

- [73] B. R. Bathey, M. C. Cretella, *J. Mater. Sci.* 17 (1982) 3077.
 [74] *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, Si. Suppl. B1*, Springer, Berlin 1982, S. 59.
 [75] B. Bogdanović, DOS 3247362 (1984), Studiengesellschaft Kohle m.b.H.
 [76] A. D. Norman, J. R. Webster, W. L. Jolly in W. L. Jolly: *Inorg. Synth.* 11 (1968) 170.
 [77] A. E. Finholt, A. C. Bond, Jr., K. E. Wiltz, H. I. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.* 69 (1947) 2692.
 [78] E. Bartmann, B. Bogdanović, unveröffentlicht.
 [79] Im Unterschied hierzu reagiert „aktives Magnesiumhydrid“ mit Lithiumalkoholaten zu löslichen Lithiumalkoxohydridomagnesaten: E. C. Ashby, S. A. Noding, A. B. Goel, *J. Org. Chem.* 45 (1980) 1028.
 [80] H. Nöth, *Z. Naturforsch. B37* (1982) 1499.
 [81] B. Bogdanović, M. Schwickardi, *Z. Naturforsch. B39* (1984) 1001.
 [82] D. J. Sikora, M. D. Rausch, R. D. Rogers, J. H. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 1265.
 [83] R. G. Salomon, *J. Org. Chem.* 39 (1974) 3602.
 [84] F. Freijee, G. Schat, R. Mierop, C. Blomberg, F. Bickelhaupt, *Heterocycles* 7 (1977) 237.
 [85] R. D. Rieke, *Top. Curr. Chem.* 59 (1975) 1.
 [86] R. D. Rieke, *Acc. Chem. Res.* 10 (1977) 301.
 [87] R. T. Arnold, S. T. Kulenovic, *Synth. Commun.* 7 (1977) 223.
 [88] R. D. Rieke, P. T.-J. Li, T. P. Burns, S. T. Uhm, *J. Org. Chem.* 46 (1981) 4323.
 [89] K. J. Klabunde, H. F. Efner, H. Satek, W. Donley, *J. Organomet. Chem.* 71 (1974) 309.
 [90] a) W. Oppolzer, E. P. Kündig, P. M. Bishop, C. Perret, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 3901; b) E. P. Kündig, C. Perret, *Helv. Chim. Acta* 64 (1981) 2606; c) W. Oppolzer in H. Nozaki: *Current Trends in Organic Synthesis*, Pergamon, Oxford 1983, S. 131; d) P. Welzel, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 31 (1983) 360.
 [91] B. Bogdanović, P 3340492.5, Studiengesellschaft Kohle m.b.H.
 [92] a) N. Getoff, *Wasserstoff als Energieträger*, Springer, Wien 1977; b) J. O'M. Bockris, E. W. Justi, *Wasserstoff, die Energie für alle Zeiten*, Udo Pfriemer, München 1980; c) J. O'M. Bockris in [1e], *Bd. 12*, S. 1015.
 [93] 120 MJ/kg; Wasserstoff hat in etwa eine dreimal so hohe Energiedichte wie Benzin (40 MJ/kg), [98], S. 4f.
 [94] Das längste H₂-Rohrleitungsnetz der Welt wird von den Chemischen Werken Hüls im Ruhrgebiet [95] betrieben.
 [95] G. Kaske, G. Rückelshauß, *Umschau* 16 (1983) 464.
 [96] Die Bildung von Stickstoffoxiden bei Verbrennung von Wasserstoff an der Luft kann durch Luftüberschuß vermieden werden: [98], S. 113.
 [97] [92b], S. 22.
 [98] H. Buchner, *Energiespeicherung in Metallhydriden*, Springer, Wien 1982.
 [99] [2b], *Bd. 24*, S. 289.
 [100] M. Taube, D. W. T. Rippin, D. L. Cresswell, W. Knecht, *Int. J. Hydrogen Energy* 8 (1983) 213.
 [101] Über zufriedenstellende Hydrier-/Dehydriereigenschaften von reinem Magnesiumpulver wurde von Vigeholm et al. berichtet: B. Vigeholm, J. Kjoller, B. Larsen, A. S. Pedersen, *J. Less Common Met.* 89 (1983) 135; *Int. J. Hydrogen Energy* 8 (1983) 809.
 [102] D. H. Douglass, *Metall. Trans. A6* (1975) 2179.
 [103] a) J. M. Boulet, N. Gerard, *J. Less Common Met.* 89 (1983) 151; b) E. I. Ivanov, M. Pezat, B. Darriet, P. Hagenmuller, *Rev. Chim. Miner.* 20 (1983) 60; c) B. Darriet, M. Pezat, A. Hbika, P. Hagenmuller, *Mater. Res. Bull.* 14 (1979) 377.
 [104] J.-M. Welter, P. S. Rudman, *Scr. Metall.* 16 (1982) 285.
 [105] a) B. Tanguy, J.-L. Soubeyroux, M. Pezat, J. Portier, P. Hagenmuller, *Mater. Res. Bull.* 11 (1976) 1441; b) A. Müller, P. Engelhard, J.-E. Weisang, DOS 2846672 und 2846673 (1978), Compagnie Française de Raffinage; c) D. H. Douglass in A. F. Andresen: *Hydrides for Energy Storage*, Pergamon, Oxford 1978, S. 151; d) [98], S. 104–110.
 [106] E. Akiba, K. Nomura, S. Ono, S. Suda, *Int. J. Hydrogen Energy* 7 (1982) 787.
 [107] B. Bogdanović, B. Spliethoff, unveröffentlicht.
 [108] B. Bogdanović, DOS 3247360 (1984), Studiengesellschaft Kohle m.b.H.
 [109] Verpreßtes Magnesiumhydrid mit einer Dichte von 0.9–1.0 g/cm³ ($\rho_{\text{MgH}_2} = 1.45 \text{ g/cm}^3$) enthält soviel Wasserstoff pro Volumeneinheit wie gasförmiger Wasserstoff bei 800–900 bar.
 [110] In diesem Zusammenhang sei auf das von uns entwickelte Mg/MgH₂-Speichermaterial hingewiesen, dessen Handhabung unter Luftausschluß nicht nötig ist [108].
 [111] G. Eklund, O. von Krusenstierna, *Int. J. Hydrogen Energy* 8 (1983) 463.
 [112] W. Rummel, *Siemens Forsch. Entwicklungsber.* 7 (1978) Nr. 1, 44.
 [113] a) G. Santangelo, G. T. Chen, *CHEMTECH* 1983, 621; b) G. D. Sandrock, E. L. Huston, *ibid.* 1981, 754.
 [114] B. Bogdanović, DOS 3247361 (1984), Studiengesellschaft Kohle m.b.H.
 [115] a) G. D. Sandrock, P. D. Goodell, *J. Less Common Met.* 73 (1980) 161; b) F. R. Block, H.-J. Bahr, *ibid.* 89 (1983) 77.
 [116] [98], S. 37.

Organocobaltverbindungen in der Pyridinsynthese – ein Beispiel für Struktur-Wirkungs-Beziehungen in der Homogenkatalyse**

Von Helmut Bönemann*

Professor Günther Wilke zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Cocyclisierung von Alkinen mit Cyanverbindungen an Organocobalt-Katalysatoren vom Typ [YCoL] hat sich in den letzten Jahren zu einer vielseitigen, auch technisch brauchbaren Synthesemethode für Pyridin und seine Derivate entwickelt. Y ist ein Ligand wie Cyclopentadienyl, L ein Neutralligand wie Cyclooctadien. Einen entscheidenden Fortschritt brachte die Erkenntnis, daß die Gruppe Y während des Katalysezyklus am Cobalt gebunden bleibt. Damit eröffnete sich die Möglichkeit, die Katalysatoreigenschaften durch Variation des „steuernden Liganden Y“ zu optimieren.

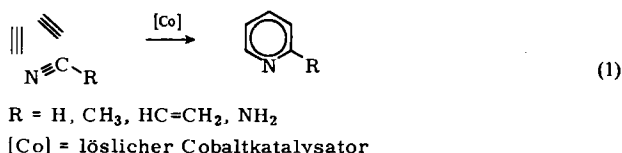
[*] Prof. Dr. H. Bönemann
 Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
 Postfach 011325, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr

[**] Nach Arbeiten von Helmut Bönemann, Werner Brijoux, Rainer Brinkmann, Willi Meurers, Michael Radermacher und Stephan Wendel. Der Autor dankt den genannten Mitarbeitern herzlich für ihre wertvollen Beiträge.

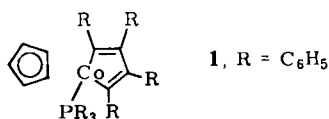
1. Einleitung

Pyridin und seine Derivate sind technisch wichtige Feinchemikalien. Während ihre Gewinnung aus Steinkohlenteer rückläufig ist, hat ihre synthetische Erzeugung nach 1950 sprunghaft zugenommen: 1958 betrug die Produktion

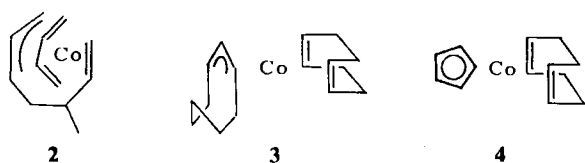
an Pyridin und Pyridin-Derivaten in den USA ca. 3700 t; 1978 erreichte der Verbrauch bereits 14000 t und überstieg 1980 die 16000 t-Marke. Für die nächsten Jahre wird ein Wachstum von jährlich 4% erwartet^[1]. Außer der Stammverbindung stehen 2-Methyl-, 2-Ethyl-, 2-Vinyl- und 2-Aminopyridin im Vordergrund des Interesses. Alle diese Produkte lassen sich aus Acetylen und den entsprechenden Cyanverbindungen an löslichen Organocobalt-Katalysatoren nach Reaktion (1) in einer Stufe selektiv synthetisieren.



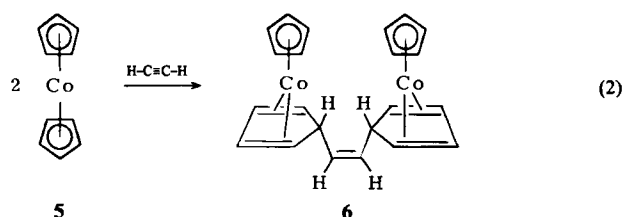
Bereits 1876 hatte *Sir William Ramsay*^[2] beim Durchleiten von Acetylen und Blausäuregas durch ein rotglühendes Eisenrohr kleine Mengen Pyridin erhalten. 1973 berichteten *Yamazaki* und *Wakatsuki*^[3] erstmals über eine homogenkatalytische Cycloaddition von Alkinen und Nitrilen mit dem Phosphan-stabilisierten Cobalt(III)-Komplex **1**.



