

Allyl-Übergangsmetall-Systeme

VON PROF. DR. G. WILKE, DR. B. BOGDANOVIĆ, DR. P. HARDT, DR. P. HEIMBACH,
DR. W. KEIM, DR. M. KRÖNER, DR. W. OBERKIRCH, DR. K. TANAKA,
DIPL.-CHEM. E. STEINRÜCKE, DR. D. WALTER UND DIPL.-CHEM. H. ZIMMERMANN

MAX-PLANCK-INSTITUT FÜR KOHLENFORSCHUNG, MÜLHEIM/RUHR

Herrn Professor K. Freudenberg zum 80. Geburtstag gewidmet

Als Fortsetzung eines Berichtes von 1963 werden neue Ergebnisse auf dem Gebiet der Allyl-Übergangsmetall-Komplexe^[*] mitgeteilt. Neben Synthese und Umwandlungen dieser Verbindungen werden Fragen der Bindungsbeziehung zwischen Metall und Allylgruppe diskutiert. Auf der Basis von Allyl-Übergangsmetall-Verbindungen lassen sich verschiedenartige, bei der Umwandlung von 1,3-Diolefinen und auch Olefinen in homogener Phase höchst selektiv wirkende Katalysatoren züchten, die als Matrize „nackte“^[**] Metallatome oder aber zusätzlich mit einzelnen Liganden verbundene Metallatome enthalten.

Einleitung

1. Synthese reiner Allylverbindungen von Übergangsmetallen
2. Eigenschaften und Umwandlungen der neuen Verbindungen
3. Struktur und Bindung

4. Spezielle Allylverbindungen des Nickels
5. Allylnickelhalogenide
6. Durch Allylmetallkomplexe ausgelöste katalytische Prozesse
7. Vergleich von Cyclopentadienyl- und Allylmetallsystem

Einleitung

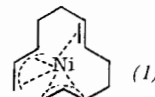
1963 haben wir einen kurzen Ausblick^[1] auf die Allyl-Übergangsmetall-Verbindungen gegeben, von denen wir vermuteten, sie würden uns neue interessante Möglichkeiten für die präparative Chemie und insbesondere für die homogene Katalyse eröffnen. Diese Annahme hat sich durchaus bestätigt, wenn auch präparative Schwierigkeiten zur Genüge zu überwinden waren.

[*] Unter „Allylverbindungen“ sollen in dieser Arbeit nicht nur Verbindungen mit der einfachen Allylgruppe ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$), sondern auch Verbindungen verstanden werden, welche die Allylgruppe in substituierter Form oder als Teil eines Ringsystems enthalten.

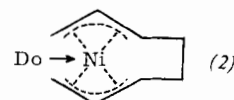
[**] Als „nackt“ bezeichnen wir komplexgebundene Metallatome, von denen die Liganden bei katalytischen Prozessen durch die umzusetzenden Produkte quantitativ verdrängt werden können.

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

Erstmals wurde unsere Aufmerksamkeit auf das Allyl-Übergangsmetall-System gelenkt, als unsere Bemühungen, den Reaktionsablauf der Cyclotrimerisation des Butadiens zu Cyclododeca-1,5,9-trien aufzuklären, uns zu dem unterhalb 0 °C kristallisierten Zwischenprodukt (1) führten^[2].



Die Enden der C_{12} -Kette sind über π -Allyl-Gruppierungen an das zentrale Metallatom gebunden. Ein analoges System fanden wir später^[1] in dem ebenfalls kristallisierten Zwischenprodukt (2) der Cyclodimerisation des Butadiens zu Cycloocta-1,5-dien (Do = Donator).



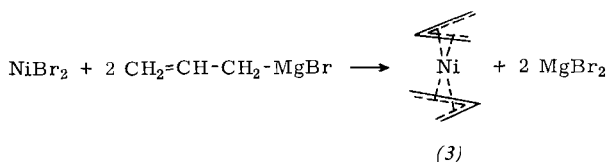
[2] G. Wilke, M. Kröner u. B. Bogdanović, Angew. Chem. 73, 755 (1961).

Zwei grundlegende Erkenntnisse resultierten aus diesen Befunden:

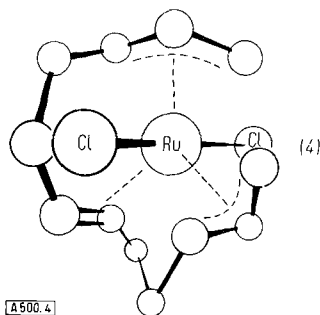
1. Bei Umwandlungen von Butadien und sehr wahrscheinlich allgemein von 1,3-Diolefinen an Übergangsmetall-Katalysatoren spielen offenbar Allyl-Metall-Systeme eine entscheidende Rolle.

2. Ein „nacktes“ Übergangsmetallatom, und zwar als solches oder aber verbunden mit einem Liganden-System, bildet die Matrize für die in höchstem Maß stereospezifisch und zusätzlich selektiv und homogen verlaufenden katalytischen Prozesse.

Die mit nickelhaltigen Katalysatoren erzielten Ergebnisse gestatteten zunächst noch keineswegs, die unter 1 und 2 angeführten Prinzipien als allgemein gültig abzuleiten. Die Untersuchungen an Nickel-Katalysatoren führten dann aber zu einer allgemein anwendbaren Synthese für Allylmetallverbindungen^[3,11], die uns in die Lage versetzte, analoge Versuche wie mit Nickel auch mit anderen Metallen auszuführen. Unsere Annahme, daß in (1) zwei Allylsysteme an ein Nickelatom gebunden sind, konnte durch die Synthese des Bis-(π -allyl)-nickels (3)^[3] gestützt werden. Seine Eigenschaften waren den Eigenschaften von (1) durchaus analog.



In der Zwischenzeit erhielten Shaw et al.^[4] aus Butadien und Ruthenium(IV)-chlorid bei 100°C einen kristallisierten Komplex $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{RuCl}_2$ (4), den Truter^[4] röntgenographisch untersuchte.



Wie bei unserem Nickelkomplex (1) wird die C_{12} -Kette über zwei endständige π -Allylgruppen sowie über eine Doppelbindung an das zentrale Metallatom gebunden.

1. Synthese reiner Allylverbindungen von Übergangsmetallen^[5] [1]

Die erstmals beim Nickel angewendete Methode wurde später in kritischeren Fällen noch etwas verfeinert und kann jetzt in folgender Form zur Darstellung reiner

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

[4] J. E. Lydon, J. K. Nicholson, B. L. Shaw u. M. R. Truter, Proc. chem. Soc. (London) 1964, 421.

[5] π -Allylverbindungen der Metalle der 3. bis 8. Nebengruppe: DAS 1190939 (18. April 1962), Studiengesellschaft Kohle.

[*] Als „rein“ bezeichnen wir in diesem Zusammenhang Allylmetallverbindungen, in denen außer Allylgruppen keine anderen Liganden an das Metall gebunden sind.

Allylverbindungen der verschiedensten Übergangsmetalle dienen:

Aus dem jeweils gewünschten Allylhalogenid – zweckmäßigerweise dem Chlorid – stellt man bei möglichst niedriger Temperatur (–15 bis +20°C) eine Grignardverbindung her. In manchen Fällen empfiehlt es sich, anschließend das Lösungsmittel – meist Äther – sowie möglicherweise gebildete Dimere restlos abzudestillieren und dann eine Suspension oder auch Lösung des Rückstandes in z. B. Äther für die eigentliche Umsetzung zu verwenden. In die meist im Überschuß vorgelegte Grignardverbindung trägt man bei +20°C bis –78°C je nach Stabilität der zu erwartenden Metallverbindung z. B. Halogenide der Übergangsmetalle ein. Im allgemeinen entstehen bei der Reaktion farbige Lösungen.

Die Aufarbeitung bei der Synthese des Bis-(π -allyl)-nickels^[3] war ein Spezialfall, da diese Metallverbindung überaus flüchtig ist, so daß die Destillation oder Sublimation die Methode der Wahl war. Nahezu in allen anderen Fällen zieht man bei tiefen Temperaturen, u. U. bei –78°C, das Lösungsmittel möglichst vollständig ab und extrahiert dann den Rückstand mit einem Kohlenwasserstoff, z. B. Pentan oder Toluol. Jetzt gehen praktisch nur die reinen Allylmetallverbindungen in Lösung, während alle Metallsalze sowie auch die überschüssige Grignardverbindung unlöslich bleiben. Färbung und Halogenidfreiheit der Lösungen sind meist gute Hinweise auf eine geglückte Synthese. Die Verbindungen können anschließend durch Kristallisation bei tiefen Temperaturen aus den filtrierten Lösungen abgetrennt werden. Daß alle Operationen unter extremem Luft- und Feuchtigkeitsausschluß ausgeführt werden müssen, ist selbstverständlich.

Nach der geschilderten Methode haben wir bisher die reinen Allylmetallverbindungen synthetisieren können, die in Tabelle 1 zusammengestellt sind.

Bei der Synthese dieser Allylmetallverbindungen hat sich zumindest qualitativ gezeigt, daß ihre Stabilität innerhalb der einzelnen Gruppen des Periodensystems der Elemente mit steigender Ordnungszahl der Übergangsmetalle ansteigt. Dies gilt besonders gut für die Reihen $\text{Ni} < \text{Pd} < \text{Pt}$, $\text{Cr} < \text{Mo} < \text{W}$ und $\text{Ti} < \text{Zr} < \text{Th}$. Bemerkenswert ist, daß in allen Dreiergruppen – trotz in der Reihenfolge ansteigender Stabilität – die Ausbeuten bei der Synthese abnehmen. Eine weitere Gesetzmäßigkeit scheint darin zu liegen, daß sich die Allylmetallverbindungen der Elemente mit gerader Anzahl von Außenelektronen wesentlich besser herstellen und auch handhaben lassen als die Allylmetallverbindungen von Elementen mit ungerader Anzahl. Rein phänomenologisch ergibt sich schließlich, daß die Farbtintensität der Verbindungen innerhalb der drei obengenannten Reihen abnimmt. In einigen Fällen sind unsere Bemühungen bisher ohne Erfolg geblieben, so z. B. bei Mangan und bis zu einem gewissen Grad auch bei Titan.

Während die Versuche mit Mangan bis jetzt noch kein klares Bild ergaben, scheint die Herstellung einer Allyltitanverbindung möglicherweise durch die große Reaktionsfähigkeit von Zwischenprodukten wie Allyltitanhalogeniden erheblich erschwert zu sein. Wir gelangten aber auf dem allgemeinen Syntheseweg (bei –78°C) auch beim Titan zu halogenidfreien, gelborangen Lösungen (Pentan), die offensichtlich äußerst reaktionsfähige Titanverbindungen enthielten. Die Tieftemperatur-IR-Spektren derartiger Lösungen scheinen darauf hinzuweisen, daß zumindest ein Teil der Allylgruppen σ -gebunden vorliegt. Etwa vergleichbar sind die Verhältnisse bei den Allylverbindungen von Niob und Tantal, von denen zwar grüne Lösungen (Pentan) erhalten werden konnten, deren Identifizierung aber noch aussteht.

Wenn noch etliche Lücken auszufüllen bleiben, so kann man doch heute die 1963 geäußerte Vermutung als bestätigt an-

Tabelle 1. Reine Allylverbindungen von Übergangsmetallen.

(MgA ₂) [a] [6] farblos							
	(TiA ₂) [7] braun (-80 °C) [b]	VA ₃ [7] braun (-30 °C, verpufft)	CrA ₃ [8] rot Fp = 70–80 °C (20 °C)	FeA ₃ [10] goldorange (-40 °C)	CoA ₃ [11] goldrot (-40 °C)	NiA ₂ [3, 12] gelb Fp = 1 °C (20 °C)	ZnA ₂ [6, 14] farblos Fp = 84 °C
			(CrA ₂) ₂ [9] braunrot (70–80 °C)				
	ZrA ₄ [7] rot (0 °C)	(NbA ₄) [7] grün (0 °C)	MoA ₄ [8] grün (125–130 °C, spontan)			PdA ₂ [13] hellgelb Fp = 30 °C (20 °C)	
			(MoA ₂) ₂ [8] tiefgrün (110–115 °C, spontan)				
		(TaA ₄) [7] grün (0 °C)	WA ₄ [8] hellbraun (95 °C)			PtA ₂ [13] weiß Fp = 44 °C (20 °C)	
	ThA ₄ [7] hellgelb (0 °C)						

[a] A = CH₂≡CH≡CH₂. Die in runde Klammern gesetzten Verbindungen konnten noch nicht eindeutig charakterisiert werden; alle anderen Verbindungen liegen in kristallisierter Form vor.

[b] Bei den angegebenen Temperaturen zersetzen sich die Verbindungen, z. T. allerdings sehr langsam. (Die Ermittlung exakter Zersetzungspunkte ist mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden, da die Zersetzungspunkte von der Reinheit und vom Lösungsmittel abhängen).

Diallylmagnesium [6] und Diallylzink [6, 14] wurden nur zum Vergleich synthetisiert.

sehen, daß die Allylgruppierung mit den meisten Übergangsmetallen definierte Komplexe zu bilden vermag, ohne daß weitere Gruppen, z. B. Anionen, insbesondere Halogenidionen, oder Donatormoleküle wie Kohlenmonoxyd ans Übergangsmetall gebunden sein müssen.

