

in *M. lysodeikticus* die Entwicklung einer Lysozym-Resistenz und erklärte dieses Phänomen mit dem erhöhten Gehalt der Zellwand an O-Acetylgruppen. Litwack [90–92] fand, daß resistente Zellen weiß aussehen und arm an Carotinoiden sind. Nach Salton und Pavlik [66] läßt sich nur bei Zellwänden von *M. lysodeikticus* und *Lactobacillus arabinosus* die Empfindlichkeit gegenüber Lysozym durch die Spaltung von O-Estergruppen oder durch die Entfernung von Teichonsäure erhöhen. Möglicherweise beruhen Unterschiede in der Empfindlichkeit gegenüber Lysozym auch auf Unterschieden in den Bindungen zwischen den Aminosuckern, im Mengenverhältnis der Aminosucker, in der Zahl der Disaccharid-Einheiten und Verzweigungspunkte, in einzelnen Aminosäureresten, die an die Muraminsäure-Einheiten gebunden sind, und in der Zahl vernetzender Peptide zwischen den Muraminsäure-Resten.

Schließlich sei erwähnt, daß Lysozyme auch transglykosidierend wirken können. So berichtet Salton [93], daß bei der Inkubation des Disaccharids Acetylglucosaminyl-acetylmuraminsäure (AG-AMS) mit Lysozym aus *Papaya*-Latex das Tetrasaccharid entsteht.

[90] G. Litwack, *Nature* (London) 181, 1348 (1958).

[91] A. L. N. Prasad u. G. Litwack, *Biochim. biophysica Acta* 46, 452 (1961).

[92] G. Litwack u. A. L. N. Prasad, *Nature* (London) 196, 543 (1962).

[93] M. R. J. Salton in [8a], Bd. 12, S. 1.

[94] C. Runti [8a], Bd. 1, S. 35.

Dank ihrer Stabilität eignen sich die Lysozyme hervorragend für vergleichende Untersuchungen über Struktur, enzymatische Wirkung, Geschwindigkeit der Reaktion und Spezifität. Zugleich führte die Isolierung dieser Enzyme zu einer Erweiterung unserer Kenntnis von den Zellwänden grampositiver und gramnegativer Bakterien. Der Befund, daß viele Arten beider Gruppen ein Lysozym-Substrat enthalten, weckt das Interesse an Flemings ursprünglicher Hypothese, daß Lysozyme bei der Infektionsabwehr eine Rolle spielen. Mit Sicherheit gehört die antibiotische Wirkung zu den Funktionen dieser Enzyme und wird praktische Anwendung finden. Lysozym aus Hühnereiweiß wird bereits zusammen mit anderen Antibiotika genutzt. Man muß jedoch zwischen enzymatischen und nichtenzymatischen Wirkungen der Lysozyme unterscheiden. Beispielsweise beruht die Koagulation des Blutes unter dem Einfluß von Lysozym auf dessen Basizität. Fügt man es der Kuhmilch zu, bevor man sie Säuglingen gibt, so macht man damit wahrscheinlich von seiner enzymatischen Wirkung Gebrauch. Eine neuere Zusammenfassung über die pharmakologischen Anwendungen der Lysozyme stammt von Runti [94]. Schließlich sei darauf hingewiesen, daß die Produktion lysozym-artiger Stoffe in so vielen verschiedenartigen Organismen für eine fundamentale Rolle dieser Enzyme im Stoffwechsel spricht.

Eingegangen am 7. Februar 1963 [A 323]  
Übersetzt von Dr. H. Grünwald, Heidelberg

## Koordinations-Chemie und Katalyse

### Untersuchungen über die Cyclooctatetraen-Synthese nach W. Reppe

VON PRIV.-DOZ. DR. G. N. SCHRAUZER.

MITBEARBEITET VON P. GLOCKNER UND S. EICHLER

INSTITUT FÜR ANORGANISCHE CHEMIE DER UNIVERSITÄT MÜNCHEN

*Es wird über Zusammenhänge zwischen Struktur und katalytischer Aktivität von Nickel(II)-Komplexen bei der Cyclooctatetraen-Synthese nach W. Reppe berichtet. Die Cyclotetramerisierung des Acetylen vollzieht sich innerhalb labiler Ni(II)-Acetylen- $\pi$ -Komplexe. Hemmversuche machen wahrscheinlich, daß im Übergangszustand vier Moleküle Acetylen in einer zur Bildung des Achtrings günstigen geometrischen Anordnung um das Nickel-Ion gruppiert sind.*

### Einleitung

Die 1940 von W. Reppe [1] entdeckte Synthese des Cyclooctatetraens zählt zu den faszinierendsten Reaktionen der modernen Chemie. Aus dem einfachen Grundstoff Acetylen bildet sich an bestimmten Nickel(II)-Komplexen Cyclooctatetraen, jener ungesättigte Koh-

lenwasserstoff, den R. Willstätter [2] zu Anfang des Jahrhunderts in einer außerordentlich langwierigen und mühevollen Abbaureaktion in geringer Menge aus dem Pseudopelletierin gewinnen konnte. Die Reppesche Synthese gestattet, die gleiche Verbindung im technischen Maßstab herzustellen. Da bei der unkatalysierten thermischen Polymerisation des Acetylen als Hauptprodukt Benzol entsteht, überrascht es besonders, daß in

[1] W. Reppe, O. Schlichting, K. Klager u. T. Toepel, *Liebigs Ann. Chem.* 560, 1 (1948).

[2] R. Willstätter et al., *Ber. dtsch. chem. Ges.* 44, 3428 (1911), und spätere Veröffentlichungen.

Gegenwart von Nickel(II)-Komplexen unter wesentlich milderen Bedingungen eine weitgehend selektive Cyclo-tetramerisierung erfolgt. Bereits von *Reppe* [1] stammt die Vermutung, daß sich die Bildung des Achtrings innerhalb labiler Nickel-Acetylen-Komplexe abspielt. Eingehendere Untersuchungen über den Mechanismus der Reaktion waren bis in jüngste Zeit nicht bekannt. Deutungsversuche verschiedener Autoren mußten zu dem spekulativ bleiben, da entscheidende neue Erkenntnisse in der Komplexchemie des Nickels erst in den letzten Jahren gewonnen wurden. Die Beobachtung, daß sich Cyclooctatetraen auch an bestimmten Ni(0)-Komplexen, z.B. an Bis-acrylnitril-Ni(0), bildet [3,4], war der Ausgangspunkt eigener Untersuchungen, über die 1961 und 1962 erstmals berichtet wurde [5,6]. Inzwischen erbrachten diese Arbeiten weitere Ergebnisse, so daß der vorliegende zusammenfassende Bericht auch bisher unveröffentlichtes Material enthält.

