

- [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. 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 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<sup>[1–7]</sup>.

Es fällt auf, daß insbesondere Katalysatoren mit niederwertigem 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) (Ni(acac)<sub>2</sub>), 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 niederwertigem 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 Ni<sup>0</sup>-Komplexe, z. B.

Ni(CH<sub>2</sub>=CH—CN)<sub>2</sub>, in hochreaktive Nickel-Katalysatoren umgewandelt werden<sup>[22,23]</sup>. Auch die CO-Gruppen lassen sich aus Ni(CO)<sub>4</sub><sup>[4]</sup> oder L<sub>2</sub>Ni(CO)<sub>2</sub><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-Cyclododecatriens (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.

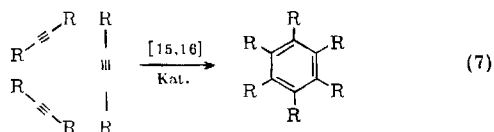
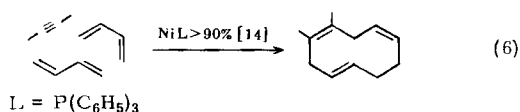
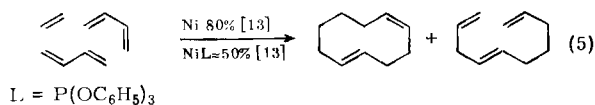
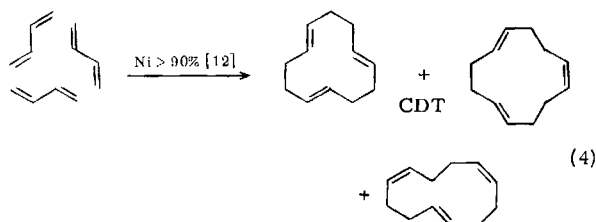
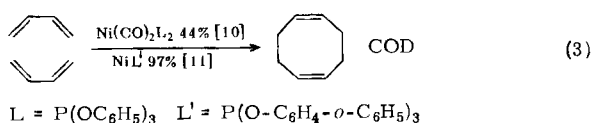
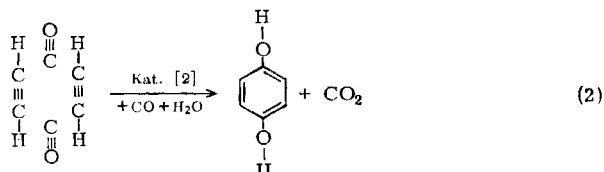
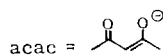
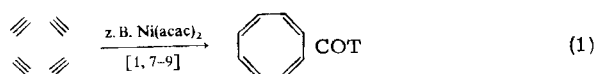
Ebenso läßt sich 1,5-Cyclooctadien (COD) aus Butadien nicht nur an Nickel-Ligand-Katalysatoren<sup>[11]</sup> synthetisieren: 1,5-Cyclooctadien bildet sich – wenn auch nur als Nebenprodukt – an Bis(cyclooctatetraen)eisen<sup>[26]</sup> und an  $\pi$ -Allyldicarbonyldinitrosyleisen<sup>[27]</sup>. Unterhalb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

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

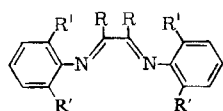
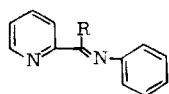
[\*\*] Nach Arbeiten und Ideen von W. Brenner, H. Buchholt, W. Fleck, H.-J. Hey, R.-V. Meyer, M. Molin, K.-J. Ploner, W. Scheidt, R. Schimpf, K.-H. Scholz, H. Selbeck, K. Tani, F. Thömel, E. Troxler, W. Wiese und W. Zaar, deren Arbeiten noch nicht in extenso publiziert sind.

[\*\*\*] „Ni<sup>0</sup>“ bedeutet, daß z. B. Ni(COD)<sub>2</sub> als Katalysator eingesetzt wurde.

gem Ring läßt sich mit 2,2'-Bipyridyl (bpy) als zusätzlichem Liganden am Eisen auf über 60% steigern<sup>[28, 29]</sup>. Weitere



Eisen-Katalysatoren zur Darstellung von Cyclooctadien werden von zwei anderen Arbeitskreisen beschrieben



ben<sup>[30, 31]</sup>. Die Reaktionsgeschwindigkeiten sind jedoch äußerst klein, selbst bei Verwendung von Phosphanen und

Phosphiten<sup>[31]</sup>, die sich bei Nickel-Katalysatoren als zusätzliche Liganden besonders bewährt hatten.

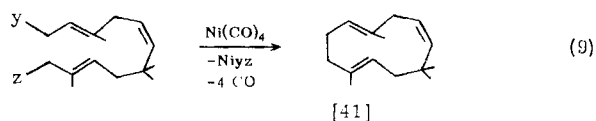
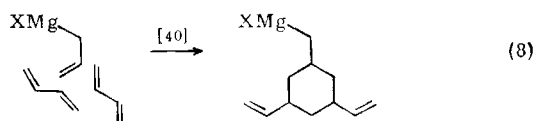
Mehrere Arbeitskreise konnten weitgehend unabhängig voneinander zeigen<sup>[32-34]</sup>, daß Schiffsche Basen mit den abgebildeten Gerüsten sich als zusätzliche Liganden am Eisen für die Cyclodimerisierung von 1,3-Dienen besonders gut eignen. Die Reaktionsgeschwindigkeiten sind bei vergleichbarer Selektivität der Achtringbildung z.T. höher als am Nickel-Ligand-Katalysator. Interessant ist jedoch, daß die Cyclooctadienbildung anders als an Nickel-Ligand-Katalysatoren verläuft<sup>[35]</sup>.

Butadien kann auch an Rhodium-<sup>[36]</sup> und an Kobalt-Katalysatoren mit geeigneten Liganden<sup>[37-39]</sup> in Cyclooctadien umgewandelt werden.

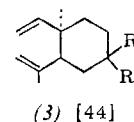
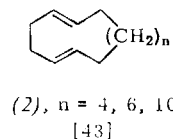
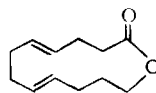
## 2. Neue präparative Ergebnisse bei katalytischen Cyclooligomerisationen

### 2.1. Neuartige katalytische Synthesen von Ringen

Zu den katalytischen Reaktionen werden zu unrecht bisweilen auch Umsetzungen gezählt, bei denen ein Metallatom oder -cluster oder ein Metall-Rumpf-Komplex<sup>[\*]</sup> praktisch als Hilfsgruppe in ein Olefin oder Alkin eingeführt wird, aber nach der Reaktion nicht wieder zur Verfü-



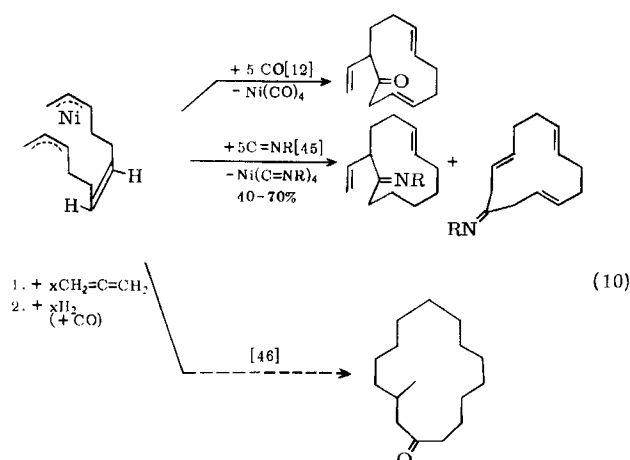
gung steht. Bei diesen Umsetzungen, die lediglich als „metallinduziert“ betrachtet werden dürfen, wird das Metall oder der Metall-Komplex in stöchiometrischer Menge verbraucht. Solche Reaktionen sollen hier trotzdem besprochen werden, wenn sie zu Ringen führen. Beispiele sind Gl. (8) und (9) sowie die Synthesen der Ringsysteme (1) bis (3).



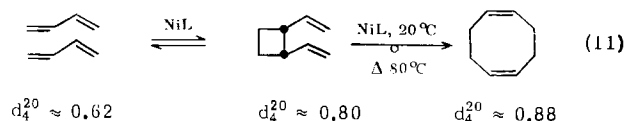
Ausgehend von einer C<sub>12</sub>-Kette am Nickel aus drei Molekülen Butadien sind elf-<sup>[12, 45]</sup>, dreizehn-<sup>[45]</sup> und durch Reaktion mit Allen fünfzehngliedrige Ringe<sup>[46]</sup> darstellbar [Gl. (10)]. Wahrscheinlich kann man durch Variation der Reaktionsbedingungen oder der Liganden am Metall die

[\*] Als „Rumpf-Komplex“ wird das Metall mit all den Liganden, die an der betrachteten Reaktion nicht direkt beteiligt sind, bezeichnet.

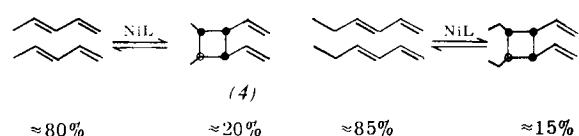
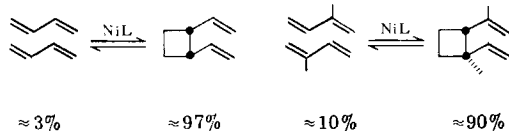
eine oder andere dieser Umsetzungen auch katalytisch ablaufen lassen.



Im folgenden werden Beispiele für neue katalytische Ringsynthesen vorgestellt. Ordnungsprinzip ist dabei die *Ringgröße*. Während am Tri(2-biphenyl)phosphitnickel-Katalysator bei vollständigem Umsatz des Butadiens neben 2%<sup>[1]</sup> 4-Vinylcyclohexen 97% *cis,cis*-1,5-Cyclooctadien entstehen, hat das Reaktionsgemisch bei Umsätzen bis zu 85 % folgende Zusammensetzung: 2 % 4-Vinylcyclohexen, 36 % *cis*-1,2-Divinylcyclobutan und 61 % *cis,cis*-1,5-Cyclooctadien<sup>[11]</sup>. Bei weiterem Umsatz des Butadiens wird also der *viergliedrige Ring* wieder an den Katalysator gebunden und katalytisch umgelagert [Gl. (11)].



Die Geschwindigkeit der „katalytischen Cope-Umlagerung“ ist, bezogen auf den viergliedrigen Ring, pseudo-nullter Ordnung und nur von der Konzentration des Katalysators und der Art des phosphorhaltigen Liganden am Nickel abhängig. Die intensiv untersuchte thermische Cope-Umlagerung



lagerung des *cis*-1,2-Divinylcyclobutans ist von 1. Ordnung<sup>[48, 49]</sup>. Zwischen Butadien und viergliedrigem Ring

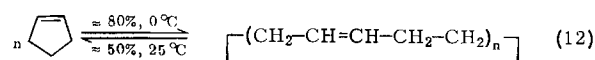
[\*] Alle Prozent-Angaben bei Ausbeuten beziehen sich – wenn nicht ausdrücklich anders angegeben – auf das umgesetzte und nicht auf das eingesetzte Olefin.

stellt sich in Gegenwart des Nickel-Ligand-Katalysators ein temperaturabhängiges Gleichgewicht ein<sup>[47]</sup>.

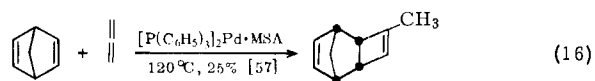
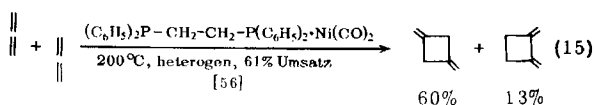
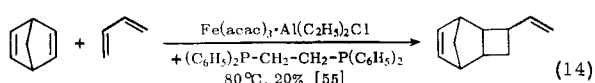
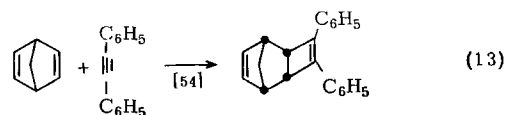
Die Lage des thermodynamischen Gleichgewichts – eine gewisse Beeinflussung durch den Katalysator ist dabei vernachlässigt – hängt bei substituierten 1,3-Dienen von der Stellung und Art des Substituenten ab (Werte für 30 °C)<sup>[47, 50, 51]</sup>.

Beim *trans*-Piperylen (1,3-Pentadien)<sup>[47]</sup> läßt sich zeigen, daß – wie zu fordern – die Gleichgewichtskonstante bei 30 °C ( $K = 2,3 \cdot 10^{-1}$  l/mol) unabhängig von der Art des phosphorhaltigen Liganden am Nickel ist. Das temperaturabhängige thermodynamische Gleichgewicht bedingt jedoch, daß z. B. bei dieser Verbindung maximale Ausbeuten an (4) bei z. B. 30 °C am Tricyclohexylphosphannickel-Katalysator nur bei einem Umsatz von ca. 20 % zu erzielen sind. Die Ausbeute sinkt mit weiterem Umsatz, da sich ein anderer viergliedriger Ring und zwei achthgliedrige Ringe in einer langsamen Reaktion bilden.

