

- [4] C. A. Tolman, Chem. Rev. 77, 313 (1977); der „elektronische“ Parameter χ des Liganden L_i wird dabei IR-spektroskopisch über die induzierte Verschiebung der $\nu_{CO}(A1)$ -Bande des $L_iNi(CO)_3$ -Komplexes bestimmt, der „sterische“ Parameter θ_0 als Kegelöffnungswinkel entsprechender Atomkalotten.
- [5] J. Elsäßer, P. Heimbach, J. Kluth, A. Sisak, H. Schenkluhn, noch unveröffentlicht.
- [6] a) B. Barnett, B. Büssemeier, P. Heimbach, P. W. Jolly, C. Krüger, I. Tkatchenko, G. Wilke, Tetrahedron Lett. 1972, 1457; b) B. Büssemeier, P. W. Jolly, G. Wilke, J. Am. Chem. Soc. 96, 4726 (1974); c) B. Büssemeier, Dissertation, Universität Bochum 1973.

Ligandeigenschafts-Steuerung im katalytischen System Nickel(0)/Butadien/P-Liganden: „Elektronische“ Faktoren bei der Steuerung der Cyclodimerenverteilung^[**]

Von Paul Heimbach, Joachim Kluth, Hartmut Schenkluhn und Bruno Weimann^[*]

Bei der Cyclooligomerisation von Butadien an Nickel-Ligand-Katalysatoren ist die Ligandeigenschafts-Steuerung des Oligomerisationsgrades beim $[L]_0/[Ni]_0$ -Verhältnis von 1 überwiegend „sterischer“ Natur und läßt sich durch entsprechende Assoziationsprozesse deuten^[1]. Wir berichten hier über eine Analyse der Ligandeigenschafts-Steuerung der Cyclodimerenverteilung.

Unter den in Tabelle 1 angegebenen Bedingungen entstehen hauptsächlich die Dimere Vinylcyclohexen (VCH) und

Tabelle 1. Versuchsdaten zur Ligandeigenschafts-Steuerung im katalytischen System Nickel(0)/P-Ligand/Butadien = 1:1:170, $[Ni]_0 = 34 \text{ mmol/l}$, $T = 60^\circ\text{C}$, $t = 48 \text{ h}$. Butadien-Umsatz > 95%; zum experimentellen Vorgehen siehe [5]. VCH = Vinylcyclohexen, COD = 1,5-Cyclooctadien; $Z = 100 \times \text{COD}/(\text{VCH} + \text{COD})$. Das ebenfalls gebildete Cyclodimer Divinylcyclobutan lagert sich während der Katalyse in COD und VCH um und kann nach 48 h nicht mehr nachgewiesen werden [5]. Eingeklammerte Werte wurden in der Regressionsanlage nicht berücksichtigt.

Nr.	L_i	χ [cm ⁻¹]	θ [°]	VCH [%] [a]	COD [%] [a]	Z_{exp}	Z_{ber}	$(v_{\max})_{\text{DIM}}$ [Ni] ₀ [b]
1	P <i>i</i> Bu(<i>i</i> Pr) ₂	2.0	167	32.1	61.6	66	69	nb
2	P(<i>i</i> Pr) ₃	3.1	160	33.5	56.6	63	64	nb
3	P(<i>n</i> Pr) ₃	4.9	139	28.4	56.4	67	58	nb
4	PEt ₃	5.6	132	35.2	55.6	61	55	nb
5	PPhEt ₂	7.9	136	53.9	44.8	45	49	nb
6	PPhMe ₂	9.2	122	54.2	33.6	38	47	nb
7	P(PhCH ₂) ₃	10.3	160	55.1	42.1	43	45	nb
8	PPh ₂ Et	10.6	140	53.5	44.7	45	45	0.57 ± 0.01
9	PPh ₃	12.9	145	24.4	74.4	(75)	(44)	0.89 ± 0.08
10	PPh ₂ (OEt)	15.5	133	51.9	44.2	46	45	0.95 ± 0.06
11	PPh(O- <i>n</i> Bu) ₂	17.3	118	48.4	48.1	50	47	nb
12	PPh(OEt) ₂	18.3	116	41.1	45.8	53	49	nb
13	PPh ₂ (OPh)	18.5	139	20.1	75.7	(79)	(49)	3.30 ± 0.2
14	P(O- <i>n</i> Bu) ₃	19.5	112	47.6	49.0	51	52	nb
15	P(O- <i>i</i> Pr) ₃	19.8	130	46.7	43.3	48	53	0.59 ± 0.01
16	P(OMe) ₃	23.4	107	40.4	53.9	57	65	nb
17	PPh(OPh) ₂	23.7	129	24.5	72.7	74	66	nb
18	P(O- <i>o</i> -Tol) ₃ [c]	28.0	141	7.8	91.6	92	89	5.17 ± 0.9
19	P(O- <i>o</i> -Biph) ₃ [d]	28.9	152	2.5	96.7	97	94	7.49 ± 0.2
20	P(OPh) ₃	29.2	128	8.5	90.9	91	96	4.03 ± 0.5

