

- [3] Übersichten: G. Courtois, L. Miginac, J. Organomet. Chem. 69, 1 (1974); D. Seebach, K.-H. Geiss, J. Organomet. Chem. Library 1, 1 (1976); H. Ahlbrecht, Chimia 1977, 391.
 [4] D. Seebach, K.-H. Geiss, M. Pohmakot, Angew. Chem. 88, 449 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 437 (1976); S. F. Martin, M. T. Du Priest, Tetrahedron Lett. 1977, 3925; P. W. K. Lau, T. H. Chan, ibid. 1978, 2383.
 [5] D. Seebach, E. J. Corey, A. K. Beck, Chem. Ber. 107, 367 (1974).
 [6] K.-H. Geiss, D. Seebach, B. Seuring, Chem. Ber. 110, 1833 (1977).
 [7] Übersicht: D. Seebach, Angew. Chem. 91, 259 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 239 (1979).

Ligandkonzentrations-Steuerung im System Nickel(0)/Triphenylphosphoran/Butadien^{**}

Von Frank Brille, Paul Heimbach, Joachim Kluth und Hartmut Schenkluhn^[*]

Oligomerisationsgrad und Isomerenverteilung bei der Cyclooligomerisation von Butadien an Nickelkatalysatoren lassen sich durch Zusatz geeigneter Phosphane und Phosphite steuern^[1]. Die Isolierung intermediärer Komplexe sowohl für die Cyclotrimerisation^[2] als auch für die Cyclodimerisation^[3] eröffnet die Möglichkeit, Elementarschritte des katalytischen Geschehens aufzuklären. Wie Art und Anzahl der Elementarschritte durch Zusatz der steuernden Liganden *in situ* beeinflusst werden, haben wir über Ligandkonzentrations-Steuerungskarten zu klären versucht.

Dazu haben wir die Nickel-katalysierte Cyclooligomerisation von Butadien mit unterschiedlichen Konzentrationen des steuernden Liganden durchgeführt und die wechselnde Zusammensetzung der Produkte gaschromatographisch bestimmt. Zur graphischen Darstellung werden auf der Abszisse logarithmisch die Ligand/Metall-Verhältnisse ($\lg [L]_0 / [M]_0$) und auf der Ordinate die Produktverteilung in Mol-% aufgetragen.

Unter der Annahme, daß die Produktverhältnisse der Konzentration der intermediären Komplexe proportional sind und

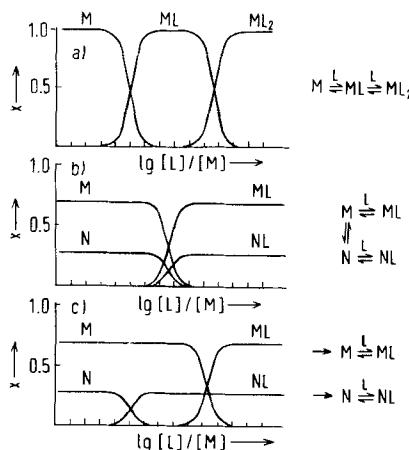


Abb. 1. Typische Titrationskurven a) für die stufenweise Zweifachassoziation des Liganden L an den Metallkomplex M, b) für die Assoziation von L an zwei im Gleichgewicht stehende Metallkomplexe M und N sowie c) für die Assoziation von L an zwei nicht im Gleichgewicht stehende (kinetisch separierte) Metallkomplexe M und N.

[*] Prof. Dr. P. Heimbach [+], Ing. (grad.) F. Brille, Dipl.-Chem. J. Kluth, Dr. H. Schenkluhn [+]
 Universität Essen – Gesamthochschule,
 Fachbereich 8 – Chemie, Organische Chemie I
 Postfach 6843, D-4300 Essen 1

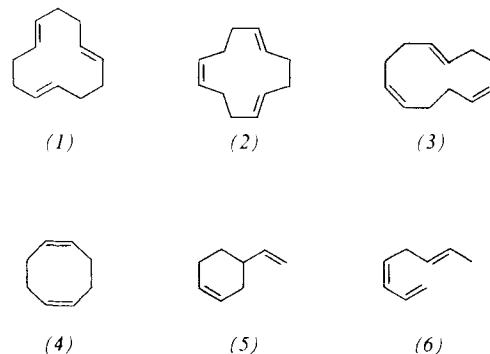
und Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, D-4330 Mülheim/Ruhr

[**] Steuerung metallkatalysierter Reaktionen, 6. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. – 5. Mitteilung: H. Bandmann, P. Heimbach, A. Roloff, J. Chem. Res. (S) 1977, 261; (M) 1977, 3055.