2. Eigenschaften und Umwandlungen der neuen Verbindungen

Die Allylverbindungen der Übergangsmetalle sind echte metallorganische Verbindungen, in denen reine Kohlenwasserstoffreste über C-Atome an die Metallatome gebunden sind. Diese Verbindungen scheinen jedoch besonderer Art zu sein, denn bis auf wenige Ausnahmen bilden die Übergangsmetalle normalerweise keine stabilen Metall-Kohlenstoff-Bindungen, es sei denn, die M–C-Bindung würde durch weitere Liganden am Metall stabilisiert. Über die Struktur wird in Abschnitt 3 berichtet. An dieser Stelle interessieren hauptsächlich die chemischen Eigenschaften.

Charakteristischste Eigenschaft, die alle Allyl-Übergangsmetall-Verbindungen mit den metallorganischen Verbindungen der Hauptgruppenelemente gemeinsam haben, ist die

[6] G. Wilke u. P. Heimbach, unveröffentlicht.

[7] E. Steinrück, Dissertation, Technische Hochschule Aachen, voraussichtlich 1966.

[8] W. Oberkirch, Dissertation, Technische Hochschule Aachen 1963.

[9] E. Kurras u. P. Klimsch, Mber. dtsch. Akad. Wiss. Berlin 6, 735 (1964).

[10] P. Hardt, Dissertation, Technische Hochschule Aachen 1964.

[11] G. Wilke u. K. Tanaka, unveröffentlicht.

[12] B. Bogdanović, Dissertation, Technische Hochschule Aachen 1962.

[13] W. Keim, Dissertation, Technische Hochschule Aachen 1963.

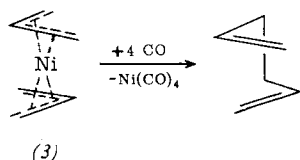
[14] K. H. Thiele u. P. Zdzunneck, J. organometal. Chemistry 4, 10 (1965).

Reaktionsbereitschaft gegenüber Sauerstoff. Sie ist in den meisten Fällen so groß, daß die Verbindungen bereits an der Luft entflammen. Etwas anders steht es mit der Protonolyse. Gegenüber H-aciden Verbindungen verhalten sich zwar die meisten Allyl-Übergangsmetall-Verbindungen wie die metallorganischen Verbindungen der Hauptgruppenelemente, d. h. mit Wasser, Alkohol oder gar organischen Säuren kommt es sofort zur Abspaltung zumindest eines Teils der Allylgruppen in Form von Propylen, jedoch zeichnen sich hierbei die Allylverbindungen von Nickel, Palladium und Platin durch besondere Stabilität aus. Lösungen dieser Komplexe in Äther sind gegenüber Wasser oder Alkohol weitgehend stabil.

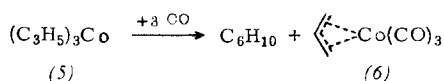
Alle bisher hergestellten Allyl-Übergangsmetall-Verbindungen sind zumindest im Hochvakuum wenigstens etwas, vielfach sogar relativ leicht flüchtig. Die gute Flüchtigkeit macht in einigen Fällen die Aufnahme von Massenspektren möglich. Die Molekulargewichte zeigen – soweit sie kryoskopisch in Benzol bestimmt werden konnten –, daß die Verbindungen monomer sind. Zwei Ausnahmen existieren allerdings, und zwar Diallylchrom^[9] und Diallylmolybdän^[8]. Beide sind dimer, was offensichtlich auf eine Metall-Metall-Bindung zurückgeht.

Die Allyl-Übergangsmetall-Verbindungen wären somit noch am ehesten mit den bor- oder aluminiumorganischen Verbindungen zu vergleichen, nicht aber mit den stark assoziierten metallorganischen Verbindungen der Elemente der 1. oder 2. Hauptgruppe. Offensichtlich bilden die Allylmetallverbindungen auch keine Elektronenmangelbindungen wie sie für Trialkylaluminiumverbindungen typisch sind. Allerdings weisen Austauschversuche (siehe Abschnitt 6c) darauf hin, daß es in Lösung doch zu Wechselwirkungen zwischen Allylgruppen des einen Metallatoms und einem zweiten Metallatom kommen kann, wodurch sich eine gewisse Analogie zum Alkyltausch bei Trialkylaluminiumverbindungen ergeben würde. Auf die Beziehungen zu den Cyclopentadienyl-Übergangsmetall-Verbindungen wird in Abschnitt 7 eingegangen werden.

Bei unseren Untersuchungen, insbesondere wenn es sich um katalytische Prozesse handelt, vermeiden wir möglichst die Anwesenheit von Kohlenmonoxyd, das vielfach blockierend wirkt; andererseits verwenden wir es häufig, wenn Liganden vom Übergangsmetallatom abgelöst werden sollen. In diesem Sinne ist die Reaktion einiger Allylmetallverbindungen mit Kohlenoxyd recht aufschlußreich. Bis-(π -allyl)-nickel (3) reagiert bei -78°C und Normaldruck unter Aufnahme von einem Äquivalent CO. Ab -40°C wird weiteres CO aufgenommen, und zwar bis $+20^\circ\text{C}$ insgesamt vier Äquivalente^[3]. Unter Bildung von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ verbinden sich die beiden Allylgruppen zu Hexa-1,5-dien (Diallyl).

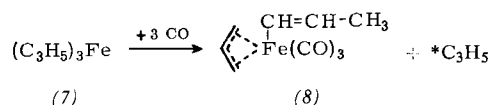


Endprodukt der analogen Umsetzung von Tris-(allyl)-kobalt (5)^[11] mit CO bei -35°C ist dagegen das von Heck und Breslow^[15] erstmals an Hand seines ^1H -NMR-Spektrums als π -Allylverbindung gedeutete π -Allyl-kobalt-tricarbonyl (6).

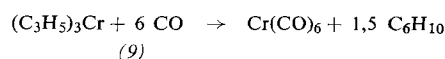


Die Vorgänge bei Nickel und Kobalt sind insofern offensichtlich vergleichbar, als zwei Allylgruppen vom Metall losgelöst werden; jedoch bleibt beim Kobalt eine Allylgruppe an das Metall gebunden. Das ist möglicherweise darauf zurückzuführen, daß diese dritte Allylgruppe nicht durch einfache Verdrängung abgespalten werden kann, da ihr kein Partner zur Bildung von Hexa-1,5-dien mehr zur Verfügung steht, und da offensichtlich durch die CO-Liganden zusätzlich eine Stabilisierung hervorgerufen wird. Bei einer Ablösung könnte sich dann allenfalls ein Allylradikal bilden.

π -Allyl- σ -propenyleisentricarbonyl (8) zu bezeichnen ist. Eine Allylgruppe wird abgespalten, eine zweite isomerisiert, und außerdem werden je drei CO-Moleküle gebunden.



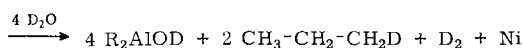
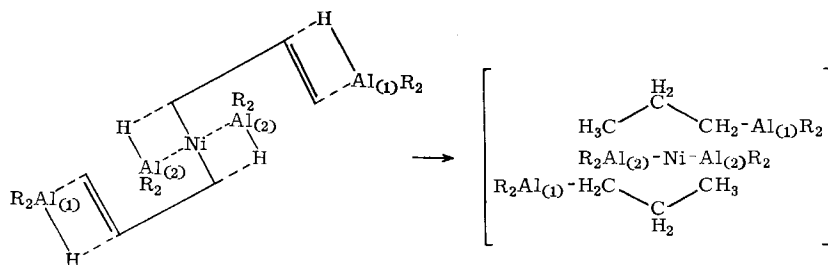
Tris-(allyl)-chrom^[8] nimmt in Lösung bereits bei -60°C CO von Normaldruck auf, jedoch verläuft die Reaktion unter diesen Bedingungen nicht vollständig, denn das Reaktionsprodukt enthält neben $\text{Cr}(\text{CO})_6$ offensichtlich auch noch ein Diallyl-chrommonocarbonyl, das allerdings nicht exakt identifiziert wurde. Unter Druck dagegen gelangt man glatt zum $\text{Cr}(\text{CO})_6$.



Die Allylgruppen kann man in den meisten Fällen auch durch Hydrierung ablösen. Besonders glatt verläuft die Hydrierung bei den Allylverbindungen des Nickels, Palladiums und Platins, die bereits beim Schütteln mit Wasserstoff von Normaldruck reagieren, während die Verbindungen der Elemente der 6. Gruppe entweder unter Zusatz eines Katalysators oder aber unter Druck hydriert werden müssen. Neben den elementar ausgeschiedenen Metallen erhält man als Reaktionsprodukt der Allylgruppen Propan.

In diesem Zusammenhang ist eine in bisher zwei Fällen untersuchte Reaktion von Interesse, die ein sehr merkwürdiges, vorläufig nicht einwandfrei zu deutendes Ergebnis lieferte. Läßt man auf Bis-(π -allyl)-nickel oder Tris-(allyl)-chrom Diäthylaluminiumhydrid einwirken, so wird die Al-H-Bindung in der Weise an das Allylmetallsystem angelagert, daß eine sich anschließende Deuterolyse mit schwerem Wasser als Reaktionsprodukt der Allylgruppen weit überwiegend 1-Deuteropropan liefert.

Die Addition von $\text{R}_2\text{Al}_{(1)}\text{-H}$ ist die übliche Reaktion von $\text{R}_2\text{Al-H}$ mit endständigen CC-Doppelbindungen.



Ein derartiger Vorgang scheint beim Tris-(allyl)-eisen (7)^[10] einzutreten. Die Reaktion mit CO in Pentan beginnt erst bei $+15^\circ\text{C}$, d. h. also in einem Temperaturbereich, in dem sich (7) bereits zersetzt. Dennoch gelingt es, eine Komplexverbindung zu isolieren, die als

[15] R. F. Heck u. D. S. Breslow, J. Amer. chem. Soc. 82, 750 (1960).

$\text{R}_2\text{Al}_{(2)}\text{-H}$ dagegen müßte formal so mit der Ni-C-Bindung reagieren, daß neben einer CH_3 -Gruppe eine Al-Ni-Bindung entsteht. Diese Formulierung wird zusätzlich dadurch gestützt, daß im Deutereolysegas D_2 auftritt. Eine intermediäre Bindung zwischen Aluminium und einem Übergangsmetall, wie sie oben formuliert wurde, scheint nach unseren Erfahrungen, die wir

bei ähnlichen Reaktionen gemacht haben, in jedem Fall berücksichtigt werden zu müssen^[*].

Für die katalytischen Reaktionen (siehe Abschnitt 6) spielt noch eine weitere Umsetzung der reinen Allyl-Übergangsmetall-Verbindungen eine wichtige Rolle. Sie reagieren bereits bei tiefen Temperaturen mit z. B. in Äther gelösten wasserfreien Halogenwasserstoffen, und es gelingt, unter Abspaltung einzelner Allylgruppen in Form von Propylen definierte Allylmetallhalogenide herzustellen. Einen Teil der in Tabelle 2 genannten Verbindungen, die zum Teil bereits auf anderem Wege erhalten wurden, haben wir nach dieser Methode in nahezu quantitativen Ausbeuten synthetisiert.

Tabelle 2. Allylhalogenide von Übergangsmetallen.

Komplex	Darstellung [a]	Farbe	Lit.
π -Allylnickelchlorid	A	braun	[32c]
π -Allylnickelbromid [b]	A, B	rot	[32a]
π -Allylnickeljodid	A, B	tiefrot	[32b]
π -Methallylnickelchlorid [c]	A	rotbraun	[32c]
π -Crotylnickelchlorid [d]	A	rotbraun	[32c]
π -Cinnamylnickelchlorid	B	rot	
Benzyl- π -allylnickelchlorid	B	rot	
Triphenyl- π -cyclopropenylnickelbromid	B	rot	[34]
1,3-Dimethyl- π -cyclobutenylnickelbromid	B	rot	
π -Cyclopentenylnickelchlorid	B	rot	
π -Cyclohexenylnickelchlorid	B	rot	
π -Cycloheptenylnickelbromid	B	rot	
π -Cyclooctenylnickelchlorid	A, B	rot	
Bis-(π -allyl)-chromchlorid	A	rotbraun	
Bis-(π -allyl)-kobaltchlorid	A	dunkelrot	
π -Allylpalladiumchlorid	A	gelb	[17b, d]
π -Allylplatinchlorid	A	quittengelb	
Tris-(π -allyl)-zirkoniumchlorid	A	braunrot	

[a] Methode A: dargestellt aus Allyl-Übergangsmetall-Verbindungen mit wasserfreiem Halogenwasserstoff in z. B. Äther (siehe Abschnitt 2). Methode B: dargestellt aus Bis-(cycloocta-1,5-dien)-nickel und Allylhalogeniden in z. B. Äther (siehe Abschnitt 5).

[b] Diese Verbindung wurde auch aus Allylbromid und Cyclooctatetraen-nickel(0) gewonnen.

[c] Methallyl = $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$.

[d] Crotyl = $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$.

Die partielle Abspaltung der Allylgruppen unter Bildung definierter Allylmetallderivate gelingt allgemein^[16] mit H-aciden Verbindungen, z. B. Phenol, Blausäure und Acetylaceton.

3. Struktur und Bindung

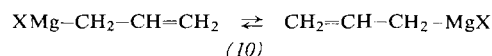
Allylmetallverbindungen, in denen neben Allylgruppen auch andere Liganden an das Übergangsmetall gebunden sind, waren bereits seit 1958 in reiner Form bekannt^[17]. Jedoch gelang es *Heck* und *Breslow*^[15] erst 1960, für das Allylkobalt-tricarbonyl nachzuweisen, daß

[*] *G. Wilke, G. House u. T. Arakawa, Angew. Chem., im Druck.*

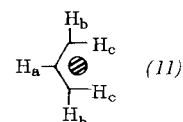
[16] Metallorganische Verbindungen: DAS 1197453 (10. Aug. 1963), Studiengesellschaft Kohle.