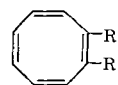
## I. Bedingungen und Anwendungsbereich der Reaktion

Die Bildung des Cyclooctatetraens findet zwischen 80 und 120 °C (optimal 85 bis 95 °C) bei einem Acetylen-Druck von 15 bis 25 atm statt. Als Katalysatoren werden vor allem Bis-acetylacetonato-Ni(II), Ni(II)-cyanid, Bis-salicylaldehyd-Ni(II) und das Ni(II)-Salz des Acetessigesters verwendet [1,7]. Man erhält Cyclooctatetraen in etwa 70-proz. Ausbeute, bezogen auf eingesetztes Acetylen, neben wechselnden Mengen Benzol (bis 15 %), eines harzigen Polymeren und einer dunkelbraunen, unlöslichen, cuprenartigen Masse („Nipren“) [1]. Weiterhin bilden sich in geringer Menge Styrol, 1-Phenyl-1,3-butadien, Vinyl-cyclooctatetraen [1,8,9] und Spuren Azulene.

Die Reaktion bedarf keiner Induktionsperiode und die Katalysatoren müssen keiner eigentlichen Kontaktentwicklung unterworfen werden. Alle bis jetzt bekannten Katalysatoren verlieren ihre Aktivität rasch. An den Nebenreaktionen, welche die Katalysatoren unwirksam machen, ist besonders die Nipren-Bildung beteiligt.

Die Reaktion ist im wesentlichen auf das unsubstituierte Acetylen beschränkt. Substituierte Acetylene liefern unter ähnlichen Bedingungen allenfalls lineare Polymere oder Benzolderivate. Die katalytische Darstellung einiger mono- und disubstituierter Cyclooctatetraen-Derivate gelang jedoch durch Misch-Cyclooligomerisation von Acetylen mit mono- und disubstituierten Alkinen. Bisher konnte aber nur jeweils ein substituiertes Alkin

in den Achtring eingebaut werden [10,11]. Auf diese Weise wurden die Verbindungen (1a) bis (1g) dargestellt.



R	R'
(1): H	H
(1a): n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H
(1b): C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H
(1c): CH <sub>3</sub>	H
(1d): (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> OH	H
(1e): CH(OH)CH <sub>3</sub>	H
(1f): CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
(1g): C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>

## II. Eigenschaften der Katalysatoren

Alle bisher bekannten katalytisch aktiven Ni(II)-Komplexe besitzen oktaedrische oder planare Strukturen. Für die oktaedrischen Komplexe ergibt sich aus dem Einelektronen-Schema der Ligandenfeldtheorie [12] eine Aufspaltung der 3d-Zustände in einen dreifach degenerierten ( $t_{2g}$ ) und einen doppelt degenerierten ( $e_g$ ) Term. Da beim Ni(II)-Ion acht 3d-Elektronen zur Verfügung stehen, ist der  $e_g$ -Term nur mit zwei Elektronen besetzt und die Komplexe sind daher paramagnetisch. Die Degeneration der Zustände wird bei Verzerrung der Oktaedersymmetrie, oder bei ungleicher Änderung der Ligandenstärke aufgehoben. Besonders wichtig sind die Fälle, in denen das Koordinations-Oktaeder axial verzerrt oder die Ligandenstärke tetragonal an der Oktaederbasis verstärkt wird. Im Extremfall, bei vollständiger Entfernung der axialen Liganden, oder bei starker Erhöhung der tetragonalen Ligandenstärke, erhält man die Term aufspaltung für einen planaren Komplex (Schema 1). Da der höchste Term ( $b_{2g}$ ) in den planaren Ni(II)-Komplexen nicht degeneriert ist, sind diese diamagnetisch.

Beispiele für beide Komplextypen sind das paramagnetische, im Kristallgitter oktaedrisch konfigurierte Bis-acetylacetonato-Ni(II) und das diamagnetische, planare Bis-dimethylglyoxim-Ni(II). Bei nur geringer Störung der Oktaedersymmetrie bleibt der Paramagnetismus noch so lange erhalten, bis der Abstand  $\Delta'$  so groß wird, daß keine thermische Besetzung des oberen Zustandes mehr möglich ist. Der Grundzustand des Ni(II) wird dann ein Singulett, und die Komplexe werden diamagnetisch. Es gibt eine größere Zahl von Ni(II)-Komplexen, die sich in unmittelbarer Nähe des Singulett-Triplett-Kreuzungspunktes befinden und sowohl den einen als auch den anderen Zustand als Grundzustand verwirklichen können, da der Energieunterschied zwischen beiden nur sehr gering ist. Derartige Komplexe

[3] G. N. Schrauzer, J. Amer. chem. Soc. 81, 5310 (1959).

[4] G. N. Schrauzer, Chem. Ber. 94, 1403 (1961).

[5] G. N. Schrauzer, Angew. Chem. 73, 546 (1961).

[6] G. N. Schrauzer u. S. Eichler, Chem. Ber. 95, 550 (1962).

[7] N. Hagihara, J. chem. Soc. Japan, pure Chem. Sect. 73, 323 (1952); Chem. Abstr. 47, 10490i (1953).

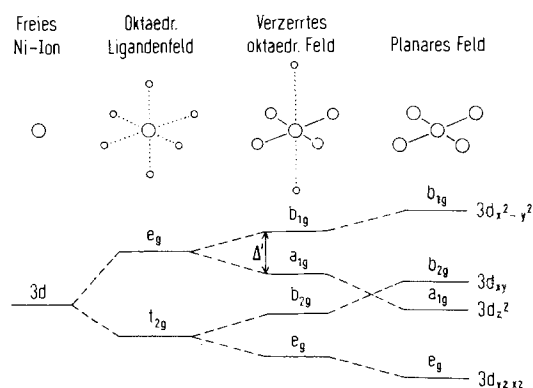
[8] L. E. Craig u. C. Larrabee, J. Amer. chem. Soc. 73, 1191 (1951).

[9] A. C. Cope u. S. W. Penton, J. Amer. chem. Soc. 73, 1195 (1951).

[10] A. C. Cope u. H. Campbell, J. Amer. chem. Soc. 73, 3536 (1951); 74, 179 (1952); A. C. Cope u. D. S. Smith, ibid. 74, 5136 (1952).

[11] A. C. Cope u. D. F. Rugen, ibid. 75, 3215 (1953); A. C. Cope u. R. M. Pike, ibid. 75, 3220 (1953).