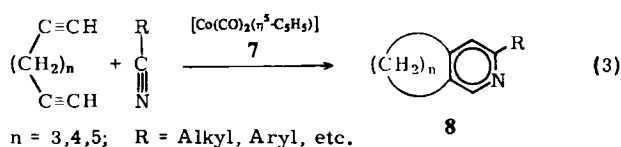
Zur gleichen Zeit fanden wir^[4] die katalysierte Cocyclisierung [Reaktion (1)] an in situ erzeugten Cobalt-Katalysatoren sowie an leicht zugänglichen Organocobalt-Diolefin-Komplexen vom Typ **2**, **3** und **4**.



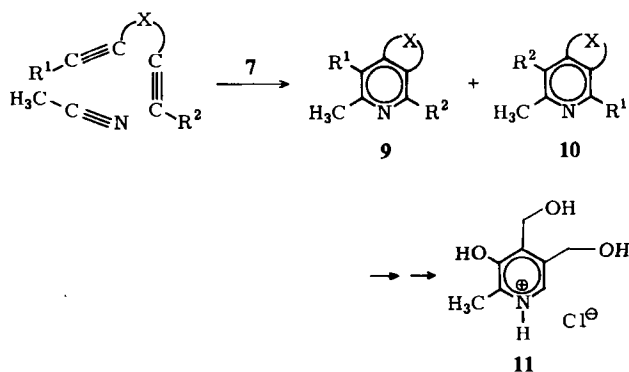
Die japanischen Autoren gingen später auf Cobaltocen **5** über^[5,6], da sich der Phosphan-Komplex **1** für Anwendungszwecke offenbar nicht sehr gut eignet. Mit **5** als Katalysator hat *Hardt* (Lonza AG) mehrere Verfahren zur Herstellung von Pyridin-Derivaten ausgearbeitet^[7]. Eine sehr elegante Modellreaktion von *Yamazaki* und *Wakatsuki*^[5] hat gezeigt, daß Cobaltocen als Vorläufer des eigentlichen Katalysator-Komplexes **6** zu betrachten ist: Vor der eigentlichen Katalyse wird **5** von Alkin in einen η^4 -Dien-Komplex umgewandelt [Reaktion (2)].



Vollhardt et al.^[8,9] bezogen α,ω -Diene und Nitrile in die Untersuchung Cobalt-vermittelter [2 + 2]-Cycloadditionen ein [Reaktion (3)].



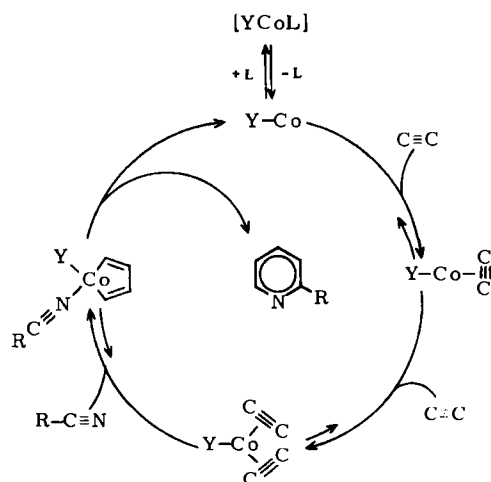
Durch diese Variante der Cobalt-katalysierten Cycloaddition eröffneten *Schleich et al.*^[10] einen neuen Zugang zu Pyridoxin (Vitamin B₆) als Hydrochlorid **11** (Schema 1).



Schema 1. Synthese substituierter Pyridine. X = O; R¹ = R² = (CH₃)₃Si; R¹ = C₂H₅OCO, R² = (CH₃)₃Si: Verhältnis **9** : **10** = 16 : 1. Pyridoxin-hydrochlorid **11** ist durch Folgereaktionen erhältlich.

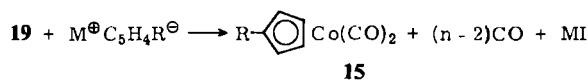
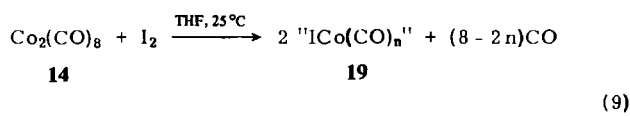
Nach unseren Erfahrungen lassen sich die Substituenten am Alkin und an der Cyankomponente breit variieren, so daß wir die Grundreaktion (1) zu einer allgemeinen Synthesemethode für Pyridin und seine ein- bis fünffach substituierten Derivate ausbauen konnten (präparative Ergebnisse siehe ^[11,12]).

Schwerpunkt unserer Arbeit war die Entwicklung hochaktiver Organocobalt(I)-Komplexe des Typs [YCoL], speziell für die homogenkatalytische Synthese von 2-Alkyl- und 2-Vinylpyridin nach Reaktion (1). Da der eigentliche Katalysezyklus an einem „Rumpfkompex“ [YCo] abläuft, eröffnete sich die Möglichkeit, die Katalysator-Eigenschaften durch Variation des Organoliganden Y gezielt zu beeinflussen^[13,14]. Entsprechend Schema 2 wurde zunächst



Schema 2. Synthese substituierter Pyridine mit Komplexen vom Typ [YCoL]. Y ist der steuernde Ligand, L ist ein Neutralligand.

Der letzte Schritt besteht in der Optimierung der Reaktionsbedingungen für die 2-Alkyl- und 2-Vinylpyridin-Synthese.



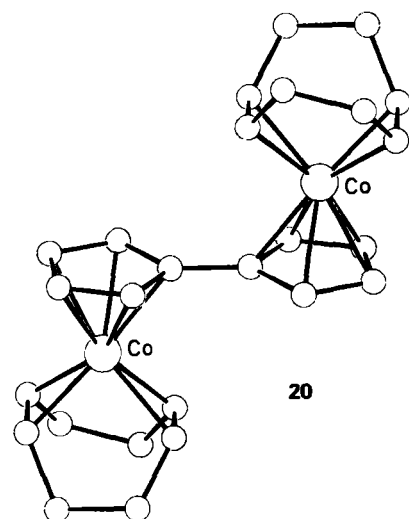
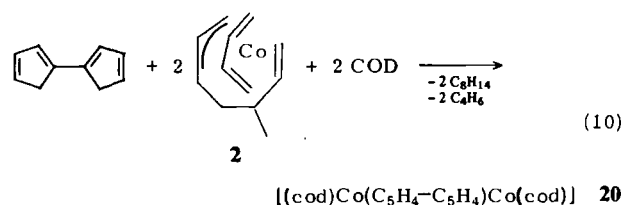
M = Li, Na, K, Tl
R = Cl, Br, I, (C₆H₅)₃C

Tabelle 1. Synthese von $[(\eta^5\text{-RC}_5\text{H}_4)\text{Co}]$ -Komplexen [siehe Reaktion (9) und (7)].

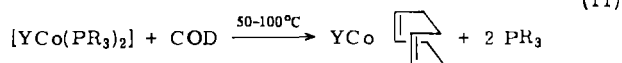
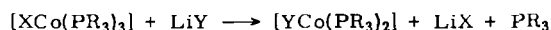
R	$[(\text{RC}_5\text{H}_4)\text{Co}(\text{CO})_2]$ Typ 15		$[(\text{RC}_5\text{H}_4)\text{Co}(\text{cod})]$ Typ 16	
	Ausb. [%]	Lit.	Ausb. [%]	Lit.
Cl	54	[23]	90	[19]
Br	57	[23]	52	67 [19]
I	12	[23]	86	[19]
HCO	36	[23]	80	[24]
CH ₃ CO	45	[23, 25]	53	64 [14, 24]
CH ₃ CHOH	86	[23]	87	[24]
H ₂ C=C(CH ₃)	26	[23, 27]	92	[24]
C ₃ H ₇ CO	21	[24]	91	[24]
CH ₃ OCO	42	[18, 23]	95	[24]
HOOC	73	[23]	79	[24]
ClCO	70	[23]	1a	[24]
C ₆ H ₅ NHCO	62	[23]	90	[24]
(H ₃ C ₃)FeC ₃ H ₄ -CO	5	[23]	54	[24]
[b]	16	[19, 23, 26]	20	87 [19]
(C ₆ H ₅) ₃ C	24	[19]	79	[19]
[c]	42	[19]	62	[19]
(C ₆ H ₅) ₂ P [d]	4	[19]	52	[19]
(C ₆ H ₅) ₂ P(S)	10	[19]	[e]	

[a] Zersetzung bei Bestrahlung. [b] Fulvalen-Derivat, vgl. 20. [c] (C₆H₅)₄C₅H statt RC₅H₄. [d] Über P verbrücktes „Monocarbonyldimer“ der Formel $[(\text{Ph}_2\text{PC}_5\text{H}_4)\text{Co}(\text{CO})]_2$. [e] Nicht untersucht.

nyl-Zwischenstufen glatt durch protolytische Substitution von 2 mit Dihydrofulvalen [Reaktion (10)].



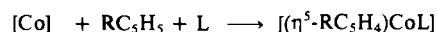
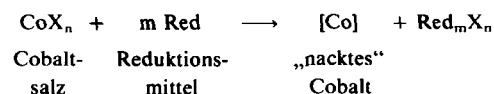
Analog zu dem von Rausch eröffneten Zugang über „ $\text{ICo}(\text{CO})_n$ “ 19 haben wir einen neuen Syntheseweg zu $[\text{YCo}(\text{cod})]$ -Komplexen ausgearbeitet, der auf der Umsetzung von Halogenotris(triorganophosphan)cobalt(1)-Verbindungen mit Cyclopentadienid-Salzen und nachfolgender Verdrängung beider Triorganophosphan-Liganden mit COD beruht^[19] [Reaktion (11)].



R = OC₃H₇, C₆H₅; X = Cl, Br

Y = , ,

Auf der Suche nach einem einstufigen Herstellverfahren für Diolefin-Komplexe entwickelten wir das Syntheschema 3.



