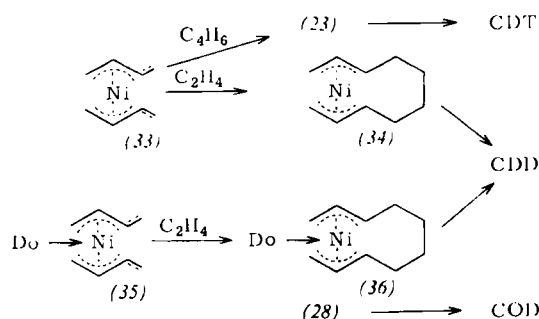
parallel gehen. Nach unserer bisherigen Erfahrung wird die Wirksamkeit der hauptsächlich als Donatoren verwendeten Phosphorverbindungen sowohl durch elektronische Einflüsse als auch durch sterische Faktoren (möglicherweise Bindungswinkel am Phosphor) bestimmt.

Misch-Cyclooligomerisation; Cyclodeca-1.5-dien

Aufgrund der gewonnenen Erkenntnisse ließ sich dann auch eine Misch-Cyclooligomerisation von Äthylen und Butadien verwirklichen (P. Heimbach). Läßt man Butadien und Äthylen unter Druck bei 60 bis 80°C auf einen Katalysator für die Cyclooctadien-Synthese einwirken, so entstehen nebeneinander zu etwa gleichen Teilen Cycloocta-1.5-dien und ein höher siedender Kohlenwasserstoff, der sich als trans,cis-Cyclodeca-1.5-dien (31) erwies. Die Gesamtausbeute beträgt etwa 95 %. Das Cyclodecadien bildet sich mit 80 % Ausbeute, wenn man Butadien und Äthylen bei einem Gesamtdruck von 20 bis 30 atm. und 20°C auf „nacktes“ Nickel, d.h. auf einen Katalysator für die Cyclododecatrien-Synthese, einwirken läßt. In Gegenwart von Äthylen wird also die sonst am Nickel ablaufende Synthese von Cyclododecatrien fast vollkommen zurückgedrängt. Als Nebenprodukt erhält man hier ein n-Deca-1.4.9-trien.



Durch diese überraschend einfache Synthese wird das Cyclodecan-System, dessen Bildungstendenz besonders gering ist, erstmals in beliebigen Mengen zugänglich. Einen möglichen Verlauf der Cyclodecadien-Synthese an den beiden Katalysatoren zeigt das Schema 1.



Schema 1. Bildung von Cyclododecatrien (CDT), Cyclodecadien (CDD) und Cyclooctadien (COD)

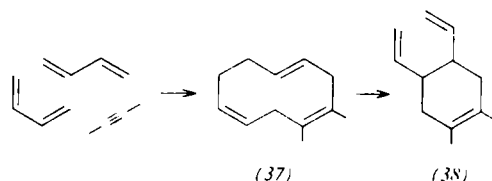
Der auf dem Wege zum Cyclododecatrien entstehenden offenkettigen Zwischenverbindung mit 12 C-Atomen (23) ist vermutlich eine Zwischenstufe (33) mit nur zwei Butadien-Molekülen am Nickel vorgelagert, die eine nur kurze Lebensdauer besitzen und äußerst reaktionsfähig sein sollte. Befindet sich im Reaktionsgemisch nur Butadien, dann bildet sich daraus (23) und schließlich Cyclododecatrien. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Äthylen wird dieses – möglicherweise aus sterischen Gründen – fast ausschließlich eingebaut. Das Zwischenprodukt (34) geht dann in Cyclodecadien über.

Beim Katalysator der Cyclooctadien-Synthese (35) wird durch den Donator Do die C-C-Verknüpfung stark begünstigt, so daß die Äthyleneinschiebung nur noch etwa die

gleiche Wahrscheinlichkeit besitzt wie die zu (28) führende C–C-Verknüpfung. Cyclooctadien und Cyclodecadien treten daher in gleichen Mengenverhältnissen auf.

Cyclodecadien ist erwartungsgemäß eine sehr labile Verbindung, die oberhalb etwa 80 °C unter Cope-Umlagerung quantitativ in 1,2-Divinylcyclohexan (32) übergeht. Entsprechendes hatten bereits *Grob* und *Schieß* [39] bei der Spaltung einer 1,5-bisquartären Base des Cyclo-decans beobachtet.