[+] Korrespondenzautoren.

An- sowie Abschaltphänomene vernachlässigt werden dürfen, lassen sich aus den Produktkurven in Analogie zu klassischen Titrationskurven Vorstellungen über die Anzahl der Zwischenprodukte, ihre Beziehung zueinander und ihre Konzentrationen im stationären Zustand gewinnen. Abbildung 1 zeigt drei häufig auftretende Assoziationschemata und die zugehörigen Titrationskurven.

Abbildung 2 ist die Ligandkonzentrations-Steuerungskarte für das System Nickel/Triphenylphosphoran/Butadien^[4]. Je nach $\lg [L]_0 / [Ni]_0$ entstehen die sechs Produkte (1)–(6)^[5] in unterschiedlichen Anteilen. Bei kleinem $\lg [L]_0 / [Ni]_0$ überwiegen die Cyclotrimere (1)–(3), bei höherem die Cyclodimere (4)–(6) [(6) ist in Abb. 2 nicht eingezeichnet, weil sein



Anteil zu gering ist; neben 1,cis-3,trans-6-Octatrien tritt auch 1,trans-3,trans-6-Octatrien auf].

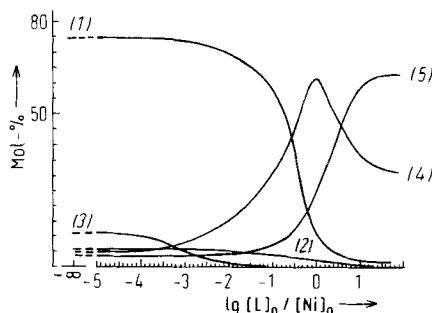


Abb. 2. Ligandkonzentrations-Steuerungskarte für das katalytische System Nickel/Triphenylphosphoran/Butadien; Produktverteilung in Mol-% bezogen auf eingesetztes Butadien bei vollständigem Umsatz. $T=60^\circ\text{C}$. $[Ni]_0 = 40$ mmol/l, $t = 15$ h, $[Ni]_0 : [Butadien]_0 = 1 : 170$, Lösungsmittel Toluol.

Die katalytischen Reaktionen wurden im 10ml-Maßstab durchgeführt, wobei $\lg [L]_0 / [Ni]_0$ gaschromatographisch über das Verhältnis zweier innerer Standards (Tetralin/n-Dodecan) bestimmt wurde (experimentelle Details siehe^[6]).

Um Aussagen über die Steuerung des Oligomerisationsgrades zu erhalten, wurde in einer Teilsteueringskarte die Verteilung der Cyclotrimere und der Cyclodimere gegen $\lg [L]_0 / [Ni]_0$ aufgetragen (Abb. 3a). Man erhält nahezu das typische Bild einer Titrationskurve^[4]; der Vorgang entspricht somit überwiegend einem einfachen Ligandassoziationsprozeß (vgl. Abb. 1a; zur Teilsteueringskarte der Trimere siehe^[6]).

Abbildung 3b zeigt das Verhältnis der Dimere (4)–(6) in Abhängigkeit von $\lg [L]_0 / [Ni]_0$. Hier sind mehrere Assoziationsprozesse zu erkennen. Je nach Produkt tritt die umsteuernde Erstassoziation des Liganden bei verschiedenen Ligand/Metall-Verhältnissen auf. Entsprechend Abbildung 1c sollten demnach die zugehörigen intermediären Komplexe kinetisch separiert sein. Interessant ist zusätzlich, daß sich für (4) und (5) nacheinander zwei Assoziationsprozesse abspielen^[7]. Es ist also für die Interpretation dieser Befunde er-

forderlich, Mehrfachassoziationen des steuernden Liganden und mehrere, teilweise kinetisch separierte intermediäre Komplexe zu postulieren, für die die Geltungsbereiche angegeben werden können^[8].