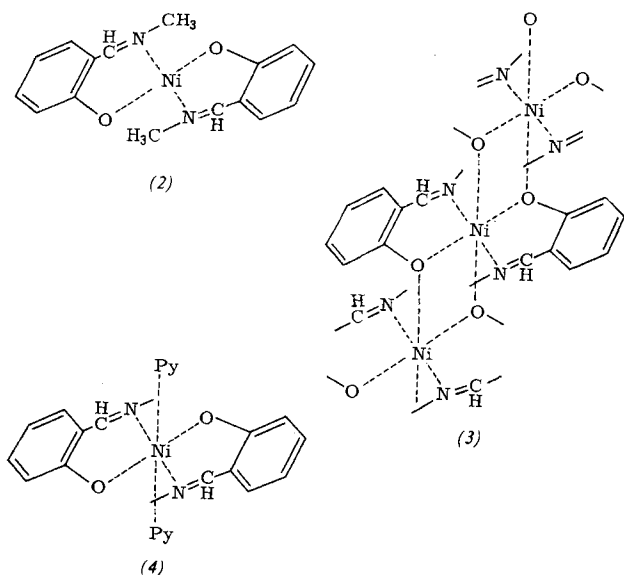
[12] Zur Anwendung der Ligandenfeldtheorie auf Ni(II)-Komplexe vgl. z.B. die zusammenfassenden Darstellungen: C. J. Ballhausen: Introduction to Ligand Field Theory. McGraw-Hill, New York 1962, S. 261 ff; J. R. Miller in H. J. Emeleus u. A. G. Sharpe: Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry. Academic Press, New York 1962, Bd. 4, S. 133 ff.



Schema 1. Tetragonale Verzerrung oktaedrischer Komplexe.

weisen ein stark anomales magnetisches Verhalten auf. Modell hierfür sind besonders die Ni-Komplexe der N-Alkyl-salicylaldimine, wobei wir vorerst nur Komplexe mit geradkettigen Alkylresten behandeln wollen.

Das N-Methyl-Derivat (2) kristallisiert in zwei diamagnetischen Tieftemperatur-Modifikationen und bildet eine hellfarbige, unlösliche und paramagnetische Hochtemperatur-Modifikation, in der das Nickel-Ion wahrscheinlich die Koordinationszahl 6 besitzt (3) [13, 14]. Die Umwandlung der planaren, diamagnetischen Modifikation in die paramagnetische vollzieht sich aber hier und in anderen Fällen auch bereits beim Lösen. Der Paramagnetismus der gelösten Komplexe kann durch Solvation, Assoziation oder durch beide Effekte zusammen hervorgerufen werden. Bis-(N-methyl-salicylaldimin)-Ni(II) bildet z. B. mit Pyridin ein paramagnetisches 1:2-Addukt (4) [15]. Der gleiche Komplex ist aber auch in nicht-kordinierenden Lösungsmitteln paramagnetisch; das magnetische Moment ist konzentrations- und temperaturabhängig. Molekulargewichtsbestimmungen zeigen, daß Assoziate vorliegen, in denen das Nickel-Ion die zur Spin-Entkopplung notwendige



[13] C. M. Harris, S. E. Livingstone u. J. E. Reece, Austral. J. Chem. 11, 331 (1958).

[14] L. Sacconi, P. Paoletti u. R. Cini, J. Amer. chem. Soc. 80, 3583 (1958).

[15] H. C. Clark u. A. L. Odell, J. chem. Soc. (London) 1955, 3431.

axiale Störung durch Wechselwirkung mit den Sauerstoffatomen von Nachbarmolekülen erreicht [16]. Das anomale magnetische Verhalten konnte auf die Temperatur-, Konzentrations- und Lösungsmittelabhängigkeit des Assoziationsgrades zurückgeführt werden [17].

Katalytisch aktiv sind bei der Cyclooctatetraen-Synthese nur Komplexe, die oktaedrisch sind oder diese Konformation leicht annehmen können (Tab. 1). Komplexe mit extrem starker tetragonaler Koordination sind inaktiv, da sie sich, im Gegensatz zu den oktaedrischen, bei Ligandenaustauschreaktionen weitgehend inert verhalten.

Tabelle 1. Klassifizierung der Katalysatoren mit zweiwertigem Nickel [6].

	Schwaches Ligandenfeld	Zwischenbereich	Starkes Ligandenfeld
Konfiguration	oktaedr.	oktaedr. u. planar	planar
Magnet. Verhalten	paramagnet.	paramagnet. anomal	diamagnet.
Ligandenaustausch	rasch	mäßig rasch bis rasch	sehr langsam
Katalyt. Aktivität	aktiv	aktiv	inaktiv
Beispiele	Ni-salicylaldehyd; Ni-acetylacetonat	Ni-bis-(N-alkyl-salicylaldimine); Ni(CN) <sub>2</sub>	Ni-phthalocyanin; Ni-dimethylglyoxim

Bei den planaren Nickel-Komplexen mit mäßig starker Koordination sind Ligandenaustauschreaktionen noch möglich, da der Energieaufwand zur Überführung in den oktaedrischen Komplex nur gering ist. Die Spin-Entkopplung planarer Ni(II)-Komplexe läuft unter Beteiligung des polaren Lösungsmittels ab [18]. Dieser Vorgang ist mit einer Lockerung der ursprünglichen Nickel-Ligand-Bindungen verbunden. Anschaulich kann dieser Effekt so erklärt werden, daß in den oktaedrischen Komplexen je ein Elektron das 3d<sub>z<sup>2</sup></sub>- und das 3d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>-Orbital besetzt, und so eine abstoßende Wirkung auf die sechs in den Oktaederachsen liegenden Liganden ausgeübt wird. Das vereinfachte Bild eines Ligandenaustauschs ist in Schema 2 wiedergegeben.

Während die N-Alkyl-salicylaldimin-Komplexe mit geradkettigen Alkylresten sowohl in oktaedrischer als auch in planarer Konformation auftreten, wurde in letzter Zeit bewiesen [18–20], daß im Konformationsgleichgewicht analoger Komplexe mit verzweigten Alkylresten zusätzlich tetraedrische Strukturen vorliegen. So sind die Cyclopentyl-, Cyclohexyl- und Cyclooctyl-salicylaldimin-Ni(II)-Komplexe im festen Zustand diamagnetisch und planar, in Lösung jedoch mehr oder weniger stark paramagnetisch. Die Spin-Entkopplung wird hier aber nicht allein durch Assoziation, sondern auch durch Umlagerung in tetraedrisch konfigurierte Moleküle her-

[16] R. H. Holm, J. Amer. chem. Soc. 83, 4683 (1961); vgl. auch J. P. Fackler u. F. A. Cotton, ibid. 82, 5005 (1960); 83, 2818 (1961).