Eine ähnliche Abhängigkeit des Umsatzes und damit der Ausbeute (bezogen auf eingesetztes Monomeres) von der Temperatur – bedingt durch ein reversibles Monomer-Poly-

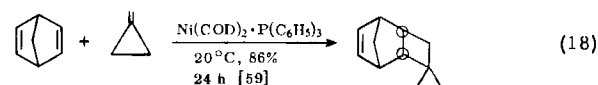
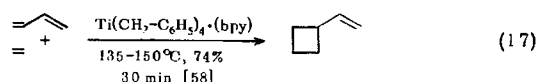


lymer-Gleichgewicht – hat Calderon<sup>[52]</sup> bei der Metathese von Cyclopenten an Molybdän-Katalysatoren beobachtet [Gl. (12)].



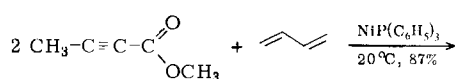
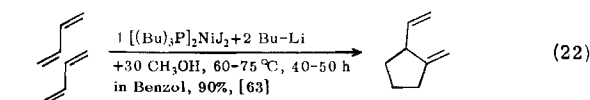
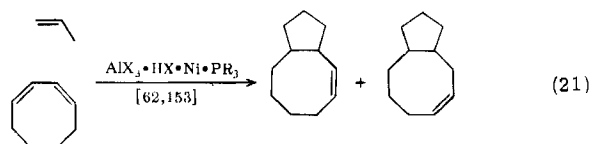
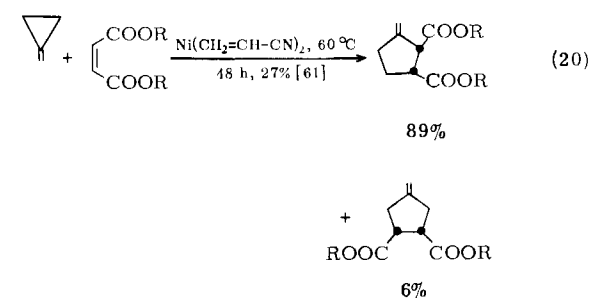
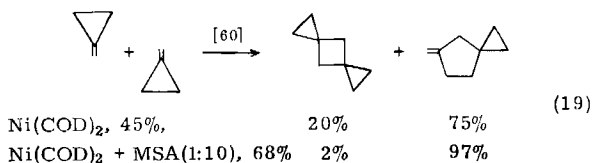
Die Synthese von Divinylcyclobutanen gelingt auch an Katalysatoren aus Palladium(II)-Salzen mit nicht komplexierbaren Anionen wie  $\text{ClO}_4^-$  und  $\text{BF}_4^-$ <sup>[53]</sup>.

Die in Gl. (13)–(16) zusammengestellten Vierringsynthesen lassen sich bisher nur mit aktivierten Olefinen oder Alkinen durchführen (MSA = Maleinsäureanhydrid).

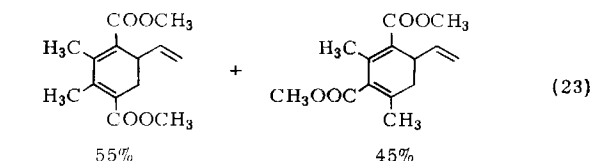


Für hochselektive Mischdimerisationen zweier Olefine zu viergliedrigen Ringen sind bisher nur wenige Beispiele bekanntgeworden [s. Gl. (17) und (18)]. In Gl. (17) werden Butadien, Äthylen und Katalysator ((bpy)=2,2'-Bipyridyl) im Verhältnis 140:180:1 eingesetzt. Auf die Problematik des Reaktionsablaufs dieser katalytischen, formalen  $[2\pi + 2\pi]$ -Cycloadditionen wird in Abschnitt 3.1 eingegangen.

In Gl. (19)–(22) sind einige neuartige katalytische Synthesen für *fünfgliedrige Ringe* zusammengefaßt.



Während die Reaktion von Butadien mit dialkyl-, arylalkyl- und diaryl-substituierten Alkinen am Triphenyl-



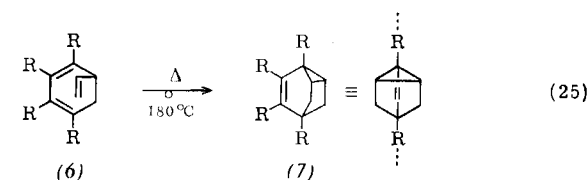
phosphannickel-Katalysator in hohen Ausbeuten zu 4,5-disubstituierten *cis,cis,trans*-1,4,7-Cyclodecatrien führt, lassen sich alkyl- und aryl-substituierte Acetylen-carbon-

säureester mit Butadien zu 5-Vinyl-1,3-cyclohexadienen (*sechsgliedrigen Ringen*) umsetzen<sup>[64, 65]</sup> [Gl. (23); zur Reaktion von z. B. 2-Butin mit Butadien am gleichen Katalysator s. Gl. (6)].

Alle katalytischen Mischoligomerisationen, die zu Cyclo-decatrien oder 5-Vinyl-1,3-cyclohexadienen führen, werden normalerweise unter Standardbedingungen ausgeführt: 20 °C, Ni:Triphenylphosphan=1:1; 1,3-Dien:Alkin=5:1; Katalysator:1,3-Dien=1:150.

Optimale Ausbeuten am gewünschten Produkt erfordern z. T. eine Variation der Reaktionsbedingungen oder eine spezielle Art der Zugabe. So erhält man (5) aus Phenylacetylen und Butadien bei Standardbedingungen in nur 25-proz. Ausbeute. Tropft man dagegen Phenylacetylen langsam zu einer butadien-gesättigten Lösung des Katalysators in Benzol bei 40 °C, läßt sich (5) in 80-proz. Ausbeute gewinnen.

Während die Synthese von 1,2,3,4-Tetramethyl-5-vinyl-1,3-cyclohexadien aus 2-Butin und Butadien in Nickel-Katalysatoren ohne phosphorhaltigen Liganden nur in schlechten Ausbeuten und nicht gut reproduzierbar gelingt<sup>[20]</sup>, läßt sich (6) an homogenen  $\text{TiCl}_4/\text{AlC}_2\text{H}_5\text{Cl}_2$ -Katalysatoren<sup>[66]</sup> in relativ guten Ausbeuten darstellen<sup>[4]</sup>. Eine intramolekulare Diels-Alder-Reaktion führt, wie an zwei Beispielen beschrieben<sup>[67, 68]</sup>, auch bei diesen katalytisch dargestellten, substituierten 5-Vinyl-1,3-cyclohexadienen beim Erhitzen auf 180 °C zu Tricyclooctenen<sup>[64, 65]\*\*]</sup>. (7),  $\text{R}=\text{CH}_3$ , weist eine Symmetrieebene auf. Das Vinylcyclohexadien (5) aus Phenylacetylen und Butadien steht jedoch laut  $^1\text{H}$ -NMR-Untersuchungen bei 180 °C mit nur ca. 30 % des entsprechenden Tricyclooctens im Gleichgewicht<sup>[64]</sup>.



Diese intramolekulare Diels-Alder-Reaktion läuft an heterogenen  $\text{TiCl}_4/\text{AlC}_2\text{H}_5\text{Cl}_2$ -Katalysatoren schon bei Raumtemperatur ab<sup>[66]</sup>.



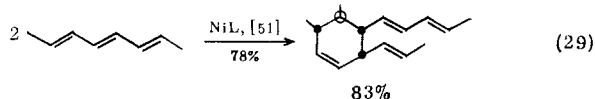
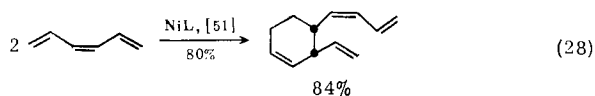
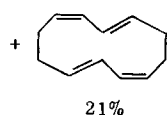
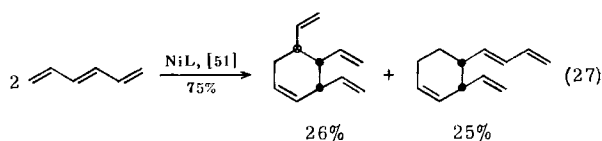
Die säurekatalysierte Umlagerung des Tetramethyltricyclooctens (7),  $\text{R}=\text{CH}_3$ <sup>[69]</sup>, führt zu einem Bicyclooctadien<sup>[70]</sup>.

Statt der 1,3-Diene lassen sich auch 1,3,5-Triene und Gemische von 1,3-Dienen mit 1,3,5-Trienen an Nickel-Ligand-Katalysatoren umsetzen. Anstelle von vier- und achtegliedrigen Ringen entstehen in diesen Fällen überwiegend Derivate des 3,4-Divinylcyclohexens. Die am Tri(2-biphenyl)-

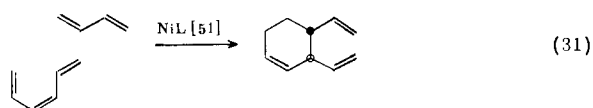
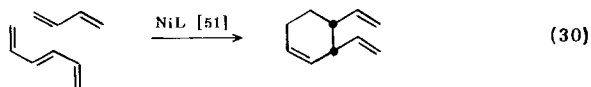
[\*] Daneben bildet sich als 1:1-Mischdimeres 1,2-Dimethyl-1,4-cyclohexadien. Zum Begriff „Mischdimeres“ s. Abschnitt 2.2.

[\*\*] In [65] ist irrtümlich angegeben, daß (5f) – statt (1f) – mit Acetylendicarbonsäureester reagiert.

phosphitnickel-Katalysator aus *trans*- sowie *cis*-1,3,5-Hexatrien oder all-*trans*-2,4,6-Octatrien erhaltenen Produkte sind in Gl. (27)–(29) zusammengestellt (unter den Pfeilen ist der Umsatz angegeben).

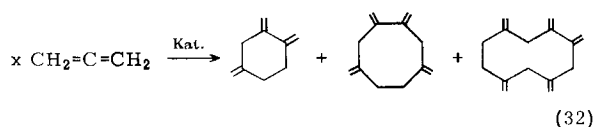


Die Mischdimerisation von Butadien mit *trans*- oder *cis*-1,3,5-Hexatrien verläuft, bezogen auf umgesetztes Trien, in Ausbeuten von über 90 % [Gl. (30) und (31)].



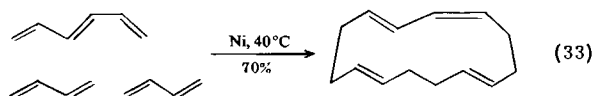
Bei geeigneter Wahl der Reaktionsbedingungen lassen sich auch substituierte konjugierte Triene mit substituierten 1,3-Dienen zu Derivaten des 3,4-Divinylcyclohexens<sup>[51, 71, 72]</sup> umsetzen.

Die katalytische Cyclooligomerisation von Allen ist von mehreren Arbeitskreisen<sup>[73–75]</sup> untersucht worden; sie führt je nach Reaktionsbedingungen und Katalysator zu Sechsring-, Achtring- und Zehnring-Derivaten [Gl. (32)].

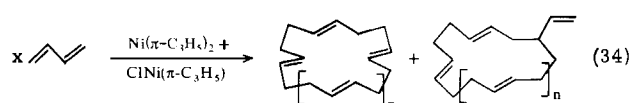


Eine einfache *Vierzehnrings*synthese aus zwei Molekülen Butadien und einem Molekül 1,3,5-Hexatrien läßt sich an Nickel-Katalysatoren ohne Phosphan oder Phosphit

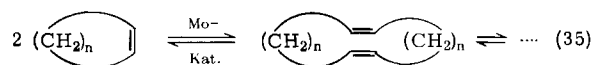
mit Ausbeuten von über 70 % bezogen auf umgesetztes Hexatrien und 40 % bezogen auf umgesetztes Butadien verwirklichen<sup>[72, 76]</sup>.



Das in Gl. (33) gezeigte Isomere bildet sich zu 55 % im Gemisch der vierzehngliedrigen Ringe, wenn ein 30 : 70-Gemisch von *cis*- und *trans*-1,3,5-Hexatrien eingesetzt wird. *Sechzehngliedrige Ringe* lassen sich nach Miyake<sup>[77]</sup> aus Butadien an Mischkatalysatoren aus Bis( $\pi$ -allyl)nickel und Allylnickelchlorid in Ausbeuten von 5–7 % synthetisieren [Gl. (34)].

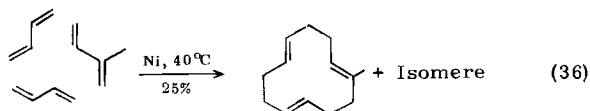


Neben zwanzig-, vierundzwanzig-, achtundzwanziggliedrigen Ringen usw. bilden sich auch die um zwei C-Atome ärmeren vinyl-substituierten Ringe. Ausbeuten bis zu 6 % *Sechszehnring* konnten Leuchte und Lehmkuhl<sup>[78]</sup> durch Verwendung geeigneter Lösungsmittel-Kombinationen mit Nickel-Katalysatoren erzielen. Der Vorteil bei dieser Synthese ist, daß als einziges Nebenprodukt Cyclododecatrien entsteht. Mittelgroße und große Ringe lassen sich in Ausbeuten bis zu 15 % über die Metathese-Reaktion an Molybdän-Katalysatoren darstellen [Gl. (35)]<sup>[79]</sup>.