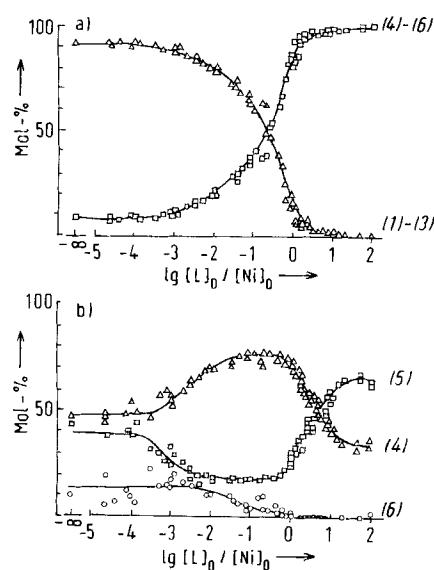


Abb. 3. Teilsteuergartken a) für die Oligomerenverteilung: Produktverteilung in Mol-% bezogen auf umgesetztes Butadien, b) für die Dimerenverteilung: Summe der Dimere gleich 100 %.

Neben der Mechanismenanalyse (Minimalzahl der intermediären Komplexe und deren Kopplung) ergeben sich für die Konzentrations-Steuerungskarten bei homogenen, metallkatalysierten Reaktionen noch folgende Anwendungsmöglichkeiten: 1. Optimierung von katalysierten Prozessen, 2. Vergleich von Katalysatoren, 3. Bestimmung der Randbedingungen für eine Trennung der thermodynamischen und kinetischen Selektivität als Voraussetzung für das Erkennen stoffspezifischer Steuerungen und damit z. B. Trennung des sterischen und elektronischen Einflusses von Liganden^[9].

Eingegangen am 8. Januar 1979 [Z 204a]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 676-22-2 / (2): 706-31-0 / (3): 2765-29-9 / (4): 1552-12-1 / (5): 100-40-3 / (6): 22038-68-2 / Butadien: 106-99-0 / Ni: 7440-02-0.

- [1] a) P. Heimbach, Angew. Chem. 85, 1035 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 975 (1973); b) P. W. Jolly, G. Wilke: The Organic Chemistry of Nickel. Bd. 2. Academic Press, New York 1975.
 [2] P. W. Jolly, G. Wilke: The Organic Chemistry of Nickel. Bd. 1. Academic Press, New York 1974.
 [3] B. Barnett, B. Büssemeyer, P. Heimbach, P. W. Jolly, C. Krüger, I. Tkatchenko, G. Wilke, Tetrahedron Lett. 1972, 1457.
 [4] Es ist zu beachten, daß Abb. 1 die tatsächliche Gleichgewichtskonzentration berücksichtigt. Durch den von uns in den Ligandkonzentrations-Steuerungskarten (Abb. 2 und 3) gewählten Bezug auf die externen L- und M-Mengen (sowie durch ligandabhängige Hemm- und Beschleunigungsphänomene) ergeben sich charakteristische Änderungen von Form und Lage der Kurven.
 [5] Das ebenfalls entstehende Cyclodimer Divinylcyclobutan [1a] lagert sich während der Katalyse in (4) und (5) um und kann nach der von uns gewählten langen Reaktionszeit (vollständiger Umsatz des Butadiens) nicht mehr nachgewiesen werden.
 [6] F. Brille, J. Kluth, H. Schenkluhn, J. Mol. Catal. 5, 27 (1979).
 [7] Für Liganden wie Triphenylphosphin und Phenylidiphenoxypyrophosphin läßt sich sogar ein dreistufiger Assoziationsprozeß nachweisen [8]. Jede weitere Ligandassoziation führt interessanterweise zu einer Umkehr des Produktverhältnisses von (4) und (5).
 [8] J. Kluth, Dissertation, Universität Essen (GHS), voraussichtlich 1979.
 [9] H. Schenkluhn, W. Scheidt, B. Weimann, M. Zähres, Angew. Chem. 91, 429 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, Nr. 5 (1979).

Separation sterischer und elektronischer Effekte in den Reaktionsenthalpien der Assoziation von Phosphorliganden an einen Nickelkomplex^[**]

Von Hartmut Schenkluhn, Walter Scheidt, Bruno Weimann und Manfred Zähres^[†]

In der homogenen Übergangsmetallkatalyse spielen Zusätze von Lewis-Basen (z. B. Phosphane und Phosphite) eine bedeutende Rolle, weil dadurch die katalytischen Reaktionen in weiten Grenzen variiert werden können. Für das Verständnis des steuernden Einflusses sind Daten zur Charakterisierung der Metall-Ligand-Bindung von großem Interesse.