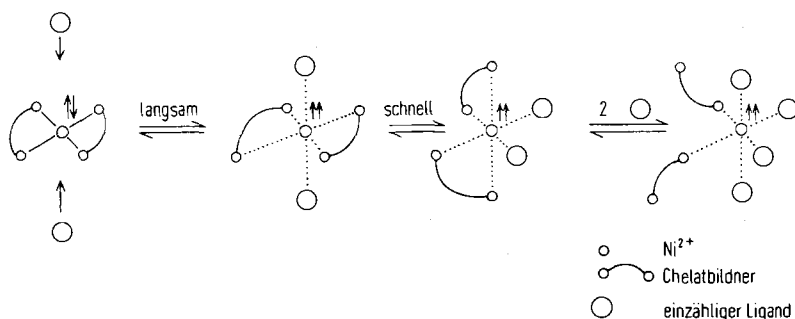
[17] R. H. Holm u. T. M. McKinney, J. Amer. chem. Soc. 82, 5506 (1960).

[18] L. Sacconi, P. Paoletti u. M. Ciampolini, J. Amer. chem. Soc. 85, 411 (1963).

[19] L. Sacconi, P. L. Orioli, P. Paoletti u. M. Ciampolini, Proc. chem. Soc. (London) 1962, 255.

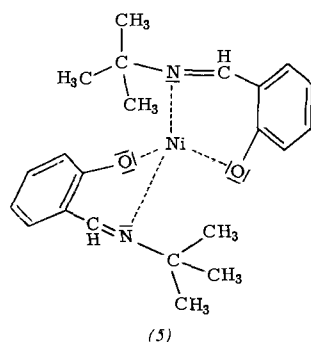
[20] R. H. Holm u. K. Swaminathan, Inorg. Chem. 2, 181 (1963).

vorgerufen. Eine Umlagerung in die tetraedrische Struktur ist bei Nickel-Komplexen energetisch nicht begünstigt. Sie kann jedoch erzwungen werden, wenn man durch Wahl raumerfüllender Substituenten die planare



Schema 2. Austausch zweizähliger gegen einzählige Liganden (vereinfacht).

Ausrichtung der Liganden verhindert. Das Bis-(tert.-butyl-salicylaldehyd)-Ni(II) (5) liegt sowohl in Lösung als auch im festen Zustand fast vollständig in der tetraedrischen Form vor [18]. Die tetraedrischen N-Alkyl-



salicylaldehyd-Ni-Komplexe tauschen Liganden relativ rasch aus und sind ebenfalls aktive Katalysatoren der Cyclooctatetraen-Bildung, worauf noch näher eingegangen wird.

### III. Übergangszustand und geschwindigkeitsbestimmender Schritt

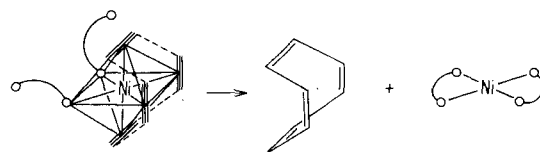
Damit Acetylenmoleküle in die Wirkungssphäre des Nickel-Ions gelangen können, müssen koordinative Nickel-Ligand-Bindungen gelöst werden. Da hierbei eine Spin-Entkopplung erfolgt und sich der Nickel-Ligand-Abstand beim Übergang in die paramagnetische Form vergrößert, wurde angenommen [5, 6], daß die Lösung der koordinativen Metall-Ligand-Bindungen sowohl beim Ligandenaustausch als auch bei der Cyclooctatetraen-Synthese geschwindigkeitsbestimmend ist. Dies ist in der Tat der Fall und sei vorerst an zwei Beispielen demonstriert: Das paramagnetische Bis-salicylaldehyd-Ni(II) tauscht Liganden rasch aus und ist ein guter Katalysator der Cyclooctatetraen-Bildung. Das diamagnetische Bis-salicylaldehyd-Ni(II) tauscht demgegenüber nur sehr träge aus und liefert mit Acetylen nur Spuren Cyclooctatetraen.

Ein Zusammenhang zwischen den magnetischen Eigenschaften und der katalytischen Aktivität von Ni(II)-Komplexen bei der Cyclooctatetraen-Synthese wurde bereits 1952 von

Hagihara [21] vermutet. Die Interpretation seiner Ergebnisse ist aber erst heute möglich.

Da bei den Austauschreaktionen das polare Lösungsmittel beteiligt ist (die Reaktionen laufen z. B. in Tetra-

hydrofuran rascher als in Benzol), hängt auch die Cyclooctatetraen-Bildung von der Polarität des Mediums ab [5, 6]. Die Ausbeuten sind in Dioxan größer als in Tetrahydrofuran und am geringsten in Benzol. Stärker als Dioxan oder Tetrahydrofuran solvatisierende Lösungsmittel sind ungeeignet, da das Acetylen die an das Ni(II)-Ion angelagerten Lösungsmittelmoleküle nicht mehr zu verdrängen vermag: so wird z. B. in Pyridin, Benzonitril oder Wasser kein Cyclooctatetraen gebildet. Bei der Lösung der koordinativen Bindungen können in den Nickel-Komplexen vier Koordinationsstellen freigemacht und durch Acetylenmoleküle besetzt werden, die im resultierenden, angenähert oktaedrischen Komplex eine für die Cyclooctatetraen-Bildung räumlich günstige Anordnung einnehmen können (Schema 3).



Schema 3. Angekommener Übergangszustand bei der Cyclooctatetraen-Bildung an Ni(II)-Komplexen.

Die Basenstärken der ersten Glieder der geradkettigen N-Alkylamine alternieren. Sacconi und Mitarbeiter [22] konnten zeigen, daß die N-Alkyl-salicylaldehyd-Ni(II)-Chelate mit dem Gang der Basenstärken der Alkylamine parallellaufende, alternierende magnetische Momente aufweisen. Diese Chelate liefern mit Acetylen Cyclooctatetraen, ebenfalls in Abhängigkeit von der effektiven Basenstärke der Liganden. Die am stärksten paramagnetische N-Methyl-Verbindung ergab die höchsten Ausbeuten. Für die Aufklärung des Synthesemechanismus war es von entscheidender Bedeutung, daß auch die Austauschgeschwindigkeit der N-Alkyl-salicylaldehyd-Ni(II)-Chelate mit Dimethylglyoxim von den gleichen Faktoren abhängt (vgl. Abb. 1 und 2) [5, 6]. Dieser Befund zeigt, daß bei der Cyclooctatetraen-Bildung der gleiche Vorgang wie beim Ligandenaustausch geschwin-

[21] N. Hagihara, J. chem. Soc. Japan, pure chem. Sect. 79, 323 (1952); Chem. Abstr. 47, 10490i (1953).