Katalysator-Komplex

L = Diolefin, z. B. COD, Norbornadien, RC₅H₅, Cyclohexadien

X = Cl, Br, I, OC₂H₅, acac

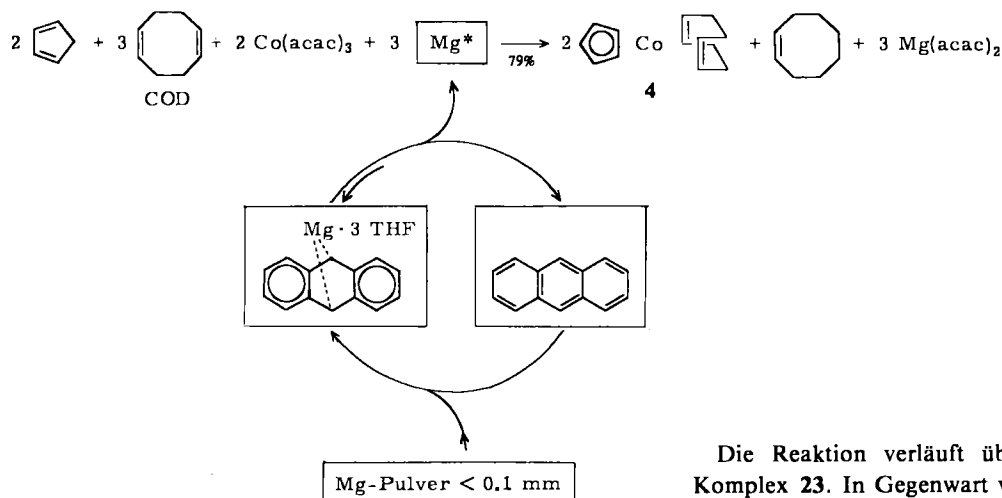
n, m = 2, 3

Red = Al(C₂H₅)₃, Al(C₄H₉)₃, Na, K, Mg, Ca

Schema 3. Synthese von Katalysator-Komplexen mit „nacktem“ Cobalt.

Bei dieser Direktreduktion setzt man Salze des zwei- oder dreiwertigen Cobalts in Gegenwart des substituierten Cyclopentadiens RC₅H₅ sowie des Neutralliganden L mit Reduktionsmitteln zu Halbsandwich-Komplexen um. So läßt sich Co(acac)₃ in Gegenwart von Cyclopentadien und COD mit Al(C₂H₅)₃ in 77% Ausbeute in 4 überführen^[28]. Besser geeignet als Reduktionsmittel für eine technische Direktsynthese des Katalysator-Komplexes nach Schema 3 ist Magnesium. Es steht kostengünstig zur Verfügung und läßt sich gefahrlos handhaben. Allerdings hängt seine Wirksamkeit als Reduktionsmittel entscheidend von seiner aktiven Oberfläche ab: Setzt man Magnesium ohne besondere Maßnahmen in Schema 3 ein, erhält man den Katalysator-Komplex lediglich in ca. 10% Ausbeute, da das Cobaltsalz unvollständig reduziert wird. Einen wesentlichen Fortschritt brachte der Befund, daß Anthracen (3–6 Mol-%) wie ein Phasentransfer-Katalysator wirkt, so daß das Magnesium-Pulver aufgelöst wird. Dieses „organisch gelöste“ Magnesium (Mg*) liegt quasi atomar vor und kann daher Übergangsmetallsalze vollständig reduzieren^[29] (Schema 4).

Das resultierende „nackte Cobalt“ stabilisiert sich durch Komplexbildung mit den Olefinen. Die Direktreduktion von Cobaltsalzen mit Anthracen-aktiviertem Magnesium in THF in Gegenwart von Cyclopentadien oder dessen Derivaten und Diolefin-Neutralliganden, vorzugsweise COD, ist zur Zeit der wirtschaftlichste Weg für die Herstellung von $[(\eta^5\text{-RC}_5\text{H}_4)\text{Co}(\eta^4\text{-diolefin})]$ -Komplexen (Tabelle 2).



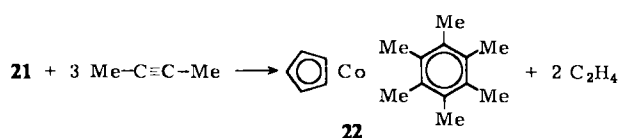
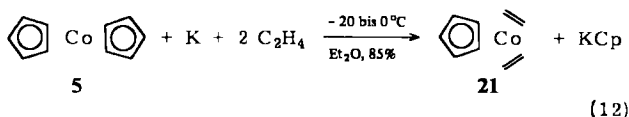
Schema 4. Herstellung von Anthracen-aktiviertem Magnesium (Mg*).

Tabelle 2. Direktsynthese von $[(\eta^5\text{-RC}_5\text{H}_4)\text{Co}(\eta^4\text{-diolefin})]$ -Komplexen mit Anthracen-aktiviertem Magnesium (analog Schema 4). Zahlenwerte: mmol.

R	diolefin	Co(acac) ₃	Mg	Anthracen	RC ₅ H ₄	Diolefin	Ausb. Lit. [%]
H	Cyclopentadien 50	100	300	6.2	800	—	63 [30]
H	1,3-Cyclohexadien	100	300	6.2	100	200	53 [31]
H	cod 4	100	300	6.2	111	250	79 [29, 30]
CH ₃	5-Methyl-1,3-cyclopentadien [a]	100	300	6.2	400	—	62 [31]
CH ₃	cod 51	100	300	6.2	110	250	71 [29, 30]
<i>t</i> Bu	cod	50	150	3.1	57	125	42 [29, 30]
C ₆ H ₅	cod	100	300	6.2	90	250	1 [29, 30]
Me ₃ Si	cod	100	300	6.2	110	250	70 [29, 30]
Me ₃ Ge	cod	5	15	0.3	5.5	11	30 [19]

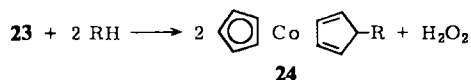
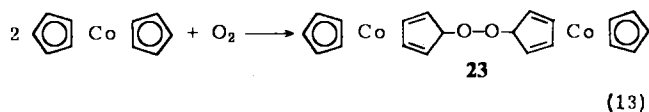
[a] Ausgehend von 1-Methyl-1,3-cyclopentadien.

Zwei Wege zu $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{CoL}]$ -Systemen unter Variation des Neutralliganden L führen über die Umwandlung von Cobaltocen **5**. Die Ablösung eines Cyclopentadienyl-Restes aus **5** mit Kalium in Gegenwart von Ethylen ergibt nach Jonas et al. glatt den Bis(ethylen)-Komplex **21**, der mit 2-Butin in das 20-Elektronen-System **22** übergeht^[32] [Reaktion (12)].



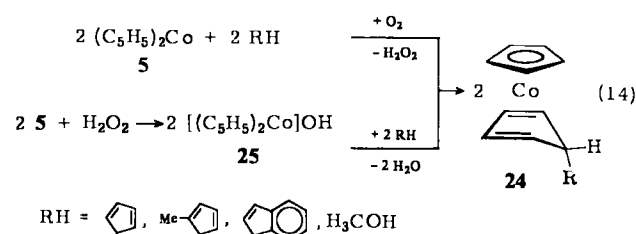
Die von Kojima, Hagihara et al.^[33] entwickelte Umsetzung von **5** mit C–H-aciden organischen Reagentien in Gegenwart von Sauerstoff führt zu $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}]$ -Komplexen, die substituierte η^4 -Cyclopentadien-Gruppen als stabilisierende Neutralliganden enthalten [Reaktion (13)].

Die Reaktion verläuft über den peroxy-verbrückten Komplex **23**. In Gegenwart von C–H-aciden Reagentien wird die Peroxy-Brücke unter Freisetzung von H₂O₂ und Bildung der $\eta^4\text{-RC}_5\text{H}_4$ -Komplexe **24** gespalten. Mit dem Ziel, Cobaltocen **5** mit einfachen Reagentien in aktive Katalysator-Komplexe vom Typ **24** umzuwandeln, ergänzten wir die Versuche der japanischen Autoren^[33] durch Umsetzungen von **5** mit Cyclopentadien, Methylcyclopentadien,



RH = H₅C₆–C≡CH, H₃C–CO–CH₃, H₃C–CN, H₃C–CH₂–CN, HCCl₃ (56%, 70%, 87%, 51%, 97%)

Inden sowie Methanol in Gegenwart von Sauerstoff und erreichten in allen Fällen nach Reaktion (14) die Umwandlung einer η^5 -Cyclopentadienyl-Gruppe in ein η^4 -Cyclopentadien-System mit entsprechenden Substituenten in *exo*-Stellung^[19, 34] (Ausbeuten 30–60%).



RH = , H₃COH

Das gleiche Ergebnis erhielten wir durch Umsetzung von **5** mit H₂O₂ in Gegenwart von C–H-aciden Verbindungen^[19]. Das intermediär gebildete Cobaltoceniumhydroxid **25**, das in seiner Basizität den Alkalimetallhydroxiden^[35] entspricht, entzieht dem aciden Reagens RH das Proton unter Bildung von Wasser. Das Anion R[⊖] addiert sich nucleophil an **25**, wobei unter Farbumschlag von gelb nach rot **24** entsteht.

2.2. Y = Anelliertes η^5 -Cyclopentadienyl-Derivat

Der η^5 -Indenyl-Komplex **26** (Abb. 1) wurde erstmals von Samson durch protolytische Substitution von **2** mit In-

den in 50% Ausbeute erhalten (vgl. [36]). Reduktion von $\text{Co}(\text{acac})_3$ mit Anthracen-aktiviertem Magnesium in Gegenwart von Inden und COD analog Schema 4 liefert **26** in guter Ausbeute [37].

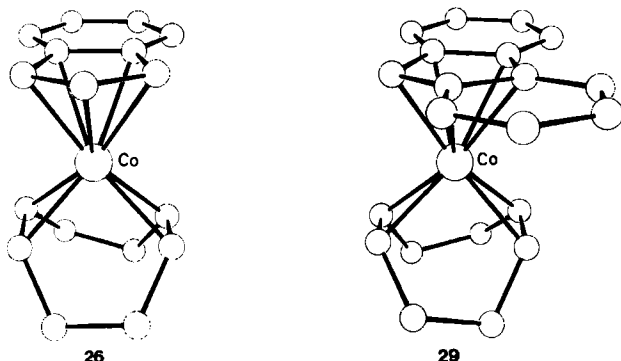
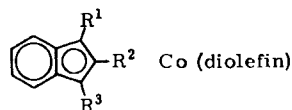


Abb. 1. Struktur von η^4 -Cyclooctadien(η^5 -indenyl)cobalt **26** [38] und η^4 -Cyclooctadien(η^5 -fluorenyl)cobalt **29** [40] im Kristall.

