

Allylkobalt-Systeme

Von Helmut Bönemann

Nach Arbeiten von Helmut Bönemann, Charles Grard, Werner Kopp,
Wichard Pump, Kenjiro Tanaka und Günther Wilke^[*]

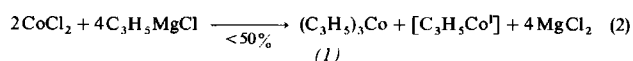
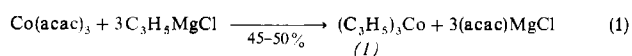
Zum Gedenken an Karl Ziegler

Der vorliegende Bericht schildert Darstellung und Reaktionen von Organokobaltverbindungen, speziell des thermisch äußerst empfindlichen Tris(π -allyl)kobalts sowie von Cyclooctenylkobaltverbindungen. Stöchiometrische und katalytische Umwandlungen dieser hochreaktiven Systeme geben Aufschluß über die Wirkungsweise des Kobalts in homogen-katalytischen Reaktionen von Alkenen und Alkinen.

1. Darstellung von Tris(π -allyl)kobalt-Systemen

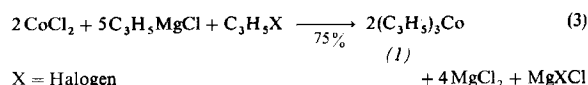
Im Rahmen einer vergleichenden Studie über Allyl-Übergangsmetall-Verbindungen^[1-3] erhielten Wilke und Tanaka^[1] das thermisch äußerst labile Tris(π -allyl)kobalt (1) erstmals nach der Methode des Allylaustausches [Gl. (1)] aus Tris(2,4-pentandionato)kobalt(III) ($\text{Co}(\text{acac})_3$) und Allylmagnesiumchlorid in Ausbeuten von 45–50%. Setzte man Kobalt(II)-chlorid mit Allylmagnesiumchlorid um, so entstand neben schwarzen Zersetzungsprodukten bis zu 50% Tris(π -allyl)kobalt als Produkt einer Disproportionierungsreaktion [Gl. (2)]^[3]. Auf beiden Wegen gewonnenes Tris(π -allyl)kobalt ist allerdings für Strukturuntersuchungen noch nicht rein genug.

Erst durch eingehende Untersuchungen in jüngster Zeit konnte die Verbindung in reiner Form erhalten werden. Im folgenden wird daher etwas ausführlicher auf die Synthese eingegangen und im Anschluß das Strukturproblem behandelt.



Ein aus Kobalt(II)-chlorid und Allylmagnesiumchlorid primär entstehendes Bis(allyl)kobalt ist unter den üblichen Synthesebedingungen, d. h. selbst bei -60°C , nicht stabil, sondern disproportioniert spontan in Tris(allyl)kobalt (1) und eine Allyl-kobalt(I)-Spezies, die in Abwesenheit stabilisierender Liganden sofort zerfällt. Dieser nach der Disproportionierung für die Synthese von vornherein verlorene Anteil läßt sich mit einem neuerdings gefundenen Kunstgriff^[5] zu weiterem Tris(allyl)kobalt umsetzen: Fügt man der Reaktionsmischung freies Allylhalogenid sowie eine weitere Menge Allylmagnesiumchlorid zu, so unterbleibt die Bildung des schwarzen Nebenproduktes. Die bei der Disproportionierung anfallende Allylkobalt(I)-Spezies rea-

giert intermediär mit Allylhalogenid zu Bis(allyl)kobalthalogenid, das sich mit Allylmagnesiumchlorid zur Tris(allyl)verbindung umsetzt. Diese Kombination von Disproportionierung und Allylhalogenidsplaltung [Gl. (3)] führt in guter Ausbeute zu sehr reinen Produkten; sie eignet sich insbesondere auch zur Synthese der in Tabelle 1 aufgeführten Homologen mit substituierten Allylresten, die nach Gl. (1) zum Teil nicht darstellbar sind.



Der Erfolg der Synthese hängt sehr wesentlich von der exakten Einhaltung der Reaktions- und Aufarbeitungsbedingungen ab^{[5][*]}.

Verbleiben Spuren magnesium- oder halogenhaltiger Verbindungen oder äußerlich nicht erkennbarer zersetzter Anteile im Syntheseprodukt, so lassen sich keine aufgelösten ^1H -NMR-Spektren erhalten. Für die Darstellung von Tris(allyl)kobalt hat sich die in Abbildung 1 gezeigte Tieftemperatur-Apparatur bewährt, die wir für die Darstellung hochempfindlicher Metallkomplexe entwickelt haben^[6].

In Lösung zersetzt sich Tris(allyl)kobalt bereits oberhalb -50°C ; erwärmt man die Kristalle unter Argon, so tritt bei -20°C spontan Verpuffung ein (vgl. Abschnitt 3, Punkt 1).

An der Luft brennt die Verbindung unter greller Feuererscheinung ab. Wie aus Tabelle 1 hervorgeht, sind methylsubstituierte Systeme stabiler. Der Ersatz eines Allylrestes durch die Cyclopentadienylgruppe hat einen ungleich stärkeren Effekt in dieser Richtung. Die methylsubstituierten Verbindungen entflammen an der Luft nicht mehr, und das Cyclopentadienylderivat wird von Luftsauerstoff sogar nur langsam angegriffen. Von den in Tabelle 1 genannten Verbindungen konnten aufgrund ihrer guten Flüchtigkeit bei tiefen Temperaturen Massenspektren aufgenommen

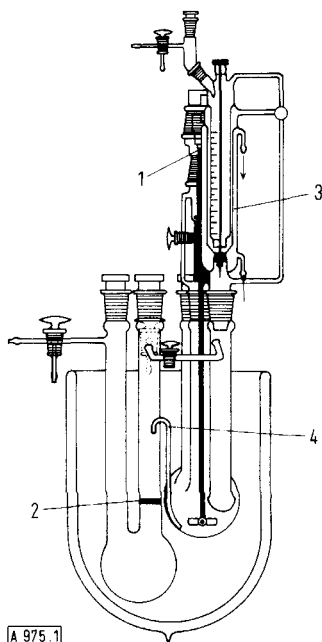
[*] Dr. H. Bönemann, Dr. Ch. Grard [**], Dr. W. Kopp [***], Dipl.-Chem. W. Pump, Dr. K. Tanaka [****] und Prof. Dr. G. Wilke
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
433 Mülheim-Ruhr, Kaiser-Wilhelm-Platz 1

[**] Jetzt Rhône-Poulenc, Lyon (Frankreich)

[***] Jetzt Carl Gustav Carns-Institut, Pforzheim

[****] Jetzt Idemitsu Kosan Co. Ltd., Tokuyama (Japan)

[*] Das Kobaltsalz wird mit der Grignard-Verbindung in Äther bei -55 bis -60°C umgesetzt, wobei die stationäre Konzentration an freiem Grignard-Reagens in der Lösung möglichst niedrig gehalten wird. Man filtriert bei der gleichen Temperatur von den Nebenprodukten ab, verdampft den Äther und extrahiert die lösliche Organokobaltverbindung mit flüssigem Butan, wobei 0,05 M Lösungen resultieren. Beim Kühlen auf -100 bis -130°C fällt Tris(allyl)kobalt (1) in Form orangeroter, unregelmäßiger Prismen an. Zur Aufnahme von ^1H -NMR-Spektren wird dieses Produkt mehrfach umkristallisiert; es muß selbst in der hochgereinigten Form stets unterhalb -70°C gehandhabt werden.



A 975.1

Abb. 1. Tieftemperatur-Apparatur zur Synthese extrem empfindlicher Übergangsmetallverbindungen. 1 = KPG-Rührer mit Magnetkupplung, 2 = Filterfritte D 3, 3 = Kühlmantel-Dosiertrichter, 4 = Heber.

Tabelle 1. Darstellung und Eigenschaften einiger Organokobaltverbindungen.

| Komplex | Zers.-P. [°C] [a] | Darstellung Gl. | Ausb. [%] | Lit. |
|------------------------------------------|----------------------|--------------------|--------------|-------|
| Tris(allyl)kobalt (1) | -50 | (1), (2), (3) | 45, 50, 75 | [1-5] |
| Tris(2-methylallyl)kobalt | -30 | (3) | 20 | [5] |
| Tris(1-methylallyl)kobalt | -30 | (3) | 40 | [5] |
| Tris(1-methylcrotyl)kobalt | -20 | (1), (3) | 30 | [5] |
| Bis(allyl)-(cyclopentadienyl)kobalt (19) | ± 0 | [b] | 78 | [5] |

[a] In Pentan.

[b] Aus Bis(allyl)kobaltjodid (17a) (s. Abschnitt 3.2).

werden, wobei sich jeweils das Molekülion der Monomeren nachweisen ließ.

