

# Allylkobalt-Systeme

Von Helmut Bönnemann

Nach Arbeiten von Helmut Bönnemann, Charles Grard, Werner Kopp,  
Wichard Pump, Kenjiro Tanaka und Günther Wilke<sup>[\*]</sup>

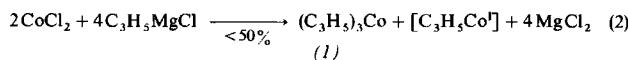
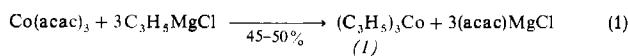
Zum Gedenken an Karl Ziegler

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

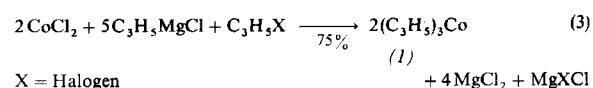
Im Rahmen einer vergleichenden Studie über Allyl-Übergangsmetall-Verbindungen<sup>[1-3]</sup> erhielten Wilke und Tanaka<sup>[1]</sup> das thermisch äußerst labile Tris(π-allyl)kobalt (1) erstmals nach der Methode des Allylaustausches [Gl. (1)] aus Tris(2,4-pentandionato)kobalt(III) (Co(acac)<sub>3</sub>) und Allylmagnesiumchlorid in Ausbeuten von 45–50 %. Setzte man Kobalt(II)-chlorid mit Allylmagnesiumchlorid um, so entstand neben schwarzen Zersetzungprodukten bis zu 50 % Tris(π-allyl)kobalt als Produkt einer Disproportionierungsreaktion [Gl. (2)]<sup>[3]</sup>. 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<sup>[5]</sup> 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 Allylhalogenidspaltung [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.



X = Halogen

Der Erfolg der Synthese hängt sehr wesentlich von der exakten Einhaltung der Reaktions- und Aufarbeitungsbedingungen ab<sup>[5][\*]</sup>.

Verbleiben Spuren magnesium- oder halogenhaltiger Verbindungen oder äußerlich nicht erkennbarer zersetzer Anteile im Syntheseprodukt, so lassen sich keine aufgelösten <sup>1</sup>H-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<sup>[6]</sup>.

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 Feuerscheinung 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 Cyclopentadienyl-derivat wird von Luftsauerstoff sogar nur langsam angegriffen. Von den in Tabelle 1 genannten Verbindungen konnten aufgrund ihrer guten Flüchtigkeit bei tiefen Temperaturen Massenspektren aufgenommen

[\*] 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 orangefarbener, unregelmäßiger Prismen an. Zur Aufnahme von <sup>1</sup>H-NMR-Spektren wird dieses Produkt mehrfach umkristallisiert; es muß selbst in der hochgereinigten Form stets unterhalb –70 °C gehandhabt werden.

[\*] Dr. H. Bönnemann, 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 Carus-Institut, Pforzheim

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

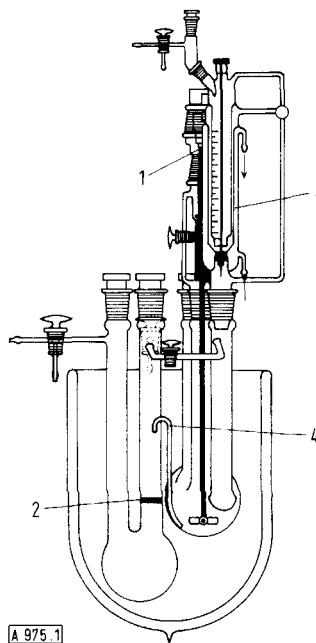


Abb. 1. Tief temperatur Apparatur zur Synthese extrem empfindlicher Übergangsmetallverbindungen. 1 = KPG-Rührer mit Magnetkupplung, 2 = Filterfritte D 3, 3 = Kühlmantel-Dosiertrichter, 4 = Heber.

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( $\pi$ -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 Tief temperatur Arbeitstechnik nahm Pump 1970 diese Versuche wieder auf<sup>[5]</sup> und gelangte mit hoch gereinigten Proben zu den folgenden Befunden.

### 2.1. Massenspektrum

Unter Verwendung eines auf -30 °C gekühlten Direkteinlaß-Systems ließen sich gut auswertbare Spektren gewinnen. Neben dem Molekülion findet man Ionen, die durch Abspaltung von C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>-Radikalen entstanden sind – eine Art Fragmentierung, die für reine Allyl-Übergangsmetallverbindungen charakteristisch ist.

Tabelle 2. Charakteristische Massen aus dem Spektrum von (C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Co (1).

m/e	Ion	m/e	Ion
182	Molekülion	101	141 - C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>
180	M - H <sub>2</sub>	99	141 - C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>
178	M - 2H <sub>2</sub>	59	Co
141	M - C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	41	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>
140	M - C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> [a]		
138	180 - C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> und/oder 140 - H <sub>2</sub>		

[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 zurück geführt werden kann.

Ferner finden sich im Spektrum die Ionen von Kohlenwasserstoffen, die offensichtlich durch Verknüpfung der Allylreste entstanden sind (124  $\cong$  C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>, 82  $\cong$  C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>, 67  $\cong$  82 - CH<sub>3</sub>) und sich auf eine teilweise thermische Zersetzung des Komplexes zurück führen lassen.

### 2.2. <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum

Das in Abbildung 2 wiedergegebene <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Tris( $\pi$ -allyl)kobalts (1) zeigt eine Überlagerung von drei voneinander unabhängigen AM<sub>2</sub>X<sub>2</sub>-Systemen (I), (II) und (III) im Intensitätsverhältnis I : 1 : 1. In einem Tief temperatur-CAT-Spektrum („computing accumulation technique“-Verfahren) lässt sich die Aufspaltung der drei *meso*-Protonen-Signale<sup>[\*]</sup> zu Nonetts erkennen. Durch Entkopplung wurde die Zuordnung aller Signale der *meso*-, *syn*- und *anti*-Protonen zu den Gruppen (I), (II) und (III) festgelegt.

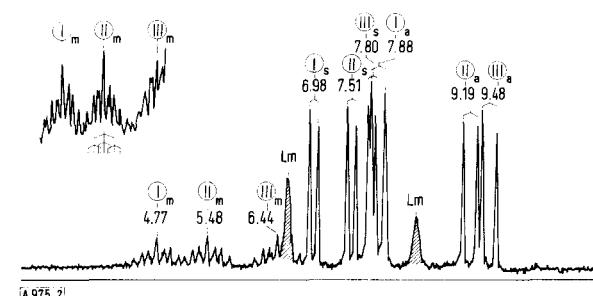
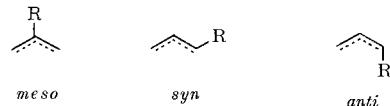


Abb. 2. 60-MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Tris( $\pi$ -allyl)kobalts (1) bei -75°C. m = *meso*, s = *syn*, a = *anti*. (I)  $\cong$  A, (II)  $\cong$  B, C (s. Formel 3 in Abb. 3).