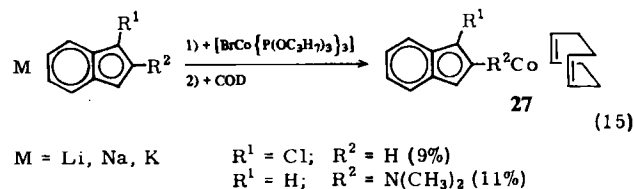
Am Indenyl-Rest substituierte Analoga von **26** sind aus Inden-Derivaten, Diolefinen und Cobaltsalzen durch Direktreduktion mit Anthracen-aktiviertem Magnesium leicht zugänglich (vgl. Tabelle 3).

Tabelle 3. Synthese von $[(\eta^5\text{-R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{C}_9\text{H}_4)\text{Co}(\eta^4\text{-diolefin})]$ -Komplexen mit Anthracen-aktiviertem Magnesium (analog Schema 4). C_9H_7 = Indenyl. Die Komplexe mit 1-monosubstituiertem Indenyl-Rest wurden aus 1-substituiertem Inden hergestellt; Ausnahme: $\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5$ aus 3-Phenylinden. Zahlenwerte: mmol.

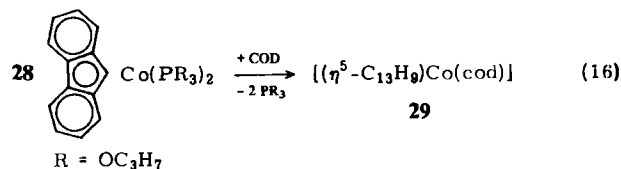


R^1	R^2	R^3	diolefin	$\text{Co}(\text{acac})_3$	Mg	Anthracen	Inden	Diolefin	Ausb. [%]	Lit.
H	H	H	Norbornadien	100	300	6.2	250	250	31	[37]
H	H	H	cod 26	100	300	6.2	250	250	85	[37]
CH_3	H	H	cod	100	300	6.2	107	253	48	[37]
CH_3	H	CH_3	cod	40	120	2.5	40	100	20	[24]
C_2H_5	H	H	cod	100	300	6.2	111	248	55	[24]
$i\text{-Bu}$	H	H	cod	74	225	4.6	81	185	11	[24]
Me_3Si	H	H	cod	100	300	6.2	115	250	51	[37]
C_6H_5	H	H	cod	50	150	3.1	61	125	26	[24]
H	NMe_2	H	cod	50	150	3.1	55	125	1	[24]

Beschränkungen in der Direktsynthese ergeben sich, wenn bestimmte Gruppen am Inden (z. B. Amino- und Halogen-Substituenten) mit dem aktivierten Magnesium reagieren. In diesen Fällen muß der Umweg über die Umsetzung von Indenidsalzen mit Halogenotris(phosphit)cobalt(1)-Verbindungen und anschließenden Austausch von Phosphit gegen COD eingeschlagen werden [24] [Reaktion (15)].

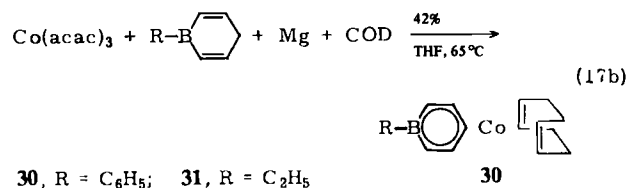
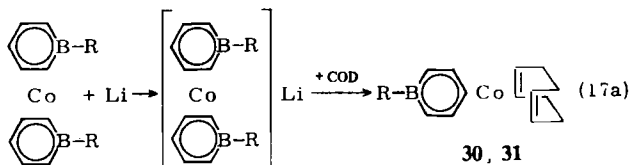


Der η^5 -Fluorenyl-Komplex **29** läßt sich nach Reaktion (16) durch Umsetzung des Bis(phosphit)-Komplexes [39] **28** mit COD im Überschuß bei 100°C in nahezu quantitativer Ausbeute synthetisieren. Die Bindungsverhältnisse in **29** wurden durch Röntgen-Strukturanalyse [40] ermittelt (Abb. 1).



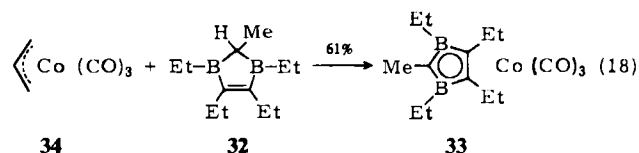
2.3. Y = Borhaltiger Ligand

η^6 -Borininato-Liganden wurden erstmals 1972 von Herberich et al. als Cyclopentadienyl-analoga 6π -Elektronen-Liganden am Cobalt eingeführt [41]. Ausgehend von Bis(η^6 -borininato)cobalt erhält man nach Reaktion (17a) die diamagnetischen Komplexe **30** und **31**.

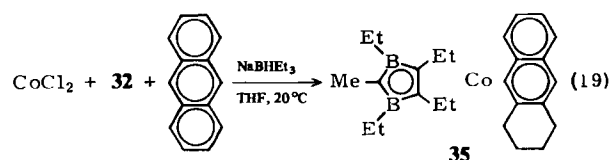


Alternativ konnten wir **30** aus 1-Phenyl-1,4-dihydroborabenzol [42], COD und $\text{Co}(\text{acac})_3$ durch Direktreduktion mit gelöstem Mg^* in ca. 40% Ausbeute herstellen [13] [Reaktion (17b)].

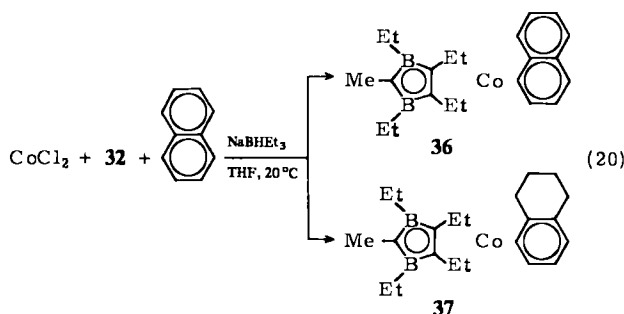
Die Arbeiten von Siebert et al. [43] haben zahlreiche Übergangsmetall-Komplexe mit η^5 -Dihydro-1,3-diborolyli-Liganden zugänglich gemacht. Zum Komplex **33** gelangten Siebert und Bochmann durch Umsetzung des Dihydrodiborols [44] **32** mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ **14** [45]. Bessere Ausbeuten ergab die protolytische Substitution von **34** mit **32** [46] [Reaktion (18)].



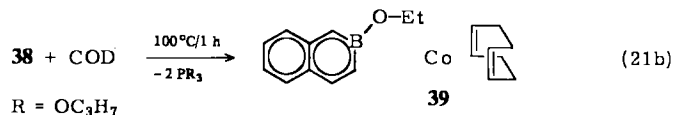
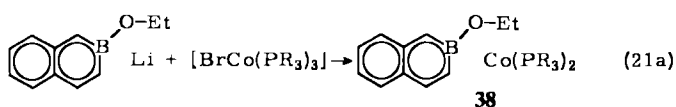
Den carbonylfreien Komplex **35** erhielten wir durch Reduktion von CoCl_2 mit $\text{NaBH}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ in Gegenwart des Liganden **32** und Anthracen als rote Kristalle [47] [Reaktion (19)].



Die Struktur von **35** folgt aus ^{13}C -NMR-Befunden. Die analoge Umsetzung mit Naphthalin als stabilisierendem Liganden lieferte eine Mischung von **36** und **37** im Verhältnis 20:80^[47] [Reaktion (20)]. **36** und **37** bilden tiefrote Kristalle; die Strukturen konnten ^{13}C -NMR-spektroskopisch eindeutig zugeordnet werden.



Erweitert man das Inden-System durch Einführung einer Borandiyl-Gruppe, kommt man formal zu „Boranaphthalinen“^[48]. In Zusammenarbeit mit *Paetzold* und *Finke*^[49] gelang es uns, durch Reaktion (21a) und (21b) ein solches System an Cobalt zu binden.



Nach Reaktion (21a) erhält man den Phosphit-stabilisierten Komplex **38**. Dieses Zwischenprodukt wird in den Diolefin-Komplex **39** überführt [Reaktion (21b)], der nach Chromatographie als dunkelrote Kristalle anfällt. **39** wurde durch Massen- und NMR-Spektren vollständig charakterisiert.

2.4. Y = η^1 -Cyclooctenyl

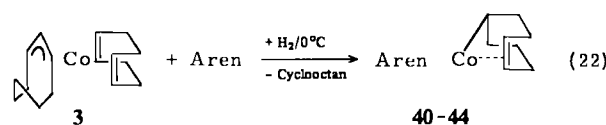
Außer den bisher besprochenen Cyclopentadienylcobalt-analogen Komplexen können auch η^3 -Allyl-Co^I-Komplexe in die Pyridinsynthese [Reaktion (1)] eingesetzt werden; in diesem Falle läuft der Katalysezyklus an einem η^3 -Allylcobalt-„Rumpfkomples“ mit zwölf Außenelektronen ab^[12-14] (Abb. 2).



Abb. 2. η^3 -Allylcobalt-Rumpfkomples.

Den seit langem bekannten^[50] Katalysator-Komplex **3** konnten wir aus Co(acac)₃ und COD durch Direktreduktion mit Al(C₂H₅)₃ in 70% Ausbeute erhalten^[14]. Einen günstigen Zugang zu **3** auf der Basis von Cobaltocen **5** fand kürzlich *Jonas*^[51]. Setzt man **3** in Gegenwart von Arenen mit Wasserstoff um, so wird der allylische C₈-Ring als Cyclooctan abgespalten, und man kommt in guten Aus-

beuten zu einer neuen Klasse von kristallinen [Co(η^6 -Aren)(η^1,η^2 -Cyclooctenyl)]-Komplexen, z. B. **40** bis **44** [Reaktion (22)]^[52].