2. Spektrale Eigenschaften und Struktur des Tris(π -allyl)kobalts

Wegen seiner außerordentlichen Empfindlichkeit war es lange Zeit nicht möglich, Tris(allyl)kobalt (1) anhand seiner physikalischen Daten zu charakterisieren. Mit einer zwischenzeitlich entwickelten Tieftemperatur-Arbeitstechnik nahm Pump 1970 diese Versuche wieder auf⁵¹ und gelangte mit hochgereinigten Proben zu den folgenden Befunden.

2.1. Massenspektrum

Unter Verwendung eines auf -30 °C gekühlten Direkt-einlaß-Systems ließen sich gut auswertbare Spektren gewinnen. Neben dem Molekülion findet man Ionen, die durch Abspaltung von C_3H_5 -Radikalen entstanden sind – eine Art Fragmentierung, die für reine Allyl-Übergangsmetall-Verbindungen charakteristisch ist.

Tabelle 2. Charakteristische Massen aus dem Spektrum von $(C_3H_5)_3Co$ (1).

| m/e | Ion | m/e | Ion |
|-----|-------------------------------------|-----|----------------|
| 182 | Molekülion | 101 | $141 - C_3H_4$ |
| 180 | $M - H_2$ | 99 | $141 - C_3H_6$ |
| 178 | $M - 2H_2$ | 59 | Co |
| 141 | $M - C_3H_5$ | 41 | C_3H_5 |
| 140 | $M - C_3H_6$ [a] | | |
| 138 | $180 - C_3H_6$ und/oder $140 - H_2$ | | |

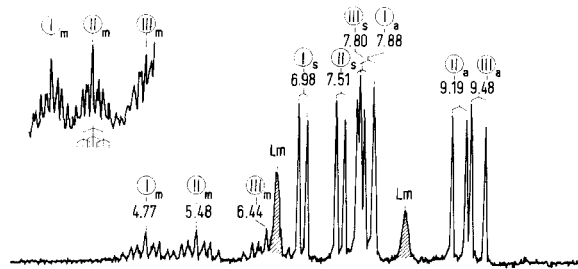
[a] Für diesen Übergang wurde ein metastabiles Ion $M = 107.7$ gefunden.

Auffallend ist die sukzessive Abspaltung von je zwei H-Atomen aus dem Molekülion. Außerdem wird aus dem Molekülion und dem Bis(allyl)kobalt-Ion ($m/e = 141$) Propen abgespalten, was auf H-Abstraktion aus einem Allylrest zurückgeführt werden kann.

Ferner finden sich im Spektrum die Ionen von Kohlenwasserstoffen, die offensichtlich durch Verknüpfung der Allylreste entstanden sind ($124 \cong C_9H_{16}$, $82 \cong C_6H_{10}$, $67 \cong 82 - CH_3$) und sich auf eine teilweise thermische Zersetzung des Komplexes zurückführen lassen.

2.2. 1H -NMR-Spektrum

Das in Abbildung 2 wiedergegebene 1H -NMR-Spektrum des Tris(π -allyl)kobalts (1) zeigt eine Überlagerung von drei voneinander unabhängigen AM_2X_2 -Systemen (I), (II) und (III) im Intensitätsverhältnis 1:1:1. In einem Tieftemperatur-CAT-Spektrum („computing accumulation technique“-Verfahren) läßt sich die Aufspaltung der drei *meso*-Protonen-Signale^[*] zu Nonetts erkennen. Durch Entkoppelung wurde die Zuordnung aller Signale der *meso*-, *syn*- und *anti*-Protonen zu den Gruppen (I), (II) und (III) festgelegt.

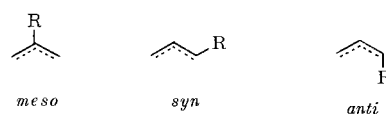


A 975.2

Abb. 2. 60-MHz- 1H -NMR-Spektrum des Tris(π -allyl)kobalts (1) bei -75 °C. m = *meso*, s = *syn*, a = *anti*. (I) \cong A, (II), (III) \cong B, C (s. Formel 3 in Abb. 3).

Für die Anordnung der drei Allylgruppen am Zentralatom lassen sich zwei oktaedrische und zwei trigonal-prismatische Geometrien angeben (Abb. 3). Von diesen Möglichkeiten ist jedoch nur die prismatische Struktur 3 mit dem

[*] Die Stellung eines Substituenten an der π -Allylgruppe wird wie folgt bezeichnet:



| | 1 | 2 | 3 | 4 |
|--------------|----------------------------------------|-----------|----------------------------------------------|-------------|
| | | | | |
| Symmetrie | C_1 | C_3 | C_{3v} | C_{3v} |
| NMR-Spektrum | $(AGKPX)$ $(AGKPX)'$ $(AGKPX)''$ | $(AGKPX)$ | (AM_2X_2) $(AM_2X_2)'$ $(AM_2X_2)''$ | (AM_2X_2) |
| Intensität | 1 1 1 | 3 | 1 1 1 | 3 |

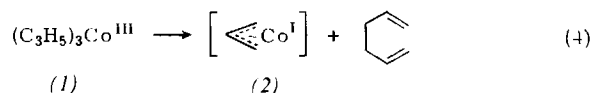
Demnach liegen beim Tris(π -allyl)kobalt (I) zwei Typen von unterschiedlich angeordneten Allylgruppen vor: die beiden annähernd parallelen „Basis-Allylgruppen“ B und C sowie die „Dach-Allylgruppe“ A. Dieses charakteristische Strukturmerkmal scheint sich auch in den chemischen Eigenschaften des Tris(π -allyl)kobalts widerzuspiegeln, da Basis-Allylgruppen und Dach-Allylgruppe offenbar unterschiedlich reaktiv sind.

3. Reaktionen von Tris(π -allyl)kobalt-Systemen

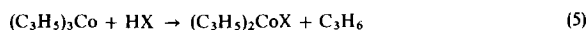
1. Reaktionen unter Verlust aller drei Allylgruppen: In einer Wasserstoffatmosphäre werden bei -40°C die Allylgruppen des Tris(π -allyl)kobalts (I) quantitativ als Propan abgespalten. Bringt man umkristallisiertes Tris(π -allyl)kobalt vorsichtig auf -40 bis -30°C , so lassen sich 80% der Allylgruppen im organischen Zersetzungsprodukt als C_1 - bis C_9 -Kohlenwasserstoffe identifizieren, die durch C—C-Verknüpfung ($\Sigma \approx 1.7$ Allylgruppen), H-Übertragung ($\Sigma \approx 0.8$ Allylgruppen) und C—C-Bindungsbruch ($\Sigma \approx 0.1$ Allylgruppen) gebildet werden.

[*] Aus den $^1\text{H-NMR}$ -Daten des thermisch beständigen $\text{Tris}(\pi\text{-allyl})\text{rhodiums}$ konnten *Becconsall* und *O'Brien* [7] ebenfalls eine prismatische Struktur ableiten. Eine Röntgen-Strukturanalyse der Rhodiumverbindung von *Krüger* im hiesigen Institut erbrachte wenigstens den Beweis für die Anordnung der Allylgruppen A, B und C entsprechend Formel 3 in Abb. 3. Eine Verfeinerung war nicht möglich, da sich die Probe im Röntgen-Licht zersetzte.

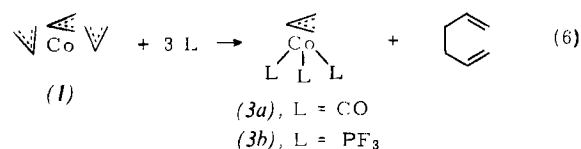
2. Reduktive Eliminierung der Basis-Allylgruppen B und C aus (1) und Freisetzung einer koordinativ ungesättigten Allylkobalt(1)-Spezies (2): Durch Komplexbildung mit Neutralliganden oder oxidative Additionsreaktionen kann (2) abgefangen werden (vgl. Abschnitt 3.1 und 3.2).



3. Nucleophiler Angriff und Ersatz der Dach-Allylgruppe C in (1) durch ein Anion X (vgl. Abschnitt 3.2), z.B. nach Gl. (5):

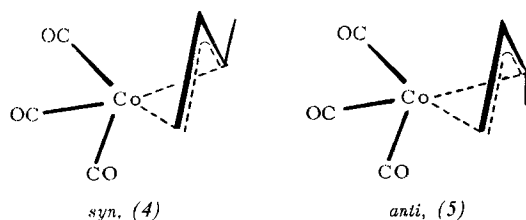


Unter dem Einfluß von Ligandmolekülen, die freie Elektronenpaare besitzen, verbinden sich die Basis-Allylgruppen in Tris(π -allyl)kobalt-Systemen wie (1) zu 1,5-Hexadien und lösen sich vom Metall ab. Dieser Prozeß kann ^1H -NMR-spektroskopisch verfolgt werden: Versetzt man Tris(π -allyl)kobalt-Lösungen mit Diolefinen, so läßt sich ab -35°C das allmähliche Verschwinden der Basis-Allylgruppen-Signale (II) und (III) (Abb. 2) beobachten, während das Spinsystem (I) der Dach-Allylgruppe unverändert erhalten bleibt. Mit CO oder PF_3 als Verdrängungs-Liganden wird die Allylkobalt(π)-Spezies (2) in Form stabiler Komplexe (3)^[8,9] abgefangen.