Bisher liegen erst sehr wenige quantitative Ergebnisse vor. An Rhodium(I)-Komplexen wurde die Beschreibung des Bindungscharakters durch Zerlegung in einen überwiegend kovalenten und einen elektrostatischen Anteil versucht^[11]. Eine Parametrisierung des „elektronischen“ und „sterischen“ Ligandeinflusses gelang Tolman^[12]. Mit dieser Methode konnten in kalorimetrischen Untersuchungen an Platin(II)-^[3a] und Nickel(0)-Komplexen^[3b] erste Beispiele für die Dominanz sterischer Ligandeinflüsse gefunden werden. Wir stellen nun

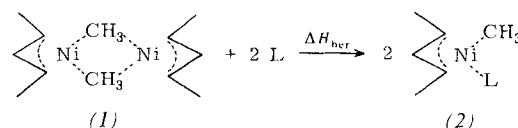


Tabelle 1. Reaktionsenthalpien der Assoziation von Phosphorliganden an (1) (korrigiert um die Mischungswärme der Liganden); Versuchsbedingungen: T = 273 K; (1): 0.05 M in Tetralin, L: Zugabe von 1 M Tetralin-Lösung.

Nr.	Ligand L	χ_j [cm ⁻¹]	Θ_j [°]	ΔH_{exp} [a] [kJ/mol]	ΔH_{ber} [kJ/mol]
1	P(t-C ₄ H ₉)(c-C ₆ H ₁₁) ₂	0.2	171	71	77
2	P(C ₆ H ₅) ₃ [b]	12.6	145	75	112
3	P(t-C ₄ H ₉)(i-C ₃ H ₇) ₂	2.0	167	86	82
4	P(i-C ₃ H ₇) ₃	3.1	160	91	88
5	P(C ₆ H ₅) ₂ (C ₂ H ₅) [b]	10.6	141	99	111
6	P(n-C ₃ H ₇) ₃	4.8	132	103	106
7	P(n-C ₄ H ₉) ₃	4.2	132	108	105
8	P(C ₆ H ₅)(C ₂ H ₅) ₂	7.9	136	110	109
9	P(C ₆ H ₅ CH ₂) ₃ [b]	10.3	165	113	97
10	P(C ₆ H ₅)(CH ₃) ₂	9.2	127	113	116
11	P(C ₂ H ₅) ₃	5.6	132	113	108
12	P(C ₆ H ₅)(O—C ₁₀ H ₁₉) ₂ [c]	16.8	142	117	121
13	P(CH ₃) ₃	8.0	118	120	120
14	P(O—C ₁₀ H ₁₉) ₃ [c]	18.9	140	121	125
15	P(O-i-C ₃ H ₇) ₃	18.9	130	131	131
16	P(O-o-C ₆ H ₄ CH ₃) ₃	28.0	141	134	140
17	P(O-o-C ₆ H ₄ C ₆ H ₅) ₃	28.9	152	140	135
18	P(O—C ₂ H ₅) ₃	20.2	110	142	144
19	P(O-n-C ₄ H ₉) ₃	19.5	112	143	142
20	P(C ₆ H ₅)(O—C ₆ H ₅) ₂	23.7	134	144	136
21	P(C ₆ H ₅) ₂ (O—C ₂ H ₅) [b]	15.5	133	147	(123)
22	P(O—C ₆ H ₅) ₃	29.2	128	148	149

[a] ± 4 kJ/mol. [b] Diese Liganden blieben bei der Ermittlung des funktionalen Zusammenhangs unberücksichtigt. [c] (OC₁₀H₁₉) = O-Methyl.

[*] Dr. H. Schenkluhn [†], Ing. (grad.) M. Zähres
 Universität Essen – Gesamthochschule, Fachbereich 8 – Chemie
 Postfach 6843, D-4300 Essen
 und Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, D-4330 Mülheim/Ruhr
 Ing. (grad.) W. Scheidt, Dr. B. Weimann
 Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, D-4330 Mülheim/Ruhr

[**] Metallorganische Komplexverbindungen, 4. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. Dr. E. Koch, Institut für Strahlenchemie im MPI für Kohlenforschung, danken wir für Hilfe beim Bau der DTA-Apparatur. Als 3., 2. und 1. Mitteilung gelten: P. Heimbach, M. Molin, J. Organomet. Chem. 49, 483 (1973); P. Heimbach, M. Molin, ibid. 49, 477 (1973); P. Heimbach, Angew. Chem. 76, 586 (1964); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 3, 648 (1964).

[+] Korrespondenzautor.