[17] a) *H. B. Jonassen, J. Amer. chem. Soc.* 80, 2586 (1958); b) *J. Smidt u. W. Hafner, Angew. Chem.* 71, 284 (1959); c) *R. Hüttel u. J. Kratzer, ibid.* 71, 456 (1959); d) *I. I. Moiseev, E. A. Fedorowskaya u. Y. K. Syrkin, J. anorg. Chem. (russ.)* 4, 2641 (1959).

die Allylgruppe als symmetrisiertes System an das Metallatom gebunden ist. Das ^1H -NMR-Spektrum lieferte den entscheidenden Beweis. Nach *McClellan et al.*^[18] sowie nach *Nordlander* und *Roberts*^[19] unterscheidet man jetzt an Hand der ^1H -NMR-Spektren drei Typen von Allylmetallverbindungen. Bei Übergangsmetallen waren bisher π - sowie σ -Allylmetallverbindungen bekannt, während bei Hauptgruppenelementen, z. B. Magnesium, der „dynamische“ Typ beobachtet wird. Das einfachste ^1H -NMR-Spektrum liefert das dynamische Allylsystem des Allylmagnesiumhalogenids (10)^[19]. Ein Quintett steht zu einem Dublett im Verhältnis 1:4, d. h. die Protonen der CH_2 -Gruppen sind voneinander nicht zu unterscheiden. Formal wird dieser Fall mit einem schnellen Wechsel folgender Formen erklärt:



Wird die Allylgruppe als symmetrisiertes System an ein Übergangsmetall^[15] gebunden, dann erscheinen im ^1H -NMR-Spektrum drei Signale im Verhältnis 1:2:2, und zwar ein mindestens siebenfach aufgespaltenes Signal von H_a und zwei Dubletts von H_b und H_c gemäß der Formel (11), d. h. die Protonen der CH_2 -Gruppen



werden paarweise unterscheidbar, und zwar werden die H_b -Protonen, die in syn-Stellung zu H_a stehen, weniger abgeschirmt als die in anti-Stellung stehenden H_c -Protonen, die offensichtlich stärker durch das Übergangsmetall beeinflusst werden.

Schließlich kennt man Spektren von σ -Allylmetallverbindungen, z. B. des σ -Allylmanganpentacarbonyls^[20], das vier Signale aufweist und dessen IR-Spektrum im übrigen die für eine unbeeinflusste Vinylgruppe charakteristische $\text{C}=\text{C}$ -Valenzschwingungsbande bei 1620 cm^{-1} zeigt. π -Allyl- und dynamisches Allylsystem können durch die IR-Spektren nicht ohne weiteres voneinander unterschieden werden, auch wenn man beobachtet, daß im allgemeinen die $\text{C}=\text{C}$ -Valenzschwingungsbande bei π -Allylsystemen stärker nach längeren Wellenlängen ($\approx 1500\text{ cm}^{-1}$) verschoben ist als bei dynamischen Allylsystemen. Die Lage der Bande beim dynamischen System ist offensichtlich von der Elektropositivität des an die Allylgruppe gebundenen Metalls abhängig, und zwar absorbiert die $\text{C}=\text{C}$ -Valenzschwingung um so langwelliger, je leichter das Metall ein Elektron an die Allylgruppe abzugeben vermag ($\text{C}_3\text{H}_5\text{Na}$: 1535 cm^{-1} , $(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{Mg}$: 1575 cm^{-1} , $(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{Zn}$: 1605 cm^{-1}).

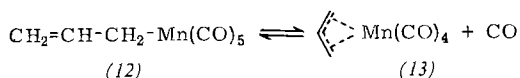
Bisher kennt man^[18, 20] Übergänge zwischen den Typen von Allylmetallverbindungen im Sinne von σ -Allyl \rightleftharpoons

[18] *W. R. McClellan, H. H. Hoehn, H. N. Cripps, E. L. Muetterties u. B. L. Howk, J. Amer. chem. Soc.* 83, 1601 (1961).

[19] *J. E. Nordlander u. J. D. Roberts, J. Amer. chem. Soc.* 81, 1769 (1959).

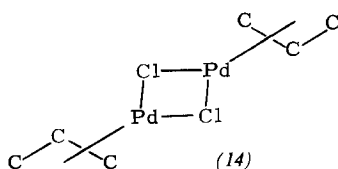
[20] *H. D. Kaesz, R. B. King u. F. G. A. Stone, Z. Naturforsch.* 15b, 682 (1960).

π -Allyl, z. B. zwischen (12) und (13), sowie von π -Allyl \rightarrow dynamisches Allyl^[21]. Dieser Übergang wurde erst neuerdings am Beispiel der Additionsprodukte von

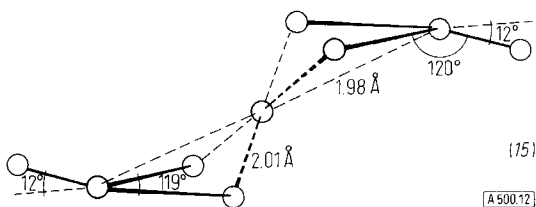


Triphenylphosphin an π -Methallyl-palladiumchlorid^[22] und an π -Allylnickelbromid^[23] nachgewiesen. Beim Zink fanden wir auch noch einen Übergang vom dynamischen zum σ -Allylsystem (siehe S. 163).

Den klarsten Beweis für das Vorliegen symmetrisierter, an das Metall gebundener Allylgruppen liefert die Röntgenstrukturanalyse. Musterbeispiel ist die Struktur des dimeren π -Allylpalladiumchlorids^[24]. Die Formel (14) zeigt nur die Lage der Atome außer Wasserstoff. Die C-Atome der Allylgruppen liegen jeweils in einer Ebene, die senkrecht auf der durch die Pd- und Cl-Atome gebildeten Ebene steht.



Unsere Untersuchungen über reine Allylmetallverbindungen fanden ebenfalls eine Unterstützung durch eine Röntgenstrukturanalyse^[25] des Bis-(π -methallyl)-nickels (15)^[13]. Diese Verbindung, auf dem oben beschriebenen allgemein gangbaren Weg hergestellt, kristallisiert ausgezeichnet (Fp = 31 °C) und ist erheblich stabiler als das Bis-(π -allyl)-nickel.



Es liegt eine Sandwich-Verbindung vor, in der die Methylgruppen in trans-Stellung zueinander stehen. Je drei C-Atome haben angenähert den gleichen Abstand vom zentralen Nickelatom. Bemerkenswert ist, daß die Methylgruppen nicht in der Ebene wie die C-Atome der Allylgruppe liegen, sondern um einen Winkel von etwa 12 °C zum Metall hingeneigt sind. Die Allylgruppen sind symmetrisiert, und jede besetzt demnach formal zwei Koordinationsstellen des vermutlich dsp^2 -hybridisierten Nickelatoms.

[21] J. C. W. Chien u. H. C. Dehm, Chem. and Ind. (London) 1961, 745.

[22] J. Powell, S. D. Robinson u. B. L. Shaw, Chem. Commun. 1965, 78.

[23] D. Walter, Dissertation, Technische Hochschule Aachen 1965.

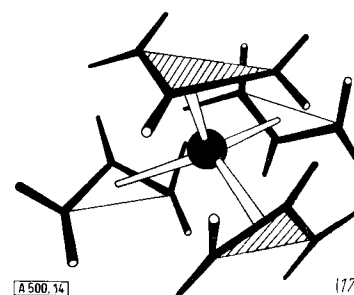
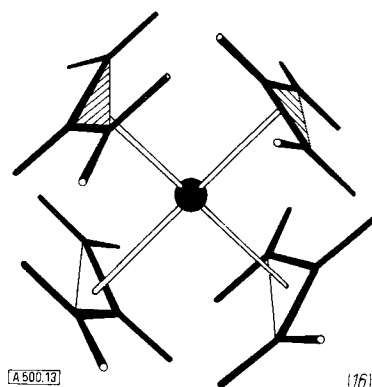
[24] a) J. M. Rowe, Proc. chem. Soc. (London) 1962, 66; b) W. E. Oberhansli u. L. F. Dahl, J. organometal. Chemistry 3, 43 (1965); c) A. E. Smith, Acta crystallogr. 18, 331 (1965).

[25] H. Dietrich u. R. Uttech, Naturwissenschaften 50, 613 (1963); Z. Kristallogr. 122, 60 (1965).

Weitere Röntgenstrukturanalysen sind im Gange, die insbesondere zeigen sollen, wie die Verbindungen $\text{M}(\text{C}_3\text{H}_5)_4$ ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Th}, \text{Mo}, \text{W}$) gebaut sind. In diesen Komplexen sollten die zentralen Metallatome die Koordinationszahl 8 betätigen, wenn wiederum jede Allylgruppe zwei Koordinationsstellen besetzt. Da insbesondere $\text{Zr}(\text{C}_3\text{H}_5)_4$ ^[17] und $\text{Th}(\text{C}_3\text{H}_5)_4$ ^[17] geradezu klassische π -Allyl- ^1H -NMR-Spektren liefern, kann man annehmen, daß sie sehr regelmäßig gebaut sind, denn andernfalls könnten nicht alle vier Allylgruppen dasselbe Spektrum erzeugen.

Insbesondere zwei Anordnungen der vier Allylgruppen um das Zentralatom würden eine vollständige Gleichheit aller Gruppen gewährleisten.

Im ersten Fall sollten die Schwerpunkte der Allylgruppen tetragonal-planar um das Zentralatom ausgerichtet sein; dann gruppieren sich die Allylsysteme in regelmäßiger Folge um ein quadratisches Prisma, dessen 8 Ecken die 8 Koordinationsstellen darstellen (16). Im zweiten Fall wäre das Grundgerüst tetraedrisch aufgebaut und die 8 Koordinationsstellen befänden sich an den 8 Ecken eines Körpers, der von 2 Rechtecken und 4 Trapezen begrenzt ist, d. h. eines Tetraeders, bei dem die beiden nicht benachbarten Kanten abgeschnitten sind: (17). Die Tetraallylsysteme können nicht ohne weiteres durch die bei achtfacher Koordination normalerweise gefundenen Anordnungen (tetragonales Antiprisma gemäß d^5p^3 oder Dodekaeder gemäß d^4sp^3) dargestellt werden, da der Abstand zwischen je zwei Koordinationsstellen, bedingt durch die Struktur der Allylgruppen, unverhältnismäßig klein ist.



Am Modell erkennt man, daß der Abstand der Allylgruppen voneinander und insbesondere der CH_2 -Gruppen bei der Anordnung (17) am größten ist, d. h. diese Struktur sollte die wahrscheinlichere sein. Komplikationen scheinen bei den analogen Komplexen des Molybdäns^[18] und Wolframs^[18] aufzutreten, deren ^1H -NMR-Spektren darauf hinweisen, daß entweder die Allylgruppen paarweise unterschiedlich gebunden sind, oder aber daß die beiden endständigen C-Atome innerhalb der Allylgruppen nicht gleichartig mit dem Metall in Wechselwirkung stehen.

In diesem Zusammenhang können keinesfalls alle ^1H -NMR-Spektren der bisher zugänglichen Allylmetallverbindungen diskutiert werden (zumal eine ausführliche Behandlung einer gesonderten Publikation vorbe-

halten bleibt), jedoch sind einige Besonderheiten erwähnenswert. Vorweggenommen sei, daß von einigen Komplexen keine ^1H -NMR-Spektren aufgenommen werden konnten, da die Produkte entweder zu leicht zersetzlich oder bei tiefen Temperaturen zu wenig löslich waren (V, Co) oder aber weil Paramagnetismus die Messung verhinderte (Cr, Fe, Nb, Ta).

Interessante Objekte waren $\text{Zr}(\text{C}_3\text{H}_5)_4$ und insbesondere $\text{Th}(\text{C}_3\text{H}_5)_4$, die beide sehr gut kristallisieren. Beide Verbindungen haben temperaturabhängige ^1H -NMR-Spektren. Das klassische Spektrum einer π -Allylverbindung, das z. B. $\text{Th}(\text{C}_3\text{H}_5)_4$ in C_6D_6 bei 10°C zeigt ($\text{H}_\text{a}: \tau = 3,97$; $\text{H}_\text{b}: \tau = 6,46$; $\text{H}_\text{c}: \tau = 7,61$ mit Tetramethylsilan als innerem Standard), verändert sich bei steigenden Temperaturen langsam und gibt schließlich bei 80°C die Charakteristik eines dynamischen Allyl-Metall-Systems ($\text{H}_\text{a}: \tau = 3,95$; $\text{H}_\text{bc}: \tau = 7,09$). Ähnliche Ergebnisse erhielten wir beim $\text{Zr}(\text{C}_3\text{H}_5)_4$, jedoch liegen die Grenztemperaturen 80 – 100°C tiefer. Damit wurde erstmals ein temperaturabhängiger Übergang π -Allyl \rightarrow dynamisches Allyl nachgewiesen. Besonders bemerkenswert ist, daß in den IR-Spektren der beiden Verbindungen kein analoger Einfluß der Temperatur auf die Lage der typischen $\text{C}=\text{C}$ -Valenzschwingung zu beobachten ist.