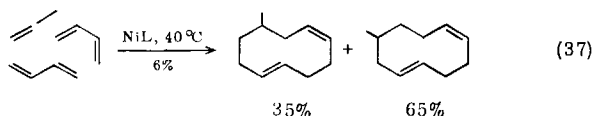


## 2.2. Katalytische Darstellung methyl- und alkyl-substituierter acht-, zehn- und zwölfgliedriger Ringe

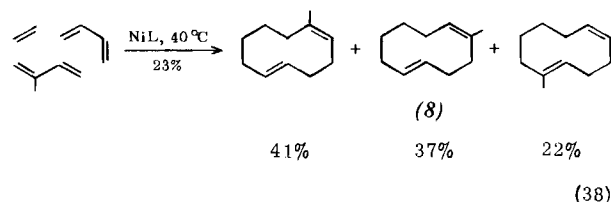
Die katalytische Darstellung der genannten Ringe gelingt durch Kreuzoligomerisation, Mischoligomerisation oder eine Kombination beider Reaktionen. Unter Kreuzoligomerisation verstehen wir die Oligomerisation von ungesättigten Verbindungen desselben Typs, aber mit verschiedenen Substituenten oder Konfigurationen, z. B. die Cyclodimerisation von Butadien und Isopren (1 : 1) zu 1-Methyl-1,5-cyclooctadien oder die Cyclodimerisation von *trans*- und *cis*-Piperylen (1 : 1) zu *cis*-3,4-Dimethyl-1,5-cyclooctadien. Als Mischoligomerisation wird eine Oligomerisation von ungesättigten Verbindungen verschiedenen Typs, z. B. die Cyclotrimerisation von Butadien mit Äthylen (2 : 1) zu *cis,trans*-1,5-Cyclodecadien oder von 2-Butin mit Butadien (2 : 1) zu 1,2,3,4-Tetramethyl-5-vinyl-1,3-cyclohexadien angesehen. In Gl. (36)–(39) sind einige Ausbeuten und Selektivitäten von solchen Reaktionen, die mit Triphenylphosphitnickel-Katalysatoren durchgeführt wurden, zusammengestellt.



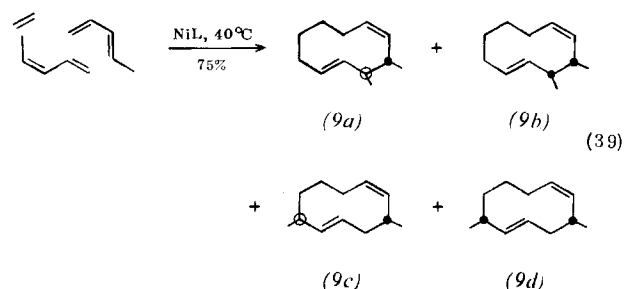
Die Kreuzcyclotrimerisation von Butadien und Isopren<sup>[81, 82]</sup> ist in Gl. (36) wiedergegeben, während Gl. (37) ein Beispiel für eine Mischcyclotrimerisation ist<sup>[80]</sup>, bei



der sich zusätzlich offenkettige Mischtrimere bilden. Gl. (38) zeigt die Kreuz-Misch-Cyclotrimerisation von Butadien, Isopren und Äthylen<sup>[80, 81]</sup>. Am Nickel-Katalysator ohne phosphorhaltigen Liganden bildet sich als einziges Kreuz-Misch-Trimeres (8).



Misch- und Kreuz-Misch-Cyclotrimerisationen treten in einem Gemisch von *cis*- und *trans*-Piperylen mit Äthylen auf<sup>[80]</sup>. (9a) und (9b) entstehen aus je zwei Molekülen *cis*- oder *trans*-Piperylen und einem Molekül Äthylen, (9c) und (9d) aus je einem Molekül *cis*- und *trans*-Piperylen und einem Molekül Äthylen [Gl. (39)].



Wir synthetisierten nahezu alle möglichen Mono- und Dimethyl-Derivate der vier-, sechs-, acht-, zehn- und zwölfgliedrigen Ringe, um

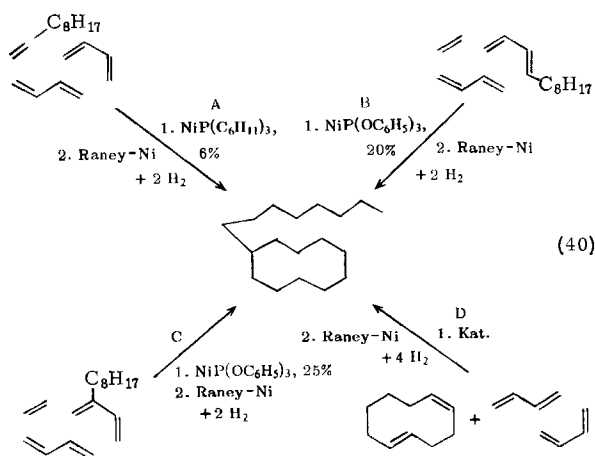
1. die präparative Ausweitung der nickel-katalysierten Ringsynthesen nach dem Baukastenprinzip zu untersuchen,
2. weitere Informationen über den Reaktionsablauf zu erhalten, indem wir bevorzugt die Methylgruppe als Störfaktor im 1,3-Dien, in den Monoolefinen oder in den Zwischenkomplexen betrachteten.

Um die Strukturen und Konfigurationen sämtlicher mono- und dimethyl-substituierter Ringe exakt festzulegen, waren zwei Identifikationsreaktionen von erheblicher Bedeutung:

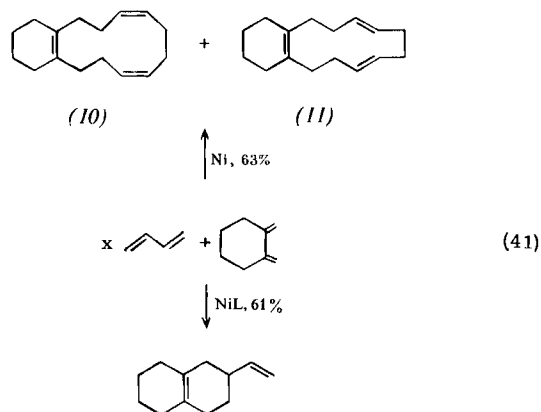
1. Die thermische<sup>[48, 49]</sup> und katalytische<sup>[47, 50]</sup> Cope-Umlagerung von 1,5-Dienen und

2. die Methyleneinschiebungsreaktion (s. Abschnitt 2.3). Die effektive und reproduzierbare Trennung der Isomeren bei den gaschromatographischen Untersuchungen ist eine unumgängliche Voraussetzung.

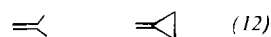
Wie die Methylgruppen lassen sich auch größere Alkylgruppen in die Olefine einführen. Die Variationsbreite dieser katalytischen Ringsynthesen nach dem Baukastenprinzip soll am Beispiel der Synthese von Octylcyclodecan<sup>[13, 20]</sup> gezeigt werden [Gl. (40)].



Als Katalysator für Reaktionsweg D dient  $\text{Ni}(\text{COD})_2$ . Die Ausbeute beträgt 15 %, bezogen auf umgesetztes Butadien. Gl. (41) zeigt weitere Beispiele<sup>[82]</sup>. (10) ist das einzige katalytisch gebildete Derivat des all-*cis*-1,5,9-Cyclododecatriens.

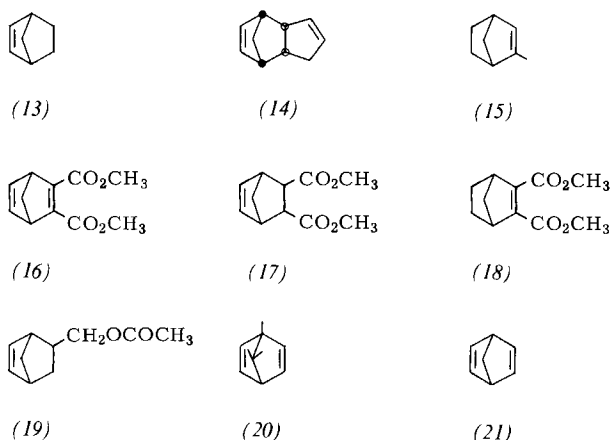


Verbindungen wie Isobuten und Cyclopenten reagieren am Nickel-Ligand-Katalysator praktisch nicht mit Butadien, während Systeme wie (12) und (13) erhöhte Reaktions-

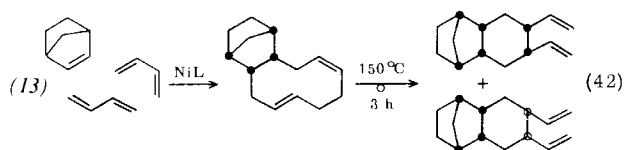


bereitschaft aufweisen<sup>[83]</sup>. Diese ist u. a. offensichtlich auf die Spannung im Olefin zurückzuführen<sup>[84]</sup>.

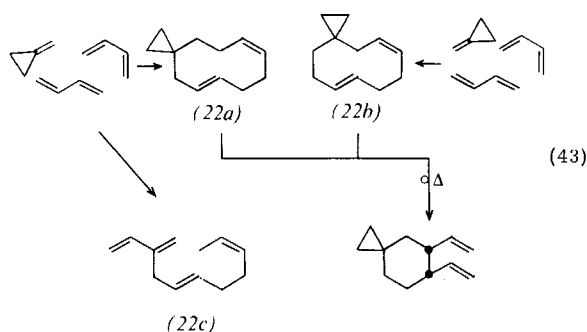
Die Bicyclo[2.2.1]hept-2-ene (13)–(21) wurden an Nickel-Ligand-Katalysatoren mit Butadien zur Reaktion gebracht<sup>[83]</sup>. (17) und (19) lagen als *exo-endo*-Gemische vor. Es bilden sich Derivate des *cis,trans*-1,5-Cyclodecadiens. Gl. (42) zeigt die Reaktion von Norbornen (13).



Dicyclopentadien (14) reagiert katalytisch nur mit der gespannten Doppelbindung. Bicycloheptene mit tri- oder tetrasubstituierter Doppelbindung wie (15) oder (18) oder mit sterischer Hinderung wie (20) lassen sich nicht mehr mit Butadien mischligomerisieren. Norbornadien (21) kann mit jeder Doppelbindung einzeln quasi als Monoen reagieren, wobei man sowohl die 2:1- als auch die 4:1-Addukte isolieren kann.



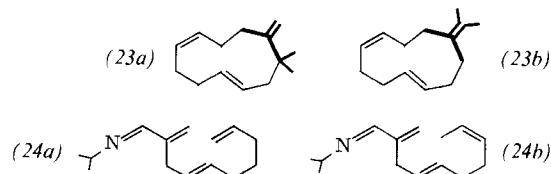
Während sich mit dem Bicyclo[2.2.1]hepten-System ausschließlich cyclische Produkte bilden, kann man in den folgenden Beispielen durch entsprechende Wahl des phosphorhaltigen Liganden am Nickel-Katalysator die Pro-



duktverteilung weitgehend steuern. So führt z. B. die katalytische Mischligomerisation von Butadien mit Methylencyclopropan (Darstellung s.<sup>[85]</sup>) bei Verwendung von Tri(2-

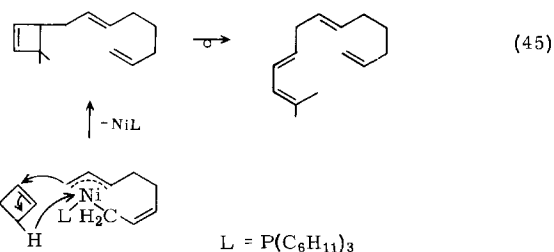
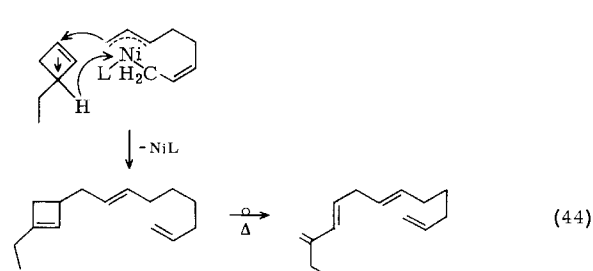
biphenyl)phosphit weit überwiegend zu den Spirododecadienen (22a) und (22b), während man mit Tricyclohexylphosphan zu 90% das offenkettige 2:1-Addukt (22c) erhält [Gl. (43)].

Mit 1,1-Dimethylmethylencyclopropan<sup>[86]</sup> erhält man neben Spirododecadienen u. a. die elfgliedrigen Ringe (23a) und (23b). *N*-Isopropyl-2-methylenaziridin<sup>[87]</sup> führt bei der Mischligomerisation mit Butadien zu ähnlichen cyclischen und offenkettigen Produkten wie Methylencyclopropan<sup>[83]</sup>, u. a. zu (24a) und (24b).