Für die Anordnung der drei Allylgruppen am Zentralatomben 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  $\pi$ -Allylgruppe wird wie folgt bezeichnet:



beobachteten Spektrum zu vereinbaren, da sie als einzige drei unabhängige  $AM_2X_2$ -Spinsysteme erzeugen kann<sup>[\*]</sup>.

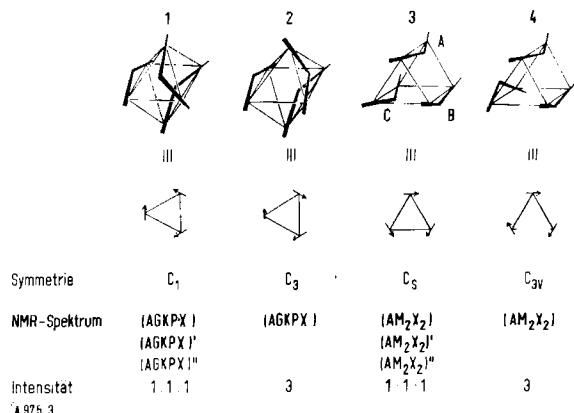


Abb. 3. Mögliche Anordnungen der Allylgruppen im Tris( $\pi$ -allyl)kobalt (1).

Demnach liegen beim  $\text{Tris}(\pi\text{-allyl})\text{kobalt}$  (1) 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  $\text{Tris}(\pi\text{-allyl})\text{kobalts}$  widerzuspiegeln, da Basis-Allylgruppen und Dach-Allylgruppe offenbar unterschiedlich reaktiv sind.

Aus den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren des Tris(1-methylcrotyl)kobalts läßt sich ablesen, daß auch die substituierten Verbindungen entsprechend Tris( $\pi$ -allyl)kobalt (1) prismatisch aufgebaut sind. Bei terminal unsymmetrisch substituierten Tris(allyl)kobaltverbindungen, z. B. Tris( $\pi$ -crotyl)kobalt, wird die Interpretation der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren durch das Auftreten von Stereoisomeren außerordentlich kompliziert. Dieses Isomerie-Problem ist bereits beim Bis( $\pi$ -crotyl)nickel abgehandelt worden<sup>[2a]</sup>.

### 3. Reaktionen von Tris( $\pi$ -allyl)kobalt-Systemen

Die Reaktion der Allylgruppen in (1) ist deutlich abgestuft, wobei sich drei Fälle unterscheiden lassen.

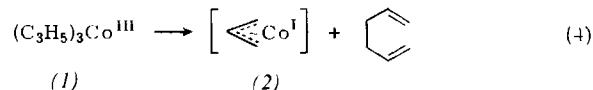
1. Reaktionen unter Verlust aller drei Allylgruppen: In einer Wasserstoffatmosphäre werden bei  $-40^{\circ}\text{C}$  die Allylgruppen des Tris( $\pi$ -allyl)kobalts (1) quantitativ als Propan abgespalten. Bringt man umkristallisiertes Tris( $\pi$ -allyl)kobalt vorsichtig auf  $-40$  bis  $-30^{\circ}\text{C}$ , so lassen sich 80% der Allylgruppen im organischen Zersetzungprodukt als  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_9$ -Kohlenwasserstoffe identifizieren, die durch  $\text{C}-\text{C}$ -Verknüpfung ( $\Sigma \approx 1.7$  Allylgruppen), H-Übertragung ( $\Sigma \approx 0.8$  Allylgruppen) und  $\text{C}-\text{C}$ -Bindungsbruch ( $\Sigma \approx 0.1$  Allylgruppen) gebildet werden.

Annähernd zwei Allylgruppen reagieren demnach unter C—C-Verknüpfung, eine beim Zerfall von Allyl-

[\*] 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 Verseinerung war nicht möglich, da sich die Probe im Röntgen-Licht zersetze.

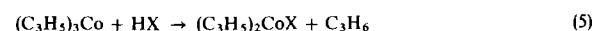
Übergangsmetall-Verbindungen häufig beobachtete Reaktionsweise, während Wasserstoffübertragung und C—C-Bindungsbruch für das Kobalt charakteristisch zu sein scheinen. Die leicht eintretende Wasserstoffverschiebung findet sich auch bei katalytischen Reaktionen am Kobalt wieder (vgl. Abschnitt 6).

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



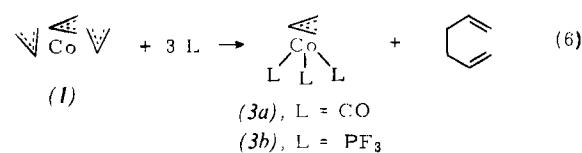
Charakteristisch für diesen Reaktionstyp ist ein Wechsel der formalen Wertigkeit von  $\text{Co}^{\text{III}}$  nach  $\text{Co}^{\text{I}}$ .

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



### 3.1. Reaktionen mit Neutralliganden

Unter dem Einfluß von Ligandmolekülen, die freie Elektronenpaare besitzen, verbinden sich die Basis-Allylgruppen in  $\text{Tris}(\pi\text{-allyl})\text{kobalt}$ -Systemen wie (1) zu 1,5-Hexadien und lösen sich vom Metall ab. Dieser Prozeß kann  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch verfolgt werden: Versetzt man  $\text{Tris}(\pi\text{-allyl})\text{kobalt}$ -Lösungen mit Diolefinen, so läßt sich ab  $-35^\circ\text{C}$  das allmähliche Verschwinden der Basis-Allylgruppen-Signale (II) und (III) (Abb. 2) beobachten, während das Spinsystem (I) der Dach-Allylgruppe unverändert erhalten bleibt. Mit  $\text{CO}$  oder  $\text{PF}_3$  als Verdrängungs-Liganden wird die Allylkobalt(II)-Spezies (2) in Form stabiler Komplexe (3)<sup>[8,9]</sup> abgefangen.

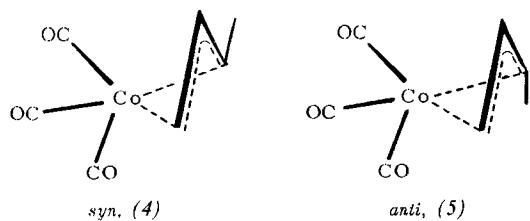


Setzt man Tris( $\pi$ -crotyl)kobalt oder das 1-Methylcrotyl-Derivat bei tiefer Temperatur gemäß Gl. (6) zu den  $\pi$ -Allyl-(tricarbonyl)kobalt-Komplexen um, so lässt sich  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch die *syn/anti*-Isomerie in den verbliebenen Dach-Allylgruppen nachweisen und das Isomerenverhältnis quantitativ bestimmen.