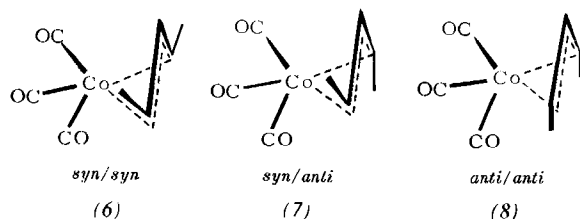


Bei den π -Crotylkobalt-Derivaten (4) und (5) wurde die Dach-Allylgruppe bei $-20^{\circ}\text{C}^{[4]}$ zu 80% in der thermodynamisch bevorzugten *syn*-Form gefunden.

[*] Ein *syn/anti*-Übergang in diesem Temperaturbereich wurde ausgeschlossen.



–20°C^[*] treten jedoch lediglich die Formen (6) und (7) im Verhältnis 4:1 auf^[**].



In diesem Zusammenhang ist von Interesse, daß unterschiedliche terminale Substitution einer Allylgruppe chirale Tris(π-allyl)kobalt-Systeme erzeugt (Abb. 4).

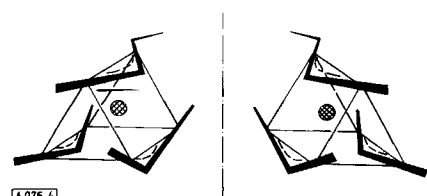


Abb. 4. Chiralität in Tris(π-allyl)kobalt-Systemen mit unterschiedlicher terminaler Substitution der Dach-Allylgruppe.

Ein vergleichbares chirales π-Crotylkobalt-System, (9), haben wir nach bekannten Methoden^[8] aus NaCo(CO)₄ und 1-Chlor-4-methyl-2-penten hergestellt.

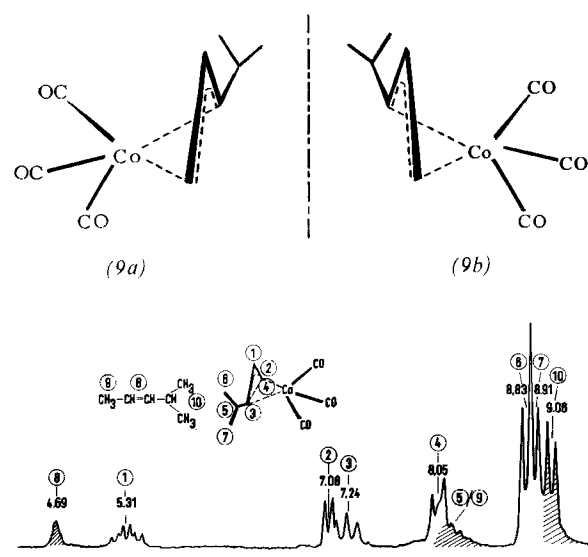


Abb. 5. ¹H-NMR-Spektrum von Tricarbonyl(π-4-methyl-2-pentenyl)kobalt (9) (Aufnahme bei –80°C ohne Lösungsmittel, Gerät Varian XL-100).

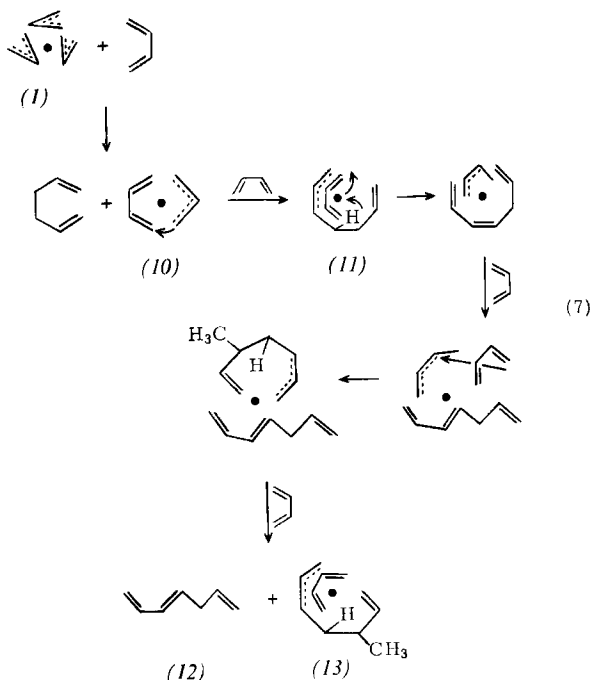
[*] Ein *syn/anti*-Übergang in diesem Temperaturbereich wurde ausgeschlossen.

[**] Die Tricarbonylkomplexe (4) bis (7) wurden auf anderen Wegen bereits früher erhalten, wobei die *syn/anti*-Verhältnisse je nach Synthese variieren [10–12].

Aus dem ¹H-NMR-Spektrum des Komplexes (Abb. 5) ist zu ersehen, daß (9) ausschließlich als *syn*-Isomeres vorliegt. Anhand der Diastereotopieaufspaltung der Signale ⑥ und ⑦ der Methylprotonen in der prochiralen π-4-Methyl-2-pentenylgruppe am Kobalt läßt sich die Chiralität der Verbindung (9) klar nachweisen.

3.1.1. Stöchiometrische Reaktion von Tris(π-allyl)kobalt mit Butadien^[13,14]

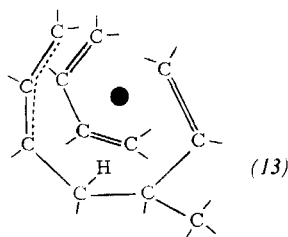
Die abgestufte Reaktivität der Basis- und Dach-Allylgruppen läßt sich bei der Einwirkung von stöchiometrischen



Mengen Butadien auf Tris(π-allyl)kobalt (1) schrittweise verfolgen. Bei –40°C kommt es zunächst zur reduktiven Eliminierung der Basis-Allylgruppen unter Ausbildung des ¹H-NMR-spektroskopisch nachweisbaren Zwischenkomplexes (10)^[15] (der Punkt symbolisiert das Kobaltatom). Bei –15°C schiebt sich ein zweites Molekül Butadien in die Co–C-Bindung der Dach-Allylgruppe ein, wobei die massenspektroskopisch identifizierbare Butadien(heptadienyl)kobalt-Zwischenstufe (11) (*m/e* = 208) resultiert. Aus dieser Form heraus kommt es zur Eliminierung eines β-ständigen Wasserstoffatoms und dessen Übertragung auf weiteres Butadien. Nach Ablösen einer stöchiometrischen Menge Heptatrien (12) bildet sich die stabile Verbindung (13), die erstmals von Natta, Pino et al.^[15] auf anderem Wege erhalten worden war.

Wie bereits 1966 vermutet worden war^[2b], ist (13) somit das entscheidende Zwischenprodukt der durch Tris(π-allyl)kobalt (1) ausgelösten katalytischen Butadiendimerisation (vgl. Abschnitt 6.1). Die sterische Anordnung der organischen Reste am Kobalt geht aus einer Röntgen-Strukturanalyse^[16] hervor.

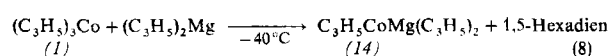
Zwei Butadienmoleküle sind zu einer verzweigten Kette verknüpft, die über eine π-Allylgruppierung und die Vinyl-doppelbindung am Kobalt gebunden ist. Ein drittes Buta-



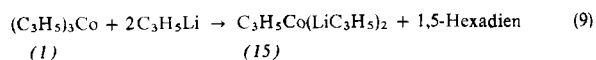
dienmolekül ist in „single-cis“-Konformation am Kobalt koordiniert.

3.1.2. Stabilisierung als Bimetallkomplex

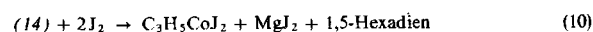
Die Allylkobalt(I)-Spezies (2) läßt sich auch mit Organometall-Liganden unter Ausbildung von Bimetallkomplexen stabilisieren^[5]. Mit Bis(allyl)magnesium entsteht die bei Raumtemperatur beständige ockergelbe Verbindung (14).



Die Umsetzung mit Allyllithium liefert unter den gleichen Bedingungen ein 1:2-Addukt (15).