Butadien ergibt bei der Mischligomerisation mit 3-Äthylcyclobuten und mit 3,3-Dimethylcyclobuten neben den „normalen“ substituierten Cyclodecadienen Cyclobuten-Derivate, die thermisch leicht in offenkettige Tetraene umlagern und deren Strukturen auf einen anderen Reaktionsablauf schließen lassen [Gl. (44) bzw. (45)].

Bei der Kreuzcyclooligomerisation und der Mischcyclooligomerisation gibt es prinzipiell zwei Extremsituationen: 1. Die Moleküle A und B setzen sich unabhängig voneinander in Parallel-Reaktionen mit verschiedenen Geschwindigkeiten am Katalysator um. In diesem Fall kann die unterschiedliche Reaktivität von A und B über die Konzentration beeinflusst werden.



2. Die Moleküle A und B reagieren in verschiedenen Schritten von Konsekutivreaktionen. So könnte B etwa erst dann mit dem Katalysator reagieren, wenn er durch Umsetzung mit A verändert worden ist. Trotzdem läßt sich die Reaktionsfolge in einigen Fällen durch die Einführung von Substituenten in A und/oder B umkehren [vgl. z. B. Gl. (6) und Gl. (23); weitere konkrete Beispiele s.<sup>[88]</sup>].

### 2.3. Die Methyleneinschiebungsreaktion

Am Beispiel von 1- und 3-Methyl-1,5-cyclooctadien soll die Nützlichkeit der Methyleneinschiebungsreaktion bei der Identifizierung katalytisch gebildeter Mono- und Dimethyl-Derivate gezeigt werden. Etwa 2% Diazomethan – durch die geringe Konzentration wird eine zwei- und mehrfache Reaktion praktisch vermieden – werden in 1- und/oder 3-Methyl-1,5-cyclooctadien gelöst. Bei der Belichtung mit einer Hg-Dampf-Lampe schiebt sich das gebildete Singulett-Methylen ohne Unterschied in jede Art von C—H-Bindung praktisch statistisch ein, weshalb ein Amerikaner es „the most democratic reagent in Organic Chemistry“ nannte. Daneben bilden sich durch Reaktion mit Doppelbindungen auch Cyclopropan-Derivate, die sich durch Erhitzen von 1- oder 3-Methylcyclooctadien mit Diazomethan in Gegenwart von Kupferpulver<sup>[89]</sup> gezielt darstellen und somit im Gemisch der Methyleneinschiebungsprodukte identifizieren lassen. Ein besonderer Vorteil ist, daß die Strukturen und Konfigurationen der ursprünglich eingesetzten Olefine erhalten bleiben<sup>[81][\*]</sup>.

Diese Reaktion des Diazomethans wurde von Meerwein<sup>[90]</sup> entdeckt und im Hinblick auf die Verwendbarkeit zur Identifizierung nächsthöherer Homologer von Doering<sup>[91]</sup>, Dvoretzky<sup>[92]</sup> und insbesondere von Schomburg<sup>[93]</sup> weiter untersucht.

Durch die Reaktion von Methylen mit 1- und 3-Methyl-1,5-cyclooctadien konnten wir in geringen Mengen alle Dimethyl- und Äthyl-Derivate des *cis,cis*-1,5-Cyclooctadiens im Gemisch darstellen und von allen die Retentionsindizes in Kapillarsäulen bestimmen. Die weitere Identifizierung geschah auf chemischem Wege und durch Vergleich mit katalytisch gebildeten Produkten (s. Abb. 1).

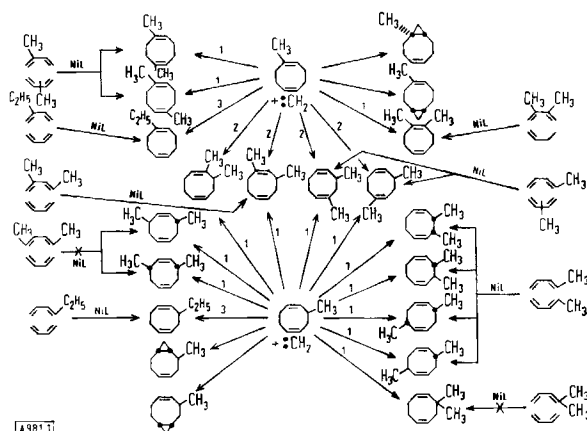


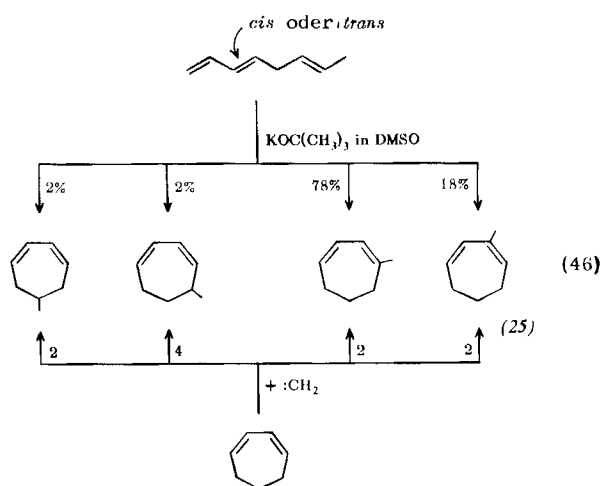
Abb. 1. Methyleneinschiebungsprodukte von 1- und 3-Methyl-1,5-cyclooctadien. Zusätzlich wird die mögliche katalytische Synthese gezeigt [81]. Die Zahlen auf den Pfeilen geben das statistische Gewicht an, mit dem die Isomere sich bilden.

Dies sei kurz erläutert. So gibt es nur vier Isomere, die sich bei der Methyleneinschiebung sowohl aus 1- als auch aus 3-Methyl-1,5-cyclooctadien bilden können. 1,4- und

[\*] Schwierigkeiten bei der Methyleneinschiebungsreaktion haben sich bisher nur mit *cis*- und *trans*-Hexatrien ergeben. Erst durch Vorschalten eines Glasfensters, welches die Strahlung bis zu einer Wellenlänge von 300 nm abschirmt, konnte die Isomerisierung der Triene verhindert werden<sup>[72]</sup>.

1,7-Dimethyl-cyclooctadien lassen sich durch Kreuzdimerisation von Isopren und Piperylen darstellen; 1,3-Dimethyl-cyclooctadien wurde durch Kreuzdimerisation von Butadien mit 2-Methyl-1,3-pentadien erhalten. Das vierte Isomere kann demnach nur 1,8-Dimethyl-cyclooctadien sein. Zudem können die katalytisch gebildeten, achtegliedrigen Dimeren des Isoprens durch Methyleneinschiebungsreaktion nur aus 1-Methyl-cyclooctadien und die des Piperylens nur aus 3-Methyl-cyclooctadien dargestellt werden, in völliger Übereinstimmung mit dem Experiment.

Eine offene Frage war noch die Anordnung der beiden Methylgruppen in 3,4-, 3,7- und 3,8-Stellung des 1,5-Cyclooctadiens. Ihre *cis*- oder *trans*-Stellung wurde u. a. indirekt nachgewiesen durch Cope-Umlagerung der entsprechenden viergliedrigen Ringe<sup>[47]</sup> und <sup>1</sup>H-NMR-Untersuchungen der PdCl<sub>2</sub>-Komplexe der achtegliedrigen Ringe<sup>[94]</sup>. Rückschlüsse auf die Strukturen können oft auch aus dem Retentionsverhalten der Isomere gezogen werden<sup>[95]</sup>.



Die Strukturen und Konfigurationen der Mono- und Dimethyl-Derivate des *cis,trans*-1,5-Cyclodecadiens, des *cis*-1,2-Divinylcyclohexans, des *trans*-1,4,9-n-Decatriens<sup>[80,81]</sup>, des *trans,trans,trans*-, *trans,trans,cis*- und *trans,cis,cis*-1,5,9-Cyclodecatriens<sup>[81,82]</sup> sowie der Trimethyl-Derivate des *cis*- und *trans*-3,4-Divinylcyclohexans aus all-*trans*-2,4,6-Octatrien und methyl-substituierten 1,3-Dienen<sup>[51,71]</sup> wurden auf gleiche Art und Weise bestimmt. Alle 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5-, 1,6- und 1,7-Dimethyl-Derivate des Cyclodecans konnten paarweise zugeordnet werden<sup>[81,82]</sup>.

Aus Octatrienen, die aus Butadien an aminmodifizierten Nickel<sup>[96,97]</sup> oder Palladium-Katalysatoren<sup>[98,99]</sup> leicht dargestellt werden können, lassen sich durch Isomerisierung insbesondere zwei der vier Methyl-1,3-cycloheptadiene synthetisieren. Zuech et al.<sup>[100]</sup> sowie Kloosterziel et al.<sup>[101]</sup> verwendeten Amide als Katalysatoren; bessere Ergebnisse konnten mit Kalium-tert.-butanolat in DMSO<sup>[102]</sup> bei 60°C erzielt werden<sup>[103]</sup> [Gl. (46)].

Durch partielle Hydrierung läßt sich in guten Ausbeuten 1-Methylcyclohepten gewinnen<sup>[20]</sup>.

Über die Methyleneinschiebungsreaktion (statistisches Gewicht der Bildung der einzelnen Isomere und Retentionsverhalten) sowie die Untersuchung des Maleinsäureanhy-



drid(MSA)-Adduktes von (25) konnten alle vier Isomeren schnell und sicher ohne Isolierung aller Isomeren zugeordnet werden. Wie dieses letzte Beispiel zeigt, lassen sich durch Kombination von Katalyse und cyclisierender Isomerisierung auch siebengliedrige Ringe leicht darstellen.

### 3. Zum Reaktionsablauf von C—C-Verknüpfungen in Übergangsmetall-Komplexen

In diesem Abschnitt sollen die Gemeinsamkeiten verschiedener Reaktionen anhand einfacher, überschaubarer Begriffe besprochen werden.

Nyholm stellte in zwei Übersichtsartikeln<sup>[104, 105]</sup> vom Standpunkt des Anorganikers dar, welche wesentlichen Faktoren die Struktur und Reaktivität eines Metall-Komplexes bestimmen. In anderen Zusammenfassungen werden zumeist nur einige Aspekte diskutiert<sup>[6, 106–117]</sup>.

Im folgenden sollen insbesondere die Symmetrie-Kontrolle und die sich daraus ergebenden Probleme besprochen werden.

#### 3.1. Zur Symmetrie-Kontrolle metall-katalysierter C—C-Verknüpfungen

Gerade die katalytisch leicht durchführbaren Vierringsynthesen waren in den letzten Jahren Gegenstand wissenschaftlicher Kontroversen.  $[2\pi + 2\pi]$ -Cycloadditionen sind nach den Woodward-Hoffmann-Regeln<sup>[118]</sup> als suprafacialer Prozeß thermisch nicht erlaubt, photochemisch jedoch möglich. Nach einer Hypothese von Mango und Schachtschneider<sup>[119, 120]</sup> – „forbidden-to-allowed-catalysis“ – werden diese Reaktionen in Metall-Komplexen erlaubt, weil d-Orbitale passender Symmetrie Elektronen aufnehmen und abgeben können. Die Autoren nehmen ein beliebiges MO-Schema an und vernachlässigen, daß es – und damit die Korrelationsmöglichkeit – essentiell abhängig ist von: 1. der Geometrie des Übergangszustandes, 2. der Elektronenanzahl und 3. den weiteren Liganden am Metall.

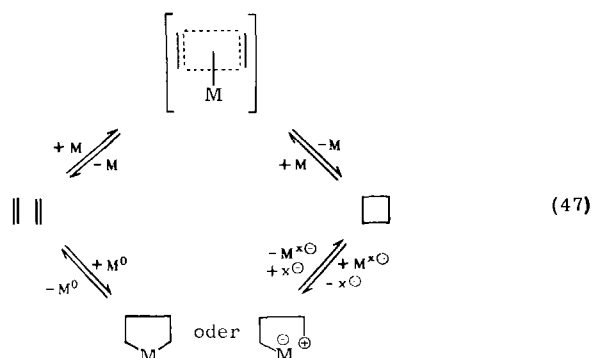


Abb. 2. Zur metall-katalysierten Synthese von Cyclobutan aus Äthylen.

Das MO-Schema muß deshalb berechnet<sup>[121–123]</sup> oder – wenn möglich – experimentell<sup>[124, 125]</sup> belegt werden (Schwierigkeiten dabei s. <sup>[125–127]</sup>).

Mit z.T. gravierenden Variationen vertreten auch andere Autoren<sup>[128–130]</sup> die Ansichten von Mango und Schacht-

schneider. Nach alternativen, durch Experimente gestützten Interpretationen verläuft die Reaktion stufenweise (Abb. 2).