[22] L. Sacconi, P. Paoletti u. G. Delre, J. Amer. chem. Soc. 79, 4062 (1957).

digkeitsbestimmend ist. Es muß sich dabei um die unter Spin-Entkopplung erfolgende Anlagerung der ersten Acetylenmoleküle an den Katalysator handeln, da sonst die geringen Unterschiede in den effektiven Ligandenstärken keine Rolle mehr spielen würden. Diese Auffassung wird gestützt durch kinetische Messungen der

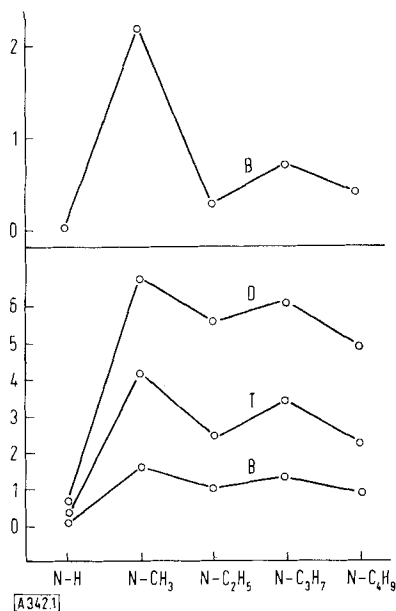


Abb. 1. Magnetische Momente und katalytische Aktivität von Bis-(N-alkyl-salicylaldimin)-Ni(II)-Chelaten bei der Cyclooctatetraen-Synthese in verschiedenen Lösungsmitteln [6], in Abhängigkeit von der Größe der Alkylgruppe. Versuchsbedingungen: Temperatur 95°C;  $C_2H_2$ -Druck 25 atm; Katalysatormenge 5 mMol (bei den Versuchen in Benzol 10 mMol), gelöst in 100 ml Lösungsmittel. Reaktionsdauer 15 Std.

B: in Benzol; D: in Dioxan; T: in Tetrahydrofuran.

Obere Ordinate: Magnetische Momente bei 20 °C [Bohrsche Magnetonen].

Untere Ordinate: Cyclooctatetraen-Ausbeute [Gramm].

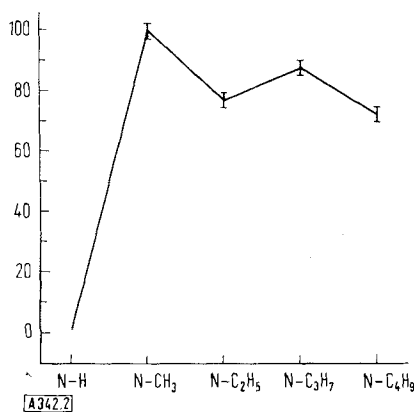


Abb. 2. Relative Geschwindigkeit der Liganden-Austauschreaktion von Dimethylglyoxim mit Bis-(N-alkyl-salicylaldimin)-Ni(II)-Komplexen in Tetrahydrofuran [6].

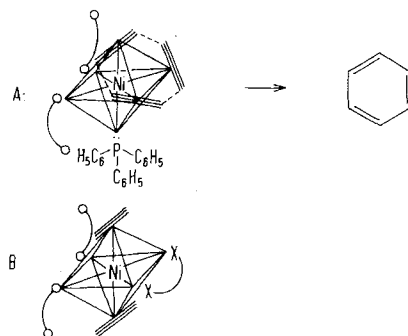
Ordinate: Relative Austauschgeschwindigkeit bei 17°C. (N-Methyl-Verbindung = 100).

Reaktion von Dimethylglyoxim mit N-Alkylsalicylaldimin-nickel-Komplexen. Sie verläuft nach zweiter Ordnung; geschwindigkeitsbestimmend ist die Anlagerung des ersten Dimethylglyoxim-Moleküls an den Ausgangskomplex [23].

#### IV. Benzol-Synthese durch Hemmung der Cyclooctatetraen-Bildung

Da ein Ligandenaustausch die Geschwindigkeit der Cyclooctatetraen-Bildung kontrolliert, können Aussagen über die Struktur des Übergangszustandes aus kinetischen Messungen nicht gewonnen werden. Sollte jedoch ein Übergangszustand nach Schema 3 tatsächlich durchschritten werden, so müßte sich die Cyclooctatetraen-Synthese durch Elektronendonatoren wirkungsvoll hemmen lassen.

Führt man die Reaktion mit Acetylen und den gebräuchlichen Katalysatoren in Gegenwart katalytischer Mengen Triphenylphosphin (Molverhältnis 1:1 zum Katalysator) durch, so entsteht tatsächlich kein Cyclooctatetraen, sondern Benzol in hohen Ausbeuten [5,6]. Offenbar vermag Triphenylphosphin



Schema 4. Hemmung der Cyclooctatetraen-Bildung (A) durch Anlagerung konkurrierender Elektronendonatoren an das Ni(II)-Ion (vgl. Schema 3). Mit bifunktionellen Elektronendonatoren wird auch kein Benzol mehr gebildet (B).

eine Koordinationsstelle im aktiven Komplex so zu blockieren, wie es in Schema 4 A ausgedrückt ist. Die Wechselwirkung des Triphenylphosphins mit den Katalysatoren ließ sich präparativ nachweisen: Bei der Umsetzung von Triphenylphosphin mit  $Ni(CN)_2$  entsteht blaßgelbes, diamagnetisches Bis-triphenylphosphin-nickelcyanid. In dieser Verbindung ist das Triphenylphosphin nur locker gebunden und spaltet sich bereits teilweise wieder ab, wenn man in Benzol unter Rückfluß kocht.  $Ni(CN)_2 \cdot 2P(C_6H_5)_3$  liefert bei der Reaktion mit Acetylen ausschließlich Benzol. Die Benzolbildung wird auch durch einen großen Überschuß an Triphenylphosphin (Molverhältnis 1:5 zum Katalysator) noch nicht gehemmt. Anders verhält sich das stärker basische Diphenyläthylphosphin, das sowohl auf die Cyclooctatetraen- als auch auf die Benzolbildung hemmend wirkt, da der entsprechende  $Ni(CN)_2$ -Komplex wesentlich stabiler ist [23].