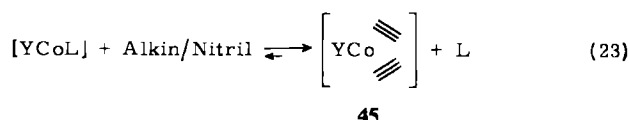


	Aren	Ausb. [%]
40	Benzol	62
41	Mesitylen	41
42	Hexamethylbenzol	12
43	Anilin	76
44	Anisol	69

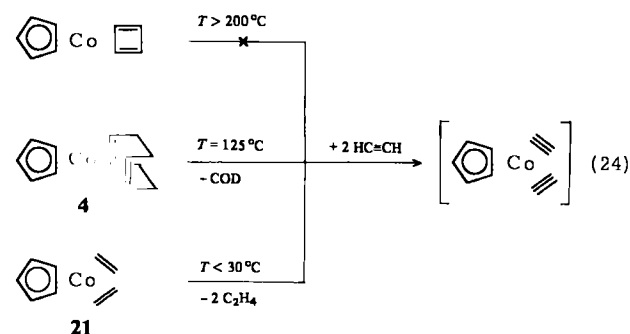
^{13}C -NMR-spektroskopisch läßt sich nachweisen, daß der Achtring in den neuen 18-Elektronen-Komplexen **40**–**44** nicht als Allyl-, sondern als η^1,η^2 -System an Cobalt gebunden ist.

3. Die Funktion des Neutralliganden L

Wie in Schema 2 verdeutlicht, besteht der Initialschritt der Cobalt-katalysierten Pyridinsynthese in der Verdrängung des Neutralliganden L aus [YCoL]-Komplexen durch Alkin/Nitril. Aus komplexchemischen^[53] sowie kinetischen^[54,55] Befunden geht hervor, daß die Koordinationsstellen des Rumpfkomples [YCo] von zwei Alkin-Molekülen unter Bildung von **45** besetzt werden.



Wie aus Reaktion (23) hervorgeht, fungiert L lediglich als „Platzhalter“, der die katalytische Zentraleinheit [YCo] als isolier- und handhabbare Komplexe stabilisiert. Die Freisetzung der propagierenden Spezies **45** wird bei vorgegebenen Reaktionsbedingungen von der Komplexbildungstendenz des Neutralliganden bestimmt. Somit ist L von entscheidender Bedeutung für das „Startverhalten“ der [YCoL]-Komplexe in der Pyridinsynthese [Reaktion (24)].



Während Ethylen aus **21** bereits bei Raumtemperatur in Gegenwart der Substrate vom Cobalt verdrängt wird^[32d], können Cyclobutadien und seine Derivate weder ther-

misch noch photochemisch^[9] vom Zentralmetall abgespalten werden. Ein Kompromiß zwischen extrem schwach stabilisierenden Neutralliganden und „blockierenden“ Systemen ist der chelatbildende Ligand COD, der im praktisch interessierenden Temperaturbereich zwischen 100 und 130°C aus den Komplexen abgelöst wird, wie wir gaschromatographisch nachweisen konnten. Den entscheidenden Einfluß verschiedener Liganden auf den Initialschritt der Katalyse [Reaktion (23)] und damit auf das „Startverhalten“ von [YCoL]-Komplexen bei der katalysierten Pyridinsynthese haben wir anhand der Testreaktion

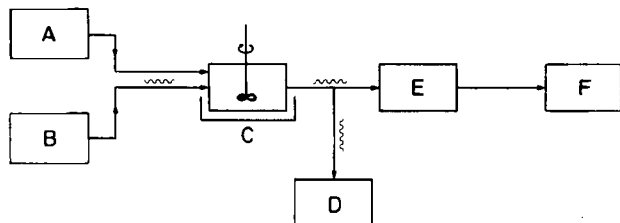
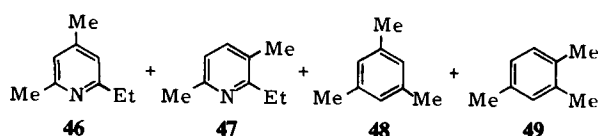
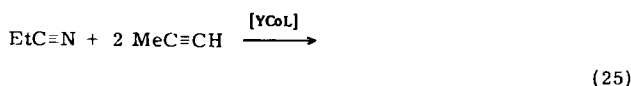


Abb. 3. Durchfluß („continuous flow“) -Apparatur zur Optimierung homogenkatalytischer Prozesse. A: Katalysatorlösung, B: Edukte, C: thermostatisierter Reaktor, D: Auffanggefäß, E: Gaschromatograph, F: Datenauswertung.

(25) in einer Durchflußapparatur (Abb. 3)^[14,54,55] untersucht^[19]. Dabei wurden folgende Konzentrationsverhältnisse eingehalten: Katalysator: 4.3 mmol/L; Propin: 262 g/L = 6.6 mol/L; Propiononitril: 213 g/L = 3.9 mol/L; Toluol: 345 g/L.



Die Reaktortemperatur wurde langsam von 25 bis maximal 180°C gesteigert und der Propin-Umsatz an den einzelnen Katalysatoren on-line verfolgt. Als „Start“ der Katalyse gilt der Temperaturbereich, in dem der erste Propin-Umsatz gemessen wurde. Anschließend wurde der Propin-Umsatz in Abhängigkeit von der Temperatur verfolgt und die Temperatur bestimmt, bei der die [YCoL]-Systeme 65% Propin in der Testreaktion (25) kontinuierlich umsetzen. Abbildung 4 gibt derartige Umsatz/Temperatur-Kurven wieder.

Wie aus Abbildung 4 ersichtlich, hängt das „Startverhalten“ der (C₅H₅)Co-Verbindungen deutlich von der Komplexbildungstendenz der Neutralliganden ab: der Ethylen-Komplex **21** setzt bereits bei Raumtemperatur die propagierende (C₅H₅)Co-Spezies frei (Kurve a); der Hexamethylbenzol-Komplex **22** zeigt den ersten Propin-Umsatz zwischen 50 und 60°C (Kurve c); der η⁴-Cyclopentadien-**50** bzw. der COD-Komplex **4** bewirken erste Propin-Umsätze im Temperaturbereich von 75–85°C bzw. 120–125°C (Kurve b bzw. d). Im übrigen haben die Umsatz/Temperatur-Kurven a–d der (C₅H₅)Co-Katalysatoren **21**, **50**, **22** und **4** die gleiche Charakteristik: Der Einfluß der Neutralliganden auf die Freisetzung der „aktiven Spezies“ **45** [Re-

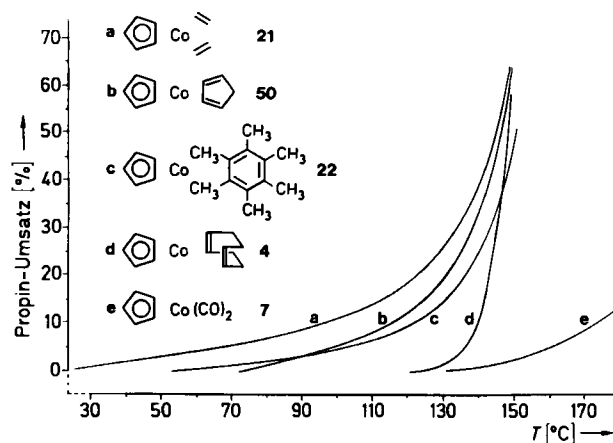
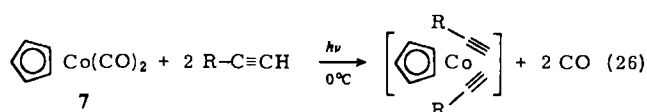


Abb. 4. Propin-Umsatz und Reaktionstemperatur bei Anwendung von [(η⁵-C₅H₅)CoL]-Komplexen als Katalysatoren in Abhängigkeit von L.

aktion (23)] tritt in dem Temperaturbereich besonders hervor, in dem der Propin-Umsatz zwischen 0 und 25% liegt. 25% Propin-Umsatz erreicht selbst der Bis(ethylen)-Komplex **21** erst bei ca. 120°C. Oberhalb von 120°C gleichen sich die Kurven a–d einander immer mehr an. In diesem Temperaturbereich sind die Neutralliganden weitgehend vom Cobalt verdrängt, so daß der Propin-Umsatz lediglich von der katalytischen Aktivität der (C₅H₅)Co-Einheit gesteuert wird. Um 150°C setzen die Katalysator-Komplexe **21**, **50**, **22** und **4** 65% des kontinuierlich zugepumpten Propins katalytisch um. Am Dicarboxyl-Komplex **7** beginnt der katalytische Propin-Umsatz erst oberhalb von 130°C und erreicht selbst bei 150°C lediglich Werte um 5%. Aus dem Verlauf der Kurve e ergibt sich, daß die thermische Abspaltung der Carbonyl-Liganden auch bei hohen Temperaturen unvollständig ist. Spaltet man die Carbonyl-Gruppen jedoch nach Reaktion (26) photolytisch von der (C₅H₅)Co-Einheit ab, so läßt sich die katalytisch aktive Spezies selbst unterhalb von 0°C erzeugen^[56]. Das Temperatur/Umsatz-Verhalten von **7** entspricht dann weitgehend Kurve a.



Möchte man bei der Pyridinsynthese thermisch empfindliche Edukte bei tiefen Temperaturen umsetzen, so bietet sich der Bis(ethylen)-Komplex **21** oder der Dicarboxyl-Komplex **7** nach photolytischer Abspaltung der Carbonyl-Gruppen an. Allerdings muß man bei Raumtemperatur lange Reaktionszeiten und hohe Katalysator-Konzentrationen in Kauf nehmen. Anhand der Testreaktion (25) lassen sich die [YCoL]-Komplexe durch folgende Kenngrößen charakterisieren:

- 1) *Starttemperatur*
(Temperatur-Intervall, in dem erste Propin-Umsätze nachweisbar sind)
- 2) *Reaktionstemperatur*
(für 65% Propin-Umsatz erforderlich)
- 3) *Regioselektivität*
(Molverhältnis **46** zu **47** sowie **48** zu **49**)

Tabelle 4. Kenngrößen für [YCoL]-Komplexe in der Testreaktion (25). Apparatursiehe Abbildung 3; Bedingungen siehe Text.