Nach einer Hypothese von Mango<sup>[131]</sup> zur *cis*-1,2-Divinyl-cyclobutanbildung aus Butadien an Metall-Katalysatoren ergibt sich – sinngemäß übertragen auf Piperylen – das in Gl. (48) gezeigte Bild (konzertierte Reaktion). (28) entsteht jedoch abweichend von dieser Vorstellung aus je einem Molekül *cis*- und *trans*-Piperylen und (4) aus zwei Molekülen *trans*-Piperylen. Wir nehmen einen stufenweisen Reaktionsablauf an, in dem jeder Schritt ein konzertierter Prozeß, nämlich eine Cyclisierung zu einem Metallring<sup>[132]</sup>, sein kann.

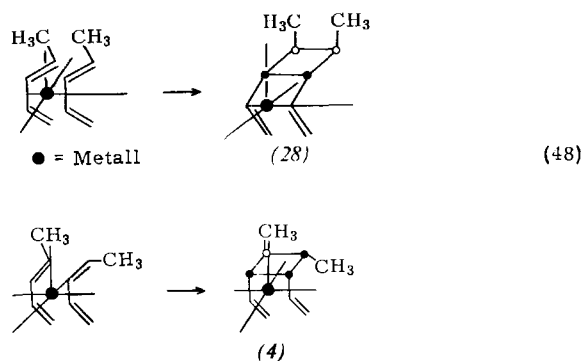


Abbildung 3 zeigt die stereochemischen Gesetzmäßigkeiten bei der Vierring- und Achtringsynthese aus je zwei Molekülen *cis*- oder *trans*- sowie je einem Molekül *cis*- und *trans*-Piperylen.

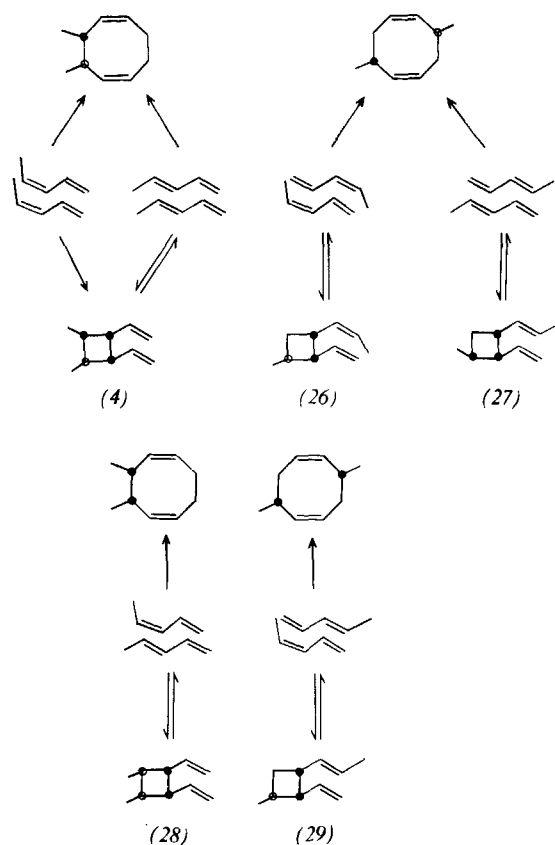
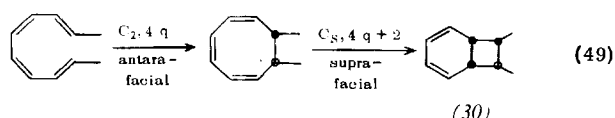


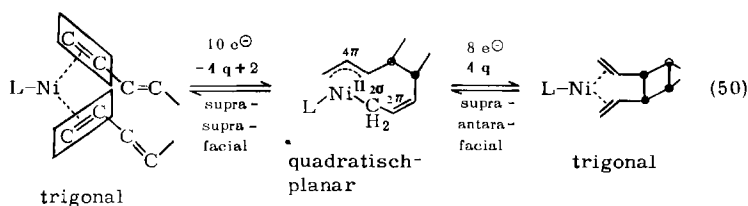
Abb. 3. Bildung vier- und achtgliedriger Ringe aus *cis*- und *trans*-Piperylen an Nickel-Ligand-Katalysatoren [47].

Eine z. B. über den viergliedrigen Ring (4) verlaufende Isomerisierung<sup>[\*]</sup> des *cis*-Piperyls zu *trans*-Piperylen erschwerete zunächst die Zuordnungen. Die stereochemischen Gesetzmäßigkeiten sind jedoch sicher nachweisbar durch Spaltung der viergliedrigen Ringe in *cis*- und *trans*-Piperylene am Tri(2-biphenyl)phosphitnickel-Katalysator bei 50 Torr. Die neben dem achtegliedrigen Ring entstehenden 1,3-Diene werden sofort aus dem Reaktionsgemisch entfernt, so daß sie nicht isomerisieren können [z. B. über ein Gleichgewicht mit dem viergliedrigen Ring (4)].

Die Annahme, daß die Vierringsynthese an Katalysatoren zwar stufenweise verläuft, jeder Schritt jedoch ein konzentrierter symmetrie-kontrollierter Prozeß sein soll, ist nur auf den ersten Blick ein Widerspruch. Zur Verdeutlichung unserer Hypothese soll die Vierringbildung aus *trans,cis,cis,trans*-2,4,6,8-Decatetraen nach Huisgen et al.<sup>[133]</sup> herangezogen werden [Gl. (49)].



Analog dazu nehmen wir für die Bildung von (4) an [Gl. (50)]<sup>[71]</sup>, daß der erste Schritt ( $10e^- = 4q + 2$  Elektronen vom 1,3-Dien + 2 Elektronen vom Metall =  $4q + 2$ -Prozeß) supra-supra-facial und der zweite ( $8e^- = 4$  Elektronen der  $\pi$ -Allylgruppe + 2 Elektronen der Ni-C-Bindung +  $2\pi$ -Elektronen der Doppelbindung =  $4q$ -Prozeß) supra-antara-facial verläuft. Eine antara-antara-faciale gefolgt von einer antara-supra-facialen Verknüpfung würde zum gleichen Ergebnis führen; die Methylgruppen in der  $C_8$ -Kette würden jedoch axial statt äquatorial stehen.

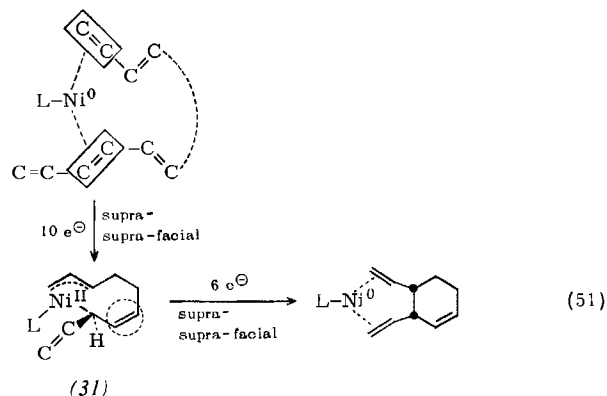


Die C—C-Verknüpfungen finden demnach außerhalb der Komplexsphäre statt, während innerhalb lediglich die erforderlichen Redoxprozesse ablaufen (zur Annahme „formaler Redoxprozesse“ s. [3, 5]).

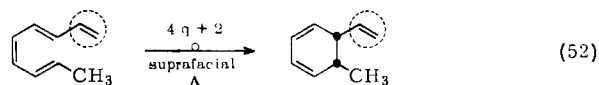
Für die Stereochemie von (30) und von (4) ist es ohne Belang, ob die Vierringe durch thermische oder katalytische Reaktion erhalten wurden. Der Unterschied der Reaktionen besteht u. a. darin, daß das Metall bei der katalytischen C—C-Verknüpfung im ersten Schritt noch zusätzlich zwei Elektronen in das  $\pi$ -System abgibt. Im Falle der thermischen Vierringbildung ist die Symmetrie-Kontrolle durch direkte Konjugation (die beiden „*trans*-Piperylene“ sind durch eine C—C- $\sigma$ -Bindung „verknüpft“), bei der katalytischen Reaktion durch „Verknüpfung“ der Piperylene-

[\*] Eine ebenfalls – wahrscheinlich schnellere – bereits bei Bildung und Spaltung der  $C_8$ -Kette mögliche Isomerisierung von *cis*- zu *trans*-Piperylen soll hier nicht besprochen werden.

ne über das Metall gegeben. Ein schrittweiser Reaktionsablauf wird also sowohl für die Umlagerung des hochgespannten Cubans<sup>[134]</sup> (s. u.) als auch für die Cyclodimerisation des Piperyls, bei der nur eine geringe thermodynamische Triebkraft vorhanden ist, vorgeschlagen.

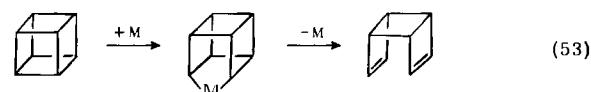


Ist die im Komplex (31) [Gl. (51)] eingekreiste *cis*-Doppelbindung nicht an der oxidierenden C—C-Verknüpfung<sup>[\*]</sup> beteiligt (2 Elektronen weniger,  $4q + 2$ -Prozeß), so erhält man in einer supra-supra-facialen Reaktion, wie das Expe-



riment und Modellbetrachtungen bestätigen, aus Butadien und *trans*-1,3,5-Hexatrien *cis*-3,4-Divinylcyclohexen und aus Butadien und *cis*-1,3,5-Hexatrien *trans*-3,4-Divinylcyclo-

lohexen (z. B.  $6e^- = 4$  Elektronen der  $\pi$ -Allylgruppe + 2 Elektronen der Ni—C-Bindung =  $4q + 2$ -Prozeß).



Die zusätzliche Vinylgruppe beschleunigt zwar die reduzierende C—C-Verknüpfung, ist aber nicht als  $\pi$ -System direkt an der Umlagerung beteiligt. Dies ist zu vergleichen mit dem in Gl. (52) gezeigten thermisch verlaufenden Ringschluß. Symmetrieerlaubten Umlagerungen im Liganden-

[\*] Die vom Autor gewählten Bezeichnungen reduzierende oder oxidierende C—C-Verknüpfung und ebenso nucleophiler oder elektrophiler Ligandenaustausch beziehen sich jeweils auf die reagierende Bindung im Kohlenwasserstoff (s. Abschnitt 3.2).

system müssen symmetrierlaubte Prozesse am Metall entsprechen (s. z. B. [134]).

Abschließend sei bemerkt, daß die bei der Cyclodimerisation des Piperyls gefundenen Gesetzmäßigkeiten für die erste C—C-Verknüpfung auch für die dimethyl-substituierten *cis,trans*-1,5-Cyclodecadiene<sup>[80,81]</sup> und *cis*-3,4-Divinylcyclohexene<sup>[51,71]</sup> gelten.

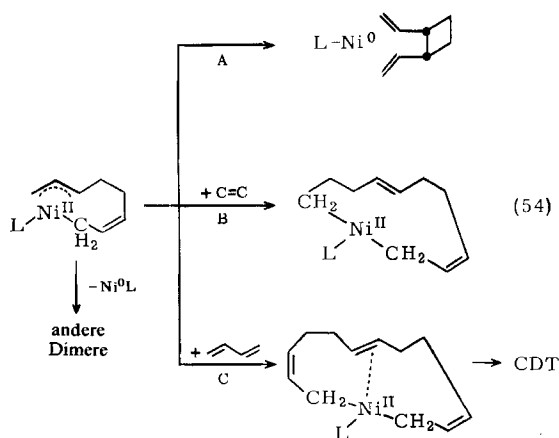
Der stufenweise Reaktionsablauf wurde auch von anderen Autoren gefordert. So zeigten *Cassar, Eaton* und *Halpern*<sup>[135]</sup>, daß das hochgespannte Cuban an Rhodium-Komplexen über ein Metallacyclopentan-System als Zwischenstufe zu *syn*-Tricyclooctadien weiterreagiert [Gl. (53)].

In neuester Zeit konnte bei der Cyclodimerisation von Bicycloheptadien an Iridium-Komplexen eine Metallacyclopentan-Verbindung (durch Röntgen-Strukturuntersuchung und durch chemische Umwandlung in das Cyclobutan-Derivat) als Zwischenstufe der katalytischen Vierringbildung nachgewiesen werden<sup>[136]</sup>. Die Aussage, daß die Ringschlußreaktion stufenweise abläuft, gestattet keine Rückschlüsse, ob die Symmetrieregeln auf metall-katalysierte Reaktionen anwendbar sind.

### 3.2. Weitere allgemeine Gesichtspunkte

Im vorigen Abschnitt ist bei der schrittweisen Bildung von *cis*-1,2-Divinylcyclobutan jeweils ein Redoxprozeß zwischen dem Metall-Zentralatom und den Liganden angenommen worden, wobei im ersten Schritt eine Oxidation des nullwertigen Metalls (reduzierende C—C-Verknüpfung) und im zweiten Schritt eine Reduktion des Metalls (oxidierende C—C-Verknüpfung) erfolgt.