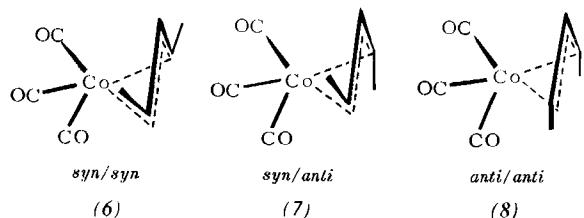
Bei den  $\pi$ -Crotylkobalt-Derivaten (4) und (5) wurde die Dach-Allylgruppe bei  $-20^\circ\text{C}^{[4]}$  zu 80 % in der thermodynamisch bevorzugten *syn*-Form gefunden.

Beim Tricarbonyl(1-methylcrotyl)kobalt sind die Isomeren (6), (7) und (8) der Dach-Allylgruppe denkbar; bei

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



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



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

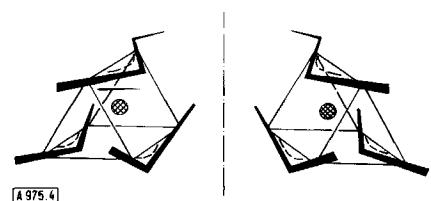


Abb. 4. Chiralität in Tris(π-allyl)kobalt-Systemen mit unterschiedlicher terminaler Substitution der Dach-Allylgruppe.

Ein vergleichbares chirales π-Crotylkobalt-System, (9), haben wir nach bekannten Methoden<sup>[8]</sup> aus  $\text{NaCo}(\text{CO})_4$  und 1-Chlor-4-methyl-2-penten hergestellt.

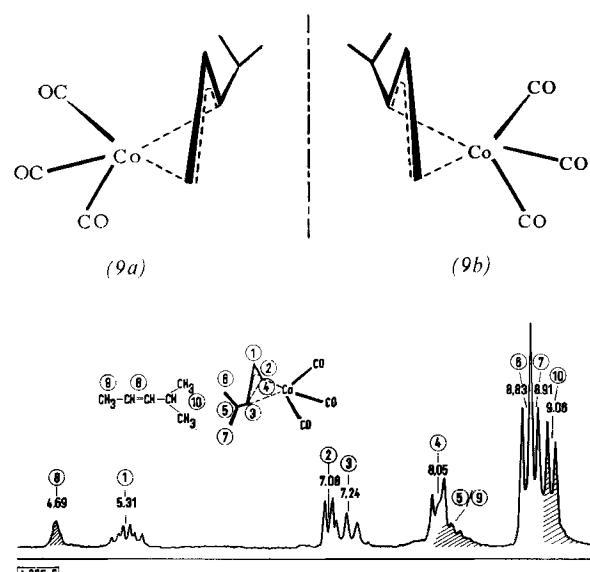


Abb. 5.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Tricarbonyl(π-4-methyl-2-pentenyl)kobalt (9) (Aufnahme bei –80°C ohne Lösungsmittel, Gerät Varian XL-100).

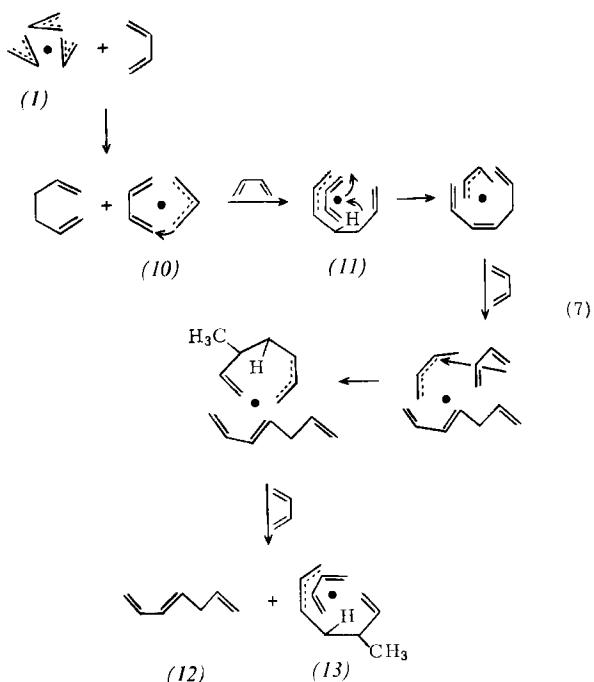
[\*] Ein syn/anti-Übergang in diesem Temperaturbereich wurde ausgeschlossen.

[\*\*] 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  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Komplexes (Abb. 5) ist zu erkennen, 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<sup>[13, 14]</sup>

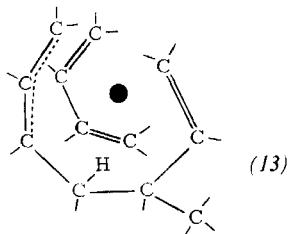
Die abgestufte Reaktivität der Basis- und Dach-Allylgruppen läßt sich bei der Einwirkung von stöchiometrischen



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  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch nachweisbaren Zwischenproduktes (10)<sup>[5]</sup> (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.<sup>[15]</sup> auf anderem Wege erhalten worden war.

Wie bereits 1966 vermutet worden war<sup>[2b]</sup>, 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<sup>[16]</sup> hervor.

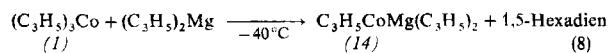
Zwei Butadienmoleküle sind zu einer verzweigten Kette verknüpft, die über eine π-Allylgruppierung und die Vinyl-doppelbindung am Kobalt gebunden ist. Ein drittes Buta-



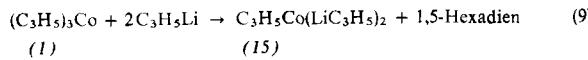
dienmolekül ist in „single-cis“-Konformation am Kobalt koordiniert.

### 3.1.2. Stabilisierung als Bimetallkomplex

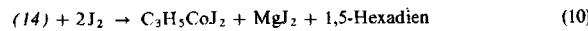
Die Allylkobalt(I)-Spezies (2) läßt sich auch mit Organometall-Liganden unter Ausbildung von Bimetallkomplexen stabilisieren<sup>[5]</sup>. Mit Bis(allyl)magnesium entsteht die bei Raumtemperatur beständige ockergelbe Verbindung (14).



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

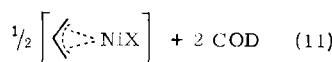
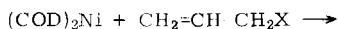


Beide Verbindungen (14) und (15) fallen fast völlig unlöslich an. Mit Jod läßt sich der Allylkobalt-Teil aus (14) wieder abspalten und in Form des im Abschnitt 3.2 beschriebenen Allylkobaltdijodids (21) isolieren.