Katalysator Y	L	Starttemperatur [°C]	T [°C] [a]	46	48
				47	49
C ₃ H ₅	2 CH ₂ =CH ₂ 21	< 30	148	1.60	2.59
C ₃ H ₅	Me ₆ C ₆ 22	55–65	150	1.72	2.58
C ₃ H ₅	5-Methyl- 1,3-cyclopentadien	70–80	148	1.66	2.60
C ₃ H ₅	2-Pyron [58]	65–75	149	1.66	2.65
C ₃ H ₅	C ₅ H ₆ 50	75–85	148	1.70	2.70
C ₃ H ₅	3-(2,4-Cyclopentadienyl)inden	90–95	147	1.62	2.63
C ₃ H ₅	5-Methoxy-1,3-cyclopentadien	115–120	149	1.70	2.64
C ₃ H ₅	cod 4	120–125	147	1.71	2.65
MeC ₃ H ₄	cod 51	120–125	165	2.02	2.06
Indenyl	cod 26	95–100	127	1.48	2.64

[a] Reaktionstemperatur für 65% Propin-Umsatz.

Tabelle 4 faßt die Befunde für einige [YCoL]-Komplexe zusammen^[19].

Abhängig vom Stabilisierungseffekt des Liganden L variiert die Starttemperatur in der [(C₃H₅)Co(diolefin)]-Reihe von 30 bis ca. 125°C. In η⁴-Cyclopentadien-Liganden begünstigen Substituenten mit +I-Effekt die Ablösung, während solche mit –I-Effekt die Ablösung erschweren, was die Starttemperatur erhöht. Eine Inspektion von Tabelle 4 zeigt ferner, daß sämtliche [(C₃H₅)Co(diolefin)]-Komplexe bei 150°C im kontinuierlichen System unter vergleichbaren Bedingungen 65% Propin umsetzen. Nach vollständiger Abspaltung des Neutralliganden zeigen alle (C₃H₅)Co-Systeme die gleiche katalytische Aktivität. Veränderungen am Y-Liganden beeinflussen jedoch Starttemperatur und Reaktionstemperatur T bei 65% Propin-Umsatz erheblich, wie ein Vergleich der COD-Komplexe **4**, **51** und **26** zeigt.

Die Regioselektivität ist bei allen (C₃H₅)Co-Katalysatoren innerhalb der Meßgenauigkeit gleich, ändert sich aber sofort, wenn der Y-Ligand am Cobalt variiert wird.

Aus Abbildung 4 geht bereits hervor, daß der Ersatz von olefinischen Liganden L durch stärker am Cobalt komplexierte Carbonyl-Gruppen die Freisetzung der propagierenden Spezies **45** erschwert. Die Blockade der (C₃H₅)Co-Einheit durch stark koordinierende Liganden selbst bei 150°C ist aus den Propin-Umsätzen in Tabelle 5 zu entnehmen.

Tabelle 5. Starttemperatur und Propin-Umsatz bei 150°C an [(C₃H₅)CoL]-Systemen.

Katalysator	Starttemperatur [°C]	Propin-Umsatz [%]
[(C ₃ H ₅)Co(cod)] 4	120–125	65
[(C ₃ H ₅)Co(CO) ₂] 7	130–140	5
[(C ₃ H ₅)Co(PPh ₃) ₂] [53]	80–85	16
[(C ₃ H ₅)Co(C ₃ H ₅)] 5	105–115	20

Eine Änderung des Y-Liganden am Cobalt bei gleichem Neutralliganden L hat wesentliche Konsequenzen für das „Startverhalten“ und die Aktivität bei der Pyridinsynthese (vgl. Abb. 5).

Austausch einer η⁵-Cyclopentadienyl- durch eine η⁵-Indenyl-Gruppe als Y-Ligand am Cobalt erniedrigt die „Starttemperatur“ um 25°C. Dies weist auf eine Beeinflussung der Dissoziation von L gemäß Reaktion (23) durch Y

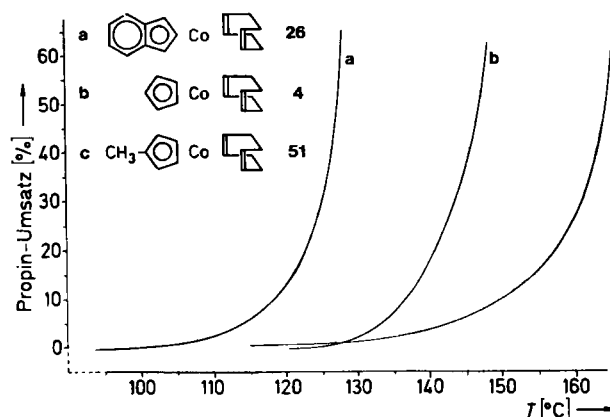


Abb. 5. Propin-Umsatz und Reaktionstemperatur bei Anwendung von [YCo(cod)]-Komplexen als Katalysatoren in Abhängigkeit von Y.

hin. Ein Vergleich der Umsatz/Temperatur-Kurven in Abbildung 5 lehrt, daß nach Abspaltung des Neutralliganden aus [YCo(cod)] mit steigender Temperatur völlig separate Kurven a–c resultieren. Während durch Abspaltung der Neutralliganden L aus [(C₃H₅)CoL]-Komplexen ein einheitlich wirkendes YCo-System erzeugt wird (kenntlich am Zusammenlaufen der Kurven bei 150°C und 65% Umsatz in Abb. 4), belegen die in Abbildung 5 dargestellten Meßergebnisse mit mehreren [YCo(cod)]-Komplexen den entscheidenden Einfluß des Y-Liganden auf Startverhalten und Aktivität des Katalysators. Wie aus Tabelle 4 abzulesen ist, ändert sich darüber hinaus die Selektivität der Cobalt-Katalysatoren unter dem Einfluß von Y: Ein Vergleich der Ergebnisse mit Methylcyclopentadien zum einen als Neutralligand L und zum anderen als Ligand Y illustriert die jeweilige Rolle der beiden Ligand-Arten deutlich. Das Resultat mit [(η⁵-C₅H₅)Co(η⁴-MeC₅H₅)] unterscheidet sich hinsichtlich Reaktionstemperatur T (65% Propin-Umsatz) und Produktverteilung in keiner Weise von den Resultaten mit den übrigen [(η⁵-C₅H₅)CoL]-Systemen (Tabelle 4). Wird jedoch die Methylgruppe in den Cyclopentadienyl-Teil des Katalysators eingeführt, der während des gesamten Katalysezyklus als Ligand Y am Metall haftet und folglich dessen Reaktivität steuert, so läßt sich der Substituenten-Effekt klar in der Aktivität und Selektivität des Katalysators erkennen.

Die Rolle des Neutralliganden in [YCoL]-Systemen besteht also in der Stabilisierung der propagierenden Zentraleinheit [YCo] durch Komplexbildung und in der Beeinflussung des Startverhaltens durch Freisetzen der aktiven Spezies bei unterschiedlichen Temperaturen. Ist die Spezies **45** erst einmal freigesetzt [Reaktion (23)], hat der abgespaltene Neutralligand L auf Aktivität und Selektivität im katalytischen Zyklus keinen Einfluß mehr. Eine Katalysator-Entwicklung hinsichtlich Aktivität und Selektivität muß demnach am Liganden Y ansetzen.

4. Die steuernde Funktion des Liganden Y

4.1. Katalysator-Screening anhand der Testreaktion (25)

Zum Vergleich mehrerer [YCo]-Systeme haben wir eine Serie von [YCo(cod)]-Komplexen in der Testreaktion (25)

unter gleichen Bedingungen in der Durchfluß-Apparatur (Abb. 3) überprüft^[24]. Unterschiede in der Produktverteilung sind der steuernden Wirkung von Y zuzuordnen, da alle Versuche unter stationären Bedingungen durchgeführt wurden und somit kinetische Effekte sowie der Einfluß des Neutralliganden L auszuschließen sind. Die für 65% Propin-Umsatz im kontinuierlichen System erforderliche Reaktionstemperatur T ist ein Maß für die Aktivität der [YCo]-Einheit. Je niedriger die benötigte Temperatur, desto aktiver ist das betreffende [YCo]-System. Das Molverhältnis von Pyridin- zu Benzol-Derivaten gibt die Chemo-selektivität an, und das Zahlenverhältnis der Pyridin-Isomere 46 zu 47 charakterisiert die Regioselektivität^[13, 14]. Tabelle 6 faßt die Ergebnisse zusammen.

Eine Inspektion von Tabelle 6 ergibt, daß die drei genannten Kenngrößen im starken Maße vom Liganden Y gesteuert werden. Der Einfluß von Y auf die Ladungsverteilung am Cobalt läßt sich an der ^{59}Co -NMR-Verschiebung ablesen^[14, 59] (Abb. 6). Bezieht man die ^{59}Co -NMR-Verschiebungen in der Reihe der η^5 -Cyclopentadienyl- und η^5 -Indenyl-Komplexe jeweils auf den Meßwert der Stammverbindung ($\delta_{\text{rel}}(^{59}\text{Co}) = 0$), so korrelieren die relativen chemischen Verschiebungen mit dem elektronischen Charakter der Substituenten am Ring: Alkyl-Gruppen bewirken als Elektronendonoren eine größere Abschirmung

des Metallzentrums, während Phenyl- oder Acetyl-Reste die Abschirmung verringern. Der Substituenteneinfluß ist offensichtlich additiv, so daß $\delta_{\text{rel}}(^{59}\text{Co})$ für $\text{Y} = \text{Me}_3\text{C}_5$ fünfmal so groß ist wie für $\text{Y} = \text{MeC}_5\text{H}_4$. Man kann im Falle von $\text{Y} = \text{Cyclopentadienyl}$ oder Indenyl von „Katalysator-Familien“ sprechen; der elektronische Charakter der Grundsysteme läßt sich durch Einführung weiterer Substituenten am Ring in weiten Grenzen modifizieren (Feinsteuerung). Diese Feinsteuerung der Katalysatoreigenschaften durch zusätzliche Substituenten ist hauptsächlich elektronisch bedingt; in der $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ -Reihe induziert eine Acetyl-Gruppe am Ring eine wesentliche Erhöhung der Katalysator-Aktivität im Vergleich zu einer 1-Hydroxyethyl-Gruppe, die nahezu die gleiche Raumerfüllung aufweist. In der (η^5 -Cyclopentadienyl)Co-Reihe zeigt das Pentamethylsystem in der Testreaktion (25) die geringste,

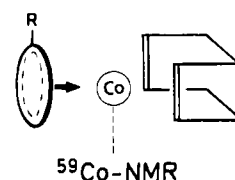


Abb. 6. Bestimmung des Ligandeneinflusses durch ^{59}Co -NMR-Spektroskopie.