Einen spontanen Redoxvorgang zwischen Metall und Liganden unter Änderung der Anordnung der Liganden nehmen *Collman et al.*<sup>[137]</sup> anhand von IR-Untersuchungen bei Kobalt-Komplexen an (siehe auch<sup>[165]</sup>).

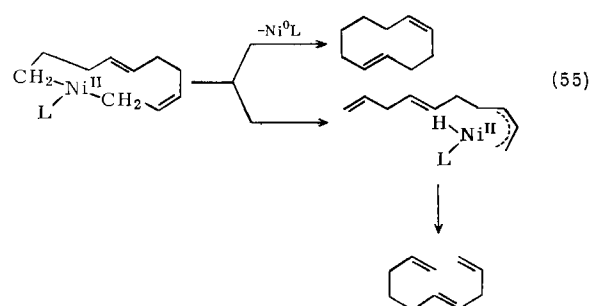


Es laufen an Nickel-Katalysatoren aber auch eine Reihe von z. B. C—C- oder C—H-Verknüpfungsreaktionen ab, bei denen das Metall seine Oxidationsstufe nicht ändert: 1. nucleophiler Ligandenaustausch (an Ni<sup>II</sup>) und 2. elektrophiler Ligandenaustausch (an Ni<sup>0</sup>).

Diese Reaktionen stehen miteinander in Konkurrenz; welche von ihnen eintritt, wird vom gesamten Ligandenfeld

abhängig sein. Besonders interessant sind die Fälle, bei denen nur ein Parameter geändert wird.

So lassen sich die elektronischen Effekte von Phosphanen und Phosphiten in  $\text{LNi}(\text{CO})_3$ -Komplexen nach *Tolman*<sup>[138]</sup> mit der  $\nu_{\text{CO}}(\text{A1})$ -Frequenz der Komplexe korrelieren. Dieser elektronische Einfluß der Liganden in Nickel-Katalysatoren soll hier am Beispiel der Mischoligomerisation von Butadien und Äthylen sowie eines Teilschrittes der Mischoligomerisation von Isopren und Äthylen diskutiert werden. Im ersten Schritt bildet sich dabei am Nickel immer die C<sub>8</sub>-Kette aus den 1,3-Dienen (erst nach Oxidation des Metalls vermag z. B. das Äthylen zu reagieren) (Abb. 4). Ob bei der gleichzeitigen Einwirkung von z. B. Äthylen und Butadien im nächsten Schritt nun eine Attacke der disubstituierten Doppelbindung (Reaktion A) oder ein Angriff von Äthylen unter nucleophilem Ligandenaustausch (Reaktion B) oder ein Angriff von Butadien (Reaktion C) [Gl. (54)] erfolgt, hängt von den durch den Liganden gegebenen elektronischen Verhältnissen ab. Aus Gl. (55) geht hervor, wie die nach Gl. (54), Reaktion B, erhaltene C<sub>10</sub>-Kette am Nickel durch oxidierende C—C-Verknüpfung *cis,trans*-1,5-Cyclodecadien ergibt und durch nucleophilen Ligandenaustausch und anschließende oxidierende C—H-Verknüpfung in 1,4,9-Decatrien übergeht.



Beim Tri(2-biphenyl)phosphit können z. B. auch sterische Effekte wirksam werden, die zum einen den Zutritt weiterer

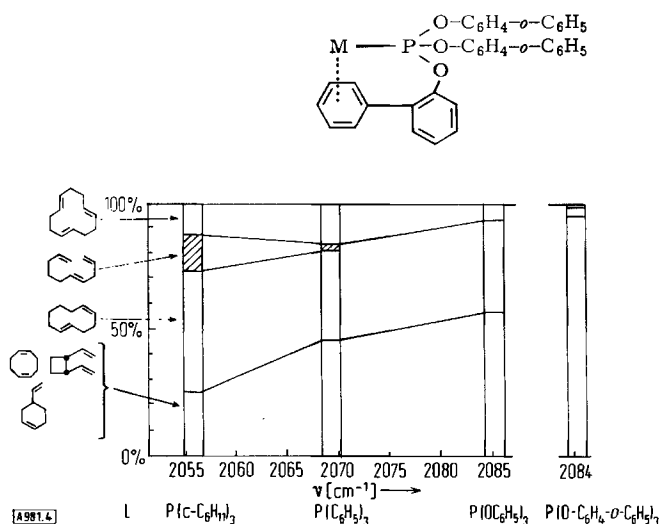
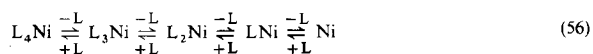


Abb. 4. Einfluß des Liganden L auf die Produktverteilung bei der  $\text{LNi}$ -katalysierten Mischtrimerisation von Butadien und Äthylen [s. Gl. (54) und (55)]. Als Maß für die elektronischen Effekte des Liganden L wurde die  $\nu_{\text{CO}}(\text{A1})$ -Frequenz von  $\text{LNi}(\text{CO})_3$  gewählt. (Je mehr C<sub>10</sub>-Verbindungen entstehen, um so höher ist der Anteil offenkettiger C<sub>10</sub>-Verbindungen<sup>[131]</sup>) Reaktionsbedingungen: 40°C, Molverhältnis Butadien : Äthylen = 1 : 1.

Liganden erschweren und zum anderen einen Abbau des Komplexes im Sinne von Gl. (56) verhindern<sup>[139]</sup>. Außerdem ist bei diesem Liganden ein Chelat-Effekt (und damit ein zusätzlicher elektronischer Effekt) möglich.



Bei der Mischdimerisation von Isopren mit Äthylen hängt die Bildung offenkettiger und/oder cyclischer Dimethyl-C<sub>10</sub>-Verbindungen vom Phosphan oder Phosphit und/oder von der Stellung der Methylgruppe in der  $\pi$ -Allylgruppe ab [Gl. (57)]. Die Stellung der Methylgruppe in (33) begünstigt die Ni<sup>II</sup>-Konfiguration so stark, daß praktisch nur offenkettige Produkte entstehen. Beim Komplex (32) dagegen ist die Bildung offenkettiger und/oder cyclischer Produkte eine Funktion des elektronischen Charakters des Liganden L.

Auch das Ausmaß der Bildung des Iso- und n-Heptangerüsts bei der Mischdimerisation von Butadien mit Propylen an phosphan- oder phosphithaltigen Allylpalladiumchlorid-AlX<sub>3</sub>-Katalysatoren<sup>[140]</sup> hängt vom Liganden ab [Gl. (58)].

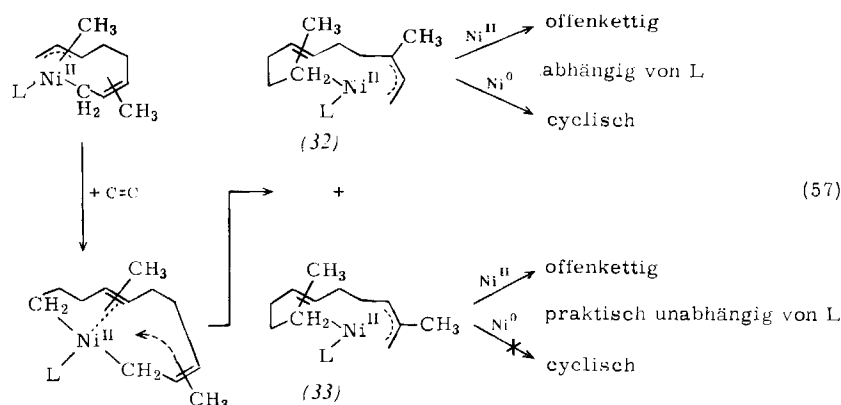
Der Einfluß des Liganden im Komplex (32) kann so interpretiert werden, daß entweder die Bildung des Ni<sup>0</sup>-

Danach wäre es verständlich, wenn das Atom C-1 den nucleophilen, das Atom C-2 aber den elektrophilen Angriff am Metall vorzöge. Diese Argumentation basiert auf Grundlagen der Grenzorbital-Theorie von Fukui<sup>[141]</sup>, wonach an der Stelle des größten Koeffizientenquadrates im HOMO (höchstes besetztes Molekül-Orbital) oder LUMO (niedrigstes nichtbesetztes Molekül-Orbital) elektronenabgebende bzw. -aufnehmende Wechselwirkungen bevorzugt sind (Zusammenfassung s. <sup>[142]</sup>).

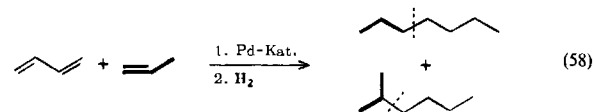
Insgesamt gesehen ist es reizvoll zu versuchen, mit Hilfe der Grenzorbital-Theorie auch allgemeine, zunächst qualitative Aussagen über die Reaktivität von Olefinen in metallkatalysierten Prozessen zu gewinnen. Dazu sind zunächst grobe Vereinfachungen erforderlich, und es wird z. Z. geprüft, inwieweit die erhaltenen qualitativen Aussagen noch sinnvoll sind<sup>[20]</sup>.

#### 4. Ausblick

Es war beabsichtigt, im vorliegenden Fortschrittsbericht die gemeinsamen Aspekte metall-katalysierter Reaktionen herauszuarbeiten. Dabei sollte besonders gezeigt werden,



Komplexes (oxidierende C—C-Verknüpfung zu cyclischen Verbindungen) oder die Bildung des Ni<sup>II</sup>-Komplexes (nucleophiler Ligandenaustausch =  $\beta$ -H-Eliminierung in (32) und anschließende oxidierende C—H-Verknüpfung zu offenkettigen Verbindungen) bevorzugt wird.

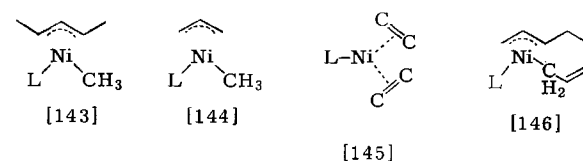


Die Bildung des Iso- oder n-Heptangerüsts könnte so gedeutet werden, daß das Propylen je nach Ligand den Komplex nucleophil oder elektrophil angreift. Die Koeffizienten im HOMO und LUMO von Propylen haben nach CNDO-Rechnungen folgende Werte (das Quadrat der Koeffizienten ist ein Maß für die Elektronendichte)<sup>[\*]</sup>:

	C-1	C-2	1	2
LUMO	0.68	-0.72	CH <sub>2</sub> =CH—CH <sub>3</sub>	
HOMO	0.71	0.63		

[\*] Herrn Dr. F. Mark danke ich für die Berechnung.

daß Metall-Komplexe nicht nur geeignete Matrizen sind, um Reaktionen in bestimmter räumlicher Anordnung ablaufen zu lassen; man kann die Metall-Komplexe vielmehr als Hilfssubstituenten auffassen, die in das  $\pi$ -System eingeführt werden und dadurch dessen elektrophiles oder nucleophiles Verhalten fördern oder gar „umpolen“. Der Hilfssubstituent „Metall-Komplex“ ist insofern noch von besonderem Wert, weil er durch Änderung der Elektronenkonfiguration diese „Umpolung“ im Verlaufe der einzelnen Verknüpfungsschritte erlaubt. Durch zusätzliche Liganden am Metall ergeben sich weitere Einflußmöglichkeiten.



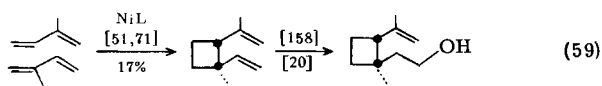
Die Aufklärung katalytischer Prozesse erfordert eine Vielfalt von Untersuchungen. So wurden z. B. eine Reihe von

Edukt-, Produkt- und Zwischenprodukt-Komplexen dargestellt und ihr Verhalten studiert<sup>[143–147]</sup>.

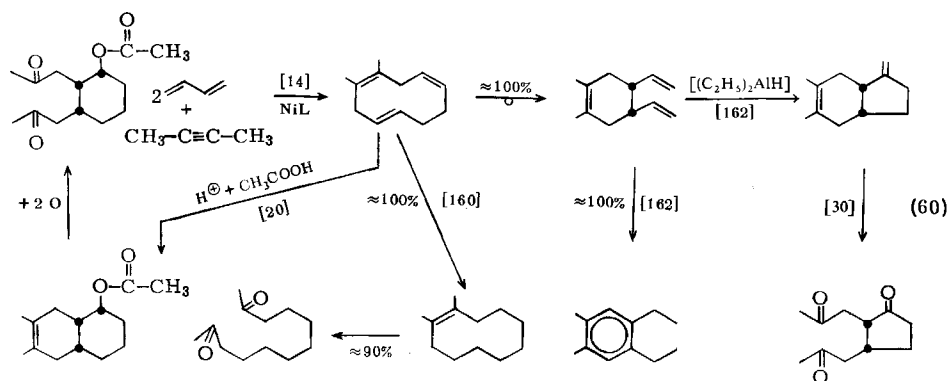
Auch in kinetischen Untersuchungen und Konkurrenzversuchen wurde geprüft, ob z. B. isolierte Zwischenprodukt-Komplexe im Haupt- oder Nebenschluß der Reaktion liegen oder ob kinetische oder thermodynamische Kontrolle vorherrscht.