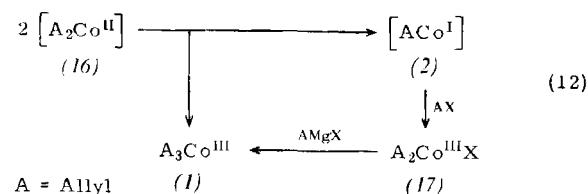


## 3.2. Darstellung von Allylkobalthalogeniden

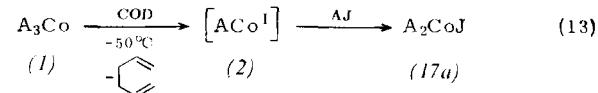
Aus Nickel(0)-Komplexen und Allylhalogeniden entstehen Allylnickelhalogenide [Gl. (11)]<sup>[12c]</sup> (COD = 1,5-Cyclooctadien).



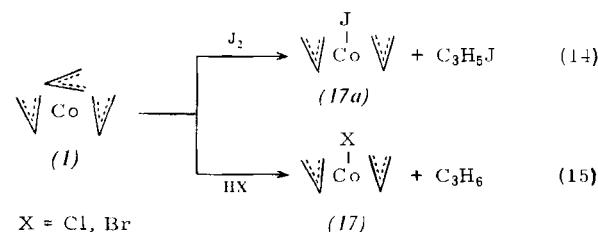
Einen Hinweis, daß die Allylhalogenidspaltung entsprechend Gl. (11) möglicherweise auch an der Allylkobalt(I)-Zwischenstufe (2) abläuft, gab bereits die neue Variante für die Synthese von Tris(π-allyl)kobalt [Gl. (3)].



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

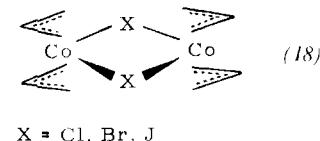


Mit Jod oder Halogenwasserstoff kann man bei  $-55^\circ C$  in einer nucleophilen Substitution [vgl. Gl. (5)] die Dach-Allylgruppe in (1) gegen ein Halogenatom austauschen [Gl. (14), (15)].

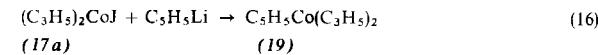


Die Bis(allyl)kobalthalogenide (17) fallen nach Gl. (13), (14) und (15) in schönen, roten Kristallen an. Die Löslichkeit dieser thermisch empfindlichen Systeme ist außerordentlich gering. Vermutlich liegen Dimere entsprechend (18) vor, wobei die Halogenbrücke als zweifache „Dachgruppe“ fungieren kann.

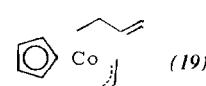
Durch Austausch des Halogens in (17) ist die Möglichkeit gegeben, andere Gruppen in den Bis(allyl)kobalt-Rumpf-



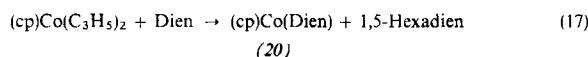
komplex einzuführen. Aus Bis(allyl)kobaltjodid (17a) erhält man z. B. auf diesem Wege ein Bis(allyl)cyclopentadienylkobalt (19)<sup>[5]</sup>.



Eine der beiden Allylgruppen in (19) ist laut <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum in die  $\sigma$ -Form ausgeklappt, so daß die Anzahl von 18 Außen elektronen des Kobalts nicht überschritten wird.

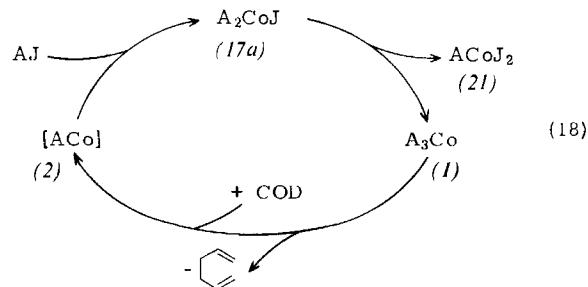


Auch in diesem Falle lassen sich die Allylgruppen vom Kobalt durch Zusatz von Dienen verdrängen, wobei Cyclopentadienyl(dien)kobalt-Komplexe (20) resultieren<sup>[\*]</sup>.

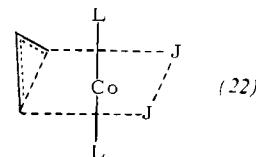


**cp =  $\pi$ -Cyclopentadienyl; Dien = z. B. Butadien, 1,5-Cyclooctadien, *cis*-1,2-Divinylcyclobutan**

Oberhalb von  $-45^{\circ}\text{C}$  unterliegt Bis(allyl)kobaltjodid (17a) einer Ligandenaustauschreaktion, bei der neben Tris(allyl)kobalt (1) ein stabiles Allylkobaltdijodid (21) entsteht. Unter diesen Bedingungen wird (1) mit Allyljodid



in Gegenwart von 1,5-Cyclooctadien über sukzessive Spaltungs- und Ligandenaustauschvorgänge vollständig in (21) umgewandelt<sup>151</sup>.

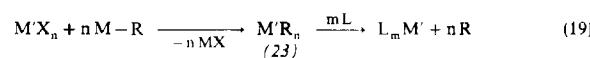


Allylkobaltdijodid (21) bildet grüne Kristalle, die bei 10 °C ohne Zersetzung schmelzen. Mit zusätzlichen Liganden, z. B. Phosphanen oder Pyridin, entstehen quantitativ 2:1-Addukte, die vermutlich oktaedrisch aufgebaut sind, z. B. (22) ( $L = PR_3$ , Pyridin).

#### 4. Darstellung von 1,5-Cyclooctadien(cyclooctenyl)-kobalt-Systemen

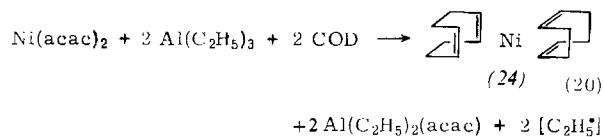
#### 4.1. Reduktion mit Organoaluminiumverbindungen

1960 entdeckten Wilke et al.<sup>[21a]</sup> eine allgemein anwendbare Methode zur Darstellung niederwertiger Übergangsmetallkomplexe:

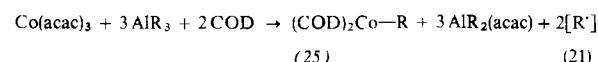


**M'** = Übergangsmetall, **M** = Hauptgruppenmetall, **R** = Alkyl, **L** = Ligand

Aus Bis(pentandionato)nickel, Triäthylaluminium und COD als Ligand wird  $\text{Ni}(\text{COD})_2$  (24) erhalten, d.h. die Alkylzwischenstufe (23) zerfällt unter Reduktion des Metalls zur nullwertigen Stufe<sup>[21b]</sup>.

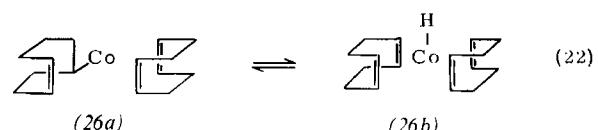


1966 übertrug *Grard*<sup>22, 23</sup> diese Reaktion auf das Kobalt. Die Umsetzung des Tris(pentandionato)kobalts(III) mit Alkylaluminium in Gegenwart von COD führt in glatter Reaktion zu diamagnetischen Kobalt(I)-Komplexen der Zusammensetzung (25), d. h. im Falle des Kobalts bleibt die Reduktion der Alkylzwischenstufe (23) beim Kobalt(I) stehen.