Zum Vergleich haben wir für diese Untersuchungen auch $(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{Mg}^{[6]}$ sowie $(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{Zn}^{[6]}$ hergestellt und sowohl deren IR- als auch ^1H -NMR-Spektren gemessen. Beide Verbindungen geben bei 20°C das für ein dynamisches Allylsystem charakteristische ^1H -NMR-Spektrum, während im IR-Spektrum die Banden der $\text{C}=\text{C}$ -Valenzschwingung bei 1575 cm^{-1} und 1605 cm^{-1} liegen. Unabhängig von unseren Untersuchungen haben kürzlich Thiele und Zdunek^[14] Darstellung und Eigenschaften des Diallylzinks beschrieben. Das angegebene ^1H -NMR-Spektrum stimmt mit unserem bei 20°C in Tetrahydrofuran gemessenen bestens überein. Wir fanden bei -100°C die Umwandlung des dynamischen Systems in ein σ -Allylsystem^[*]. An dieser Stelle sei bereits vorweggenommen, daß bei Allylnickelhalogeniden alle Übergänge π -Allyl \rightarrow dynamisches Allyl \rightarrow σ -Allyl verwirklicht werden konnten.

Eine endgültige Deutung des Übergangs vom π -Allyl-system in das dynamische Allylsystem ist noch nicht möglich. Am besten mit allen Befunden in Einklang steht die Vorstellung, daß in den symmetrisierten Allyl-gruppen die C–C-Bindungen, die durch die Wechselwir-kung mit dem Übergangsmetall bereits aufgelockert sind (C=C-Valenzschwingung bei $\approx 1500\text{ cm}^{-1}$), bei er-höhter Temperatur zusätzlich entkoppelt werden, so daß die CH_2 -Gruppen im Sinne einer Rotation um die C–C-Achsen umklappen können. Die Frequenz dieses Um-klappens sollte bei der Koaleszenztemperatur in der Größenordnung von $150\text{--}200\text{ sec}^{-1}$ liegen, d. h. ober-halb dieser Temperatur fallen die Signale der syn- und antiständigen Protonen infolge zu schnellen Platzwechsels zusammen.

Eine vorläufige sehr grobe Abschätzung der Aktivierungsenergie des Übergangs π -Allyl \rightarrow dynamisches Allyl nach der Methode von Gutowsky^[26] an Hand der bei verschiedenen Temperaturen aufgenommenen ¹H-NMR-Spektren des Zr(C₃H₅)₄ und des Th(C₃H₅)₄ ergab ≈ 10 bzw. 15 kcal/Mol.

Besonders zu vermerken ist, daß der geschilderte temperaturabhängige Übergang gerade beim $\text{Zr}(\text{C}_3\text{H}_5)_4$ und

[*] Es ist nicht auszuschließen, daß das THF bei tiefen Temperaturen als Ligand am Zn anteilig wird.

[26] H. S. Gutowsky u. A. Saika, J. chem. Physics 21, 1688 (1953).

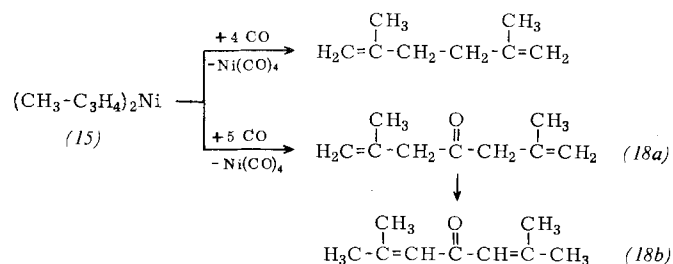
Th(C₃H₅)₄ zu beobachten ist. Unter der Voraussetzung, daß in beiden Verbindungen vier Allylanionen an das Zentralmetall gebunden sind, muß man annehmen, daß den Metallkationen keine gefüllten d-Bahnen mehr zur Verfügung stehen, die eine normale Rückbindung zum Liganden vermitteln könnten. Formal bleibt demnach für die Bindung der Allylgruppen an das Metall nur die Donatorfunktion des Allylanions übrig, während ein zusätzlicher Ladungsübergang vom Metall zum Liganden im Sinne des von *Chatt* und *Duncanson*^[27] für Olefin-Metall-Komplexe beschriebenen Bildes höchstens von untergeordneter Bedeutung ist. Der leichte Übergang vom π -Allyl- zum dynamischen Allylsystem könnte demnach mit dem Fehlen ausreichend starker Rückbindung erklärt werden.

Gemäß diesem recht primitiven Bild nehmen die Allylverbindungen des Zirkons und Thoriums eine Mittelstellung ein zwischen den π -Allylverbindungen von Metallen mit ausgeprägter Acceptor- und Donatoreigenschaft, z. B. Nickel, und denen der Hauptgruppenmetalle, die nur dynamische Allylsysteme bilden können. Das Zink mit aufgefüllter d-Schale liefert ebenfalls den dynamischen Typ.

4. Spezielle Allylverbindungen des Nickels

a) Bis-(π -methallyl)- und Bis-(π -crotyl)-nickel [13]

Die Komplexverbindungen des Nickels lassen sich am besten bearbeiten. Es lag daher nahe, Variationen des Allylsystems beim Nickel zu untersuchen. Bis-(π -methallyl)-nickel kristallisiert gut und ist stabiler als das Bis-(π -allyl)-nickel. Dies zeigt sich auch darin, daß Butadien bei 20 °C nicht ohne weiteres mit dem Methallylkomplex reagiert wie das beim π -(C₃H₅)₂Ni der Fall ist. Cyclododeca-1,5,9-trien bildet sich erst bei erhöhter Temperatur. Verdrängungsversuche mit CO ließen erkennen, daß bei –80 °C primär ein recht instabiles 1:1-Addukt entsteht, das bei höheren Temperaturen weiteres CO aufnimmt und schließlich unter Verdrängung von

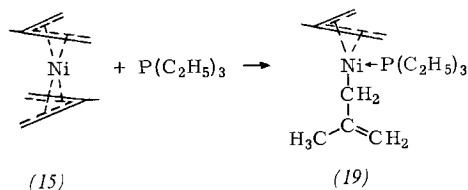


2,5-Dimethylhexa-1,5-dien in $\text{Ni}(\text{CO})_4$ übergeht. Als geringfügige Nebenreaktion beobachtet man auch die Einschlebung von CO, wobei primär das Keton (*18a*) entsteht, das jedoch zum Phoron (*18b*) isomerisiert.

Ein 1:1-Addukt des Bis-(π -methallyl)-nickels mit Triäthylphosphin konnte in kristallisierter Form isoliert

[27] J. Chatt u. L. A. Duncanson, J. chem. Soc. (London) 1953, 2939.

werden. Diese Komplexbildung sollte die Zahl der Außenelektronen des Nickels von 16 auf 18 vermehren und damit auch die Stabilität der Komplexe erhöhen. Dies trifft aber nicht zu, denn erstens kann man bei 10^{-4} Torr das Triäthylphosphin leicht wieder abziehen und zweitens zeigt das IR-Spektrum des Adduktes, daß die Komplexbildung ganz offensichtlich auf Kosten einer π -Allylgruppe gegangen ist, die in (19) nur noch σ -gebunden zu sein scheint (Bande bei 1605 cm^{-1}).

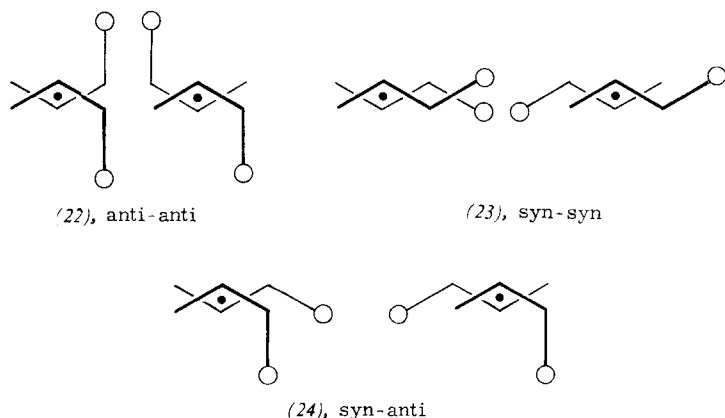


Man muß daraus schließen, daß die Sandwich-Anordnung ein ganz besonders bevorzugtes System darstellt, selbst wenn dem Nickelatom formal auch nur 16 Außenelektronen zur Verfügung stehen.

Das ebenfalls in kristallisierter Form gewonnene Bis-(π -crotyl)-nickel sollte in mehreren stereoisomeren Formen vorkommen, da die Crotylgruppe in syn- oder anti-Form[*] an das Metall gebunden sein kann, wie das bereits beim π -Crotylkobalttricarbyl [(20), (21)]^[28] beobachtet wurde.



Mit großer Wahrscheinlichkeit hat auch das Bis-(π -crotyl)-nickel Sandwich-Struktur. Man kann sich eine auf den Ebenen der Allylgruppen senkrecht stehende Achse denken, die durch das Zentralatom geht. Schaut man entlang dieser Achse, ergeben sich schematisch für die Isomeren die Strukturen (22) bis (24). (Die Kreise kennzeichnen die Methylgruppen).



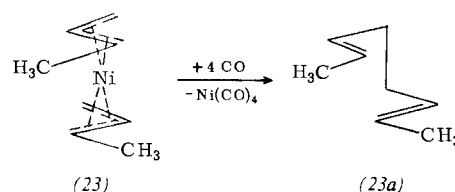
Unter der Voraussetzung, daß die Crotylgruppen um diese Achse nicht frei drehbar sind, und die Lage der Crotylgruppen zueinander der trans-Stellung beim Bis-(π -methallyl)-

[*] Die Bezeichnungen beziehen sich hier auf die Stellung des mittelständigen H-Atoms der Allylgruppe zur Methylgruppe.

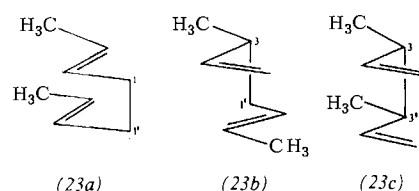
[28] J. A. Bertrand, H. B. Jonassen u. D. W. Moore, Inorg. Chem. 2, 601 (1963).

nickel (15) entspricht, können (wenn man die Spiegelbildformen nicht berücksichtigt) sechs Isomere auftreten. Ebenfalls sechs Isomere sind zu erwarten, wenn freie Drehbarkeit besteht. Die Zahl der Isomere erhöht sich auf zwölf, wenn je zwei um 180° verdrehte Lagen (trans und cis) eingenommen werden können. Eine ungleichartige Bindung der C-Atome in den Allylsystemen an das Nickelatom muß außerdem in Betracht gezogen werden.

Berücksichtigt man diese relativ komplizierten Strukturverhältnisse, so erscheinen die Ergebnisse um so bemerkenswerter, die bei der Reaktion des Bis-(π -crotyl)-nickels mit CO erhalten wurden. Führt man die Reaktion mit dem kristallisierten Produkt oder aber auch in Lösung bei Normaldruck und -40°C aus, so erhält man neben $\text{Ni}(\text{CO})_4$ in einer Gesamtausbeute von 96–98 % eine Mischung aus trans,trans-Octa-2,6-dien (23a) (98 %) und 3-Methylhepta-1,5-dien (23b) (2 %). Die Verdrängungsreaktion verläuft unter diesen Bedingungen stereospezifisch, und zwar so, als bestünde das Bis-(π -crotyl)-nickel nur aus den beiden syn-syn-Formen.



Die Verknüpfung erfolgt demnach praktisch ausschließlich an den nicht substituierten Enden der Allylsysteme. Läßt man dagegen CO bei 20°C auf Bis-(π -crotyl)-nickel einwirken, findet man drei Diene in einer Gesamtausbeute von 88 %, und zwar 58 % Octa-2,6-dien (23a), 38 % 3-Methylhepta-1,5-dien (23b) und 4 % 3,4-Dimethylhexa-1,5-dien (23c), d. h. erscheinen alle drei möglichen Verknüpfungsprodukte. Ein Keton wurde nicht gefunden.

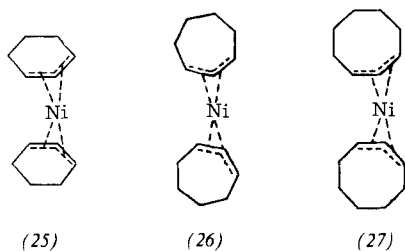


Der sehr spezifische Ablauf der Verknüpfung bei tiefen Temperaturen hat vermutlich zwei Gründe:

1. Eine definierte räumliche Anordnung der Crotylreste im Ausgangsprodukt.
2. Die Aktivierungsenergien für die Verknüpfungen 1–1', 3–1', 3–3' sind nicht gleich, sondern steigen in der genannten Reihenfolge.

b) Cyclische Bis-(π -allyl)-nickelverbindungen^[13]

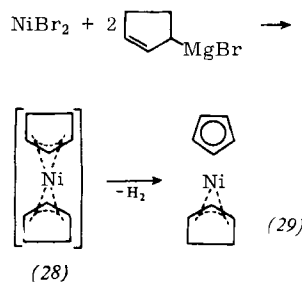
Mit dem Ziel zu überprüfen, in wie weit cyclische Allylsysteme an Nickel gebunden werden können, haben wir die Verbindungen (25) bis (27) synthetisiert, die als anti-anti-Formen vorliegen.



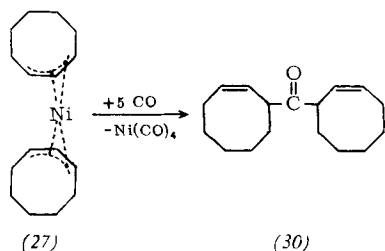
Obwohl letzten Endes alle drei Verbindungen in kristallisierter Form hergestellt werden konnten, machte doch die Synthese der 6- und 7-Ringverbindungen erhebliche Schwierigkeiten. Bis-(π -cyclohexenyl)-nickel (25) zersetzt sich bereits bei -40°C bis -30°C , Bis-(π -cycloheptenyl)-nickel (26) ist immerhin schon kurze Zeit bei Zimmertemperatur haltbar, und Bis-(π -cyclooctenyl)-nickel (27) schließlich ist recht stabil. Eingeschmolzene Kristalle scheiden erst nach Tagen etwas Nickel ab.