Ähnlich wie Äthylen läßt sich 2-Butin mit zwei Butadien-Molekülen zu einem Ring vereinigen. Dabei entsteht ein 1,2-Dimethylcyclodeca-1,4,8-trien (37), das in der Hitze in ein Dimethyl-divinylcyclohexen (38) übergeht.



Weitere π -Allyl-Verbindungen von Übergangsmetallen

In allen hier geschilderten Fällen der Cyclooligomerisation treten π -Allylsysteme als Zwischenstufen auf. Daher bestand großes Interesse, weitere dem Bis-(π -allyl)-nickel analog gebaute π -Allyl-Verbindungen sowohl vom Nickel als auch von anderen Übergangsmetallen zu synthetisieren (*P. Hardt, W. Keim, W. Oberkirch, K. Tanaka*). Tabelle 3 gibt einige der bisher in kristallisierter Form hergestellten Verbindungen wieder.

Tabelle 3. Einige π -Allyl-Verbindungen von Übergangsmetallen

Komplex	Farbe der Kristalle
Bis-[(π -allyl)]-nickel	gelb
Bis-[(π -methallyl)]-nickel	gelb-braun
Bis-[(π -crotyl)]-nickel	gelb
Bis-[(π -allyl)]-palladium	hellgelb
Tris-[(π -allyl)]-kobalt [*]	goldrot
Tris-[(π -allyl)]-eisen [*]	gold-braun
Tris-[(π -allyl)]-chrom	tiefrot

[*] Da sowohl die Kobalt- als auch die Eisenverbindung nur bei tiefen Temperaturen stabil sind, liegen keine IR-Spektren vor. Es wurde daher (π) geschrieben.

Die π -Allylgruppierung ist offensichtlich ein Ligandensystem, das mit den meisten Übergangsmetallen definierte Komplexe von mehr oder minder großer Stabilität zu bilden vermag, ohne daß weitere Gruppen, z.B. Anionen, insbesondere Halogenatome oder Donatormoleküle wie Kohlenoxyd, ans Übergangsmetall gebunden sein müssen. Ausführliche Untersuchungen hierüber sind im Gange.

Cyclische Butadien-Oligomere (Mischoligomere) als Ausgangsstoffe für weitere Umformungen

In den voranstehenden Abschnitten ist über neuartige Synthesen berichtet worden, durch die Ringe mit 8, 10 und 12 C-Atomen vom Butadien her leicht zugänglich werden. Es war daher von Interesse, auch einige konventionelle Umformungen dieser Ringe zu studieren.

[39] C. A. Grob u. P. Schiess, *Angew. Chem.* 70, 502 (1958).

Viele Reaktionen des achthgliedrigen Ringes sind bereits durch *Reppe* et al. vom Cyclooctatetraen her untersucht worden. Als außerordentlich leicht zugängliches Ausgangsmaterial bietet sich jetzt das Cycloocta-1,5-dien an.

Auch beim Cycloocta-1,5-dien führt die selektive Hydrierung glatt zum Cycloocten [36]. Aus diesem lassen sich alle monofunktionellen Cyclooctan-Derivate und damit auch Korksäure und Capryllactam herstellen. Aus Cycloocten entsteht bei etwa 600 °C Octa-1,7-dien [40, 41], das als α,ω -Diolefin in vieler Hinsicht interessant ist. Durch Eisenpentacarbonyl wird Cycloocta-1,5-dien zum Cycloocta-1,3-dien isomerisiert [42].

Entsprechende Untersuchungen in der Cyclodecan-Reihe sind im Gange.

Auch die vollständig hydrierten Cycloparaffine mit 8, 10 und 12 C-Atomen sind für weitere Umformungen interessant: sie lassen sich z.B. nitrieren [43, 44], zu Cyclanonon oder Cyclanolen autoxydieren [45] und nach E. Müller [46] mit einer Mischung von NO, Cl₂ und HCl photochemisch direkt in Cyclanonoxime verwandeln. Die Oxime können in Homologe des Caprolactams mit 8, 10 und 12 C-Atomen umgelagert werden. Auf diesem Wege werden Polyamide, die dem Rilsan® ähnlich sind, zugänglich. Diese Homologen des Perlon® nehmen nur außerordentlich wenig Wasser auf. In diesem Zusammenhang sind die Monoaldehyde oder Carbonsäuren der Cycloparaffine, die durch eine Oxy-synthese aus den cyclischen Olefinen (Mono-, Di- und Trienen) [47] gewonnen werden können, von Interesse. Nach einem neuen Verfahren [48, 49] lassen sich diese Verbindungen direkt in Cyclanonoxime oder Lactame umwandeln.