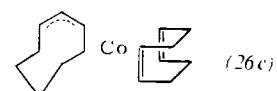
R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, i-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, n-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>

Mit Dialkylaluminiumhydrid als Reduktionsmittel bildet sich der Grundkörper (26) dieser Reihe in schwarzen, metallisch glänzenden, derben Kristallen, die an der Luft spontan entflammen. Während in Lösung ein 1,5-Cyclooctadien( $\sigma$ -cyclooctenyl)kobalt (26a) und ein Bis(1,5-cy-



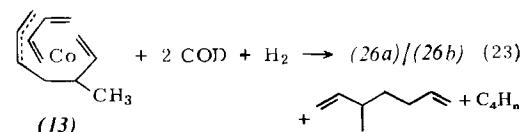
clooctadien)kobalthydrid (26b) miteinander im Gleichgewicht stehen [s. auch Gl. (28) und (30)], könnte in der kristallinen Verbindung eine der beiden Formen (26a) und (26b) vorliegen, was durch eine Röntgen-Strukturanalyse geklärt werden soll.

Bei Verwendung eines Überschusses an Dialkylaluminiumhydrid entsteht davon unabhängig das 1,5-Cyclooctadien( $\pi$ -cyclooctenyl)kobalt (26c) als Nebenprodukt (vgl. Abschnitt 5).



## 4.2. Verdrängung unter Hydrierung<sup>[26]</sup>

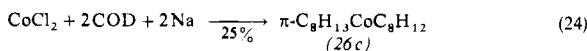
Ein zweiter Syntheseweg für (26a)/(26b) geht vom Butadien(methylheptadienyl)kobalt (13) aus, in dem die Kobalt(I)-Stufe bereits vorgebildet ist. Der offenkettige Enylrest lässt sich in Gegenwart von COD mit molekularem Wasserstoff abspalten, wobei quantitativ wiederum (26a)/(26b) anfällt.



[\*] Dieser Verbindungstyp wurde auf anderen Wegen bereits früher dargestellt [17–20].

### 4.3. Reduktion mit Natrium<sup>[24]</sup>

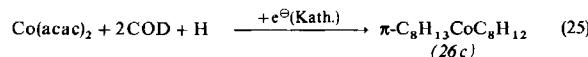
Angeregt durch einen ersten Bericht<sup>[23]</sup> über die Ergebnisse von *Grard* beschäftigten sich 1968 *Otsuka* und *Rossi* mit dem System (26). Aus  $\text{CoCl}_2$  und COD mit Natrium als Reduktionsmittel erhielten sie in Pyridin/THF das 1,5-Cyclooctadien( $\pi$ -cyclooctenyl)kobalt (26c), das in tiefbraunen Plättchen kristallisiert.



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

### 4.4. Elektrochemische Reduktion<sup>[25]</sup>

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

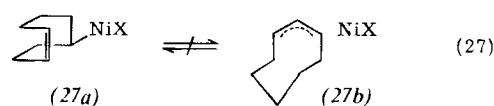


## 5. Strukturmerkmale und Reaktionen von 1,5-Cyclooctadien(cyclooctenyl)kobalt-Systemen

Schon die unterschiedlichen äußerlichen 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*<sup>[24]</sup> haben gezeigt, daß (26c) nicht mit anderen Isomeren im Gleichgewicht steht<sup>[\*]</sup>. Aus unseren Versuchen<sup>[26]</sup> 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<sup>[28-33]</sup>: Die  $\sigma$ -Enyl- und  $\pi$ -Allylformen (27a) bzw. (27b) sind als getrennte Systeme stabil und lassen sich ebenfalls nicht ineinander umlagern.



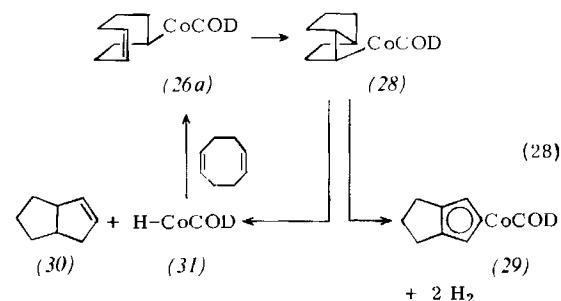
X = acac<sup>[28,29]</sup>, Br<sup>[30,31]</sup>,  $\text{CH}_3$ <sup>[32,33]</sup>

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.

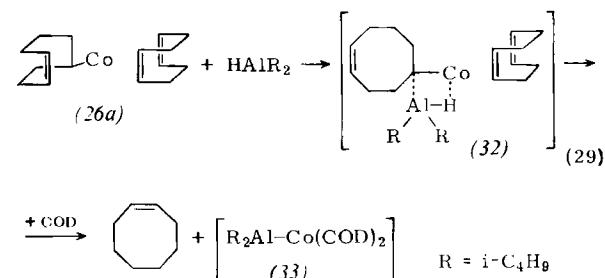
reaktiver als das 1,5-Cyclooctadien( $\pi$ -cyclooctenyl)kobalt (26c), das bei 65°C schmilzt und von Luftsauerstoff nur langsam angegriffen wird.

Hält man Lösungen von (26a)/(26b) längere Zeit bei 40°C, so entsteht das Cyclopentadienylkobalt-Derivat (29). Offenbar lagert sich der  $\sigma$ -Cyclooctenylrest unter diesen Bedingungen unter Ringabschnürung zum Perhydropentalenylrest um; (28) stabilisiert sich unter Wasserstoffabspaltung zu (29). Daneben wird in geringem Maße  $\beta$ -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.



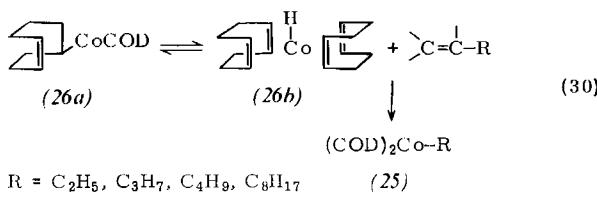
Mit Diisobutylaluminiumhydrid wird der  $\sigma$ -Enylrest quantitativ als Cycloocten abgespalten. Vermutlich wird im Sinne von Gl. (29) primär die koordinierte Doppelbindung des  $\sigma$ -Cyclooctenylrestes vom Kobalt unter Ausbildung einer verbrückten Kobalt-Aluminium-Spezies (32) abgedrängt<sup>[1]</sup>. 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  $\pi$ -Allylform (26c) erzeugt, die sich vom 1,3-COD ableitet.