[a] Rest: unbekannte und offenkettige Butadien-Dimere. [b] v_{\max} (maximale Gesamtreaktionsgeschwindigkeit) definiert für den Umsatzbereich 0–95%. [c] Tol = Toluol. [d] Bip = Biphenyl.

1,5-Cyclooctadien (COD); Abbildung 1 zeigt das Ergebnis der multilinear Regressionsanalyse^[2]. (Zur Definition der „elektronischen“ und „sterischen“ Parameter χ und θ sie-

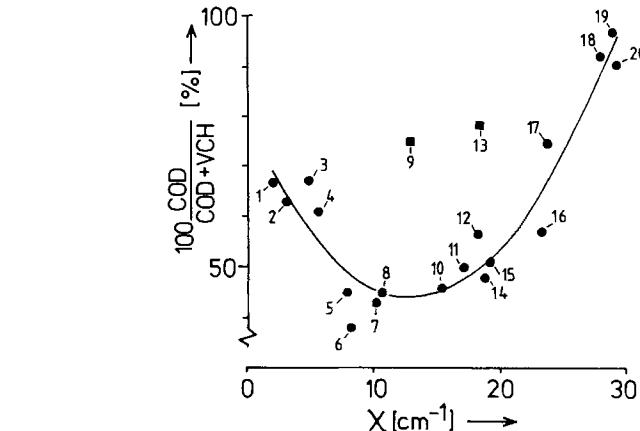
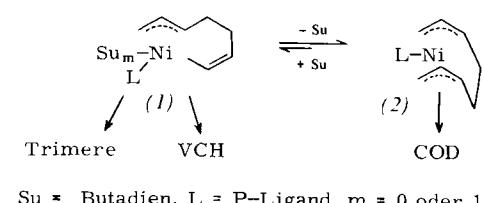


Abb. 1. Dimerenverteilung bei der Cyclooligomerisation von Butadien an Nickel-Ligand-Katalysatoren in Abhängigkeit vom „elektronischen“ Ligandparameter χ . (Versuchsnummern siehe Tabelle 1.)
 $Z_{\text{ber}} = 79.3 - 5.43 \chi + 0.206 \chi^2$ (ohne Nr. 9 und 13)
 $S = 5.41$; $MR = 0.9589$; σ (geschätzt) = 4.0; Steuerungsanteil: 100% „elektronisch“ (S, MR, σ siehe [1]).

he^[1,3].) Für den COD-Anteil ergibt sich im angegebenen Steuerungsbereich ein rein „elektronischer“ Einfluß. Der korrelative Zusammenhang kann durch eine einfache Parabel wiedergegeben werden (Ausnahmen bilden die Liganden PPh_3 und PPh_2OPh).

Als entscheidende katalytische Zwischenstufen für die Steuerung der Dimerenverteilung werden Octadienidyl(ligand)-nickel(II)-Komplexe angenommen (siehe^[1,4]). Anders als bei der Trimerenbildung fällt der starke sterische Einfluß der P-Liganden bei der Steuerung der Dimerenverteilung



Su = Butadien, L = P-Ligand, m = 0 oder 1

[*] Prof. Dr. P. Heimbach [*], Dipl.-Chem. J. Kluth, Dr. H. Schenkluhn [+]
 Universität Essen – Gesamthochschule,
 Fachbereich 8 – Chemie, Organische Chemie I
 Postfach 8643, D-4300 Essen 1
 und Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, D-4330 Mülheim/Ruhr
 Dr. B. Weimann
 Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, D-4330 Mülheim/Ruhr

[+] Korrespondenzautor.