Modellbetrachtungen an Dreidingmodellen ließen erwarten, daß alle drei Verbindungen stabil sein sollten, wenn es nur darauf ankäme, je drei benachbarte C-Atome spannungsfrei als sp^2 -Hybride anzuordnen. Das gleiche gilt für den Fünfring, der aber eine Ausweichreaktion einging. Statt (28) erhielten wir das erstmals von E. O. Fischer und H. Werner^[29] dargestellte Cyclopentadienyl- π -cyclopentenylnickel (29), das übrigens recht stabil ist, was offensichtlich auf der elektronenanziehenden Wirkung des Cyclopentadienylrestes beruht.

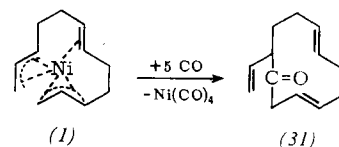
Ähnlich wirken z. B. auch Halogenatome (siehe Abschnitt 5).



Bis-(π -allyl)-nickel und Bis-(π -crotyl)-nickel reagieren mit CO ausschließlich unter Verdrängung. Beim Bis-(π -methallyl)-nickel konnten wir als Nebenreaktion eine Einschlebung von CO unter Ketonbildung beobachten (siehe Abschnitt 4a). Bei Bis-(π -cyclooctenyl)-nickel ist die Einschlebung von CO zum Keton (30) die Hauptreaktion (92 % Ausbeute).

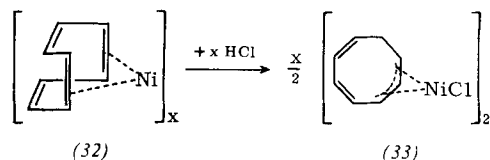


In diesen Zusammenhang gehört auch die bei (1) beobachtete Einschlebung zum Vinylcycloundecadienon (31)^[11,12].

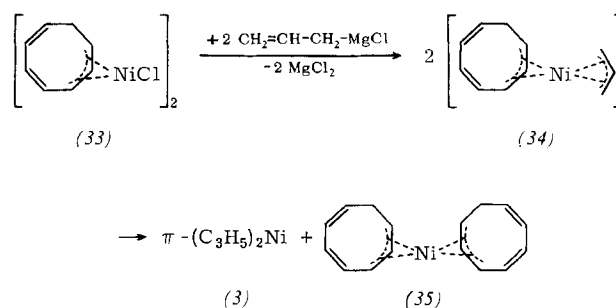


Welche Faktoren bestimmen, ob ein System unter Verdrängung oder Einschlebung reagiert, kann vorläufig nicht gesagt werden, doch könnten sterische Effekte von Bedeutung sein, d. h. immer dann, wenn die Verknüpfung zum Diallylsystem räumlich ungünstig ist, erfolgt Einschlebung.

Zu einem besonderen Typ einer cyclischen Allylnickelverbindung kamen wir auf einem anderen Weg. Cyclooctatetraen-nickel (32)^[30] reagiert bei -80°C in Toluol mit HCl-Gas und liefert dabei schöne rote Kristalle von π -Cyclooctatrienylnickelchlorid (33).



Bei Versuchen, (33) mit Allylgrignardverbindungen in π -Cyclooctatrienyl- π -allylnickel (34) umzuwandeln, entstand ein Produkt, das sofort in flüchtiges Bis-(π -allyl)-nickel sowie rotes kristallines Bis-(π -cyclooctatrienyl)-nickel (35) zerfiel.



5. Allylnickelhalogenide^[31]

Im Zusammenhang mit der Bildung des Cyclopentadienyl- π -cyclopentenylnickels (29) haben wir bereits darauf hingewiesen, daß stark elektronenanziehende Liganden vielfach ein gleichzeitig an das Nickelatom gebundenes Allylsystem stabilisieren können. Halogenatome z. B. haben diesen Einfluß. Wir haben oft beobachtet, daß Bis-(π -allyl)-nickelkomplexe wenig stabil oder gar instabil sind, daß aber die entsprechenden Allylnickelhalogenide ohne Schwierigkeiten dargestellt werden können.

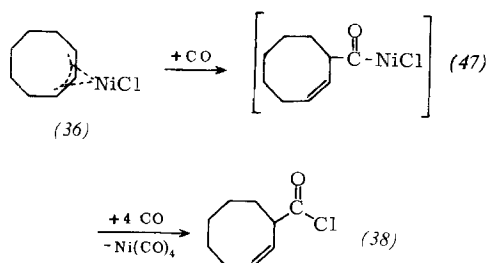
[30] G. Wilke u. M. Kröner, unveröffentlicht.

[29] E. O. Fischer u. H. Werner, Chem. Ber. 92, 1423 (1959); Tetrahedron Letters 1961, 17.

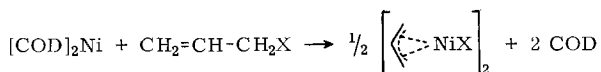
[31] π -Allylnickelhalogenide: DAS 1194417 (10. Aug. 1963), Studiengesellschaft Kohle.

Zunächst sei eine allgemein anwendbare und bequeme Methode für die Synthese von π -Allylnickelhalogeniden erwähnt. E. O. Fischer und G. Bürger^[32] haben erstmals gezeigt, daß $\text{Ni}(\text{CO})_4$ mit Allylhalogeniden, z. B. Allylbromid, unter Bildung von π -Allylnickelbromid reagiert. Die Ausbeuten lassen zu wünschen übrig (10 %), was offensichtlich darauf zurückzuführen ist, daß das verdrängte CO mit dem π -Allylnickelhalogenid wenigstens zum großen Teil unter Einschiebung reagiert^[33].

Eine solche Einschiebung haben wir insbesondere beim π -Cyclooctenylnickelchlorid (36) gefunden, das primär ein Einschiebungsprodukt (37) bildet. Das Nickel geht mit überschüssigem CO in $\text{Ni}(\text{CO})_4$ über, oder wird elementar abgeschieden. Gleichzeitig entsteht Cyclooctenylcarbonsäurechlorid (38).



Aus diesem Grund ist $\text{Ni}(\text{CO})_4$ kein ideales Ausgangsmaterial für die Synthese von π -Allylnickelhalogeniden. Setzt man dagegen das in sehr guten Ausbeuten und hoher Reinheit leicht herstellbare Bis-(cycloocta-1,5-dien)-nickel z. B. in Äther mit Allylhalogeniden um, so erhält man in nahezu quantitativer Ausbeute jedes beliebige Allylnickelhalogenid^[34] (COD = Cycloocta-1,5-dien).



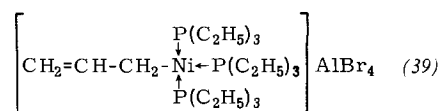
Mit gleich gutem Erfolg kann auch Cyclododeca-1,5,9-trien-nickel verwendet werden, doch ist dieser Nickel(0)-Komplex erheblich schwieriger zu handhaben. Dieser Komplex ist noch reaktionsfähiger, so daß die Umsetzung bereits bei sehr tiefen Temperaturen möglich wird.

Über Bis-(cycloocta-1,5-dien)-nickel haben wir eine Reihe von π -Allylnickelhalogeniden synthetisiert (siehe Tabelle 2). Alle Komplexe sind weitgehend stabil und man erkennt, daß hier auch Allylgruppierungen eine stabile Bindung mit dem Nickel eingehen, die keine oder keine stabilen Bis-(allyl)-nickelverbindungen geben. Besonders sei auf die Komplexe mit 3-, 4- und 6-Ringen hingewiesen. Weder vom Cyclopropenyl- noch vom Cyclobutenylsystem ist uns bisher die Synthese einer Bis-(π -allyl)-nickelverbindung gelungen; bei allen Versuchen erhielten wir elementares Nickel und die dimeren Kohlenwasserstoffe.

Die π -Allylnickelhalogenide können als Komponenten für die Gewinnung hochaktiver Katalysatoren dienen (siehe Abschnitt 6). Diese Verbindungen ($\text{C}_3\text{H}_5\text{NiX}$ mit $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$) sind nach E. O. Fischer und G. Bürger^[32] dimer; sie verhalten sich wie das π -Allylpalladiumchlorid. Die ^1H -NMR-Spektren stehen im Einklang mit der π -Allylstruktur. Mit Phosphinen bilden sich Addukte verschiedener Zusammen-

setzung, in denen die Allylgruppe je nach Art und Zahl der aufgenommenen Phosphinmoleküle stark, weniger oder gar nicht beeinflusst wird. Allgemeines Merkmal dieser Umsetzung ist zunächst, daß sich die in Äther leicht löslichen Komplexe in schwerlösliche umwandeln, und daß die durch die Halogenatome gebildeten μ -Brücken gespalten werden, d. h. die Additionsprodukte sind in Lösung monomer. Wichtig und interessant sind die an Hand der ^1H -NMR-Spektren erkennbaren Einflüsse, die die Liganden auf die Allylgruppe ausüben. Steigender auf das Nickelatom einwirkender Elektronendruck wandelt die π -Allylgruppe zum dynamischen Allylsystem und im Extremfall zur σ -Allylgruppe um.

Diese Übergänge wurden an folgenden Beispielen beobachtet^[23]: Während ein 1:1-Addukt von π -Allylnickelbromid und Triphenylphosphin im ^1H -NMR-Spektrum die eindeutige Charakteristik einer π -Allylgruppe zeigt, tritt beim 1:2-Addukt $\text{C}_3\text{H}_5\text{NiBr} \cdot 2\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ nur mehr das Spektrum eines dynamischen Allyls auf. Beim 1:3-Addukt $\text{C}_3\text{H}_5\text{NiBr} \cdot 3\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ wird das symmetrische Allylsystem schließlich „aufgeklappt“ (σ -Allylgruppe). Dieser Fall [(39)] wird allerdings nur beobachtet, wenn das Halogenatom des Allylnickelbromids zusätzlich noch in ein komplexes Anion einbezogen wird.



Entscheidend für die Realisierung dieser Übergänge ist keineswegs nur die Menge, sondern vielmehr die Basizität des angebotenen Phosphins. Selbst mit einem Überschuß von z. B. Triphenylphosphin entsteht zwar ein 1:2-Addukt, aber immer noch zeigt das ^1H -NMR-Spektrum das Vorliegen eines π -Allylsystems an. Erst das stärker basische Triäthylphosphin bildet ein 1:2-Addukt mit dynamischem Allylsystem, d. h. das Triäthylphosphin macht das Nickelatom einem Zinkatom mit voll aufgefüllter d-Schale ähnlich.

Die oben erwähnte katalytische Aktivität der π -Allylnickelhalogenide erreicht man erst dann, wenn man die Halogenatome in ein komplexes Anion einbezieht. Hierfür eignen sich allgemein Lewis-Säuren, ganz besonders aber Aluminiumhalogenide. In polaren Lösungsmitteln entstehen z. B. Komplexe der Zusammensetzung $\text{C}_3\text{H}_5\text{NiAlCl}_4$, in denen die Allylgruppe als π -Allylsystem gebunden ist. Auch von diesen Komplexen können mit Phosphinen 1:1-Addukte hergestellt werden, in denen die Phosphinmoleküle eindeutig mit dem Nickelatom in Wechselwirkung stehen. Setzt man statt Phosphinen Amine ein, so werden die Komplexe augenblicklich gespalten, da ganz bevorzugt Aluminiumhalogenid-Amin-Komplexe entstehen. Dieses Verhalten veranschaulicht erneut die unterschiedlichen Donatoreigenschaften von Phosphinen und Aminen. Phosphine verfügen neben Donator- auch über Acceptor-eigenschaften, während Amine ausschließlich Donatoren sind.

6. Durch Allylmetallkomplexe ausgelöste katalytische Prozesse^[35]

a) Butadienoligomerisation mit Bis-(π -allyl)-palladium

Die in der Einleitung geschilderte Synthese des Bis-(π -allyl)-nickels (3) sollte ursprünglich nur zeigen, daß zwei Allylgruppen an ein Nickelatom gebunden werden können, wie dies zunächst für den Zwischenkomplex (1)

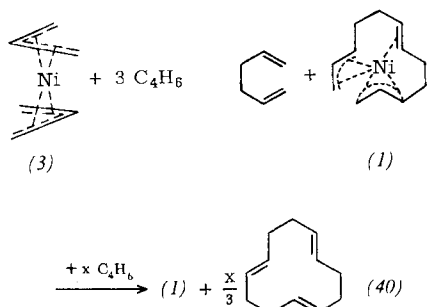
[35] Oligomerisation und Polymerisation von Olefinen: Belg. Pat. 651 596 (7. Aug. 1964), Studiengesellschaft Kohle.

[32] a) E. O. Fischer u. G. Bürger, Z. Naturforsch. 16b, 77 (1961); b) Chem. Ber. 94, 2409 (1961); c) G. Bürger, Dissertation, Universität München 1962.

[33] a) G. P. Chiusoli, Angew. Chem. 72, 74 (1960); b) E. O. Fischer u. G. Bürger, Z. Naturforsch. 17b, 484 (1962); c) G. P. Chiusoli u. S. Merzoni, Z. Naturforsch. 17b, 850 (1962); d) R. F. Heck, J. Amer. chem. Soc. 85, 2013 (1963).

[34] E. W. Gowling u. S. F. A. Kettle, Inorg. Chem. 3, 604 (1964).