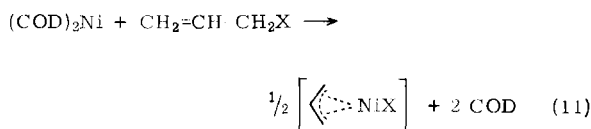


Beide Verbindungen (14) und (15) fallen fast völlig unlöslich an. Mit Jod läßt sich der Allylkobalt-Teil aus (14) wieder absplitten und in Form des im Abschnitt 3.2 beschriebenen Allylkobaltdijodids (21) isolieren.

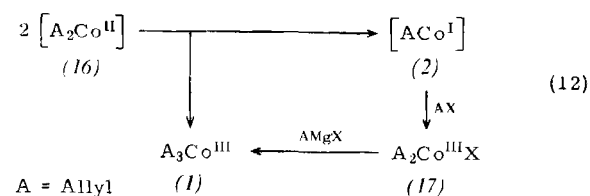


3.2. Darstellung von Allylkobalthalogeniden

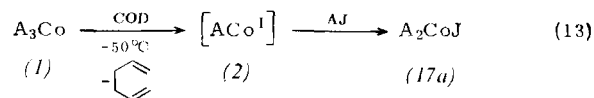
Aus Nickel(0)-Komplexen und Allylhalogeniden entstehen Allylnickelhalogenide [Gl. (11)]^[2c] (COD = 1,5-Cyclooctadien).



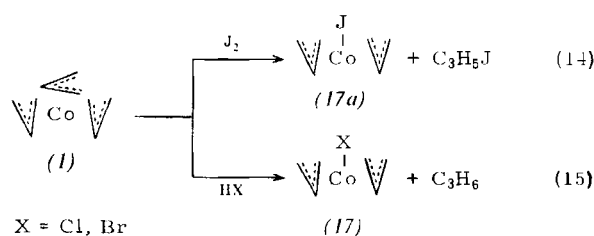
Einen Hinweis, daß die Allylhalogenidspaltung entsprechend Gl. (11) möglicherweise auch an der Allylkobalt(I)-Zwischenstufe (2) abläuft, gab bereits die neue Variante für die Synthese von Tris(π-allyl)kobalt [Gl. (3)].



Wie Gl. (12) zeigt, spaltet die durch Disproportionierung des instabilen (16) freigesetzte Co^I-Zwischenstufe (2) das Allylhalogenid AX, wobei intermediär ein Bis(allyl)kobalthalogenid (17) auftritt. Diese oxidative Additionsreaktion^[5] läßt sich, ausgehend von Tris(π-allyl)kobalt (1), zur quantitativen Synthese von Bis(allyl)kobaltjodid (17a) ausnutzen [Gl. (13)].

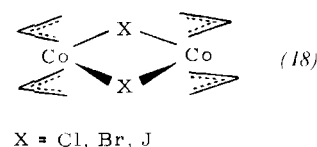


Mit Jod oder Halogenwasserstoff kann man bei –55 °C in einer nucleophilen Substitution [vgl. Gl. (5)] die Dach-Allylgruppe in (1) gegen ein Halogenatom austauschen [Gl. (14), (15)].

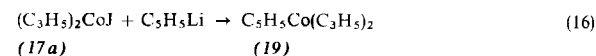


Die Bis(allyl)kobalthalogenide (17) fallen nach Gl. (13), (14) und (15) in schönen, roten Kristallen an. Die Löslichkeit dieser thermisch empfindlichen Systeme ist außerordentlich gering. Vermutlich liegen Dimere entsprechend (18) vor, wobei die Halogenbrücke als zweifache „Dachgruppe“ fungieren kann.

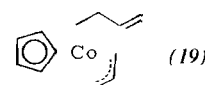
Durch Austausch des Halogens in (17) ist die Möglichkeit gegeben, andere Gruppen in den Bis(allyl)kobalt-Rumpf-



komplex einzuführen. Aus Bis(allyl)kobaltjodid (17a) erhält man z. B. auf diesem Wege ein Bis(allyl)cyclopentadienylkobalt (19)^[5].

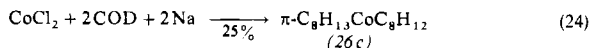


Eine der beiden Allylgruppen in (19) ist laut ¹H-NMR-Spektrum in die σ-Form ausgeklappt, so daß die Anzahl von 18 Außenelektronen des Kobalts nicht überschritten wird.



4.3. Reduktion mit Natrium^[24]

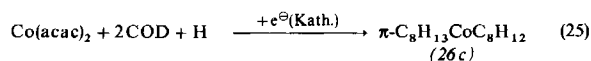
Angeregt durch einen ersten Bericht^[23] über die Ergebnisse von *Grard* beschäftigten sich 1968 *Otsuka* und *Rossi* mit dem System (26). Aus CoCl_2 und COD mit Natrium als Reduktionsmittel erhielten sie in Pyridin/THF das 1,5-Cyclooctadien(π -cyclooctenyl)kobalt (26c), das in tiefbraunen Plättchen kristallisiert.



Wie Deuterierungsversuche ergaben, stammt das zur Bildung von (26c) notwendige zusätzliche Wasserstoffatom nicht aus dem Pyridin.

4.4. Elektrochemische Reduktion^[25]

Lehmkuhl et al. kamen auf elektrochemischem Wege in Gegenwart protonen-abgebender Reagentien wie Methanol oder Äthanol ebenfalls zu 1,5-Cyclooctadien(π -cyclooctenyl)kobalt (26c) [Gl. (25)].

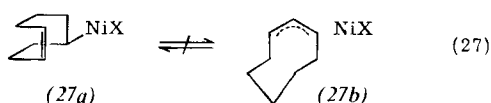


5. Strukturmerkmale und Reaktionen von 1,5-Cyclooctadien(cyclooctenyl)kobalt-Systemen

Schon die unterschiedlichen äußeren Eigenschaften weisen darauf hin, daß nicht bei allen besprochenen Reduktionsverfahren (Abschnitt 4.1 bis 4.4) das gleiche Produkt (26) erhalten wird. *Otsuka* und *Rossi*^[24] haben gezeigt, daß (26c) nicht mit anderen Isomeren im Gleichgewicht steht^[*]. Aus unseren Versuchen^[26] geht hervor, daß ein Gleichgewicht zwischen (26a) und (26b) vorliegt, beide Komplexe in Lösung aber nicht in (26c) übergehen.



Dieser Befund steht in Einklang mit analogen Ergebnissen bei Cyclooctenylnickelverbindungen^[28-33]: Die σ -Enyl- und π -Allylformen (27a) bzw. (27b) sind als getrennte Systeme stabil und lassen sich ebenfalls nicht ineinander umlagern.



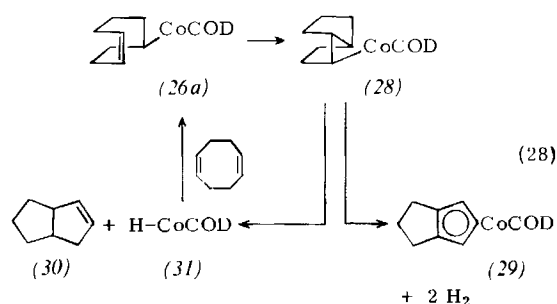
$\text{X} = \text{acac}^{[28,29]}, \text{Br}^{[30,31]}, \text{CH}_3^{[32,33]}$

Wie zu erwarten, sind die an der Luft selbstentzündlichen Komplexe (26a) und (26b) (Zers.-P. 40°C) wesentlich

[*] Die Anordnung der organischen Reste am Co in (26c) geht aus einer Röntgen-Strukturanalyse [27] hervor.

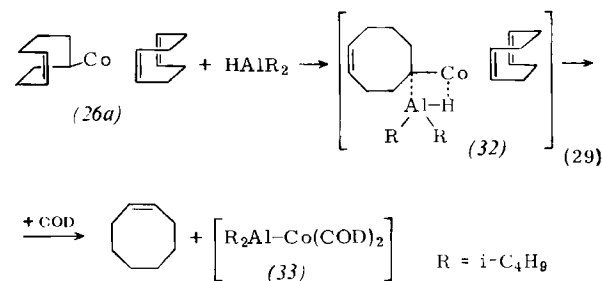
reaktiver als das 1,5-Cyclooctadien(π -cyclooctenyl)kobalt (26c), das bei 65°C schmilzt und von Luftsauerstoff nur langsam angegriffen wird.