Im Rahmen der vorliegenden Untersuchungen hat naturgemäß die Bearbeitung der Cyclododecan-Gruppe den breitesten Raum eingenommen. Die Herstellung monofunktioneller Cyclododecan-Derivate über die Cycloparaffine ist unbefriedigend, denn es erscheint sinnvoller, die in den Ausgangsstoffen vorhandenen Doppelbindungen auszunutzen. Aus dieser Überlegung heraus ist den Möglichkeiten selektiver Reaktionen der Cyclododecatriene besondere Aufmerksamkeit gewidmet worden. Die einfachste Lösung wäre die selektive Hydrierung zum Cyclododecen. Mit konventionellen Katalysatoren ist sie bisher nicht gelungen.

Wirklich selektiv gelingt die Epoxydation [5] (*J. Schneider, K. Weyer*) beider Cyclododecatriene, z.B. mit Per-

[40] R. Rienäcker, Belg. Pat. 610030 (Studiengesellschaft Kohle).

[41] A. T. Blomquist u. P. R. Taussig, *J. Amer. chem. Soc.* 79, 3505 (1957).

[42] J. E. Arnet u. R. Pettit, *J. Amer. chem. Soc.* 83, 2954 (1961).

[43] Nitrocyclooctan: W. Reppe, O. Schlichting, O. v. Schickh u. K. Rauch, DBP. 932908 (BASF).

[44] Nitrocyclododecan: G. Wilke, DBP. 1060859 (Studiengesellschaft Kohle mbH.).

[45] Siehe z. B. DAS 1111177 (Société des Usines Chimiques Rhône Poulenc).

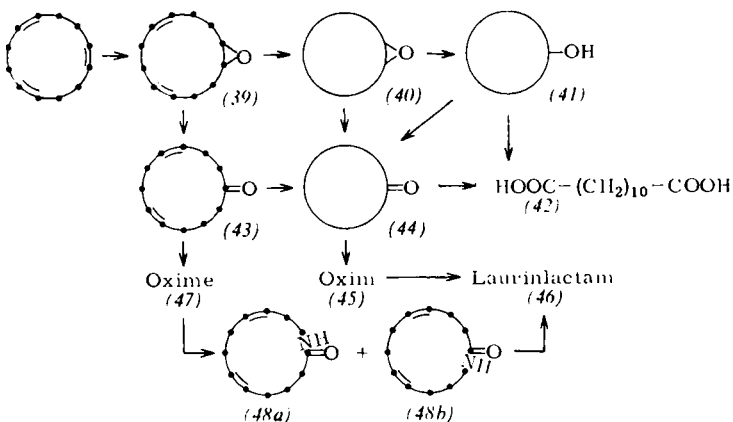
[46] E. Müller, D. Fries u. H. Metzger, *Chem. Ber.* 90, 1188 (1957).

[47] Oxy-synthese mit Cyclododecatrien: G. Wilke u. W. Pfohl, DBP. 1059904 (Studiengesellschaft Kohle mbH.).

[48] Verfahren der Snia Viscosa zur Herstellung von Caprolactam, *Nachr. Chem. Techn.* 9, 173 (1961).

[49] W. Ziegenbein u. W. Lang, *Angew. Chem.* 74, 943 (1962).

essigsäure. Sie führt sehr glatt (80 bis 95 % Ausbeute) zu Monoepoxyden, ohne daß selbst bei relativ hohen Umsätzen nennenswerte Mengen an Diepoxyden entstehen. Dies beruht darauf, daß die zweite Stufe der Epoxydation etwa sechsmal langsamer als die erste verläuft. Aus trans,trans,cis-Cyclododecatrien entsteht eine Mischung



Schema 2. Reaktionen mit dem Monoepoxyd des Cyclododecatriens.

zweier stereoisomerer Epoxyde, in der das 1,2-Epoxy-cyclododeca-5,9-trans,cis-dien überwiegt, da offensichtlich eine trans-Doppelbindung bevorzugt angegriffen wird. Das Monoepoxyd des all-trans-Cyclododecatriens ist sterisch einheitlich und kristallisiert. Unter energiereicheren Bedingungen konnten auch die Di- und Triepoxyde hergestellt werden. Im Schema 2 werden

einige von den Monoepoxyden aus mögliche Umwandlungen wiedergegeben.