Tabelle 6. Reaktionstemperatur T (für 65% Propin-Umsatz), Chemo- und Regioselektivität sowie ^{59}Co -NMR-Verschiebung von [YCo(cod)]-Katalysatoren in Abhängigkeit von Y. Bedingungen siehe Reaktion (25); ΔT und δ_{rel} siehe Text. $\delta(^{59}\text{Co})$ von $\text{K}_3\text{Co}(\text{CN})_6 = 0$.

Y	T [°C]	ΔT [°C]	Chemo-selektivität 46 + 47 48 + 49	Regioselektivität 46 47	46 [%]	47 [%]	$\delta(^{59}\text{Co})$	δ_{rel}
<i>Y = η^5-Cyclopentadienyl-Derivate</i>								
① $(\text{CH}_3)_2\text{C}_5$ 18	220	+73	1.9	3.51	77.8	22.2	-1413	-237
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH-CO-C}_5\text{H}_4$	>200	>+53	1.7	2.19	68.7	31.3	[b]	
$\text{HOOC-C}_5\text{H}_4$	185	+38	1.6	1.98	66.4	33.6	[b]	
② Bicyclo[3.3.0]octadienyl 54	180	+33	1.5	2.50	71.4	28.6	-1261	-85
③ $\text{CH}_3\text{-C}_5\text{H}_4$	162	+15	1.9	2.02	66.9	33.1	-1227	-51
④ $\text{CH}_3\text{-CHOH-C}_5\text{H}_4$	182	+35	1.6	1.73	63.4	36.6	-1212	-36
⑤ $\text{Cl-C}_5\text{H}_4$	170	+23	1.4	1.79	64.2	35.8	-1199	-23
⑥ C_5H_5	147	0	1.8	1.71	63.1	36.9	-1176	0
⑦ $t\text{Bu-C}_5\text{H}_4$	152	+5	2.3	1.77	63.9	36.1	-1166	+10
⑧ $\text{Me}_3\text{Si-C}_5\text{H}_4$	144	-3	3.4	1.67	62.5	37.5	-1149	+27
⑨ $\text{H}_2\text{C=C(CH}_3\text{)-C}_5\text{H}_4$	185	+38	2.0	1.74	63.5	36.5	-1127	+49
⑩ $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}_5\text{H}_4$	140	-7	1.9	1.73	63.4	36.6	-1088	+88
$1,2\text{-(CH}_3\text{)}_2\text{C}_5\text{H}_3$	138	-9	6.2	2.25	69.2	30.8	[b]	
⑪ $\text{CH}_3\text{CO-C}_5\text{H}_4$ 53	123	-24	2.4	1.46	59.3	40.7	-1055	+121
$\text{Ph}_4\text{C}_5\text{H}$	124	-23	6.9	2.70	73.0	27.0	[b]	
⑫ $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO-C}_5\text{H}_4$	124	-23	2.5	1.42	58.7	41.3	-1051	+125
⑬ $\text{CH}_3\text{OCO-C}_5\text{H}_4$	125	-22	2.4	1.57	61.1	38.9	-1047	+129
⑭ $\text{OHC-C}_5\text{H}_4$	129	-18	1.8	1.43	58.8	41.2	-1033	+143
⑮ $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO-C}_5\text{H}_4$	119	-28	2.4	1.22	55.0	45.0	-1001	+175
<i>Y = η^5-Indenyl-Derivate</i>								
$2\text{-(CH}_3\text{)}_2\text{N-C}_9\text{H}_6$	175	+49	0.9	3.65	78.5	21.5	[b]	
⑯ $1,3\text{-(CH}_3\text{)}_2\text{C}_9\text{H}_5$	165	+39	2.3	2.56	71.9	28.1	-1018	-171
⑰ $1\text{-CH}_3\text{-C}_9\text{H}_6$	146	+20	2.0	1.94	66.0	34.0	-931	-84
⑱ $1\text{-C}_2\text{H}_5\text{-C}_9\text{H}_6$	144	+18	1.9	2.08	67.5	32.5	-930	-83
⑲ C_9H_7 26	126	0	2.3	1.48	59.7	40.3	-847	0
⑳ $1\text{-}t\text{Bu-C}_9\text{H}_6$	125	-1	1.7	3.42	77.4	22.6	-826	+21
$1\text{-C}_6\text{H}_5\text{-C}_9\text{H}_6$	123	-3	2.5	1.30	56.5	43.5	[b]	
㉑ $1\text{-Me}_3\text{Si-C}_9\text{H}_6$	110	-16	2.2	2.31	69.8	30.2	-688	+159
<i>Y = η^5-Fluorenyl</i>								
C_{13}H_9 29	170 [a]		0.9	2.46	71.1	28.9	-384	
<i>Y = η^6-Borininato-Derivate</i>								
$1\text{-C}_2\text{H}_5\text{-C}_5\text{H}_3\text{B}$ 31	124		2.6	3.28	76.6	23.4	-1018	
$1\text{-C}_6\text{H}_5\text{-C}_5\text{H}_3\text{B}$ 30	120		2.5	2.52	71.6	28.4	-975	
<i>Y = η^1-Cyclooctenyl</i>								
C_8H_{13}	130 [a]		0.5	2.32	69.9	30.1	-270	

[a] 15% Propin-Umsatz. [b] Kein ^{59}Co -NMR-Spektrum erhalten.

das Benzoyl-substituierte System die höchste Aktivität bei 65% Propin-Umsatz (Faktor ca. 1000). Mesomere Substituenten-Effekte beeinflussen die Aktivität stärker als induktive, so daß der Ersatz eines Methyl- durch einen Chlor-Substituenten am Ring die Aktivität nur unwesentlich ändert. Die Regioselektivität ist der Katalysator-Aktivität im allgemeinen umgekehrt proportional. Ausnahmen bilden hier $Y = 1,2-(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}_5\text{H}_3$ und $\text{Ph}_4\text{C}_5\text{H}$, die eine hohe Regioselektivität bei großer Aktivität zeigen. Vermutlich ist dies auf die Häufung sterisch anspruchsvoller Substituenten zurückzuführen. Der Übergang vom (η^5 -Cyclopentadienyl)- zum (η^5 -Indenyl)cobalt-Katalysator senkt die Reaktionstemperatur um 20°C bei gleichem Propin-Umsatz, was einer Aktivitätssteigerung etwa um den Faktor 4 entspricht. Auch in dieser „Katalysator-Familie“ sind die Substituenten-Effekte im ^{59}Co -NMR-Spektrum additiv, wie ein Vergleich der δ_{rel} -Werte von Mono- und Dimethyl-substituiertem Derivat zeigt. Bei der Feinsteuerung auf Aktivität und Selektivität der Katalysatoren durch zusätzliche Substituenten am Ring verhalten sich Indenyl- und Cyclopentadienyl-Liganden analog. Die Ergebnisse mit $Y = \text{Fluorenyl}$ und η^3 -Cyclooctenyl in der Testreaktion (25) sind mit den übrigen Werten in Tabelle 6 nicht direkt zu vergleichen, da bei den angegebenen Reaktionstemperaturen nur 15% Propin-Umsatz erzielt werden konnte, eine Steigerung der Temperatur jedoch den Katalysator zersetzte. Offensichtlich führt der Ersatz einer η^5 -Cyclopentadienyl- durch eine η^3 -Cyclooctenyl-Gruppe am Cobalt zu einer Umsteuerung der Chemo- und Regioselektivität, so daß vorwiegend Benzol-Derivate erhalten werden^[13]. η^6 -Borinato-Gruppen als steuernde Liganden Y am Cobalt ergeben hochaktive Katalysatoren mit ausgezeichneter Chemo- und Regioselektivität. Die vergleichende Untersuchung von $[\text{YCo}(\text{cod})]$ -Systemen im Durchflußsystem ermöglicht also eine Differenzierung von Katalysatoreigenschaften.

4.2. Korrelation der Steuerung mit

^{59}Co -NMR-Daten^[14, 24]

Vergleicht man die Substituenten-bedingten Veränderungen der katalytischen Kenngrößen der Cyclopentadienyl- und Indenylcobalt-Reihe mit der relativen chemischen Verschiebung $\delta_{\text{rel}}(^{59}\text{Co})$ in Tabelle 6, so ergibt sich eine auffallende Parallelität, insbesondere zwischen der Aktivität und der Signallage im ^{59}Co -NMR-Spektrum. Ferner entspricht die Aktivitätserhöhung beim Übergang von $Y = \text{Cyclopentadienyl}$ nach $Y = \text{Indenyl}$ einer Tieffeld-Verschiebung. $Y = \eta^6$ -Borinato liegt hinsichtlich Aktivität und ^{59}Co -NMR-Verschiebung zwischen den beiden „Katalysator-Familien“. Auch zwischen der Regioselektivität und $\delta_{\text{rel}}(^{59}\text{Co})$ ergeben sich gewisse Beziehungen: Je stärker negativ $\delta_{\text{rel}}(^{59}\text{Co})$, desto stärker die Steuerung des Liganden Y in Richtung auf das symmetrisch substituierte Pyridin-Derivat 46. Trägt man die in der $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{cod})]$ -Familie gemessenen $\delta_{\text{rel}}(^{59}\text{Co})$ -Werte gegen die für 65% Propin-Umsatz im Durchflußsystem ermittelten Reaktionstemperaturen T auf, so erhält man für 15 Mitglieder dieser „Katalysator-Familie“ eine nahezu lineare Korrelation (Abb. 7).

$[\text{YCo}(\text{cod})]$ -Systeme ($Y = \text{Cyclopentadienyl-Derivat}$), deren ^{59}Co -Resonanz zu höherem Feld verschoben ist

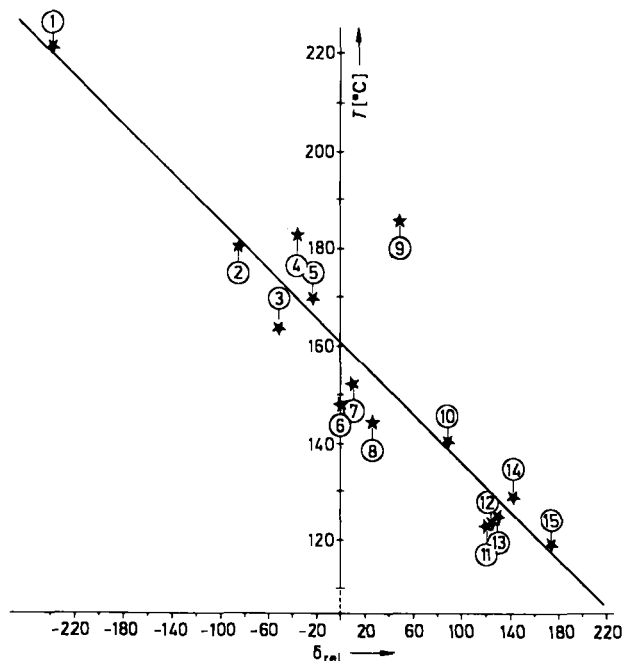


Abb. 7. Katalytische Aktivität von $[\text{YCo}(\text{cod})]$ -Komplexen, $Y = \text{Cyclopentadienyl-Derivat}$, als Funktion der ^{59}Co -NMR-Verschiebung (Reaktionstemperaturen in der Testreaktion (25) unter Standardbedingungen; ①–⑮ siehe Tabelle 6).