Hält man Lösungen von (26a)/(26b) längere Zeit bei 40°C, so entsteht das Cyclopentadienylkobalt-Derivat (29). Offenbar lagert sich der σ -Cyclooctenylrest unter diesen Bedingungen unter Ringabschnürung zum Perhydropentalenylrest um; (28) stabilisiert sich unter Wasserstoffabspaltung zu (29). Daneben wird in geringem Maße β -H-Eliminierung zu (30) beobachtet. Setzt man freies 1,5-Cyclooctadien zu, so wird (31) unter Rückbildung von (26a) addiert. Dieser Prozeß führt solange zur katalytischen Isomerisierung von COD zu (30), bis die aktive Katalysator-Spezies (31) vollständig in den katalytisch unwirksamen Komplex (29) übergegangen ist.



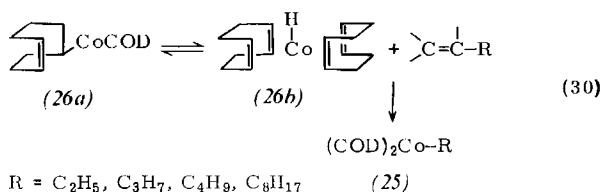
Mit Diisobutylaluminiumhydrid wird der σ -Enylrest quantitativ als Cycloocten abgespalten. Vermutlich wird im Sinne von Gl. (29) primär die koordinierte Doppelbindung des σ -Cyclooctenylrestes vom Kobalt unter Ausbildung einer verbrückten Kobalt-Aluminium-Spezies (32) abgedrängt^[*]. Aus dieser Form (32) heraus kann es dann zu einer intramolekularen Übertragung des Brücken-Wasserstoffatoms auf den Enylrest kommen, wobei ein Bimetallkomplex (33) resultieren sollte.

Interessanterweise wird überschüssiges 1,5-COD zu 1,3-COD isomerisiert. Dieser Befund steht in Zusammenhang mit der Beobachtung, daß die Anwendung von überschüssigem Dialkylaluminiumhydrid bei der Synthese von (26) in gewissem Ausmaß die π -Allylform (26c) erzeugt, die sich vom 1,3-COD ableitet.

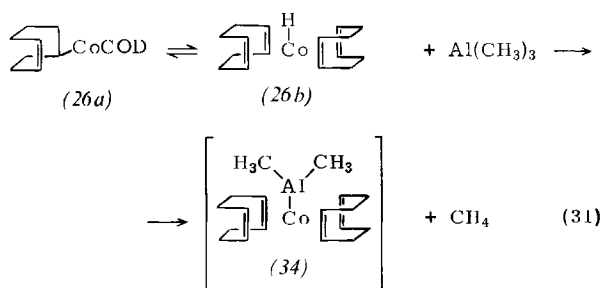


Mit Monoolefinen reagiert die σ -Cyclooctenyl-Verbindung (26a) aus der im Gleichgewicht befindlichen Hydridform (26b) heraus unter Addition zu Alkylbis(cyclooctadien)kobalt (25).

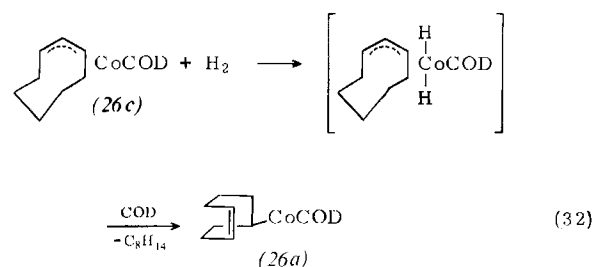
[*] Vgl. dazu entsprechende Befunde bei Aluminium-Nickel-Systemen in: K. Fischer, K. Jonas, P. Mischbach, R. Stabba u. G. Wilke, *Angew. Chem.* 85, 1002 (1973); *Angew. Chem. internat. Edit.* 12, Nr. 12 (1973).



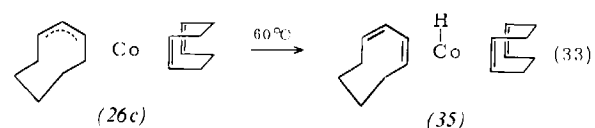
Das Wasserstoffatom der Hydridform (26b) setzt sich mit Trimethylaluminium quantitativ unter Bildung von Methan um; dabei fällt bei 0°C aus der Lösung eine rotbraune, diamagnetische Komplexverbindung aus [vermutlich (34)], die noch nicht näher charakterisiert werden konnte. Formal entspricht (34) dem NaCo(CO)_4 .



Wie bereits erwähnt, ist die π -Form (26c) reaktionsträger als das σ -Enyl-Isomere (26a). (26c) reagiert weder mit Monoolefinen noch mit Trimethylaluminium[*]. Nach der Methode der Verdrängung unter Hydrierung läßt sich jedoch der π -Cyclooctenylrest in Form von Cycloocten abspalten. Die π -Allylform kann auf diesem Wege [Gl. (32)] in das σ -Derivat (26a) umgewandelt werden.



Die folgenden Umwandlungen von (26c) weisen jedoch darauf hin, daß die π -Cyclooctenylverbindung (26c) bei höheren Temperaturen aus einer zusätzlichen Hydridform (35) heraus reagieren kann [Gl. (33)].



In diesem Sinne liefert die Umsetzung von (26c) mit überschüssigem Cycloheptatrien den π -Cycloheptadienyl-

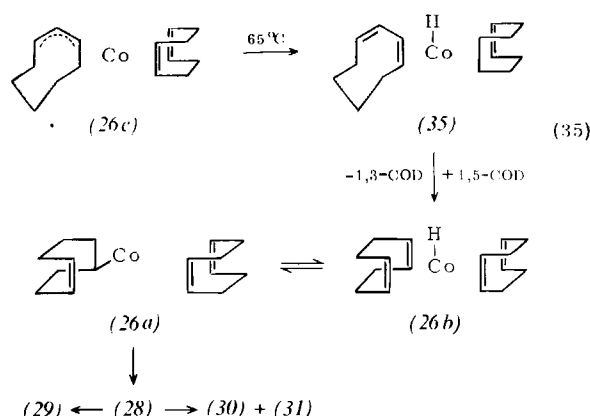
[*] Das ^1H -NMR-Spektrum einer 1:1-Mischung von $\text{Al(CH}_3)_3$ und (26c) entspricht der Addition der Spektren der reinen Komponenten.

kobalt-Komplex (36)^[34], der offensichtlich durch Addition von (35) an den siebengliedrigen Ring entsteht.



Auch die Bildung von (29) und/oder (30) aus (26c) und COD oberhalb 60°C^[25, 35] kann gemäß Gl. (35) als Reaktion der Hydridform (35) aufgefaßt werden. Unter diesen Bedingungen sind (35), (26b) und (26a) nicht faßbar.

Das 1,3-Cyclooctadien in (35) wird zunächst vom besser chelatisierenden 1,5-COD unter Ausbildung des Hydrids (26b) verdrängt, das aus der σ -Enylform (26a) nach Gl. (28) weiterreagiert.



5.1. Reaktion mit Neutralliganden

In den Cyclooctenyl-Verbindungen (26) erreicht das Kobalt nur die Koordinationszahl 4. Dementsprechend neh-



men die Verbindungen bei tiefer Temperatur Kohlenoxid auf^[22, 26, 36], wobei interessanterweise aus (26a) und aus (26c) das gleiche π -Cyclooctenylderivat (37) anfällt. Die Komplexierung mit einem zusätzlichen Liganden löst demnach eine Isomerisierung des σ -Enylrests in die π -Allylform (37) aus.

Mit weiterem CO wird das 1,5-Cyclooctadien aus (37) unter Bildung des Tricarbonylkomples (38) vom Kobalt verdrängt^[22, 33, 36], der mit dem π -Allyl(tricarbonyl)kobalt (3a) vergleichbar ist. Mit PF_3 wird aus (26) der entsprechende Tris(ligand)komplex (3b) erhalten^[37]. Mit Phosphanen vom Typ PR_3 läßt sich selektiv eine Carbonylgruppe am Kobalt substituieren (39)^[22, 26]. Setzt man (26) direkt mit Phosphanen um, so entstehen im allgemeinen die Bis(ligand)addukte (40)^[33, 38]. Während im Falle des π -Allyl(tricarbonyl)kobalts (3a) die letzte CO-Gruppe mit zusätzlichem CO nicht mehr verdrängt werden

kann^[3], erhält man mit einem Überschuß von Phosphan aus (26) quantitativ die Verbindungen des Typs (41).

6. Durch π -Allylkobaltkomplexe ausgelöste katalytische Prozesse

6.1. Oligomerisation von Butadien

Bereits 1963 hatte Tanaka festgestellt¹²⁾, daß Tris(π -allyl)kobalt (1) Butadien katalytisch in offenkettige Dimere umwandelt. Bei 20°C bilden sich mit hoher Selektivität 5-Methyl-1,3,6-heptatrien (42) (MHT) und 1,3,6-Octatrien (43) (OT) im Verhältnis von 9:1 (40% Umsatz).