Inhibitoren, die nicht nur eine, sondern zwei (cis-) Positionen im aktiven Komplex blockieren, z.B.  $\alpha,\alpha'$ -Dipyridyl, o-Phenanthrolin oder 1,2-Bis-diphenylphosphino-äthan  $[(C_6H_5)_2P-C_2H_4-P(C_6H_5)_2]$ , vergiften alle Katalysatoren vollständig. Es bildet sich dann auch kein Benzol mehr und Acetylen wird nicht mehr aufgenommen (Schema 4B). Die Wirkung basischer Zusätze auf die Cyclooctatetraen- und Benzol-Bildung nimmt zu in der Reihenfolge:

[23] G. N. Schrauzer u. P. Glockner, unveröffentlicht.

(Dioxan) < Trimethylamin < Pyridin < Triphenylphosphin < Diphenyläthylphosphin < Tributylphosphin.

Aus dieser Reihenfolge können Aussagen über den Bindungszustand des Acetylen im aktiven Komplex gemacht werden. Demnach bilden sich zwischen Acetylen und dem Ni(II)-Ion relativ schwache koordinative  $\sigma$ -Bindungen mit nur geringem  $\pi$ -Bindungsanteil, da die Cyclooctatetraen-Bildung bereits durch Trimethylamin oder Pyridin (beide sind  $\sigma$ -Donatoren mit nur schwachen  $\pi$ -Acceptor-Eigenschaften) gehemmt wird. Eine ähnliche Reihenfolge fanden kürzlich Yamazaki und Hagihara [24]: Dimethylanilin < Pyridin <  $\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  <  $\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  <  $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  <  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ . Das Acetylen wirkt unter den Bedingungen der Cyclooctatetraen-Synthese gegenüber dem Ni(II)-Ion als Ligand mit schwachem Feld. Das Ni(II)-Ion sollte im Übergangszustand daher paramagnetisch sein und in einem angenähert oktaedrischen Ligandenfeld vorliegen.

Auch Wasser hemmt, jedoch wesentlich schwächer als das bereits teilweise  $\pi$ -bindende Pyridin. In Tetrahydrofuran [mit Bis-acetylacetonato-Ni(II) als Katalysator] sinkt die Cyclooctatetraen-Ausbeute erst bei annähernd 50 Mol Wasser pro Mol Katalysator auf die Hälfte ab, mit Pyridin dagegen bereits nach dem Zusatz von 2 Mol.

Bei der Benzol-Synthese an triphenylphosphin-vergifteten Katalysatoren ist der gleiche Vorgang geschwindigkeitsbestimmend wie in Abwesenheit des Inhibitors. Die Abhängigkeit der Benzol ausbeute von den magnetischen Momenten der Bis-(N-alkyl-salicylaldimin)-Ni(II)-Komplexe zeigt Abbildung 3.

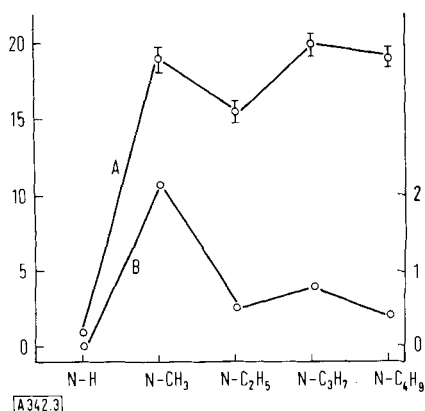


Abb. 3. Abhängigkeit der Benzol ausbeute (in Tetrahydrofuran bei 95 °C und einem  $\text{C}_2\text{H}_2$ -Druck von 25 atm) von den magnetischen Momenten der Bis-(N-alkyl-salicylaldimin)-Ni(II)-Chelate.

Linke Ordinate (für Kurve A): Benzol ausbeute [Gramm] pro 5 mMol Katalysator und pro 15 Std.

Rechte Ordinate (für Kurve B): Magnetische Momente [Bohrsche Magnetonen] der Katalysator-Komplexe in Dioxan.

## V. Einfluß der Katalysatorstruktur

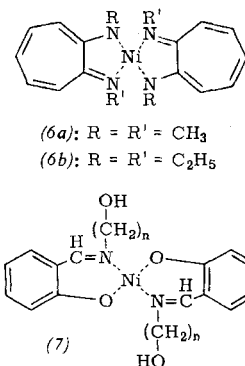
Auch die mit tetraedrischen Strukturen im Gleichgewicht stehenden N-Alkyl-salicylaldimin-Ni(II)-Chelate mit verzweigten Alkylresten sind aktive Katalysatoren der Cyclooctatetraen-Bildung. Die Cyclooctatetraen-Aus-

[24] H. Yamazaki u. N. Hagihara, J. chem. Soc. Japan, ind. Chem. Sect. 61, 21 (1958); Chem. Abstr. 53, 18885e (1959).

beuten sind auch hier ungefähr proportional der Geschwindigkeit des Ligandenaustausches mit Dimethylglyoxim. Es ist bemerkenswert, daß Benzol in etwas größeren Mengen entsteht (bis zu 30 %, relativ zu Cyclooctatetraen) als bei analogen Katalysatoren mit geradkettigen Alkylresten. Die stärker raumerfüllenden verzweigten Alkylreste stören somit zum Teil die Cyclooctatetramerisierung des Acetylen.

Tetraedrische Chelate mit stärkerem Ligandenfeld als dem der N-Alkyl-salicylaldimine liegen in den jüngst beschriebenen N,N'-Dialkyl-aminotroponimin-Ni(II)-Komplexen (6) vor. (6a) ist diamagnetisch und planar; (6b) ist paramagnetisch und, wieder aus sterischen Gründen, tetraedrisch [25].

Beide Komplexe tauschen in inerten Medien Liganden nur träge aus und liefern bei der Reaktion mit Acetylen nur Spuren Cyclooctatetraen [23]. Diese Ergebnisse zeigen, daß die katalytische Aktivität der Nickelchelate von ihrer Konfiguration unabhängig ist und in erster Linie von der effektiven Ligandenstärke abhängt.



Komplexe vom Typ (7) sind mit  $n = 2, 3, 5$  und  $6$  nicht oder nur wenig aktiv. Mit  $n = 4$  bildet sich neben Cyclooctatetraen eine relativ große Menge Benzol (etwa 40 %, relativ zu Cyclooctatetraen). Es ist anzunehmen, daß sich zwischen dem Nickel-Ion und den Sauerstoffatomen der Seitenketten zusätzliche Chelatringe bilden, die mit  $n = 4$  besonders stabil sind und im Übergangszustand mit größerer Häufigkeit eine Koordinationsstelle blockieren (vgl. Abb. 4) [23].