[**] Steuerung metallkatalysierter Reaktionen. 11. Mitteilung. – 10. Mitteilung:
 [1].

wie erwartet weg. Würde das Verhältnis der beiden Cyclodimere COD und VCH allein durch das $\pi,\sigma/\pi,\pi$ -Gleichgewicht der Komplexe (1) und (2) bestimmt (thermodynamische Selektivität^[5]), müßte sich für den Anteil der elektronischen Steuerung ein ähnliches Bild wie bei der Steuerung des Oligomerisationsgrades ergeben (siehe^[1]). Während zunehmender Donorcharakter der P-Liganden (abnehmender χ -Wert) einsinnig auch die Trimerenbildung begünstigt, durchläuft der COD-Anteil in der Dimerenverteilung dabei ein ausgeprägtes Minimum. Demnach kann die Einstellung des $\pi,\sigma/\pi,\pi$ -Gleichgewichtes nicht zur Erklärung des gefundenen Zusammenhangs ausreichen: Zusätzlich muß ein unabhängiger, gegensinniger Effekt berücksichtigt werden.

Als solcher bietet sich eine ligandinduzierte relative Aktivierung oder Hemmung des produktbildenden Reaktionsschrittes zu den Dimeren an (kinetische Selektivität^[5]). Dann sollte die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit der Dimerenbildung (\bar{v}_{\max})_{DIM} aufgrund der relativen Aktivierung oder Hemmung mit der entsprechenden Produktselektivität korrelieren. Wir haben daher bei $[L]_0/[Ni]_0 = 1$ für eine Reihe repräsentativer P-Liganden $\lg((\bar{v}_{\max})_{\text{DIM}}/[Ni]_0)$ ^[6] gegen die Produktselektivität ($\alpha = \lg(\text{COD}/\text{VCH})$) aufgetragen (Abb. 2). Es ergibt sich bemerkenswerterweise ein linearer Zusammenhang.

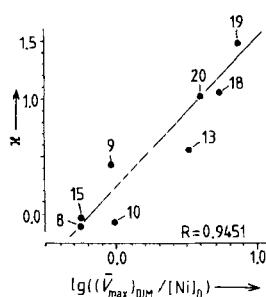


Abb. 2. Reaktivität-Selektivitäts-Diagramm für die Cyclodimere bei der Cyclooligomerisation von Butadien an Nickel-Ligand-Katalysatoren. (Versuchsnummern siehe Tabelle 1.) $x = \lg(\text{COD}/\text{VCH})$.

Der hier diskutierte Umsteuerungsprozeß kann aufgrund der kinetischen Ergebnisse (positive Steigung der Korrelationsgeraden im Reaktivitäts-Selektivitäts-Diagramm^[7]) orbitalkontrolliert sein. Zusätzliche Hinweise auf eine FMO-Kontrolle sehen wir in der Nickel-katalysierten Cyclodimerisation von Piperylen zu Vierringderivaten (symmetriekontrollierte Metallaringschlüsse)^[8] und in der Nickel-katalysierten 2:1-Cooligomerisation von Butadien mit gestörten Monoenen^[9], bei der über den Elektronenbedarf im LUMO des Cosubstrates (koeffizientenkontrolliert) die Regiospezifität festgelegt wird.

Eingegangen am 13. September 1979,
ergänzt am 4. Februar 1980 [Z 511b]

- [1] P. Heimbach, J. Kluth, H. Schenkluhn, B. Weimann, Angew. Chem. 92, 567 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, Nr. 7, (1980).
- [2] H. Schenkluhn, W. Scheidt, B. Weimann, M. Zahres, Angew. Chem. 91, 429 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 401 (1979).
- [3] C. A. Tolman, Chem. Rev. 77, 313 (1977).
- [4] a) B. Barnett, B. Büssemeier, P. Heimbach, P. W. Jolly, C. Krüger, J. Tkatchenko, G. Wilke, Tetrahedron Lett. 1972, 1457; b) B. Büssemeier, Dissertation, Universität Bochum 1973.
- [5] F. Brille, J. Kluth, H. Schenkluhn, J. Mol. Catal. 5, 27 (1979).
- [6] Der Bestimmung der maximalen Gesamtreaktionsgeschwindigkeit (\bar{v}_{\max})_{DIM} der katalytischen Reaktion wurde in Anlehnung an enzymatische Formalismen die Gleichung $-\frac{dS_u}{dt} = \bar{v}_{\max} S_u^n / (K_m^n + S_u^n)$ zugrunde gelegt (S_u = Substrat), wobei n über eine Regressionsanalyse ermittelt wurde. Für die hier verwendeten P-Liganden ist $n = 2$; siehe P. Heimbach, J. Kluth, H. Schenkluhn in B. Pullman: *Catalysis in Chemistry and Biochemistry: Theory and Experiment*. Vol. 12, D. Reidel, Dordrecht 1979, S. 227.