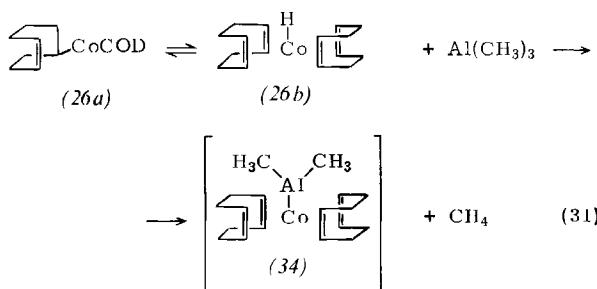


Mit Monoolefinen reagiert die  $\sigma$ -Cyclooctenyl-Verbindung (26a) aus der im Gleichgewicht befindlichen Hydridform (26b) heraus unter Addition zu Alkylbis(cyclooctadien)kobalt (25).

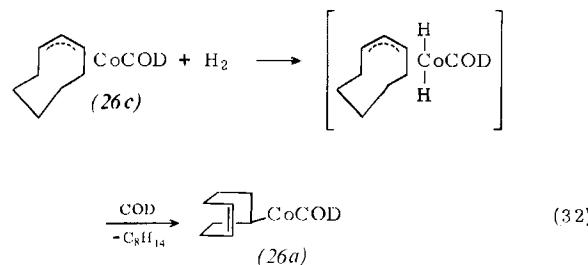
[\*] Vgl. dazu entsprechende Befunde bei Aluminium-Nickel-Systemen in: K. Fischer, K. Jonas, P. Mishbach, R. Stabha u. G. Wilke, *Angew. Chem.* 85, 1002 (1973); *Angew. Chem. internat. Edit.* 12, Nr. 12 (1973).



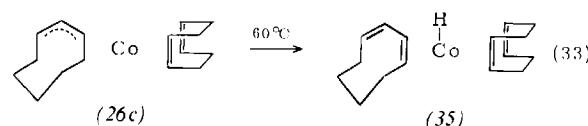
Das Wasserstoffatom der Hydridform (26b) setzt sich mit Trimethylaluminium quantitativ unter Bildung von Methan um; dabei fällt bei 0°C aus der Lösung eine rotbraune, diamagnetische Komplexverbindung aus [vermutlich (34)], die noch nicht näher charakterisiert werden konnte. Formal entspricht (34) dem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



Wie bereits erwähnt, ist die  $\pi$ -Form (26c) reaktionsträger als das  $\sigma$ -Enyl-Isoomere (26a). (26c) reagiert weder mit Monoolefinen noch mit Trimethylaluminium<sup>[1]</sup>. Nach der Methode der Verdrängung unter Hydrierung lässt sich jedoch der  $\pi$ -Cyclooctenylrest in Form von Cycloocten abspalten. Die  $\pi$ -Allylform kann auf diesem Wege [Gl. (32)] in das  $\sigma$ -Derivat (26a) umgewandelt werden.



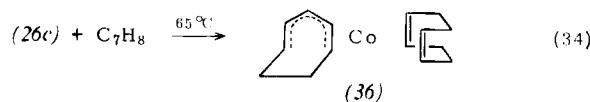
Die folgenden Umwandlungen von (26c) weisen jedoch darauf hin, daß die  $\pi$ -Cyclooctenylverbindung (26c) bei höheren Temperaturen aus einer zusätzlichen Hydridform (35) heraus reagieren kann [Gl. (33)].



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

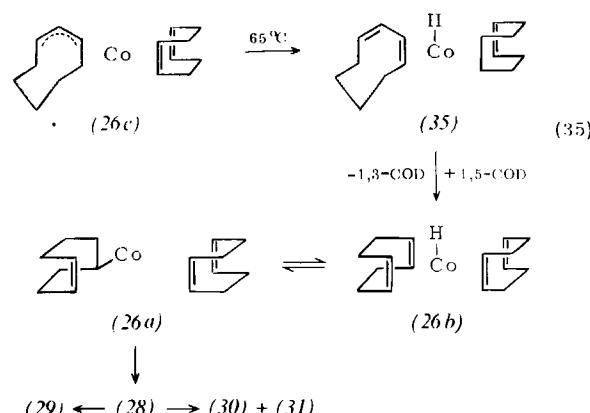
[\*] Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum einer 1:1-Mischung von  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$  und (26c) entspricht der Addition der Spektren der reinen Komponenten.

kobalt-Komplex (36)<sup>[34]</sup>, 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<sup>[25, 35]</sup> 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  $\sigma$ -Enylform (26a) nach Gl. (28) weiterreagiert.



## 5.1. Reaktion mit Neutralliganden

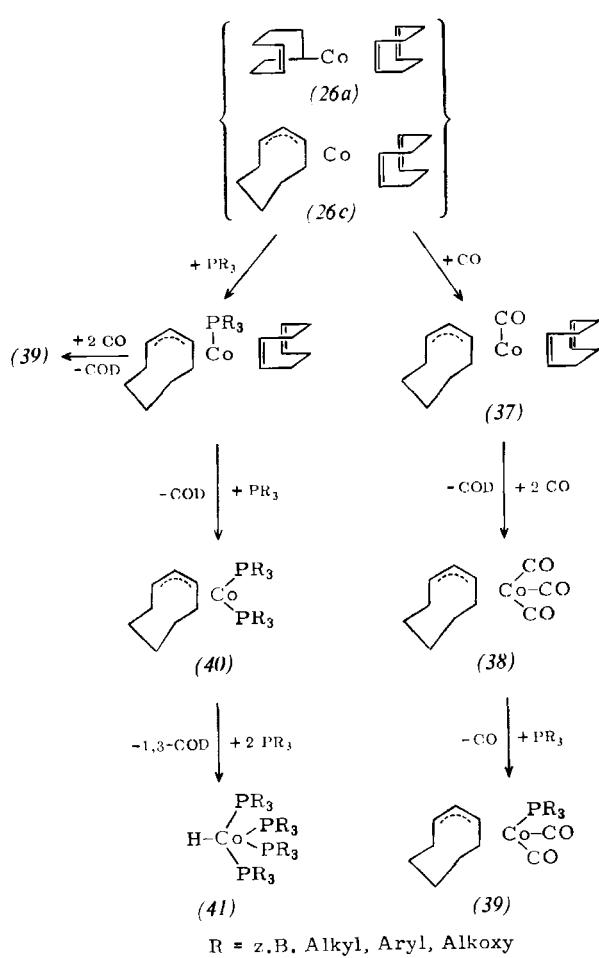
In den Cyclooctenyl-Verbindungen (26) erreicht das Kobalt nur die Koordinationszahl 4. Dementsprechend neh-



men die Verbindungen bei tiefer Temperatur Kohlenoxid auf<sup>[22, 26, 36]</sup>, wobei interessanterweise aus (26a) und aus (26c) das gleiche  $\pi$ -Cyclooctenyl- $\text{CO}$ -Derivat (37) anfällt. Die Komplexierung mit einem zusätzlichen Liganden löst demnach eine Isomerisierung des  $\sigma$ -Enylrests in die  $\pi$ -Allylform (37) aus.