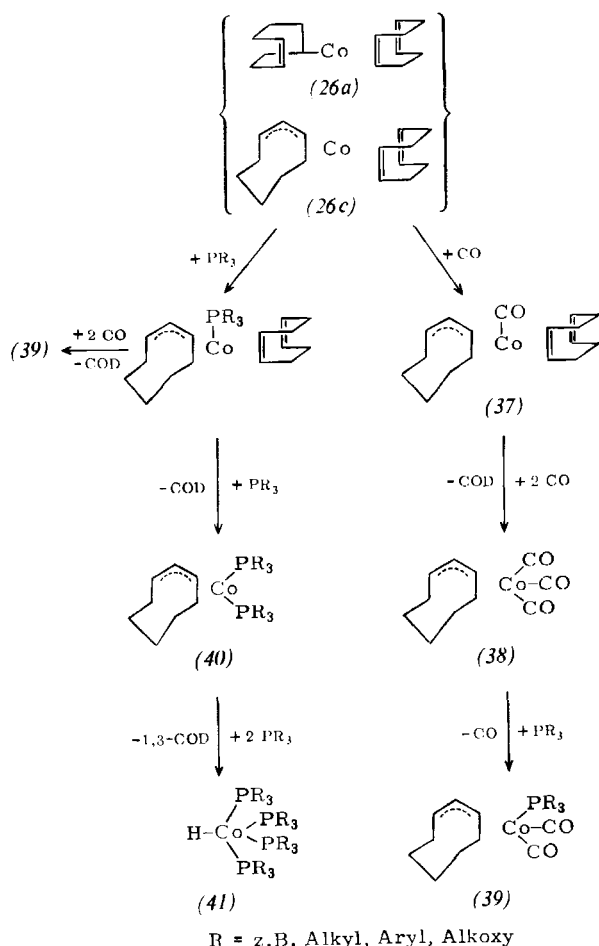


Die Untersuchungen von *Kopp*^[13] haben gezeigt, daß alle π -Allylgruppen mit Butadien gemäß Gl. (7) vom Kobalt abgelöst werden. Entsprechend der von *Wilke* am Nickel getroffenen Definition^[2] liegt demnach in Gl. (7) formal ein „nacktes“ Kobalt(t) vor.

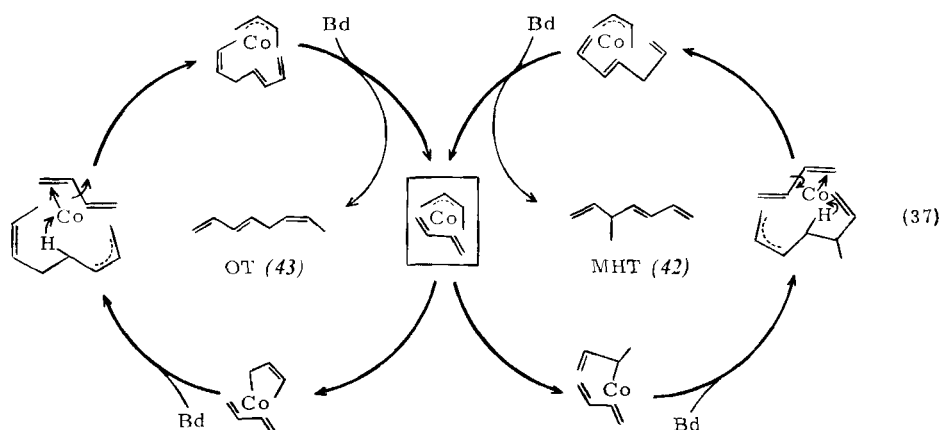
Wie sich aus dieser Gleichung ablesen läßt, wird die stöchiometrische Umwandlung von Tris(π -allyl)kobalt in den katalytisch aktiven 5-Methylheptadienylkobalt(I)-Komplex (13) durch aufeinanderfolgende C=C-Einschiebungs- und β -H-Additions-Eliminierungsvorgänge bewirkt. Entsprechend verlaufen auch die entscheidenden Schritte der katalytischen Butadiendimerisation am „nackten Kobalt“, wie das allgemeine Schema [Gl. (37)] verdeutlicht (Bd = Butadien).

Die *anti*-substituierte π -Crotlylkobalt-Zwischenstufe in Gl. (37) stellt eine Art „Weiche“ zwischen dem „OT“- und dem „MHT“-Zyklus dar. Je nachdem, ob das Butadien C-1 oder C-3 des Crotylrestes angreift, läuft die Reaktion zum linearen (43) bzw. verzweigten (42) Dimeren ab.

Ein modifizierter Organokobalt-Katalysator liegt in den Cyclooctenylkobalt-Komplexen (26) vor, die Butadien ebenfalls zu den offenkettigen Produkten (42) und (43) umsetzen^[14]. In diesem Falle bleibt jedoch während der



Eingehende Untersuchungen^[38] der Reaktionen mit Liganden zeigen, daß es sich hierbei um Gleichgewichte handelt, deren Lage stark von den π -Acceptor- und σ -Do-

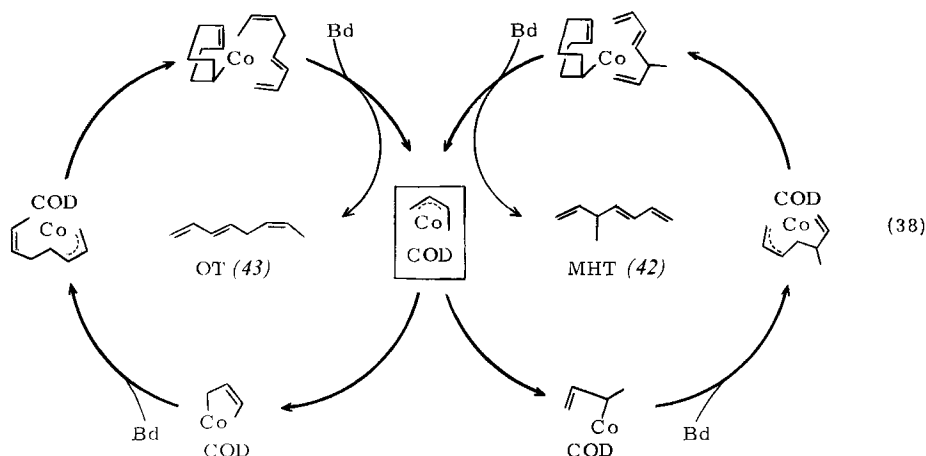


neigenschaften des zusätzlichen Komplexpartners abhängt.

gesamten katalytischen Reaktion COD als „chelatisierender“ Ligand am Kobalt gebunden. Außerdem übernimmt

COD in den katalytischen Zyklen die Rolle eines „Wasserstoffdepots“ [Gl. (38)] (Bd = Butadien).

analog Gl. (37) und/oder Gl. (38) zu höheren Oligomeren weiter. Werden mehr als 40% Butadien umgesetzt, so



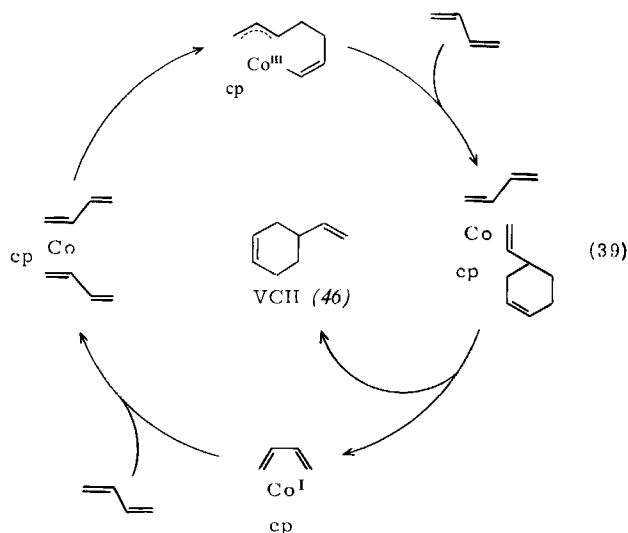
Mit π -Cyclopentadienylderivaten als „Cycloolefin“-Liganden am Kobalt(I) erhält man einen Katalysortyp, der sich in seiner Wirkungsweise grundsätzlich von den Systemen (1), (13) und (26) unterscheidet. Die katalytischen Reaktionen laufen an den π -Cyclopentadienylkobalt-Rumpfkomen (44) und (45) ohne Wasserstoffverschiebungen zu Cyclodimeren ab.



Zu diesem π -Cyclopentadienylkobalt-Katalysortyp^[20] ist auch das Ringabschnürungsderivat (29) zu rechnen, das Butadien katalytisch zu 4-Vinylcyclohexen (VCH) (46) cyclisiert^[26].