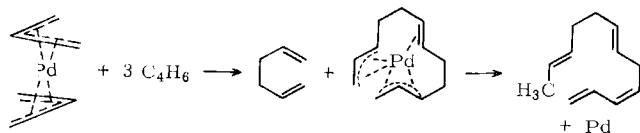
der Cyclotrimerisation von Butadien postuliert worden war. Danach war bewiesen worden, daß Bis-(π -allyl)-nickel als aktives Katalysatorsystem, d. h. als Quelle für „nacktes“ Nickel dienen kann. Butadien verdrängt die Allylgruppen unter Verknüpfung zum Hexa-1,5-dien, und aus Butadien entsteht Cyclododecatrien (40).



Wir wiederholten später diese Versuche mit Bis-(π -allyl)-palladium, dessen IR- und ¹H-NMR-Spektren auf den ersten Blick nicht von denen des Bis-(π -allyl)-nickels zu unterscheiden sind. Unterschiedlich sind jedoch die Farbe, die Stabilität, die Ausbeute und verständlicherweise wegen des höheren Molekulargewichts auch die Flüchtigkeit der Verbindung. Abgesehen von den inneren Schalen sollte die Elektronenkonfiguration gleich sein, jedoch unterscheiden sich die an Kristallgittern bestimmten Ionenradien von Ni²⁺ (0,69 Å) und Pd²⁺ (0,80 Å) deutlich und ebenso die Energien der 1. Ionisierungsstufen der beiden Elemente (Ni 7,61 eV; Pd 8,3 eV).

Die katalytische Aktivität des Bis-(π -allyl)-palladiums ist zwar mit der der Nickelverbindung bei 40 °C in der Größenordnung vergleichbar, es entsteht aber aus Butadien kein Cyclododecatrien. Etwa 30 % eines bei 40 °C im Verlaufe von drei Tagen erhaltenen Reaktionsproduktes bestanden nämlich aus n-Dodecatetraenen, die bei der katalytischen Hydrierung ausschließlich n-Dodecan lieferten. Außerdem enthielt das Reaktionsprodukt neben Spuren Vinylcyclohexen nur noch höhere Oligomere. Bei höheren Temperaturen kam es sehr bald zur Ausscheidung von elementarem Palladium.

Aus den Produkten kann man schließen, daß offensichtlich auch beim Bis-(π -allyl)-palladium ähnliche Reaktionsstufen wie beim Bis-(π -allyl)-nickel durchlaufen werden, d. h. Butadien verdrängt zunächst die Allylgruppen und wird selbst am Palladium trimerisiert. Möglicherweise tritt dabei ein analoger Zwischenkomplex wie beim Nickel auf, der aber



offenbar nicht unter Verknüpfung der Kettenenden Cyclododecatrien bilden kann. Die anschließenden Reaktionsschritte sind entweder eine Wasserstoffwanderung, die zum Dodecatetraen führt, das als substituiertes Butadien wenigstens zum Teil weiter reagieren kann, oder aber eine weitere Aufnahme von Butadien, so daß höhere Oligomere entstehen.

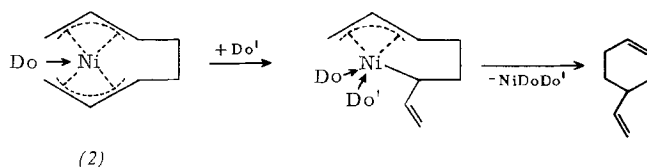
Für einen derartigen Reaktionsablauf spricht, daß praktisch keine anderen Produkte als höhere Oligomere und n-Dodecatetraene entstehen. Die Lage der Doppelbindungen im pri-

mär gebildeten Dodecatetraen und damit die Stelle, an die das H-Atom gewandert ist, kann nicht eindeutig festgelegt werden, da Spuren während der Reaktion ausgedehnten Palladiums Doppelbindungswanderungen auslösen.

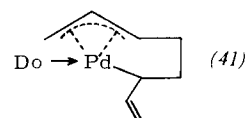
Unter größtem Vorbehalt kann man aus diesem Ergebnis schließen, daß möglicherweise wegen des größeren Atomvolumens des Palladiums die Kettenenden des Zwischenkomplexes nicht miteinander verknüpft werden können. Für das Wirken sterischer Faktoren spricht im übrigen auch die geringe Stabilität des „nackten“ Palladiums in überschüssigem Butadien, d. h. die Struktur z. B. der C₁₂-Kette scheint für das Palladium nicht ein gleich ideales Ligandensystem zu ergeben wie für das Nickel. Dabei muß berücksichtigt werden, daß zwei voneinander getrennte Allylgruppen mit Palladium offensichtlich einen stabileren Komplex als mit Nickel ergeben. Das noch stabilere Bis-(π -allyl)-platin reagiert mit Butadien überhaupt nicht. Bei höheren Temperaturen wird nur Platin abgeschieden.

Den Versuchen mit „nacktem“ Palladium schlossen sich in Analogie zur Dimerisation von Butadien an Donator-Nickel-Katalysatoren Versuche an, in denen dem Bis-(π -allyl)-palladium Donatoren angeboten wurden. Wie beim Nickel konnte man von den Donatoren eine Aktivierung sowie eine Änderung des Reaktionsablaufes erwarten. Die Aktivität konnte nicht entscheidend verbessert werden; der Reaktionsablauf aber ließ sich grundsätzlich umlenken. Den stärksten Effekt erzielten wir mit Phosphortrichlorid als Donator, das einer Lösung von Bis-(π -allyl)-palladium im Molverhältnis 1:1 zugesetzt wurde. An diesem Katalysator entsteht bei 90 °C praktisch ausschließlich Vinylcyclohexen, das katalytisch und nicht etwa thermisch, wie durch Vergleichsversuche sichergestellt wurde, gebildet wird.

Hier findet sich ein Anschluß an die Nickelversuche. Wie wir zeigen konnten, entsteht mit Donator→Nickel-Katalysatoren immer dann Vinylcyclohexen, wenn die Zwischenstufe (2) hohe Lebensdauer hat, und wenn in



ihr das Nickelatom nicht ausreichend durch den Donator gegen den Angriff von weiteren Donatoren, d. h. auch von Butadien, abgeschirmt ist. Mit der Palladiumverbindung bilden sich vermutlich analoge Zwischenkomplexe. Man muß allerdings auch damit rechnen, daß beim Palladium der Übergang einer π -Allylgruppe in das σ -Allylsystem unter dem Einfluß des Donators leichter möglich ist als beim Nickel. Es gelingt ohne weiteres – was beim Bis-(π -allyl)-nickel nur sehr unvollständig möglich ist – vom Bis-(π -allyl)-palladium 1:1-Addukte z. B. sogar mit Triphenylphosphin herzustellen,



in denen eine der Allylgruppen σ -gebunden ist. Das Vinylcyclohexen könnte also bereits von der Zwischenstufe (41) abgeleitet werden.

Die geschilderten Ergebnisse geben zweifellos einen recht guten Begriff von den Ähnlichkeiten der Bis-(π -allyl)-Systeme von Nickel und Palladium und insbesondere auch von den erheblichen Verschiedenheiten, die vermutlich sowohl auf sterische Verhältnisse als auch wesentlich auf Unterschiede der gesamten Elektronenhülle der beiden Elemente sowie deren Wechselwirkung mit dem Kern zurückgeführt werden müssen.

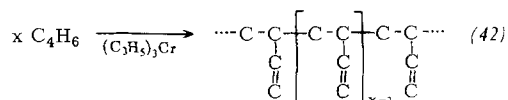
Insbesondere katalytische Reaktionen, die durch ein schnelles Durchlaufen mehrerer hintereinander geschalteter Zwischenstufen, die nur durch niedrige Energiebarrieren voneinander getrennt sind, charakterisiert werden, scheinen in hohem Maße sensibel gegenüber derartigen Einflüssen zu sein, zumal die Bildung von Endprodukten wie z. B. des Cyclododecatriens aus drei Butadienmolekülen hohe Anforderungen an die vom Katalysatoratom ausgehenden Richtungskräfte stellt.

Wie ideal z. B. die Matrize des „nackten“ Nickels für die katalytische Bildung von Cyclododecatrien ist, wird durch die Befunde der röntgenographischen Strukturanalysen sowohl des all-trans-Cyclododeca-1,5,9-triens als auch des all-trans-Cyclododeca-1,5,9-trien-nickels(0) besonders klar. Die unabhängig voneinander von *Dietrich*^[36] (Nickelkomplex) und *Allegra*^[37] (Kohlenwasserstoff) ermittelten Strukturen sind bis auf das Nickelatom praktisch identisch, d. h. das Nickelatom paßt, ohne das Gerüst des Cyclododecatriens zu verändern, in das Zentrum des Ringes hinein. Damit steht im Einklang, daß beide Verbindungen offensichtlich in jedem beliebigen Verhältnis miteinander Mischkristalle bilden, aus denen das leichter flüchtige Cyclododecatrien absublimiert werden kann.

b) Polymerisationen mit Allylchromkomplexen

Dem „nackten“ Nickel analoge Matrizen für die Cyclotrimerisation des Butadiens sollten beim Titan und auch beim Chrom existieren, denn mit beiden Elementen können Katalysatoren erhalten werden, die Butadien in Cyclododecatrien umwandeln. Allerdings sollten diese Matrizen sterische Unterschiede aufweisen, da mit titanhaltigen Katalysatoren nahezu ausschließlich trans-, trans,cis-Cyclododeca-1,5,9-trien und mit chromhaltigen Katalysatoren Mischungen von all-trans- und trans,trans,cis-Cyclododecatrien (60:40) anfallen.

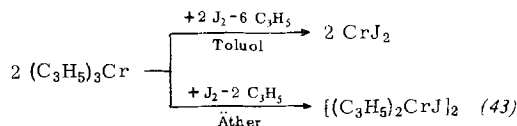
Mit Tris(allyl)-chrom selbst kann Butadien nicht cyclotrimerisiert werden. Zwar reagiert diese leicht lösliche Komplexverbindung augenblicklich mit Butadien, aber es bildet sich 1,2-Polybutadien (42), d. h. es läuft eine recht stereoselektive Polymerisation ab.



Bemerkenswert ist, daß Tris(allyl)-chrom kein echter Ziegler-Katalysator ist, da es weder Halogenidionen noch metallorganische Verbindungen der Elemente der 1. bis 3. Hauptgruppe des Periodensystems enthält. Das

heißt, daß aus Chromacetylacetonat und Aluminiumtriäthyl hergestellte Katalysatoren^[38], die Butadien in 1,2-Polybutadien umwandeln, sich vermutlich auf das wesentlich einfachere System des Tris-(π -allyl)-chroms oder dessen mit Butadien entstehenden Folgeproduktes zurückführen lassen.

Das eigentliche Ziel unserer Bemühungen – die Herstellung eines Cyclotrimerisierungskatalysators – war aber zunächst verfehlt. Früher hatten wir die für die Bildung des Cyclododecatriens wirksame Komponente eines aus Chromylchlorid und Aluminiumtriäthyl hergestellten Katalysators mit 2-Butin als Bis-(hexamethylbenzol)-chromkation^[39] abfangen können. In diesem Komplex ist Chrom formal einwertig und z. B. an ein Halogenidion gebunden. Bei weiteren Versuchen mit Tris(allyl)-chrom ersetzten wir eine der drei Allylgruppen durch ein Halogenatom und erhielten somit ein Bis(allyl)-chromhalogenid als Quelle für einen Cyclotrimerisationskatalysator. Tris(allyl)-chrom reagiert bei $\approx 0^\circ\text{C}$ mit Lösungen von elementarem Jod. Die Art der Reaktionsprodukte hängt entscheidend vom Lösungsmittel ab. In unpolaren Lösungsmitteln, z. B. Toluol, erhält man ausschließlich CrJ_2 , auch wenn Jod im Unterschub angewendet wird. In Äther dagegen bildet sich in recht glatter Reaktion kristallisiertes Bis(allyl)-chromjodid (43). Die Bis(allyl)-chromhalogenide können – wie in Abschnitt 2 gezeigt wurde – aber auch allgemein aus Tris(allyl)-chrom und wasserfreien Halogenwasserstoffen hergestellt werden.



Läßt man jetzt auf eine Lösung des Bis(allyl)-chromjodids in Benzol Butadien einwirken, so entsteht in Ausbeuten von etwa 40 % Cyclododecatrien. Die Ausbeuten können bis auf etwa 70 % gesteigert werden, wenn man z. B. in Methylenechlorid arbeitet oder Aluminiumhalogenide oder Alkylaluminiumhalogenide zusetzt. Für das Gelingen der Synthese scheint eine Dissoziation der dimeren Bis(allyl)-chromhalogenide ausschlaggebend zu sein.

Damit stimmt überein, daß man mit dem Chlorid, das fester assoziiert zu sein scheint, neben Polymeren nur Spuren Cyclododecatrien erhält, während das leichter dissozzierende Jodid schon beträchtliche Mengen an Cyclododecatrien bringt. Polare Lösungsmittel wie Methylenechlorid oder Chlorbenzol verstärken die Dissoziation und begünstigen damit die Bildung von Cyclododecatrien. Aluminiumhalogenide oder Alkylaluminiumhalogenide bewirken ebenfalls eine Dissoziation, und zwar durch Komplexbildung zu $(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{CrAlX}_4$.

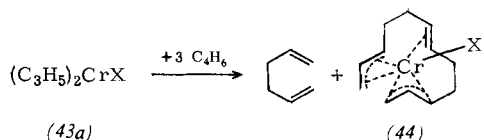
Heute stehen erheblich bessere Katalysatoren als Bis(allyl)-chromhalogenide zur Verfügung, jedoch trägt dieses System wesentlich zum Verständnis der an solchen Katalysatoren ablaufenden Vorgänge bei. Die Cyclotrimerisation von Butadien an (43a) kann völlig analog wie die Cyclotrimerisation am „nackten“ Nickel gedeutet werden.