Bemerkenswert ist, daß sowohl das gesättigte als auch das zweifach ungesättigte Epoxyd schon unter sehr milden Bedingungen mit Spuren von Magnesiumjodid in die Ketone umgelagert werden können (P. Borner).

Noch selektiver verläuft die Addition von Nitrosylchlorid an die beiden Cyclododecatriene, die zu Mononitrosochloriden führt (J. Stedefeder, E. W. Müller). Es reagiert jeweils nur eine trans-Doppelbindung, die cis-Doppelbindung des trans,trans,cis-Cyclododecatriens bleibt praktisch unangegriffen. In äquimolekularen Gemischen von cis- und trans-Cyclododecen oder -Cyclododecen reagieren selbst mit überschüssigem Nitrosylchlorid ausschließlich die trans-Isomeren. Orientierende Versuche mit einem offenkettigen Olefin mit mittelständiger Doppelbindung verliefen nicht selektiv. Die beobachtete Selektivität scheint also auf Ringolefine, vielleicht nur auf die mittleren, beschränkt zu sein, was noch untersucht werden soll.

Dem Direktor des Max-Planck-Instituts für Kohlenforschung, Prof. K. Ziegler, dankt der Verfasser, auch im Namen seiner Mitarbeiter, besonders herzlich für die jederzeit großzügig gewährte Förderung. Der Verfasser ist den Herren Dr. E. G. Hoffmann, Dr. D. Henneberg und Dr. G. Schomburg sowie deren Mitarbeitern für die Aufnahme und Diskussion zahlreicher IR- und Protonenresonanzspektren, Massenspektren und Gaschromatogrammen zu großem Dank verpflichtet.

Eingegangen am 15. November 1962 [A 267]

Anwendungen der kernmagnetischen Resonanzspektroskopie in der organischen Chemie [*]

VON PROF. DR. J. D. ROBERTS

CALIFORNIA INSTITUTE OF TECHNOLOGY, PASADENA, CALIFORNIA (USA)

Die Anwendung physikalischer Methoden hat im Lauf der letzten Jahre die Arbeitsweise des organischen Chemikers weitgehend verändert. In diesem Zusammenhang ist besonders die kernmagnetische Resonanzspektroskopie zu nennen. Es gibt so viele Veröffentlichungen, die sich mit ihrer Anwendung auf Probleme der organischen Chemie befassen, daß in einer kurzen Übersicht nur wenige typische Beispiele beschrieben werden können. Nach einer allgemeinen Einleitung werden einige besonders interessante Fragen der Struktur und Dynamik organischer Verbindungen diskutiert, die mit Untersuchungen in den Laboratorien des Autors zusammenhängen.

Einleitung

Kernmagnetische Resonanzspektren (NMR-Spektren) [**] entstehen, indem magnetische Atomkerne in einem magnetischen Feld elektromagnetische Strahlung im

Hochfrequenzbereich absorbieren. In bezug auf die magnetischen Eigenschaften gibt es vier Kerntypen:

Atomkerne der ersten Art verhalten sich, als hätten sie eine kugelsymmetrische Ladungsverteilung und keinen Spin. Solche Kerne, z. B. ^{12}C und ^{18}O , haben kein magnetisches Moment und geben daher keine NMR-Spektren. Man ordnet ihnen die Kernspinquanzenzahl $I = 0$ zu.

[*] Veröffentlichung Nr. 2909 aus den Gates and Crellin Laboratories of Chemistry. Nach Vorträgen auf dem Butlerov-Symposium am 14. Dezember 1961 in Leningrad und anlässlich des 65. Geburtstags von Prof. G. Wittig am 16. Juni 1962 in Heidelberg. [**] Anmerkung des Übersetzers: Es erscheint überflüssig, die Abkürzung NMR durch eine deutsche Abbeviatur zu ersetzen.