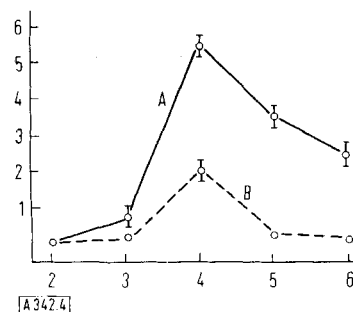
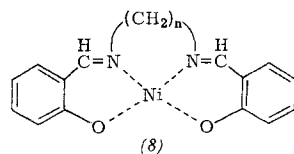


Abb. 4. Ausbeuten an Cyclooctatetraen (Kurve A) und Benzol (Kurve B) mit Katalysatoren vom Typ (7), in Tetrahydrofuran bei 95 °C und einem  $\text{C}_2\text{H}_2$ -Druck von 25 atm.

Ordinate: Ausbeute [Gramm] pro 5 mMol Katalysator und pro 15 Std. Abszisse: Kettenlänge  $n$  in (7).

[25] D. R. Eaton, W. D. Phillips u. D. J. Caldwell, J. Amer. chem. Soc. 85, 397 (1963). Wir danken Herrn Dr. R. E. Benson, Wilmington, Del. (USA), für zwei Proben dieser Komplexe.

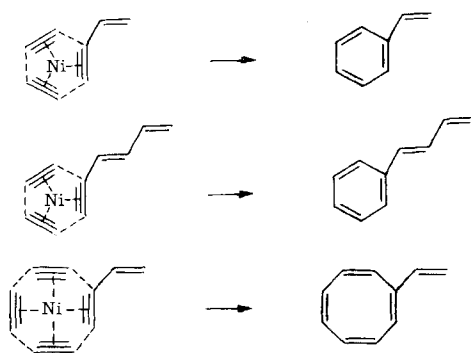
Völlige Inaktivität resultiert, wenn man die Beweglichkeit der Liganden um das Ni(II)-Ion einschränkt, wie dies bei Chelaten des Typs (8) noch mit  $n = 6$  der Fall



ist. Erst mit  $n = 7$  und  $8$  sind die Komplexe wieder etwas aktiv und liefern geringe Mengen Cyclooctatetraen [23].

## VI. Bildung der Nebenprodukte

Wie die Hemmversuche zeigen, kann die Cyclooctatetraen-Synthese durch Inhibitoren vollständig auf die Bildung von Benzol umgestellt werden. Es ist daher nicht verwunderlich, daß Benzol fast stets in geringen Mengen als Nebenprodukt auftritt. Die Bildung von Styrol, Phenylbutadien und Vinyl-cyclooctatetraen ist auf eine Misch-Cyclooligomerisation von Acetylen mit Vinyl-acetylen und höheren linearen Oligomeren des Acetylen, die unter den Reaktionsbedingungen in geringer



Schema 5. Bildung der Nebenprodukte Styrol, Phenylbutadien und Vinylcyclooctatetraen.

Menge auftreten [26], zurückzuführen (Schema 5). Die Nipren-Bildung ist eine metallkatalysierte Polymerisation des Acetylen, die entweder bereits durch die Nickel-Katalysatoren selbst oder deren Zersetzungsprodukte (metallisches Nickel) ausgelöst wird.

## VII. Verknüpfung der Kohlenstoffatome

Aufgrund der vorliegenden Ergebnisse muß man die Bildung von Cyclooctatetraen und Benzol als Reaktion innerhalb eines Acetylen-Nickel- $\pi$ -Komplexes formulieren. Es ist anzunehmen, daß sich über mehrere Gleichgewichtsreaktionen, an denen auch das polare Lösungsmittel beteiligt ist, ein labiler  $\pi$ -Komplex mit vier bzw. drei Acetylenmolekülen aufbaut, der dann

[26] E. C. Herrick u. J. C. Sauer, US.-Pat. 2667520; Chem. Abstr. 48, 6162f (1954).

ohne weitere faßbare Zwischenstufe in die Reaktionsprodukte Cyclooctatetraen oder Benzol und den wieder verwendbaren Katalysator zerfällt. Die Acetylenmoleküle werden im Komplex einander hinreichend genähert und aktiviert. Durch die  $\pi$ -Komplexbildung erhalten die Acetylen-Kohlenstoffatome einen höheren p-Anteil, was die Umhybridisierung von  $sp$  nach  $sp^2$  erleichtert. Das  $\pi$ -gebundene Acetylen gewinnt dadurch die Reaktivität eines Biradikals. Die selektive Bildung von Cyclooctatetraen ist dann so zu verstehen, daß sich die vier neuen C-C-Bindungen bevorzugt zwischen den komplex gebundenen Acetylenmolekülen schließen, und zwar, wenn nicht gleichzeitig, so doch in einem Zuge. Es bestehen keine Hinweise, daß hierbei noch Zwischenstufen eine Rolle spielen.

## VIII. Zur Cyclobutadien-Hypothese

Die vorliegenden Arbeiten hatten auch das Ziel, Hinweise auf das intermediäre Auftreten von Cyclobutadien zu finden. Dies gelang jedoch nicht, vielmehr wurden einige mit dieser Hypothese unvereinbare Beobachtungen gemacht. Auf die Möglichkeit, daß Cyclooctatetraen sich aus Acetylen durch Dimerisierung zweier Moleküle Cyclobutadien bildet, hat wohl erstmals E. D. Bergmann [27] hingewiesen. Kuri und Shida [28] postulierten später Cyclobutadien als Zwischenprodukt bei der Photopolymerisation des Acetylen, die neben Benzol auch etwas Cyclooctatetraen liefert. In ihrer berühmten Arbeit über die mögliche Existenz von  $\pi$ -Komplexen des Cyclobutadiens haben Longuet-Higgins und Orgel [29] ebenfalls die Vermutung ausgesprochen, daß sich Cyclooctatetraen aus zwei am Nickel-Katalysator entstehenden Cyclobutadienmolekülen bildet. Criegee und Schröder konnten diese Reaktion durch Thermolyse des Tetramethyl-cyclobutadien-NiCl<sub>2</sub> verwirklichen [30]. Allerdings waren hierbei Temperaturen von 190 °C erforderlich. Bei der Reaktion von „Cyclobutadien-quecksilber“ mit Nickel-acetylacetonat entstehen zwar Spuren Cyclooctatetraen, jedoch ist ungewiß, ob es sich dabei tatsächlich um eine Dimerisierung von Cyclobutadien handelt [31]. Aufgrund seiner Elektronenstruktur muß das Cyclobutadien zu den stark  $\pi$ -bindenden Liganden gezählt werden. Intermediär auftretende Nickelkomplexe würden daher diamagnetisch und kinetisch stabiler als die Ausgangskomplexe sein. Geschwindigkeitsbestimmend wäre dann die Weiterreaktion der Cyclobutadienkomplexe zum Cyclooctatetraen, was mit den experimentellen Befunden nicht in Einklang gebracht werden kann. Unvereinbar mit der Cyclobutadien-Hypothese sind auch die Ergebnisse der Hemmversuche.