Mit weiterem CO wird das 1,5-Cyclooctadien aus (37) unter Bildung des Tricarbonylkomplexes (38) vom Kobalt verdrängt<sup>[22, 33, 36]</sup>, der mit dem  $\pi$ -Allyl(tricarbonyl)kobalt (3a) vergleichbar ist. Mit  $\text{PF}_3$  wird aus (26) der entsprechende Tris(ligand)komplex (3b) erhalten<sup>[37]</sup>. Mit Phosphanen vom Typ  $\text{PR}_3$  lässt sich selektiv eine Carbonylgruppe am Kobalt substituieren (39)<sup>[22, 26]</sup>. Setzt man (26) direkt mit Phosphanen um, so entstehen im allgemeinen die Bis(ligand)addukte (40)<sup>[33, 38]</sup>. Während im Falle des  $\pi$ -Allyl(tricarbonyl)kobalts (3a) die letzte CO-Gruppe mit zusätzlichem CO nicht mehr verdrängt werden

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



Eingehende Untersuchungen<sup>[38]</sup> der Reaktionen mit Liganden zeigen, daß es sich hierbei um Gleichgewichte handelt, deren Lage stark von den  $\pi$ -Acceptor- und  $\sigma$ -Do-

## 6. Durch $\pi$ -Allylkobaltkomplexe ausgelöste katalytische Prozesse

### 6.1. Oligomerisation von Butadien

Bereits 1963 hatte Tanaka festgestellt<sup>[2]</sup>, daß  $\text{Tris}(\pi\text{-allyl})\text{kobalt}$  (1) Butadien katalytisch in offenkettige Dimere umwandelt. Bei  $20^\circ\text{C}$  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).

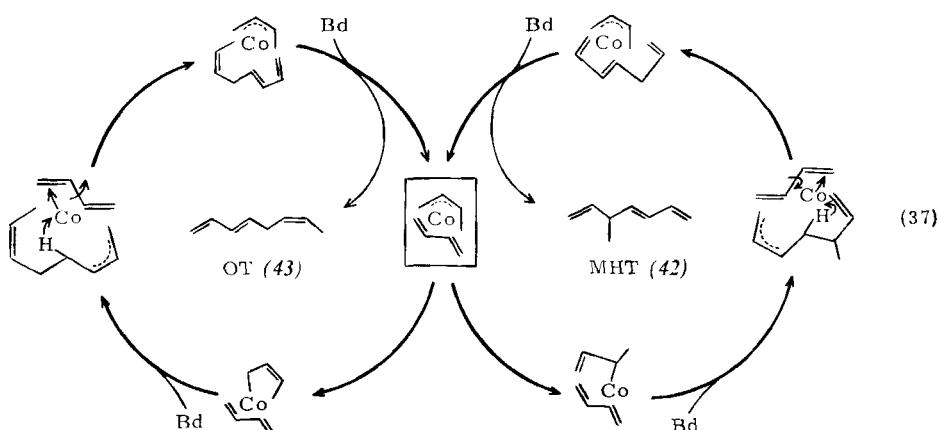


Die Untersuchungen von Kopp<sup>[13]</sup> haben gezeigt, daß alle  $\pi$ -Allylgruppen mit Butadien gemäß Gl. (7) vom Kobalt abgelöst werden. Entsprechend der von Wilke am Nickel getroffenen Definition<sup>[21]</sup> liegt demnach in Gl. (7) formal ein „nacktes“ Kobalt(I) vor.

Wie sich aus dieser Gleichung ablesen läßt, wird die stöchiometrische Umwandlung von  $\text{Tris}(\pi\text{-allyl})\text{kobalt}$  in den katalytisch aktiven 5-Methylheptadienylkobalt(I)-Komplex (13) durch aufeinanderfolgende  $\text{C}=\text{C}$ -Einschiebungs- und  $\beta\text{-H-Additions-Eliminierungsvorgänge}$  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  $\pi$ -Crotylkobalt-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<sup>[14]</sup>. In diesem Fall bleibt jedoch während der

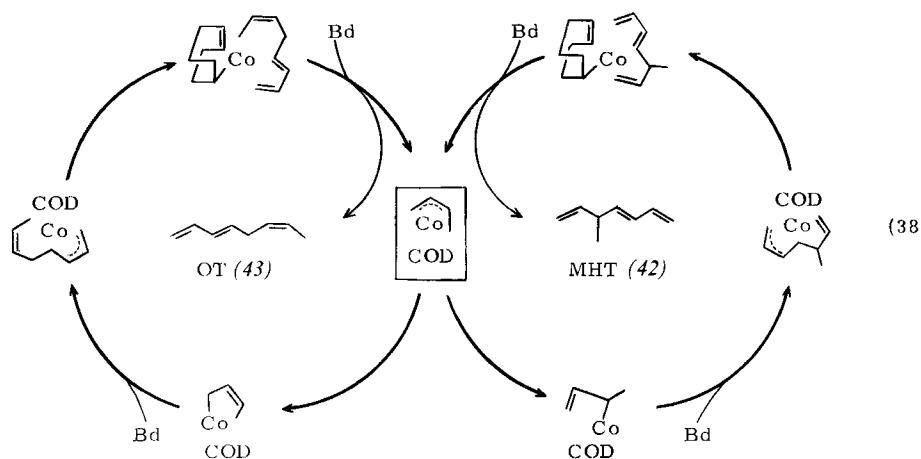


noreigenschaften des zusätzlichen Komplexpartners abhängt.

gesamten katalytischen Reaktion  $\text{COD}$  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



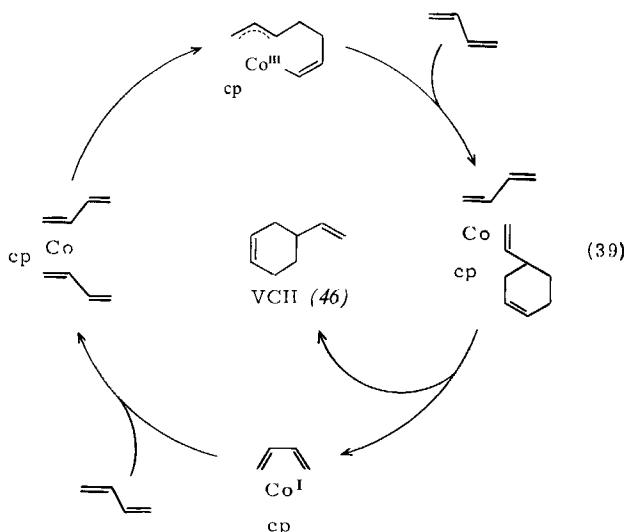
Mit  $\pi$ -Cyclopentadienylderivaten als „Cycloolefin“-Liganden am Kobalt(I) erhält man einen Katalysatortyp, der sich in seiner Wirkungsweise grundsätzlich von den Systemen (1), (13) und (26) unterscheidet. Die katalytischen Reaktionen laufen an den  $\pi$ -Cyclopentadienylkobalt-Rumpfkomplexen (44)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



Zu diesem  $\pi$ -Cyclopentadienylkobalt-Katalysatortyp<sup>[20]</sup> ist auch das Ringabschnürungsderivat (29) zu rechnen, das Butadien katalytisch zu 4-Vinylcyclohexen (VCH) (46) cyclisiert<sup>[26]</sup>.