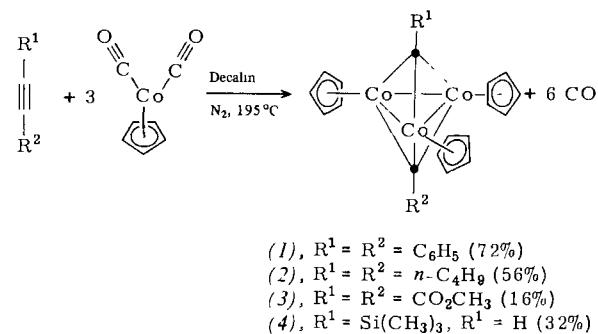
- [7] B. Giese, Angew. Chem. 89, 162 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 125 (1977).
- [8] P. Heimbach, H. J. Hey, Angew. Chem. 82, 550 (1970); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 9, 528 (1970).
- [9] P. Heimbach, A. Roloff, H. Schenkluhn, Angew. Chem. 89, 260 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 252 (1977).

Biscarbin-Cluster durch Alkinspaltung: Eine allgemeine Reaktion^[**]

Von John R. Fritch und K. Peter C. Vollhardt^[*]

Carbinspezies an Oberflächen sind kürzlich für den durch Cobalfilme vermittelten H/D-Austausch bei Polymethylcycloalkanen^[1a], die Isomerisierung gesättigter Kohlenwasserstoffe an Iridiumkatalysatoren^[1b], die Wechselwirkung von Acetylen und Ethylen mit Platin-, Nickel- und Rhodium-Einkristallen^[1c] sowie die Fischer-Tropsch-Synthese in heterogenen Systemen^[1d] diskutiert worden. Wir beschreiben hier eine *allgemeine* Synthese und vorläufige physikalische und chemische Eigenschaften von Biscarbin-Clustern, die wir auf dem einfachsten denkbaren Weg – durch direkte Spaltung von Alkinen – erhalten. Biscarbin-Cluster, besonders solche, die durch mehrfache Spaltung von Oligo-inen hergestellt werden, sind möglicherweise u. a. auch ausgezeichnete Substrate für das Studium der Analogien zwischen Oberflächen und homogenen Clustern^[2].

Wir^[3] fanden, daß $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2$, das normalerweise die Oligomerisation von Alkinen zu Benzolderivaten bewirkt oder mit Alkinen Cyclopentadienon und -Cyclobutadien-Komplexe ergibt^[4], einen dreikernigen Cluster $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}]_3$ bildet, der sich bemerkenswert leicht in Alkinfunktionen einschiebt. Wenn z. B. eine Lösung von Diphenylacetylen und $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_3$ im Molverhältnis 1:3 in



Decalin langsam mit einer Infusionspumpe in siedendes, mit N_2 durchspültes Decalin gegeben wird, entstehen in 24 h nur 9% des erwarteten Cyclopentadienyl(tetraphenylcyclobutadien)cobalts^[5], das sich durch Chromatographie an Al_2O_3 isolieren läßt. Hauptprodukt (72%) ist der Biscarbin-Cluster (1) (siehe Tabelle 1). Analog lassen sich die Cluster (2)–(4) isolieren (Tabelle 1). Diese Befunde deuten den breiten Anwendungsbereich der Methode an, der vielen Reaktionen von Übergangsmetallen mit organischen Substraten fehlt.

[*] Prof. Dr. K. P. C. Vollhardt, J. R. Fritch

Department of Chemistry, University of California, and the Materials and Molecular Research Division, Lawrence Berkeley Laboratory
Berkeley, California 94720 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der Division of Chemical Sciences, Office of Basic Energy Sciences, U. S. Department of Energy (Contract No. W-7405-Eng-48), der NSF, der Chevron Research Company, der Pressure Chemical Corporation und den Silar Laboratories unterstützt. K. P. C. V. ist Fellow der A. P. Sloan Foundation (1976–1980) und Camille and Henry Dreyfus Teacher-Scholar (1978–1983); J. R. F. erhielt eine Regents' Predoctoral Fellowship (1977) und eine Gulf Oil Fellowship (1978).