Entsprechend den am Nickel gewonnenen Erkenntnissen^[39] wird in Gl. (39) der Reaktionsablauf über eine intermediäre π -Allyl(σ -allyl)-C₈-Kette am Kobalt formuliert. Der Übergang von (cp)Co^{III} in (cp)Co^I in Gl. (39) entspricht der stöchiometrischen Umwandlung von (19) in den Dienkomplex (20) [vgl. Gl. (17)] (cp = π -Cyclopentadienyl).

Da die offenkettigen Dimeren (42) und (43) ebenfalls 1,3-Diene sind, reagieren sie mit überschüssigem Butadien



nimmt am „nackten“ Kobaltkatalysator (1)/(13) die Oligomerenbildung stark zu. Wie Tabelle 3 zeigt, läßt sie sich jedoch durch Einsatz des COD-modifizierten Systems (26) weitgehend unterdrücken.

Tabelle 3. Butadien-Oligomerenverteilung an mehreren Kobaltkatalysatoren (60°C und 70% Umsatz).

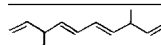
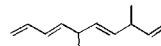
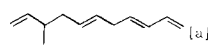
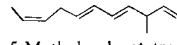
| Produktverteilung | Katalysator-System | | |
|-------------------|--------------------|---------|---------|
| | (1)/(13) | (26) | (29) |
| Dimere | 38% [a] | 89% [a] | 92% [b] |
| Trimere | 34% | 2% | — |
| höhere Oligomere | 28% | 9% | 8% |

[a] 5-Methyl-1,3,6-heptatrien (42) + 1,3,6-Octatrien (43).

[b] 4-Vinylcyclohexen (46).

Die Zusammensetzung der Trimerenfraktion zeigt Tabelle 4.

Tabelle 4. Offenkettige Trimere aus Butadien. Reaktionsbedingungen s. Tabelle 3.

| Verb. | Anteil [%] |
|------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
|  | 35 |
|  | 25 |
|  [a] | 35 |
|  | ≈ 4 |
| 5-Methylundecatetraen | < 1 |

[a] Angegebene Verbindung + Isomeres.

6.2. Mischoligomerisation von Butadien mit Alkenen und Alkinen

Aus den Ergebnissen der Butadienoligomerisation geht bereits hervor, daß die Modifikation des „nackten“ Kobaltkatalysators die Elektivität^[*] des Systems wesentlich steigert (vgl. Tabelle 3). Die Unterschiede im elektiven Verhalten zwischen (1)/(13), (26) und (29) lassen sich an den Ergebnissen der Mischoligomerisation von Butadien mit

[*] „Elektivität“ ist die Fähigkeit des Katalysators, aus einer Mischung nur ausgewählte Reaktanden zur Reaktion zu aktivieren.

Alkenen klar demonstrieren. Die gemeinsame Umsetzung von Butadien und Äthylen an (1)/(13) liefert zwar 1,trans-3-Hexadien in 97-proz. Reinheit, jedoch beträgt die Ausbeute an Codimeren, bezogen auf umgesetztes Butadien am „nackten“ Kobalt, nur 10%; MHT (42) ist das Hauptprodukt. Mit COD als Liganden dagegen, d.h. an (26), läßt sich Butadien am Kobalt praktisch quantitativ zu Hexadienen codimerisieren^[13]. An (29) entsteht als Hauptprodukt Cyclohexen (vgl. Tabelle 5).

Tabelle 5. Codimerisation von Butadien und Äthylen bei 60°C.

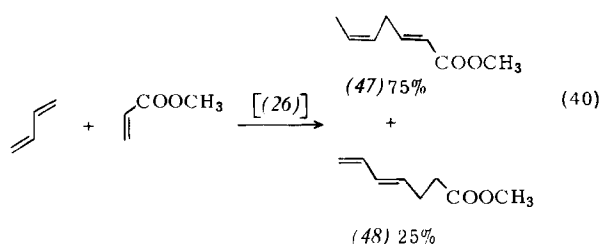
| Produktverteilung | (1)/(13) | Katalysator-System (26) | (29) |
|--------------------|---------------------|----------------------------|-------------------|
| Codimere | 10% 1,3-Hexadien | 98% Hexadien [a] | 80% Cyclohexen |
| Butadien-Oligomere | 90% [b] | 2% | 20% [c] |

[a] 1,4-Hexadien und 1,3-Hexadien im Verhältnis 3:2.

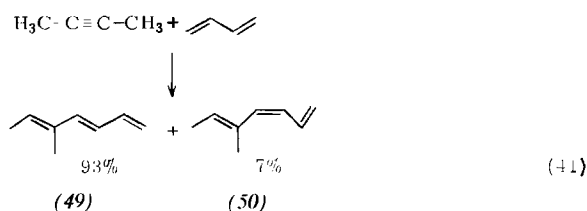
[b] Dimere (42) + (43) und höhere Oligomere im Verhältnis 2:3.

[c] VCH (46) und höhere Oligomere im Verhältnis 9:1.

In die Mischoligomerisation an solchen Kobaltkatalysatoren kann statt Äthylen mit Erfolg auch Methylacrylat einbezogen werden, wobei wir bezüglich der Elektivität

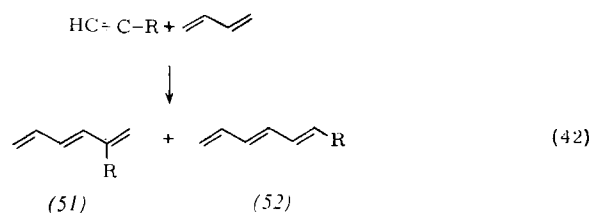


ganz ähnliche Verhältnisse beobachtet haben. Mit (26) als Katalysator entstehen in 96-proz. Ausbeute die Heptadiensäure-methylester (47) und (48)^[40]. Der trans-2,cis-5-Ester (47) entspricht hierbei einem substituierten cis-1,4-Hexadien, während (48) dem trans-1,3-Hexadien vergleichbar ist. Am weniger elektiven „nackten“ Kobalt (1)/(13) beträgt die Ausbeute an C₇-Ester (47) und (48) nur ca. 60%, der Rest besteht aus höheren Oligomeren. Erwartungsgemäß führt die Codimerisation an (29) auch in diesem Falle zu cyclischen Produkten, wobei 4-Cycloheptensäure-methylester (60%) neben VCH (46) entsteht. Butadien und Alkine lassen sich an (1)/(13) oder (25)



(30 min, 50°C) glatt zu substituierten Hexatrien-Systemen zusammenlagern^[13, 14]. Aus Butadien und 2-Butin entstehen gemäß Gl. (41) die Codimeren (49) und (50).

1-Alkine werden allgemein unter den gleichen Bedingungen zu konjugierten Trienen (51) und (52) umgesetzt (R = z. B. CH₃, C₄H₉) [Gl. (42)].



Als Nebenprodukt (ca. 20%) bildet sich katalytisch das Cyclohexadienderivat (53), das zum Teil zum Aromaten (54) dehydriert wird.



Mit dem „Cyclisierungskatalysator“ (29) lassen sich (53) und (54) bei 80 bis 100°C in reiner Form darstellen.

Den Herren Dr. J. Brandt, Dr. D. Henneberg, Prof. Dr. E. G. Hoffmann, Dr. G. Schomburg, Dr. K. Seevogel sowie ihren Mitarbeitern dankt der Autor herzlich für die Aufnahme und Auswertung der Spektren und für die Analysen. H. W. Hofstadt, U. Nienhaus, R. Pump und U. Schaffeld halfen bei technischen und präparativen Arbeiten; auch ihnen ist der Autor zu Dank verpflichtet.