Entsprechend den am Nickel gewonnenen Erkenntnissen<sup>[39]</sup> wird in Gl. (39) der Reaktionsablauf über eine intermediäre  $\pi$ -Allyl( $\sigma$ -allyl)-C<sub>8</sub>-Kette am Kobalt formuliert. Der Übergang von (cp)Co<sup>III</sup> in (cp)Co<sup>I</sup> in Gl. (39) entspricht der stöchiometrischen Umwandlung von (19) in den Dienkomplex (20) [vgl. Gl. (17)] (cp =  $\pi$ -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
	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<sup>[\*]</sup> des Systems wesentlich steigert (vgl. Tabelle 3). Die Unterschiede im selektiven 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<sup>[13]</sup>. An (29) entsteht als Hauptprodukt Cyclohexen (vgl. Tabelle 5).

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

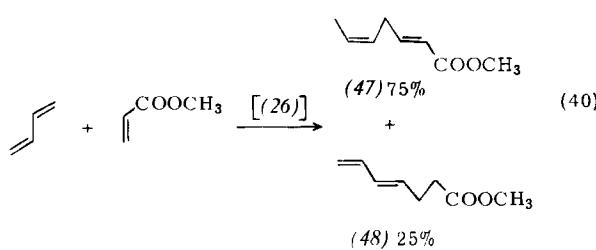
Produkt- verteilung	(1)/(13)	Katalysator-System (26)	(29)
Codimere	10% 1,3-Hexadien	98% Hexadien [a]	80% Cyclohexen
Butadien- Oligomere	90% [b]	2%	20% [c]

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

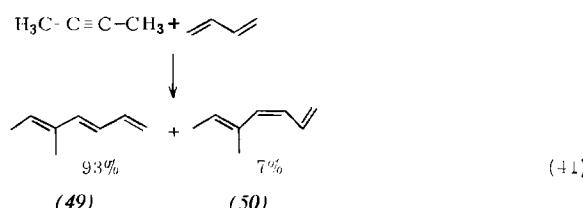
[b] Dimere (42) + (43) und höhere Oligomere im Verhältnis 2:3.

[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

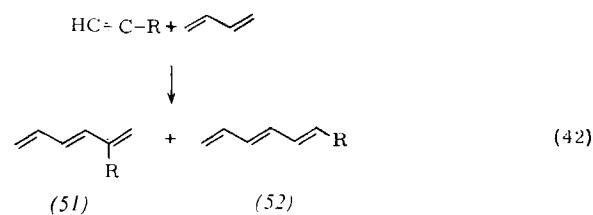


ganz ähnliche Verhältnisse beobachtet haben. Mit (26) als Katalysator entstehen in 96-proz. Ausbeute die Heptadiensäure-methylester (47) und (48)<sup>[40]</sup>. Der *trans*-2,cis-5-Ester (47) entspricht hierbei einem substituierten *cis*-1,4-Hexadien, während (48) dem *trans*-1,3-Hexadien vergleichbar ist. Am weniger elektiven „nackten“ Kobalt (1)/(13) beträgt die Ausbeute an C<sub>7</sub>-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<sup>[13, 14]</sup>. Aus Butadien und 2-Butin entstehen gemäß Gl. (41) die Codimeren (49) und (50).

1-Alkine werden allgemein unter den gleichen Bedingungen zu konjuguierten Trienen (51) und (52) umgesetzt (R = z.B. CH<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>) [Gl. (42)].



Als Nebenprodukt (ca. 20%) bildet sich katalytisch das Cyclohexadienlderivat (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. Börner, 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. Stedtfeder, 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. Steinrücke, 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. 631172 (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. Bönnemann, 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. Muetterties 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. Bönnemann, 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. Perkins, J. Chem. Soc. A 1967, 1150.

[20] a) R. L. Pruett u. W. R. Myers, US-Pat. 3159659 (1962); Chem. Abstr. 62, 7800 (1965); b) US-Pat. 3201484 (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. Grard*, 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. Lehmkühl, W. Leuchte u. E. Janssen*, J. Organometal. Chem. 30, 407 (1971).
- [26] *H. Bönnemann*, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [27] *S. Koda, A. Tanaka u. T. Watanabe*, 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<sup>[\*\*]</sup>

Von Paul Heimbach<sup>[\*]</sup>

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 Methyleneneinschiebungsreaktion 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<sup>[1–7]</sup>.

Es fällt auf, daß insbesondere Katalysatoren mit niedrigerwertigem Nickel [Gl. (3)–(6)] eingesetzt werden<sup>[\*\*\*]</sup>. 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) ( $\text{Ni}(\text{acac})_2$ ), gelingt u. a. mit Organoaluminiumverbindungen<sup>[3, 17]</sup> und mit elektrochemischen Methoden<sup>[18, 19]</sup>. 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 niedrigerwertigem Nickel überführen<sup>[20]</sup>. Den thermischen Zerfall der Nickel(II)-alkoholate hat schon Meerwein<sup>[21]</sup> beobachtet. Durch Entfernung der fest gebundenen Liganden mit Butadien bei erhöhter Temperatur können auch stabile  $\text{Ni}^0$ -Komplexe, z. B.  $\text{Ni}(\text{CH}_2=\text{CH—CN})_2$ , in hochreaktive Nickel-Katalysatoren umgewandelt werden<sup>[22, 23]</sup>. Auch die CO-Gruppen lassen sich aus  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ <sup>[4]</sup> oder  $\text{L}_2\text{Ni}(\text{CO})_2$ <sup>[10]</sup> 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-Cyclododeca-triens (CDT) gezeigt werden, daß außer Nickel auch andere Metalle, z. B. Chrom, Titan<sup>[24]</sup> oder Mangan<sup>[25]</sup>, 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<sup>[11]</sup> synthetisieren: 1,5-Cyclooctadien bildet sich – wenn auch nur als Nebenprodukt – an Bis(cyclooctatetraen)eisen<sup>[26]</sup> und an  $\pi$ -Allyldicarbonyldinitrosyleisen<sup>[27]</sup>. Unterhalb von 150 °C entstehen am letztgenannten Katalysator überwiegend vier- und sechsgliedrige Ringe. Die Ausbeute an achtgliedri-

[\*] 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.

[\*\*\*] „Ni“ bedeutet, daß z. B.  $\text{Ni}(\text{COD})_2$  als Katalysator eingesetzt wurde.