[36] H. Dietrich u. H. Schmidt, *Naturwissenschaften* 52, 301 (1965).

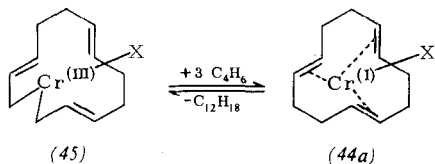
[37] G. Allegra u. J. W. Bassi, *Atti Accad. naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fisiche, mat. natur.* 33, 72 (1962).

[38] Diolefinpolymere: Belg. Pat. 549 554 (14. Juli 1956), Soc. Montecatini, Erf.: G. Natta u. L. Porri.

[39] G. Wilke u. M. Kröner, *Angew. Chem.* 71, 574 (1959); M. Kröner, Dissertation, Technische Hochschule Aachen 1961.



Das Zwischenprodukt (44a) konnte bisher noch nicht isoliert werden. Im Bild der klassischen Formulierung wäre auch hier wie beim Nickel ($Ni^0 \rightleftharpoons Ni^{II}$) die Katalyse von einem ständigen Wechsel der Oxidationsstufe



des Chroms ($Cr^I \rightleftharpoons Cr^{III}$) begleitet. Die Matriz, die das „nackte“ Nickelatom gegenüber Butadien abgibt, findet sich demnach beim Cr^I -X-System wieder.

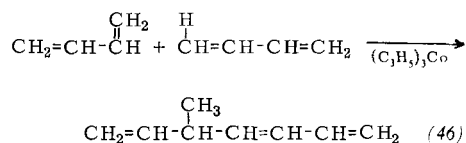
Wie Ziegler-Katalysatoren können Allylmetallkatalysatoren Polymerisationen oder aber Oligomerisationen auslösen, wie das gerade diskutierte Beispiel zeigt. In diesem Sinne verlaufen auch Versuche mit Tris-(allyl)-chrom und Äthylen. Lösungen von Tris-(allyl)-chrom z. B. in Hexan polymerisieren Äthylen bei 20 °C und z. B. 1 bis 15 atm zu hochmolekularem Polyäthylen, dessen IR-Spektrum im wesentlichen mit den Spektren von Ziegler-Polyäthylen übereinstimmt. Die Produkte sind allerdings sehr wenig löslich, so daß man möglicherweise mit Vernetzung rechnen muß. Bemerkenswert an diesem Ergebnis ist, daß Äthylen mit reinem löslichem Tris-(allyl)-chrom, ohne gleichzeitige Anwesenheit von Halogenidionen oder metallorganischen Verbindungen der Elemente der 1. bis 3. Hauptgruppe, immerhin unter äußerst milden Bedingungen polymerisiert wird.

Dies kann zweierlei bedeuten. Entweder Tris-(allyl)-chrom ist ein weiteres neuartiges Katalysatorsystem für die Polymerisation des Äthylens, oder aber alle Spekulationen über den Mechanismus der Ziegler-Äthylenpolymerisation (welche die Mitwirkung von Halogenidionen und das Zusammenwirken der Übergangsmetallkomponente mit der metallorganischen Komponente als entscheidende Merkmale enthalten) können nicht richtig sein.

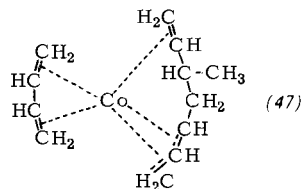
c) Polymerisationen mit Allylkobaltkomplexen

Zwei Arten von Reaktionen beobachtet man auch bei Allylverbindungen des Kobalts, mit denen Butadien selektiv dimerisiert oder stereospezifisch polymerisiert werden kann [11]. Das bei tiefen Temperaturen in Form von schönen goldroten Kristallen herstellbare und in Kohlenwasserstoffen gut lösliche Tris-(allyl)-kobalt, das sich allerdings bereits bei -40 °C zu zersetzen beginnt, wird unter dem Einfluß von Butadien in einen Komplex umgewandelt, der wesentlich stabiler ist, so daß Lösungen mit überschüssigem Butadien ohne weiteres auf 10 bis 20 °C erwärmt werden können. Unter diesen Bedingungen dimerisiert aber das Butadien bereits, und man erhält in Ausbeuten von über 90 % 5-Methylhepta-1,3,6-trien (46), das wir bereits früher mit anderen Katalysatoren erstmals erhielten [40].

Die Dimerisation verläuft unter Wanderung eines Wasserstoffatoms. Bei Untersuchungen über die Poly-



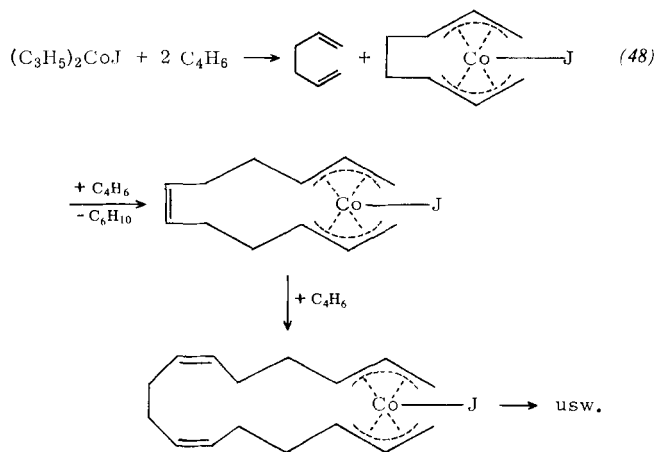
merisation von Butadien konnten G. Natta, U. Giannini, P. Pino und A. Cassata [41] den Komplex (47) des Kobalts isolieren.



Möglicherweise bildet sich bei der Butadien-Dimerisation mit Tris-(allyl)-kobalt intermediär das gleiche Produkt.

Die zweite Reaktionsweise der Allylkobaltverbindungen zeigte sich, als wir in Analogie zu den Versuchen beim Tris-(allyl)-chrom im Tris-(allyl)-kobalt eine Allylgruppe durch Halogen ersetzt. Dies gelingt entweder mit elementarem Jod oder mit Halogenwasserstoffen. Wir beobachteten die gleichen Gesetzmäßigkeiten wie beim Chromsystem, d. h. die Abhängigkeit der Aktivität des Bis-(allyl)-kobalthalogenids vom Halogen, vom Zusatz von Aluminiumhalogenid sowie vom Lösungsmittel. Offensichtlich spielen beim Kobalt ganz ähnliche Effekte eine Rolle, wie wir sie bereits beim Chrom diskutiert haben. Ganz anders ist dagegen das aus Butadien entstehende Reaktionsprodukt: man erhält 1,4-cis-Polybutadien, dem wenig 1,2-Polybutadien beigemischt ist, während 1,4-trans-Polybutadien vollständig fehlt. Bereits mit reinem Bis-(allyl)-kobaltjodid kann die Polymerisation ausgelöst werden. Ein Zusatz von z. B. Aluminiumbromid erhöht die Aktivität erheblich und führt dazu, daß weitgehend reines 1,4-cis-Polybutadien gebildet wird. Beim Kobalt liegen also die Verhältnisse genau umgekehrt wie beim Chrom; die reine Allylverbindung wirkt dimerisierend, das Bis-(allyl)-kobalthalogenid polymerisierend.

Noch nicht bewiesen, aber in Übereinstimmung mit allen bei der Cyclooligomerisation gemachten Erfahrungen wäre ein Reaktionsablauf der 1,4-cis-Polymeri-



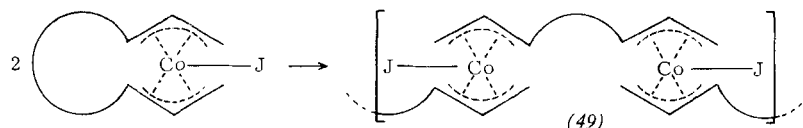
[40] Di- oder Trimerisation von 1,3-Diolefinen: Österr. Pat. 219 580 (5. Dez. 1960), Studiengesellschaft Kohle.

[41] G. Natta, U. Giannini, P. Pino u. A. Cassata, Chim. e Ind. (Milano) 47, 524 (1965).

sation des Butadiens mit Bis-(allyl)-kobaltjodid gemäß vorstehendem Formelschema.

Es ist im übrigen durchaus denkbar, daß Allylgruppen, d. h. Kettenenden, zwischen den Kobaltatomen ausgetauscht werden, so daß eine Kette nicht mit beiden Enden an einem Kobaltatom, sondern an zwei Kobaltatomen wie in (49) fixiert ist.

Solche Allylaustauschvorgänge^[6, 13, 42] haben wir bereits mehrfach untersucht. Zum Beispiel tauscht Bis-(π -allyl)-nickel seine Liganden u. a. mit denen des Bis-(π -methallyl)-nickels aus, wenn beide Verbindungen gelöst nebeneinander



vorliegen. Die Verdrängung mit CO liefert dann neben Hexa-1,5-dien und 2,5-Dimethylhexa-1,5-dien auch 2-Methylhexa-1,5-dien. Der Übergang von Allylgruppen von einem Metall, z. B. Nickel, auf ein zweites Metall, z. B. Palladium, konnte ebenfalls beobachtet werden.

d) Polymerisationen mit aktivierten Allylnickelhalogenid-Systemen

Zu umfangreichen Untersuchungen^[43] über π -Allylnickelhalogenide (vgl. Abschnitt 5) wurden wir angeregt, als sich zeigte, daß auch diese Komplexe zu höchst aktiven Katalysatoren werden können. Erste Beobachtungen^[30] dieser Art machten wir, als wir z. B. auf π -Cyclooctatrienylnickelchlorid unter Druck (≈ 50 atm) und bei $\approx 70^\circ\text{C}$ Äthylen oder Propylen einwirken ließen. In einer relativ langsamen Reaktion erhielten wir hauptsächlich Dimere, d. h. 2-Buten bzw. Mischungen von Hexenen, Methylpentenen und Dimethylbutenen. Als wir die erstmals bei Allylchromhalogeniden entdeckte Aktivierung mit Aluminiumhalogeniden auch bei den π -Allylnickelhalogeniden anwendeten, gelangten wir augenblicklich zu Katalysatoren von höchster Aktivität, mit denen Äthylen und auch Propylen bereits bei -30 bis -40°C und bei Unterdruck mit enormer Reaktionsgeschwindigkeit dimerisiert werden konnten. Wiederum erhielt man die besten Ergebnisse in polaren Lösungsmitteln wie Methylenchlorid oder Chlorbenzol. Die Ausbeuten an Dimeren betrugen 80–85 % bei geringstem Katalysatorverbrauch, 15–20 % des umgesetzten Monomeren fand man als höhere Oligomere wieder, im Falle des Propylens in der Hauptsache als Trimere.

Die Katalysatoren stellt man allgemein nach folgender Methode her: Bis-(cyclooctadien)-nickel wird mit z. B. Allylbromid zum π -Allylnickelbromid umgesetzt, das in kristallisierter Form isoliert werden kann. Dieses löst man z. B. in Chlorbenzol und versetzt dann die Lösung im Molverhältnis 1:1 oder 1:2 mit einem Alkylaluminiumdihalogenid, oder am einfachsten mit Aluminiumtrihalogenid. In die meist tiefroten Lösungen leitet man unter starkem Kühlen z. B. Propylen ein. Die entstehenden Dimeren bestehen zu 80 % aus Hexenen, denen das Gerüst des 2-Methylpentans zu Grunde liegt, sowie zu 20 % aus n-Hexenen (51).

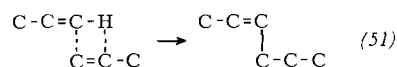
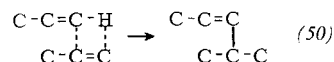
[42] H. Zimmermann, Diplomarbeit, Technische Hochschule Aachen 1965.

[43] G. Wilke u. B. Bogdanović, unveröffentlicht; siehe auch [35].

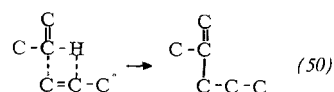
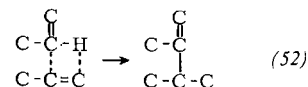
Mit modifizierten Katalysatoren bildet sich statt der oben angegebenen Mischung eine Mischung, die bis zu 70 % 2,3-Dimethylbutene neben 2-Methylpentenen und nur Spuren n-Hexenen enthält.

Die Steuerungsmöglichkeit beruht auf dem Einfluß von Phosphinen, die dem oben angegebenen Grundkatalysator zugesetzt werden. Ein Zusatz von Triphenylphosphin im Molverhältnis Ni:P:Al = 1:1:2 liefert zwar die gleichen Produkte, doch sinkt der Anteil der höheren Oligomeren. Der Zusatz stark basischer Phosphine wie Triisopropylphosphin bewirkt, daß die Dimerisation zu

einem Gemisch von 2,3-Dimethylbutenen (52) und 2-Methylpentenen (50) führt. Das Auftreten der beiden Reaktionsprodukte kann formal damit erklärt werden, daß im ersten Fall [(50), (51)] eine C–H-Bindung der endständigen CH_2 -Gruppe des einen Propylenmoleküls aktiviert und an die C=C-Bindung des zweiten addiert wird.



Im zweiten Fall [(50), (52)] dagegen scheint die C–H-Bindung am mittleren C-Atom des einen Propylenmoleküls aktiviert und an die C=C-Bindung des zweiten angelagert zu werden.



Die gemäß den Formeln primär auftretenden Dimeren erleiden, wie in Modellversuchen gezeigt werden konnte, unter dem Einfluß der Katalysatoren in wechselndem Ausmaß Isomerisierungen, die aber ausschließlich auf die Wanderung von Doppelbindungen beschränkt sind.