Eingegangen am 10. September 1973 [A 975]

- [1] G. Wilke, B. Bogdanović, P. Borner, H. Breil, P. Hardt, P. Heimbach, G. Herrmann, H.-J. Kaminsky, W. Keim, M. Kröner, H. Müller, E. W. Müller, W. Oberkirch, J. Schneider, J. Stedefeder, K. Tanaka u. K. Weyer, *Angew. Chem.* 75, 10 (1963), dort S. 19; *Angew. Chem. internat. Edit.* 2, 105 (1963), dort S. 114.
- [2] G. Wilke, B. Bogdanović, P. Hardt, P. Heimbach, W. Keim, M. Kröner, W. Oberkirch, K. Tanaka, E. Steinrück, D. Walter u. H. Zimmermann, *Angew. Chem.* 78, 157 (1966); a) dort S. 164; b) dort S. 169; c) dort S. 165; *Angew. Chem. internat. Edit.* 5, 151 (1966).
- [3] G. Wilke et al., Belg. Pat. 631 172 (1962), Studiengesellschaft Kohle.
- [4] G. Wilke, *Proc. Robert A. Welch Found. Conf. Chem. Res.* 9, 165, 172 (1967).
- [5] W. Pump, Dissertation, Universität Bochum, voraussichtlich 1974.
- [6] H. Bönemann, Dissertation, Technische Hochschule Aachen 1967.
- [7] J. K. Becconsall u. S. O'Brien, *Chem. Commun.* 1966, 720.
- [8] R. F. Heck u. D. S. Breslow, *J. Amer. Chem. Soc.* 82, 750 (1960).
- [9] M. A. Cairns u. J. F. Nixon, *J. Organometal. Chem.* 51, C 27 (1973).
- [10] J. A. Bertrand, H. B. Jonassen u. D. W. Moore, *Inorg. Chem.* 2, 601 (1963).
- [11] W. R. McClellan, H. H. Hoehn, H. N. Cripps, E. L. Muettterties u. B. W. Hawk, *J. Amer. Chem. Soc.* 83, 1601 (1961).
- [12] M. Orchin u. R. Ruplius, *J. Org. Chem.* 36, 3604 (1971).
- [13] W. Kopp, Dissertation, Universität Bochum 1970.
- [14] H. Bönemann, Ch. Grard, W. Kopp u. G. Wilke, *Pure Appl. Chem.* 6, 265 (1971).
- [15] G. Natta, U. Giannini, P. Pino u. A. Cassata, *Chim. Ind. (Milano)* 47, 524 (1965).
- [16] G. Natta, P. Pino et al., *Chem. Commun.* 1967, 1263.
- [17] A. Nakamura u. N. Hagihara, *Bull. Chem. Soc. Jap.* 33, 425 (1960).
- [18] A. Nakamura u. N. Hagihara, *Bull. Chem. Soc. Jap.* 34, 402 (1961).
- [19] J. Lewis u. A. W. Parkins, *J. Chem. Soc. A* 1967, 1150.
- [20] a) R. L. Pruett u. W. R. Myers, US-Pat. 3 159 659 (1962); *Chem. Abstr.* 62, 7800 (1965); b) US-Pat. 3 201 484 (1962); *Chem. Abstr.* 64, 1979 (1966).

- [21] a) G. Wilke et al., DBP 1 191 375 (1960), Studiengesellschaft Kohle; b) B. Bogdanović, M. Kröner u. G. Wilke, Liebigs Ann. Chem. 699, 1 (1966).
- [22] Ch. Gard, Dissertation, Universität Bochum 1967.
- [23] G. Wilke, Chem. and Chem. Ind. (Japan) (Kagaku Kogyo) 20, 1308 (1967), dort S. 1310.
- [24] S. Otsuka u. M. Rossi, J. Chem. Soc. A 1968, 2630.
- [25] a) W. Leuchte, Dissertation, Universität Bochum 1971; b) H. Lehmkuhl, W. Leuchte u. E. Janssen, J. Organometal. Chem. 30, 407 (1971).
- [26] H. Bönnemann, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [27] S. Koda, A. Tanaka u. T. Watanebe, Chem. Commun. 1969, 1293.
- [28] a) M. Kröner, Dissertation, Technische Hochschule Aachen 1961; b) O. S. Mills u. E. Paulus, Chem. Commun. 1966, 738.
- [29] H. G. Nüssel, Dissertation, Universität Bochum 1970, dort S. 13.
- [30] A. Simon, unveröffentlichte Ergebnisse 1967.
- [31] W. Keim, Dissertation, Technische Hochschule Aachen 1963.
- [32] P. Misbach, Dissertation, Universität Bochum 1969.
- [33] H. Schenkluhn, Dissertation, Universität Bochum 1971.
- [34] S. Otsuka u. T. Taketomi, J. Chem. Soc. A 1971, 579.
- [35] S. Otsuka, J. C. S. Dalton 1972, 1879.
- [36] S. Otsuka u. M. Rossi, J. Chem. Soc. A 1969, 497.
- [37] J. F. Nixon, Advan. Inorg. Chem. Radiochem. 13, 363 (1970).
- [38] M. Rossi u. A. Sacco, Chem. Commun. 1969, 471.
- [39] P. W. Jolly, I. Tkatchenko u. G. Wilke, Angew. Chem. 83, 329 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 329 (1971).
- [40] G. Wilke u. H. Bönnemann, DOS 2005733 (1970), Studiengesellschaft Kohle; Chem. Abstr. 75, 117976 (1971).

Cyclooligomerisationen an Übergangsmetall-Katalysatoren^[**]

Von Paul Heimbach^[*]

Zum Gedenken an Karl Ziegler

In diesem Fortschrittsbericht werden außer neuartigen Ringsynthesen und Darstellungswegen für Derivate bekannter Ringe auch neuartige Katalysatorsysteme vorgestellt, z.B. auf der Basis von Nickel, Eisen, Molybdän, Mangan und Palladium. Am Beispiel der Identifizierung mono- und dimethyl-substituierter acht-, zehn- und zwölfgliedriger Ringe läßt sich exemplarisch die breite Verwendbarkeit der Methyleninsertionsreaktion zeigen. Ein weiterer Abschnitt befaßt sich mit dem möglichen Reaktionsablauf der C—C-Verknüpfungen in Übergangsmetall-Komplexen. Einige frühere Annahmen wurden aufgrund neuerer Experimente revidiert. Außerdem werden experimentelle Hinweise auf die unterschiedliche Reaktivität und Selektivität der Komplexe aus Nickel-Ligand-Katalysator und Olefinen oder Alkinen je nach Struktur der Liganden diskutiert.

1. Einleitung

Zu Beginn dieses Fortschrittsberichtes sei an ältere katalytische Ringsynthesen erinnert [Gl. (1)–(7)], die bereits zusammenfassend besprochen worden sind^[1–7].

Es fällt auf, daß insbesondere Katalysatoren mit niederwertigem Nickel [Gl. (3)–(6)] eingesetzt werden^[***]. Einige von ihnen sind durch Zusatz von je einem Äquivalent Phosphan oder Phosphit (L) zu Nickel-Ligand-Katalysatoren modifiziert worden. Die Reduktion des Nickels, z.B. in Bis(pentandionato)nickel(II) (Ni(acac)₂), gelingt u. a. mit Organoaluminiumverbindungen^[3,17] und mit elektrochemischen Methoden^[18,19]. Ebenso lassen sich derartige Nickel(II)-alkoholate durch Erhitzen auf über 80°C in flüssigem Butadien u. a. durch O—C-Verknüpfung in Kataly-

satoren mit niederwertigem Nickel überführen^[20]. Den thermischen Zerfall der Nickel(II)-alkoholate hat schon Meerwein^[21] beobachtet. Durch Entfernung der fest gebundenen Liganden mit Butadien bei erhöhter Temperatur können auch stabile Ni⁰-Komplexe, z. B.

Ni(CH₂=CH—CN)₂, in hochreaktive Nickel-Katalysatoren umgewandelt werden^[22,23]. Auch die CO-Gruppen lassen sich aus Ni(CO)₄^[4] oder L₂Ni(CO)₂^[10] mehr oder weniger weitgehend verdrängen. Bei all diesen Reaktionen entsteht auf verschiedenen Wegen und mit wechselnden Ausbeuten letztlich die gleiche katalytisch aktive Spezies.

Erstmals konnte bei der Synthese des 1,5,9-Cyclododecatriens (CDT) gezeigt werden, daß außer Nickel auch andere Metalle, z. B. Chrom, Titan^[24] oder Mangan^[25], zur Darstellung von Katalysatoren zur Cyclotrimerisation von Butadien eingesetzt werden können.

Ebenso läßt sich 1,5-Cyclooctadien (COD) aus Butadien nicht nur an Nickel-Ligand-Katalysatoren^[11] synthetisieren: 1,5-Cyclooctadien bildet sich – wenn auch nur als Nebenprodukt – an Bis(cyclooctatetraen)eisen^[26] und an π -Allyldicarbonyldinitrosyleisen^[27]. Unterhalb von 150°C entstehen am letztgenannten Katalysator überwiegend vier- und sechsgliedrige Ringe. Die Ausbeute an achthgliedri-

[*] Prof. Dr. P. Heimbach
Gesamthochschule Essen und
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
433 Mülheim/Ruhr, Kaiser-Wilhelm-Platz 1

[**] Nach Arbeiten und Ideen von W. Brenner, H. Buchholt, W. Fleck, H.-J. Hey, R.-V. Meyer, M. Molin, K.-J. Ploner, W. Scheidt, R. Schimpf, K.-H. Scholz, H. Selbeck, K. Tani, F. Thömel, E. Troxler, W. Wiese und W. Zaar, deren Arbeiten noch nicht in extenso publiziert sind.

[***] „Ni⁰“ bedeutet, daß z. B. Ni(COD)₂ als Katalysator eingesetzt wurde.