Bisher ist jedoch ein weiterer wichtiger Punkt stark vernachlässigt worden: Es fehlen nahezu sämtliche thermodynamischen Daten für z. B. Alkylmetall- und Allylmetall-Verbindungen (siehe u. a. <sup>[106, 148]</sup>).

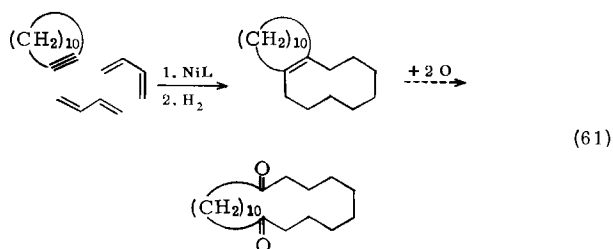
Während in den vergangenen Jahren die metall-katalysierten Reaktionen insbesondere für petrochemische Prozesse wie Darstellung von Aldehyden und Alkoholen<sup>[149, 150]</sup>, Acetaldehyd<sup>[151]</sup>, C<sub>12</sub>-Dicarbonsäuren oder C<sub>12</sub>-Lactam<sup>[152]</sup>, Olefinen<sup>[153, 154]</sup> und  $\alpha$ -Olefinen<sup>[155–157]</sup> im Vordergrund des Interesses standen, werden metall-katalysierte Umsetzungen in Zukunft sicherlich in immer stärkerem Maße auch für die Herstellung von Feinchemikalien allgemein und insbesondere in der Riechstoff- und pharmazeutischen Industrie an Bedeutung gewinnen. Ebenso werden katalytische Reaktionen sicherlich zur Synthese oder Teilsynthese von Naturstoffen (z. B. von Terpenen aus Isopren) herangezogen werden. Als Beispiel mag die zweistufige Synthese des Sexuallockstoffes des Wollkäfers angeführt werden [Gl. (59)]<sup>[158, 20]</sup>. Die erste Stufe ist metall-katalysiert, die Addition von  $>\text{B}-\text{H}$  metall-induziert.



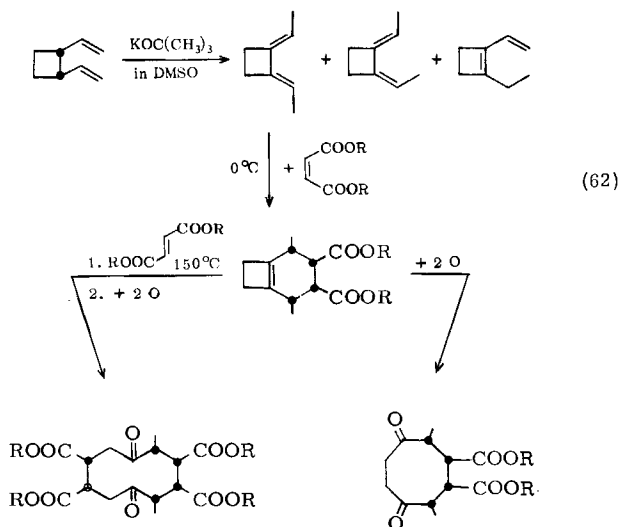
Eine große Palette von Verbindungen wird auch durch Verwendung katalytisch gebildeter Substanzen als Ausgangsverbindungen für organische Synthesen zugänglich. Dies haben wir u. a. intensiv an 4,5-disubstituierten *cis,cis,trans*-Cyclodecatrienien untersucht [Gleichung (60)]<sup>[76, 159–162]</sup>.



Außer 2-Butin wurden zahlreiche Mono- und Dialkine eingesetzt. Cyclische Alkine gestatten durch die Kombination katalytischer und stöchiometrischer Reaktionen eine Ringerweiterung, z. B. um acht C-Atome [Gl. (61)]<sup>[163]</sup>.



Ebenso lassen sich ausgehend von *cis*-1,2-Divinylcyclobutan interessante Synthesen ausführen. Gl. (62) zeigt Beispiele<sup>[164]</sup>.



Dem Direktor des Max-Planck-Instituts für Kohlenforschung, Herrn Prof. Dr. G. Wilke, danke ich auch im Namen meiner Mitarbeiter sehr herzlich für die Unterstützung unserer Arbeiten sowie für viele wertvolle Diskussionen und Ratschläge. Besonders hervorheben möchte ich, daß unsere Arbeiten auch nach meinem Wechsel zur Gesamthochschule Essen weiterhin ideell und finanziell gefördert wurden. Für

die kollegiale Unterstützung bei der Ausführung und Interpretation der Massen-, IR- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektren sowie der gaschromatographischen Analysen möchte ich den Herren Dr. D. Henneberg, Prof. Dr. E. G. Hoffmann, Dr. J.

Leitich, Dr. G. Schomburg und ihren Mitarbeitern vielmals danken. Für wertvolle Hinweise bin ich Herrn Prof. Dr. H. Bock (Frankfurt) und meinem Kollegen Priv.-Doz. Dr. H. Lehmkuhl zu besonderem Dank verpflichtet.

Eingegangen am 8. Oktober 1973 [A 981]

- [1] W. Reppe: *Chemie und Technik der Acetylen-Druck-Reaktionen*. Verlag Chemie, Weinheim 1952.
- [2] W. Reppe, N. v. Kutepow u. A. Magin, *Angew. Chem.* 81, 717 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* 8, 727 (1969).
- [3] G. Wilke et al., *Angew. Chem.* 75, 10 (1963); *Angew. Chem. internat. Edit.* 2, 105 (1963).
- [4] H. Müller, D. Wittenberg, H. Seibt u. E. Scharf, *Angew. Chem.* 77, 318 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* 4, 327 (1965).
- [5] G. Wilke et al., *Angew. Chem.* 78, 157 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* 5, 151 (1966).
- [6] G. Henrici-Olivé u. S. Olivé, *Angew. Chem.* 83, 121 (1971); *Angew. Chem. internat. Edit.* 10, 105 (1971).
- [7] G. N. Schrauzer, P. Glockner u. S. Eichler, *Angew. Chem.* 76, 28 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* 3, 185 (1964).
- [8] E.-A. Reinsch, *Theor. Chim. Acta* 11, 296 (1968).
- [9] E.-A. Reinsch, *Theor. Chim. Acta* 17, 309 (1970).
- [10] H. B. W. Reed, *J. Chem. Soc.* 1954, 1931.
- [11] W. Brenner, P. Heimbach, H.-J. Hey, E. W. Müller u. G. Wilke, *Liebigs Ann. Chem.* 727, 161 (1969).
- [12] B. Bogdanović, P. Heimbach, M. Kröner, G. Wilke, E. G. Hoffmann u. J. Brandt, *Liebigs Ann. Chem.* 727, 143 (1969).
- [13] P. Heimbach u. G. Wilke, *Liebigs Ann. Chem.* 727, 183 (1969).
- [14] W. Brenner, P. Heimbach u. G. Wilke, *Liebigs Ann. Chem.* 727, 194 (1969).
- [15] P. M. Maitlis, *Pure App. Chem.* 30, 427 (1972).
- [16] C. W. Bird: *Transition Metal Intermediates in Organic Synthesis*. Academic Press, New York 1967.
- [17] B. Bogdanović, M. Kröner u. G. Wilke, *Liebigs Ann. Chem.* 699, 1 (1966).
- [18] H. Lehmkuhl u. W. Leuchte, *J. Organometal. Chem.* 23, C30 (1970); *Liebigs Ann. Chem.* 1973, 692.
- [19] W. B. Hughes, US-Pat. 3668086 (1972), Phillips Petroleum.
- [20] P. Heimbach, unveröffentlicht.
- [21] H. Meerwein u. E. Geschke, *J. Prakt. Chem. N. F.* 147, 203 (1936).
- [22] I. Ono u. K. Kihara, *Hydrocarbon Process.* 46, 147 (1967).
- [23] G. N. Schrauzer, *Advan. Organometal. Chem.* 2, 1 (1964).
- [24] H. Breil, P. Heimbach, M. Kröner, H. Müller u. G. Wilke, *Makromol. Chem.* 69, 18 (1963).
- [25] A. Carbonaro, *Chim. Ind. (Milano)* 55, 244 (1973).
- [26] A. Carbonaro, A. Greco u. G. Dal'Asa, *Tetrahedron Lett.* 1967, 2037; *J. Organometal. Chem.* 20, 177 (1969).
- [27] J. P. Candlin u. W. H. Janes, *J. Chem. Soc. C* 1968, 1856.
- [28] A. Yamamoto, K. Morifuji, S. Ikeda, T. Saito, Y. Uchida u. A. Misono, *J. Amer. Chem. Soc.* 90, 1878 (1968).
- [29] T. Yamamoto, A. Yamamoto u. S. Ikeda, *Bull. Chem. Soc. Jap.* 45, 1104 (1972).
- [30] A. Carbonaro u. A. Greco, *J. Organometal. Chem.* 25, 477 (1970).
- [31] J. Buchkremer, Dissertation, Universität Bochum 1973; E. Koerner von Gustorf, J. Buchkremer, Z. Pfaffer u. F.-W. Grevels, *Angew. Chem.* 83, 249 (1971); *Angew. Chem. internat. Edit.* 10, 260 (1971); E. Koerner von Gustorf, J. Buchkremer, Z. Pfaffer u. F.-W. Grevels, *DBP* 2105627 (1970).
- [32] C. Wu u. H. Swift, *J. Catal.* 24, 510 (1972).
- [33] N. A. Maly et al., Symposium on New Routes to Olefins. Division of Petroleum Chemistry, Inc., Amer. Chem. Soc., Boston Meeting, April 1972, Bd. 17, Nr. 2, B 95; Menapace et al., *DOS* 1951180 (1970).
- [34] R. Giezyński, S. Giezyński u. S. Dzierżowski, *Przem. Chem.* 51, 601 (1972).
- [35] P. Heimbach, W. Scheidt u. K. Tani, unveröffentlicht.
- [36] P. S. Chekrii et al., *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci. (Übers. von Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.)* 1973, 1521.
- [37] D. Wittenberg, H. Lautenschlager, N. v. Kutepow, F. Meier u. H. Seibt, *Frans. Pat.* 1350644 (1962), Badische Anilin- & Soda-Fabrik.
- [38] G. W. Parshall, *J. Amer. Chem. Soc.* 90, 1669 (1968); A. D. Allen u. F. Bottomley, *Accounts Chem. Res.* 1, 360 (1968).
- [39] W. Kopp, Dissertation, Universität Bochum 1970.
- [40] H. Lehmkuhl u. D. Reinehr, *J. Organometal. Chem.* 34, 1 (1972).
- [41] E. J. Corey u. E. Hamanaka, *J. Amer. Chem. Soc.* 89, 2758 (1967).
- [42] E. J. Corey u. H. A. Kirst, *J. Amer. Chem. Soc.* 94, 667 (1972).
- [43] E. J. Corey u. E. K. W. Wat, *J. Amer. Chem. Soc.* 89, 2757 (1967).
- [44] E. J. Corey u. E. A. Broger, *Tetrahedron Lett.* 1969, 1779.
- [45] H. Breil u. G. Wilke, *Angew. Chem.* 82, 355 (1970); *Angew. Chem. internat. Edit.* 9, 367 (1970).
- [46] R. Baker, B. N. Blackett u. R. C. Cookson, *J. C. S. Chem. Comm.* 1972, 802.
- [47] H.-J. Hey, Dissertation, Universität Bochum 1969.
- [48] E. Vogel, *Liebigs Ann. Chem.* 615, 1 (1958).
- [49] G. S. Hammond u. C. D. de Boer, *J. Amer. Chem. Soc.* 86, 899 (1964); W. v. E. Doering, *Special Lectures, XXIII. Internat. Congr. Pure Appl. Chem. Bd. 3, S. 237* (1971). Butterworths, London 1971.
- [50] P. Heimbach u. H.-J. Hey, *Angew. Chem.* 82, 550 (1970); *Angew. Chem. internat. Edit.* 9, 528 (1970).
- [51] W. Wiese, Dissertation, Universität Bochum 1972.
- [52] N. Calderon et al., *J. Macromol. Sci. C* 7 (1), 105 (1972); *Makromol. Chem.* 154, 21 (1972).
- [53] E. G. Chepaikin u. M. L. Khidkel, *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci. (Übers. von Izv. Akad. Nauk USSR, Ser. Khim.)* 1972, 1052.
- [54] G. N. Schrauzer, *Advan. Catal. Relat. Subj.* 18, 373 (1968).
- [55] A. Carbonaro, F. Cambisi u. G. Dall'Asta, *J. Org. Chem.* 36, 1443 (1971).
- [56] F. W. Hoover u. R. V. Lindsey, Jr., *J. Org. Chem.* 34, 3051 (1969).
- [57] D. R. Coulson, *J. Org. Chem.* 37, 1253 (1972).
- [58] L. G. Cannell, *J. Amer. Chem. Soc.* 94, 6867 (1972).
- [59] R. Noyori, T. Ishigami, N. Hayashi u. H. Takaya, *J. Amer. Chem. Soc.* 95, 1674 (1973).
- [60] P. Binger, *Synthesis*, im Druck.
- [61] R. Noyori et al., *J. Amer. Chem. Soc.* 92, 5780 (1970); 94, 4018 (1972).
- [62] H.-G. Nüssel, Dissertation, Universität Bochum 1970.
- [63] J. Furukawa et al., *Bull. Chem. Soc. Jap.* 44, 1956 (1971); *Tetrahedron Lett.* 1972, 1211.
- [64] F. Thömel, Dissertation, Universität Bochum 1970.
- [65] P. Heimbach, K.-J. Ploner u. F. Thömel, *Angew. Chem.* 83, 285 (1971); *Angew. Chem. internat. Edit.* 10, 276 (1971).
- [66] P. Heimbach u. W. Zaar, unveröffentlicht.
- [67] K. Alder et al., *Liebigs Ann. Chem.* 593, 1 (1955).
- [68] W. R. Roth u. B. Peltzer, *Liebigs Ann. Chem.* 685, 56 (1965).
- [69] W. Ring, *DOS* 1902274 (1970), Chemische Werke Hüls.
- [70] P. Heimbach, W. Ring u. W. Zaar, unveröffentlicht.
- [71] H. Buchholz, P. Heimbach, H.-J. Hey, H. Selbeck u. W. Wiese, *Coord. Chem. Rev.* 8, 129 (1972).
- [72] P. Heimbach u. K.-H. Scholz, unveröffentlicht.
- [73] M. Englert, P. W. Jolly u. G. Wilke, *Angew. Chem.* 83, 84 (1971); *Angew. Chem. internat. Edit.* 10, 77 (1971).
- [74] S. Otsuka, A. Nakamura, T. Yamagata u. K. Tani, *J. Amer. Chem. Soc.* 94, 1037 (1972).
- [75] R. J. De Pasquall, *J. Organometal. Chem.* 32, 381 (1971).
- [76] P. Heimbach, *J. Synth. Org. Chem. Jap.* 31, 299 (1973).
- [77] A. Miyake, H. Kondo, M. Nishino u. S. Tokizane, *Special Lectures, XXIII. Internat. Congr. Pure Appl. Chem. Bd. 6, S. 201* (1971). Butterworths, London 1971.
- [78] H. Lehmkuhl u. W. Leuchte, unveröffentlicht.
- [79] E. Wassermann, D. A. Ben-Efraim u. R. Wolovsky, *J. Amer. Chem. Soc.* 90, 3286 (1968); siehe auch R. Wolovsky, *ibid.* 92, 2132 (1970); D. A. Ben-Efraim, C. Batich u. E. Wassermann, *ibid.* 92, 2133 (1970).
- [80] H. Buchholz, Dissertation, Universität Bochum 1971.
- [81] P. Heimbach: *Advances in Homogeneous Catalysis. Bd. 2*. Tamburini, Mailand, und Pergamon Press, Oxford, im Druck.
- [82] H. Selbeck, Dissertation, Universität Bochum 1972.
- [83] R.-V. Meyer, Dissertation, Universität Bochum 1973.
- [84] N. S. Zefirov u. V. I. Sokolov, *Russ. Chem. Rev. (Übers. von Usp. Khim.)* 36, 87 (1967).
- [85] R. Köster, S. Arora u. P. Binger, *Synthesis* 1971, 322.
- [86] W. v. E. Doering u. A. H. Hoffmann, *J. Amer. Chem. Soc.* 76, 6162 (1954); W. Rahman u. H. G. Kuivila, *J. Org. Chem.* 31, 772 (1966).
- [87] C. Pollard u. R. Parcel, *J. Amer. Chem. Soc.* 73, 2925 (1951); M. Ettlinger u. F. Kennedy, *Chem. Ind. (London)* 1956, 166.
- [88] P. Heimbach, *Coord. Chem. Rev.*, im Druck.