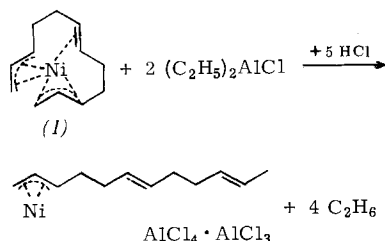
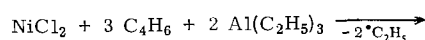
Mit Sicherheit verlaufen diese katalytischen Reaktionen über intermediäre Komplexe, in denen die monomeren Olefine an freie Koordinationsstellen der Nickelatome gebunden werden. Dies läßt sich dadurch beweisen, daß die Blockierung dieser freien Koordinationsstellen durch Zusatz weiterer Donatoren augenblicklich zum Abbruch der Katalyse bei tiefen Temperaturen führt. In diesem Sinne kann der Grundkatalysator (π -Allylnickelbromid mit AlBr_3) durch Cycloocta-1,5-dien momentan deaktiviert werden. Als Reaktionsprodukt der Umsetzung von π -Allylnickel-aluminiumtetrabromid mit Cycloocta-1,5-dien (C_8H_{12}) kann der Komplex^[23] $\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{-Ni-C}_8\text{H}_{12}\text{-AlBr}_4$ isoliert werden, der nicht mehr katalytisch aktiv ist. Die Blockierung kann bei einem Katalysatorsystem mit Ni:P:Al = 1:1:2 auch durch ein weiteres Äquivalent Phosphin erreicht werden.

Die erwähnte Steuerung der Dimerisation hängt nach unseren bisherigen Erfahrungen ausschließlich von der Natur (von der Basizität) des Phosphins ab. Alle Variationen sowohl der π -Allylgruppe als auch der Lewis-Säuren, die zur Komplexbildung mit dem Halogenidion eingesetzt werden, hatten keinen Einfluß auf die Struktur der entstehenden Dimeren.

Auf dem geschilderten Wege lassen sich erstmals 2,3-Dimethylbutene aus dem billigen Propylen technisch überaus einfach herstellen. Damit eröffnet sich die Möglichkeit, auch 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien, das vor etwa 50 Jahren eine wichtige Rolle gespielt hat, dann aber wegen der Unwirtschaftlichkeit des Herstellungsverfahrens vollkommen vom Markt verschwunden ist, technisch bequem zugänglich zu machen.

Wir haben in der Versuchsanlage unseres Instituts Propylen mit den neuen Katalysatoren in einem Maßstab bis zu 1 t/24 Std. kontinuierlich dimerisiert. Zu diesem Zweck wurde der Katalysator allerdings auf einem etwas anderen Weg gewonnen, der letzten Endes da wieder anknüpfte, wo wir die Cyclotrimerisation des Butadiens an Nickel(0) verlassen haben.

NiCl_2 wird in Gegenwart von Butadien mit $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ reduziert; dabei bildet sich der Zwischenkomplex (1) der Cyclotrimerisation. Dann entfernt man das überschüssige Butadien und spaltet das Bis-(π -allyl)-System mit HCl, wobei



gleichzeitig Diäthylaluminiumchlorid in Aluminiumtrichlorid übergeht. Man setzt das gewünschte Phosphin zu und pumpt die fertige Katalysatorlösung zusammen mit flüssigem Propylen in einen Reaktor, aus dem das Reaktionsprodukt über Kopf abgenommen werden kann.

Je nach Reinheit des Propylens könnten pro Nickelatom bis zu 30000 Propylenmoleküle dimerisiert werden. Die Zahlen der Tabelle 3 geben eine Vorstellung von den im Laboratorium und in der halbtechnischen Anlage erzielten Ergebnissen. Insbesondere auf die beachtliche Reaktionsgeschwindigkeit sei hingewiesen.

Tabelle 3. Dimerisation von Propylen mit $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{NiAl}_2\text{Cl}_7$ und einem Phosphin als Katalysator.

Druck [atm]	Temp. [°C]	Durchsatz kg $\text{C}_3\text{H}_6/\text{g Ni-Std.}$	Produkt	
			C_6 [%]	$>\text{C}_6$ [%]
1	−15 bis −20	6,25	95,5	5,4
4,5–5	+35 bis +40	13	89,0	11,0

Als letztes Beispiel für die katalytischen Prozesse sei noch die Polymerisation des Butadiens mit π -Allylnickelhalogeniden, die ebenfalls durch Lewis-Säuren aktiviert werden müssen, angeführt. π -Allylnickel-aluminiumtetrabromid polymerisiert Butadien sehr schnell, und man erhält hauptsächlich 1,4-trans- neben 1,2-Polybutadien. Wiederum besteht eine Steuerungsmöglichkeit. Tricyclohexylphosphin mit dem Grundkatalysator kombiniert, wandelt Butadien vornehmlich in 1,4-cis-Polybutadien um. Auch in diesem Falle beobachtet man eine Abhängigkeit des Reaktionsverlaufes vom Lösungsmittel.

7. Vergleich von Cyclopentadienyl- und Allyl-Metall-Systemen

Allyl-Übergangsmetall-Systeme sind verschiedentlich mit Cyclopentadienyl-Übergangsmetall-Systemen verglichen worden. Der Qualität nach ergeben sich zweifellos deutliche Ähnlichkeiten, jedoch lehren viele der oben mitgeteilten Ergebnisse, daß quantitativ erhebliche Unterschiede zwischen beiden Systemen bestehen müssen. Die Cyclopentadienyl-Metall-Systeme zeichnen sich im allgemeinen durch bedeutende Stabilität und damit geringe katalytische Aktivität aus; dies gilt auch, wenn man vom Extremfall des Ferrocens absieht. Im Vergleich dazu sind die Allyl-Metall-Systeme als wenig stabil anzusprechen, eine Eigenschaft, die zwar für die Synthese gewisse Nachteile bedeutet, die aber andererseits für die hohe katalytische Aktivität dieser Komplexe ausschlaggebend ist. Ganz offensichtlich liegen die Eigenschaften der Allyl-Metall-Verbindungen zwischen denen der stabilen Cyclopentadienyl-Metall-Verbindungen und denen der meist extrem instabilen, wenn überhaupt existenten Alkylverbindungen der Übergangsmetalle. Die erhöhte Stabilität der Allyl-Übergangsmetall-Verbindungen läßt sich auf Bindungsbeziehungen zurückführen, die für die Cyclopentadienyl-Metall-Verbindungen charakteristisch sind, während andererseits bei katalytischen Vorgängen vielfach der Übergang zum σ -gebundenen Allylsystem, d. h. also formal zur Alkyl-Übergangsmetall-Verbindung, eine wichtige Rolle spielt. Diese Mittelstellung der Allyl-Metall-Verbindungen beruht offenbar u. a. auf zwei Gründen:

1. Die Delokalisierungsenergie für das Allylanion nach der HMO-Theorie^[44] (0,828 β) ist wesentlich niedriger als für das Cyclopentadienylanion (2,472 β), so daß ein Übergang zur σ -gebundenen Allylgruppe mit erheblich geringerem Energieaufwand möglich ist. Diese Betrachtung berücksichtigt nur die Liganden und nicht etwa deren Wechselwirkung mit dem Metall.

2. An zwei Beispielen wurde erläutert, daß die katalytischen Umwandlungen von 1,3-Diolefinen formal mit einem ständigen Wechsel der Oxidationsstufe des Katalysatormetalls ($\text{Ni}^0 \rightleftharpoons \text{Ni}^{\text{II}}$ und $\text{Cr}^{\text{I}} \rightleftharpoons \text{Cr}^{\text{III}}$) verbunden zu sein scheinen.

Derartige „Redoxvorgänge“ sind jedoch nur dann möglich, wenn die Elektronenaffinitäten von Metall und Ligand etwa in der gleichen Größenordnung liegen, so daß Elektronen leicht zwischen den Metallatomen und den Liganden hin- und herfließen können. Die Allylgruppe scheint dieser Bedingung zu entsprechen, nicht aber die Cyclopentadienylgruppe (hohe Elektronenaffinität). In diesem Zusammenhang sei auf Rechnungen^[44] hingewiesen, die auf der Basis der HMO-Theorie ohne Berücksichtigung der gegenseitigen Abstoßung der Elektronen angestellt wurden und die bereits zu erkennen geben, daß beim Übergang vom Allylradikal zum Allylanion keine zusätzliche Resonanzenergie gewonnen wird, da das aufgenommene Elektron ein nichtbindendes Orbital besetzt. Beim analogen Übergang des Cyclopentadienylsystems dagegen wird das Elektron von einem bindenden Orbital aufgenommen, womit ein

[44] F. A. Cotton: Chemical Applications of Group Theory. Interscience Publ., New York-London 1964, S. 133, 156.

Gewinn an Resonanzenergie verbunden ist. Gegenüber einem Metallatom hat demnach das Cyclopentadienylradikal ausgesprochene Elektronenacceptoreigenschaften, während dies beim Allylradikal nicht der Fall ist.

Wir danken herzlich dem Direktor des Max-Planck-Instituts für Kohlenforschung, Herrn Prof. K. Ziegler, für die

großzügige Unterstützung unserer Arbeiten und 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 Gaschromatogramme.

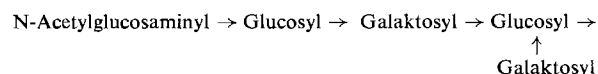
Eingegangen am 30. September 1965 [A 500]

Die Bedeutung von Mutanten bei Enterobacteriaceen für die chemische Erforschung ihrer Zellwand-Polysaccharide

VON DR. O. LÜDERITZ UND PROF. DR. O. WESTPHAL
MAX-PLANCK-INSTITUT FÜR IMMUNBIOLOGIE, FREIBURG

Herrn Professor Karl Freudenberg in Verehrung und Freundschaft zum 80. Geburtstag gewidmet

Enterobacteriaceen bilden als äußere Zelloberfläche eine Zellwand, die aus einer rigiden Struktur (Murein) besteht, auf welche Protein, Lipoid und Polysaccharid aufgelagert sind. Bei den bakteriellen Wildformen (S-Formen) ist das Polysaccharid species-spezifisch und Träger der serologisch determinanten Gruppen des jeweiligen O-Antigens. Es handelt sich um Heteropolysaccharide, an deren Aufbau bis zu acht verschiedene Monosaccharide beteiligt sein können. Gebunden an Lipoid A, stellen die Lipopolysaccharide der Zellwände die Endotoxine dieser Bakterien dar. – In den letzten Jahren ist die Struktur der enterobakteriellen Zellwand-Polysaccharide durch chemische, immunchemische, biochemische und genetische Untersuchungen besonders bei Salmonellen weitgehend aufgeklärt worden. Sie sind aus zwei Anteilen aufgebaut: einem allen Species gemeinsamen Kern- oder Basal-Polysaccharid, an welches (bei den S-Formen) längere species-spezifische Seitenketten gebunden sind, die aus sich wiederholenden Oligosaccharid-Einheiten bestehen. – Durch spontane $S \rightarrow R$ -Mutation entstehen R-Formen, welche sich als Verlust-Mutanten der Wildformen in Bezug auf die Biosynthese des kompletten Zellwand-Polysaccharids erwiesen haben. Gegenüber der Vielfalt an serologischen Spezifitäten der S-Formen findet man bei R-Formen nur einige wenige Serotypen (RI, RII u.a.) Die R-Polysaccharide entsprechen Zwischenstufen in der Biosynthese des Polysaccharids der Wildform, und die $S \rightarrow R$ -Mutation führt jeweils zum Verlust (oder zur Blockierung) eines am Aufbau des S-Polysaccharids beteiligten Enzyms (Transferase, Synthetase). Neuerdings konnten viele bisher unbekannte Verlust-Mutanten isoliert und analysiert werden, wodurch zahlreiche biosynthetische Zwischenstufen des Zellwand-Polysaccharids, z.B. von *Salmonella minnesota*, der direkten Analyse zugänglich wurden. – Nach diesen Untersuchungen bestehen die Zellwand-Polysaccharide der Salmonellen aus einer Polyheptosephosphat-Grundkette, welche über Ketodesoxyoctonsäure (KDO) an Lipoid A gebunden ist. An die Grundkette sind Pentasaccharid-Einheiten von



gebunden (RII-Struktur). Alle übrigen R-Formen sind strukturell Verlust-Mutanten von RII. In den kompletten Polysacchariden der *Salmonella*-S-Formen sind an das terminale N-Acetylglucosamin der RII-Struktur die sich wiederholenden Oligosaccharid-Einheiten der spezifischen Seitenketten gebunden.

Einleitung

Enterobacteriaceen bilden eine große Klasse von Mikroorganismen, welche in mehrere Genera unterteilt ist, zu denen die Salmonellen, Shigellen, Colibakterien u. a. gehören^[1]. Auf Grund serologischer Eigenschaften bestehen die einzelnen Genera aus einer mehr oder weniger

großen Zahl von Species oder Serotypen. Im Genus *Salmonella* sind beispielsweise mehr als siebenhundert nahestehende Species zusammengefaßt; sie sind im Kauffmann-White-Schema^[2,3] serologisch klassifiziert. Unter ihnen finden sich pathogene und daher klinisch wichtige Keime – z. B. *Typhus* und *Paratyphus* –, aber

[1] F. Kauffmann: Enterobacteriaceae. 2. Aufl., Verlag Munksgaard, Kopenhagen 1954.

[2] F. Kauffmann in E. van Oye: The world problem of Salmonellosis. Uitgeverij Dr. W. Junk, Den Haag 1964, S. 21.

[3] F. Kauffmann: Die Bakteriologie der *Salmonella*-Species. Verlag Munksgaard, Kopenhagen 1961.