[27] E. D. Bergmann; The Chemistry of Acetylene and Related Compounds. Interscience, New York 1948, S. 93.

[28] Z. Kuri u. S. Shida, Bull. chem. Soc. Japan 25, 116 (1952); Chem. Zbl. 127, 10689 (1956).

[29] H. C. Longuet-Higgins u. L. E. Orgel, J. chem. Soc. (London) 1956, 1969.

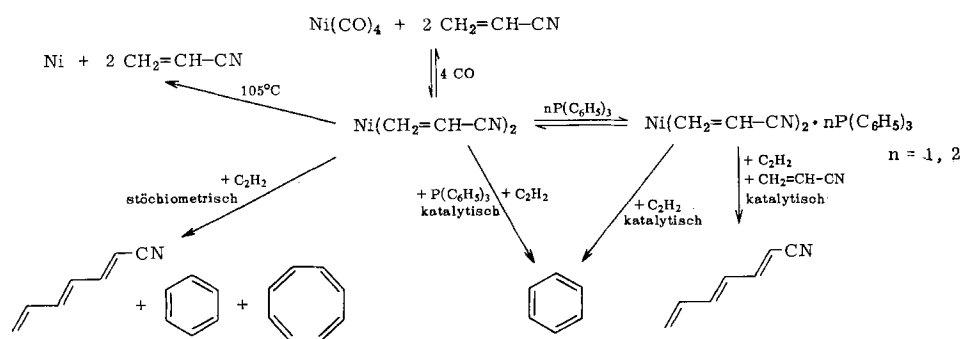
[30] R. Criegee u. G. Schröder, Liebigs Ann. Chem. 623, 1 (1959).

[31] M. Avram, E. Marica, J. Pogay u. C. D. Nenitzescu, Angew. Chem. 71, 626 (1959).

Es kann nicht sinnvoll erklärt werden, warum das am Nickel-Katalysator in katalytischen Mengen entstehende Cyclobutadien sich trotz des hohen Überschusses an Acetylen selektiv zu Cyclooctatetraen dimerisieren sollte, nur um in Gegenwart von Triphenylphosphin quantitativ Benzol zu liefern. Es muß geschlossen werden, daß die Cyclooctatetraen-Bildung unter den Bedingungen der Reppe-Synthese nicht über Cyclobutadien verläuft.

## IX. Bildung von Cyclooctatetraen an Ni(0)-Komplexen

Bis-acrylnitril-Nickel ist ein formal koordinativ ungesättigter  $\pi$ -Komplex und reagiert mit Acetylen unter Bildung von Heptatriennitril, Benzol und Cyclooctatetraen [3, 4] (Schema 6).



Schema 6. Reaktionen des Bis-acrylnitril-Nickels.

Die Ausbeuten sind nur ungefähr stöchiometrisch. Auch die inzwischen isolierten Komplexe der 1.1-Dicyan- und 1.1.2-Tricyanäthylen-Derivate [32] ergeben bei der Reaktion mit Acetylen geringe Mengen an Benzol und Cyclooctatetraen. In diesen Fällen ist das katalytisch aktive Teilchen das nullwertige Nickelatom, das seine Aktivität rasch verliert [4, 33] und durch Acetylen im allgemeinen nicht resolvatisiert werden kann. Elektrendonatoren, z.B. Triphenylphosphin, stabilisieren das atomare Nickel [4, 33], wodurch sowohl die Heptatriennitril- als auch die Benzol-Bildung katalysiert wer-

den [4]. Die Benzol-Ausbeute kann auf diese Weise zwar erheblich erhöht werden, doch wird die Cyclooctatetraen-Bildung dabei vollständig unterdrückt. Trialkylphosphine hemmen auch die Benzol-Bildung an Ni(0)-Katalysatoren, da sie mit ihnen stabilere Komplexe bilden [34] als beispielsweise Triphenylphosphin. Ni(0)-Komplexe vom Typ  $Ni(PX_3)_4$  ( $X = Cl$  oder  $F$ ) cyclisieren Acetylen-monocarbonsäureester zwar hauptsächlich zu Benzol-Derivaten, doch entstehen in geringer Menge auch 1.2.4.6- und 1.3.5.7-tetrasubstituierte Cyclooctatetraen-Derivate [35]. Es kann kein Zweifel bestehen, daß in diesen Fällen die Oligomeren innerhalb von Ni(0)-Acetylen-Komplexen gebildet werden. So erwiesen sich die Cyclooctatetraen- und Benzol-Ausbeuten bei der Reaktion von Acetylen mit den Ni(0)-Komplexen der ungesättigten Nitrile, Dinitrile und Trinitrile als von der Polarität des Lösungsmittels unabhängig; sie blieben in Benzol, Tetrahydrofuran und Dioxan prak-

tisch unverändert [34]. Daraus ist zu schließen, daß diese Reaktionen an einem ungeladenen Katalysatorteilchen ablaufen.

*Der Verfasser ist Herrn Prof. Dr. W. Reppe für wertvolle Ratschläge und Diskussionen und der Badischen Anilin- und Sodafabrik AG. für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit zu großem Dank verpflichtet. Für die Förderung am Münchner Institut dankt der Verfasser, auch im Namen seiner Mitarbeiter, Herrn Prof. Dr. E. Wiberg auf das herzlichste. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft gewährte eine Sachbeihilfe, für die an dieser Stelle ebenfalls gedankt sei.*

Eingegangen am 27. Mai 1963 [A 342]

[32] G. N. Schrauzer, S. Eichler u. D. A. Brown, Chem. Ber. 95, 2755 (1962).

[33] G. Wilke, Angew. Chem. 75, 10 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 105 (1963).

[34] G. N. Schrauzer u. S. Eichler, unveröffentlicht.

[35] J. R. Leto u. M. F. Leto, J. Amer. chem. Soc. 83, 2944 (1961).