- [89] K. R. Kopecky, G. S. Hammond u. P. A. Leermakers, J. Amer. Chem. Soc. 84, 1015 (1962).
- [90] H. Meerwein et al., Ber. Deut. Chem. Ges. 75, 1610 (1942).
- [91] W. v. E. Doering, R. G. Buttery, R. G. Laughlin u. N. Chaudhuri, J. Amer. Chem. Soc. 78, 3224 (1956).
- [92] I. Dvoretzky, D. B. Richardson u. L. R. Durrett, Anal. Chem. 35, 545 (1963).
- [93] G. Schomburg, Anal. Chim. Acta 38, 45 (1967); J. Chromatogr. 23, 18 (1966).
- [94] P. Heimbach u. M. Molin, J. Organometal. Chem. 49, 483 (1973).
- [95] G. Schomburg, J. Chromatogr. 23, 1 (1966); Advan. Chromatogr. 6, 211 (1968); G. Schomburg u. D. Henneberg, Z. Anal. Chem. 236, 279 (1968).
- [96] P. Heimbach, Angew. Chem. 80, 967 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 882 (1968).
- [97] R. Baker, D. E. Halliday u. T. N. Smith, Chem. Commun. 1971, 1583.
- [98] N. Hagihara et al., Tetrahedron Lett. 1967, 2451; Bull. Chem. Soc. Jap. 41, 25415 (1967).
- [99] E. J. Smutny, J. Amer. Chem. Soc. 89, 6793 (1967); Amer. Chem. Soc., Div. Petrol. Chem., Prep. 14, 100 (1969).
- [100] E. A. Zuech, D. L. Crain u. R. F. Kleinschmidt, J. Org. Chem. 33, 771 (1968).
- [101] H. Kloosterziel u. J. A. A. von Drunen, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 88, 1084, 1471 (1969).
- [102] D. Martin, A. Weise u. H. J. Niclas, Angew. Chem. 79, 340 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 318 (1967).
- [103] W. Fleck, Dissertation, Universität Bochum 1971.
- [104] R. S. Nyholm, Proc. Chem. Soc. 1961, 273.
- [105] R. S. Nyholm, Proc. Int. Congr. Catal. 3rd 1964, 25.
- [106] F. R. Hartley, Angew. Chem. 84, 657 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 596 (1972); Chem. Rev. 73, 163 (1973).
- [107] R. Mason, Special Lectures, XXIII. Internat. Congr. Pure Appl. Chem. Bd. 6, S. 31 (1971). Butterworths, London 1971.
- [108] C. A. Tolman, Chem. Soc. Rev. 1, 337 (1972).
- [109] J. Halpern, Accounts Chem. Res. 3, 386 (1970).
- [110] J. P. Collman, Advan. Organometal. Chem. 7, 53 (1968).
- [111] J. Halpern, Proc. Int. Congr. Catal. 3rd 1964, 146.
- [112] F. Heck, Advan. Chem. Ser. 49, 181 (1965).
- [113] F. Heck, Accounts Chem. Res. 2, 10 (1969).
- [114] P. Cossee, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas. 85, 1151 (1966).
- [115] R. P. Hughes u. J. Powell, J. Organometal. Chem. 30, C45 (1971).
- [116] R. P. Hughes u. J. Powell, J. Organometal. Chem. 34, C51 (1972).
- [117] R. Ugo, Coord. Chem. Rev. 3, 319 (1968).
- [118] R. B. Woodward u. R. Hoffmann, Angew. Chem. 81, 797 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 781 (1969).
- [119] F. D. Mango u. J. H. Schachtschneider, J. Amer. Chem. Soc. 93, 1123 (1971).
- [120] F. D. Mango, Advan. Catal. Relat. Subj. 20, 291 (1970).
- [121] R. Traummüller, Dissertation, Universität Wien 1969.
- [122] A. Veillard, Chem. Commun. 1969, 1022.
- [123] D. A. Brown u. A. Owens, Inorg. Chim. Acta 5, 675 (1971).
- [124] C. D. Cook u. K. Siegbahn, J. Amer. Chem. Soc. 93, 1904 (1971).
- [125] J. C. Green et al., Chem. Commun. 1970, 1121.
- [126] J. H. Hillier et al., Chem. Commun. 1970, 1316; siehe auch Chem. Phys. Lett. 9, 570 (1971).
- [127] M.-M. Rohmer u. A. Veillard, J. C. S. Chem. Commun. 1973, 250.
- [128] R. G. Pearson, Accounts Chem. Res. 4, 152 (1971).
- [129] G. L. Caldow u. R. A. McGregor, J. Chem. Soc. A 1971, 1654.
- [130] W. Th. A. M. van der Lugt, Tetrahedron Lett. 1970, 2281.
- [131] F. D. Mango, Tetrahedron Lett. 1969, 4813.
- [132] R. Traummüller, O. E. Polansky, P. Heimbach u. G. Wilke, Chem. Phys. Lett. 3, 300 (1969).
- [133] R. Huisgen, A. Dahmen u. H. Huber, J. Amer. Chem. Soc. 89, 7130 (1967); Tetrahedron Lett. 1969, 1461; A. Dahmen u. R. Huisgen, ibid. 1969, 1465.
- [134] D. R. Eaton, J. Amer. Chem. Soc. 90, 4272 (1968).
- [135] L. Cassar, P. E. Eaton u. J. Halpern, J. Amer. Chem. Soc. 92, 3515 (1970).
- [136] A. R. Fraser et al., J. Amer. Chem. Soc. 95, 597 (1973).
- [137] J. P. Collman, P. Farnham u. G. Dolcetti, J. Amer. Chem. Soc. 93, 1790 (1971).
- [138] C. A. Tolman, J. Amer. Chem. Soc. 92, 2953 (1970).
- [139] C. A. Tolman, J. Amer. Chem. Soc. 92, 2956 (1970).
- [140] T. Ito, T. Kawai u. Y. Takami, Tetrahedron Lett. 1972, 4775.
- [141] K. Fukui, Accounts Chem. Res. 4, 57 (1971).
- [142] R. F. Hudson, Angew. Chem. 85, 63 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 36 (1973).
- [143] H. Schenkluhn, Dissertation, Universität Bochum 1971.
- [144] B. Bogdanović, H. Bönemann u. G. Wilke, Angew. Chem. 78, 591 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 582 (1966).
- [145] P. W. Jolly, I. Tkatchenko u. G. Wilke, Angew. Chem. 83, 328, 329 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 328, 329 (1971).
- [146] B. Barnett, B. Büsssemeyer, P. Heimbach, P. W. Jolly, C. Krüger, I. Tkatchenko u. G. Wilke, Tetrahedron Lett. 1972, 1457.
- [147] H. Bönemann, Special Lectures, XXIII. Internat. Congr. Pure Appl. Chem. Boston 1971, Vol. 6, S. 265. Butterworths, London 1971.
- [148] G. Wilkinson, Pure Appl. Chem. 30, 627 (1972).
- [149] J. Falbe: Carbon Monoxide in Organic Synthesis. Springer, Berlin 1970.
- [150] N. von Kutepow u. H. Kindler, Angew. Chem. 72, 802 (1960).
- [151] J. Smidt et al., Angew. Chem. 74, 93 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 80 (1962).
- [152] G. Wilke in: Ullmanns Encyklopädie der Technischen Chemie. Urban und Schwarzenberg, München 1963, 3. Aufl., Bd. 14, S. 776.
- [153] G. Wilke, B. Bogdanović et al., Brennst.-Chem. 49, 323 (1968); Ind. Eng. Chem. 62, 34 (1970).
- [154] G. Lefebvre u. Y. Chauvin: Aspects of Homogeneous Catalysis. C. Manfredi, Mailand 1970, Bd. 1, S. 108.
- [155] K. Ziegler, Angew. Chem. 72, 829 (1960); siehe auch R. Streck, Dissertation, Technische Hochschule Aachen 1961.
- [156] A. W. Langer, Jr., Symposium on New Routes to Olefins. Division of Petroleum Chemistry, Inc., Amer. Chem. Soc., Boston Meeting, April 1972; G. Henrici-Olivé u. S. Olivé, Angew. Chem. 82, 255 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 243 (1970).
- [157] R. F. Mason, DOS 2234734 (1973), Shell International Research Maatschappij.
- [158] W. E. Billups, J. H. Cross u. C. V. Smith, J. Amer. Chem. Soc. 95, 3438 (1973).
- [159] W. Brenner, P. Heimbach, H.-J. Hey, K.-J. Ploner u. R. Schimpf, Chimia 23, 274 (1969).
- [160] P. Heimbach, Angew. Chem. 78, 983 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 961 (1968).
- [161] P. Heimbach u. R. Schimpf, Angew. Chem. 80, 704 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 727 (1968).
- [162] R. Schimpf u. P. Heimbach, Chem. Ber. 103, 2122 (1970).
- [163] P. Heimbach u. W. Brenner, Angew. Chem. 78, 983 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 961 (1966).
- [164] P. Heimbach u. R. Schimpf, Angew. Chem. 81, 186 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 206 (1969).
- [165] C. P. Brock, J. P. Collman, G. Dolcetti, P. H. Farnham, J. A. Ibers, J. E. Lester u. C. A. Reed, Inorg. Chem. 12, 1304 (1973).