($\delta_{\text{rel}}(^{59}\text{Co})$ negativ), sind weniger aktiv als $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{cod})]$, während Derivate mit Tieffeld-verschobener ^{59}Co -Resonanz ($\delta_{\text{rel}}(^{59}\text{Co})$ positiv) eine höhere katalytische Aktivität zeigen. Die lineare Beziehung zwischen der Reaktionstemperatur T und $\delta_{\text{rel}}(^{59}\text{Co})$ läßt sich für diese Katalysator-Familie durch die Regressionsgleichung (27) ausdrücken.

$$T [^\circ\text{C}] = 160.6 - 0.25 \cdot \delta_{\text{rel}}(^{59}\text{Co}) \quad (27)$$

Signifikanz-Niveau 95%, Fisher-Test;

Korrelationskoeffizient: $r = 0.91$

$[\text{YCo}(\text{cod})]$ -Komplexe ($Y = \text{Cyclopentadienyl-Derivat}$) mit hohen positiven $\delta_{\text{rel}}(^{59}\text{Co})$ -Werten erweisen sich demnach in der Katalyse als besonders aktiv. Eine ähnliche, quasi lineare Korrelation läßt sich in dieser Reihe zwischen Regioselektivität und ^{59}Co -NMR-Verschiebung finden. Das Pentamethyl-Derivat produziert bevorzugt das symmetrisch substituierte Isomer 46, während der Benzoyl-substituierte Katalysator den größten Anteil an unsymmetrisch substituiertem Isomer 47 erzeugt. Beide Katalysatoren bilden auch die Extrema der $\delta_{\text{rel}}(^{59}\text{Co})$ -Skala. Die lineare Korrelation zwischen Regioselektivität und ^{59}Co -NMR-Verschiebung in dieser Reihe läßt sich durch die Regressionsgleichungen (28a) und (28b) beschreiben.

$$46 [\%] = 64.93 - 0.05 \cdot \delta_{\text{rel}}(^{59}\text{Co}) \quad (28a)$$

$$47 [\%] = 35.07 + 0.05 \cdot \delta_{\text{rel}}(^{59}\text{Co}) \quad (28b)$$

Signifikanz-Niveau 95%, Fisher-Test;

Korrelationskoeffizient: $r = 0.95$

In Abbildung 8 ist dieser Zusammenhang graphisch veranschaulicht.

Auch in anderen $[\text{YCo}(\text{cod})]$ -Katalysator-Familien scheint eine direkte Beziehung zwischen katalytischen Kenngrößen und ^{59}Co -NMR-Verschiebungen zu bestehen.

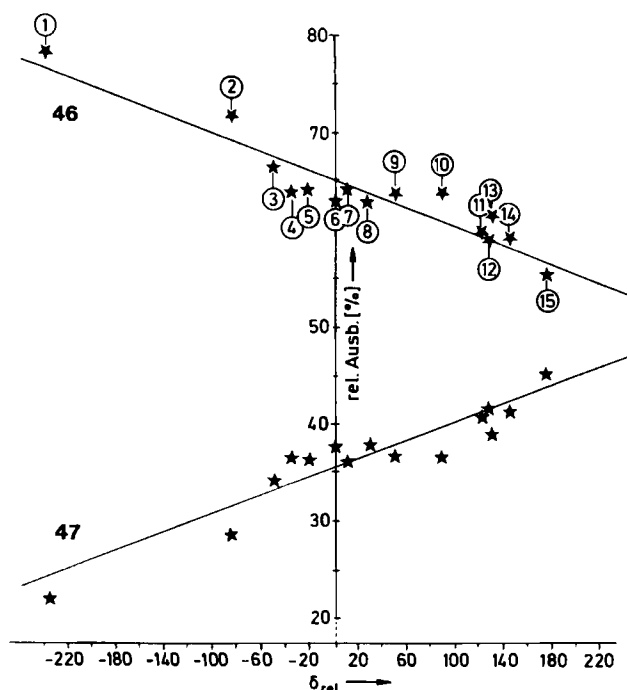


Abb. 8. Regioselektivität von $[YCo(cod)]$ -Komplexen, Y = Cyclopentadienyl-Derivat, als Funktion der ^{59}Co -NMR-Verschiebung (relative Ausbeute an 46 und 47 in der Testreaktion (25) unter Standardbedingungen; ①–⑮ siehe Tabelle 6).

In der Indenylcobalt-Reihe liegen bisher die ^{59}Co -NMR-Daten der Stammverbindung und von fünf Derivaten vor. Wie Abbildung 9 zeigt, läßt sich auch in diesem Fall ein linearer Zusammenhang zwischen Katalysator-Aktivität und $\delta_{rel}(^{59}Co)$ finden [vgl. Regressionsgleichung (29)].

$$T [^{\circ}C] = 131.6 - 0.17 \cdot \delta_{rel}(^{59}Co) \quad (29)$$

Signifikanz-Niveau 95%, Fisher-Test;
Korrelationskoeffizient: $r = 0.98$

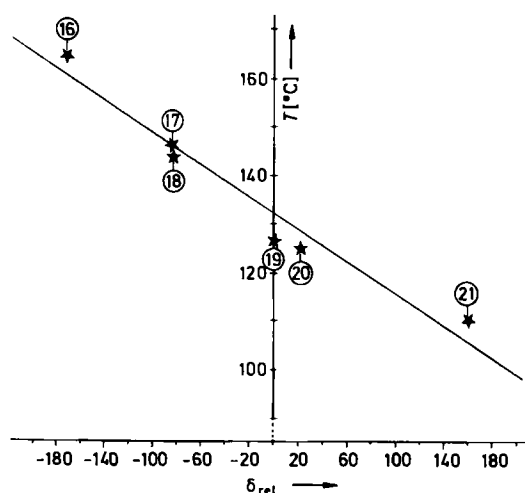


Abb. 9. Katalytische Aktivität von $[YCo(cod)]$ -Komplexen, Y = Indenyl-Derivat, als Funktion der ^{59}Co -NMR-Verschiebung (Reaktionstemperaturen T in der Testreaktion (25) unter Standardbedingungen; ⑯–㉑ siehe Tabelle 6).

An den Cobalt-Kernen ergibt sich eine zunehmende Abschirmung durch Alkyl-Substitution der η^5 -Cyclopentadienyl- oder η^5 -Indenyl-Systeme. Erhöhte Elektronendichte am Cobalt ist demnach mit einer Abnahme der katalyti-

schen Aktivität verbunden. Elektronenanziehende Substituenten dagegen erniedrigen die Elektronendichte am Cobalt, entschirmen den Cobalt-Kern und erhöhen die katalytische Aktivität. Die empirisch gefundenen Korrelationen [Gl. (27) bis (29)] gelten bisher für den Bereich der Cyclopentadienylcobalt- und Indenylcobalt-Rumpfkomplexe. Wir betrachten jedoch die ^{59}Co - und die Übergangsmetall-NMR-Spektroskopie allgemein wegen der breiten Skala der chemischen Verschiebung und der Empfindlichkeit gegenüber Substituenten-Einflüssen als vielversprechende Methode für ein effizientes Katalysator-Screening.

4.3. Beziehung zwischen Kristallstruktur und Katalysator-Aktivität

Für eine vergleichende Struktur-Betrachtung wurden von mehreren $[YCo(cod)]$ -Komplexen, speziell in der η^5 -Cyclopentadienyl- und η^5 -Indenyl-Reihe, Röntgen-Strukturanalysen angefertigt^[40]. Abbildung 10 zeigt Beispiele.

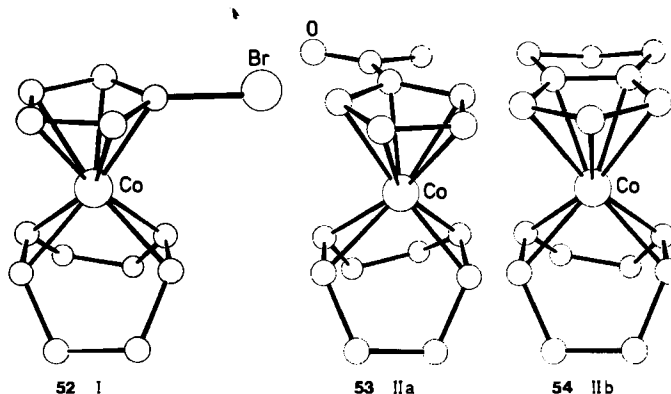


Abb. 10. Strukturtypen von $[YCo(cod)]$ -Komplexen, Y = Cyclopentadienyl-Derivat (siehe Tabelle 7).

Aus den Strukturdaten ist ersichtlich^[40], daß innerhalb der Standardabweichung der mittlere C–C-Abstand in den η^5 -Cyclopentadienyl-Ringen und der mittlere C=C-Abstand im komplexierten COD konstant sind. Die Abstände zwischen Co-Atom und Schwerpunkt der Cyclopentadienyl-Ringe einerseits und dem Mittelpunkt der Doppelbindungen in COD andererseits variieren ebenfalls nicht nennenswert. Die untersuchten Verbindungen lassen sich allerdings je nach der Stellung der Substituenten am η^5 -System relativ zur Anordnung der C=C-Bindungen des Cyclooctadiens in zwei Gruppen einteilen (Tabelle 7): Beim Strukturtyp I kreuzt der Substituent des Cyclopentadienyl-Ringes eine Doppelbindung des komplexierten

Tabelle 7. Strukturtypen von $[YCo(cod)]$ -Komplexen (vgl. Abb. 10).

Typ I Y	Typ IIa Y	Typ IIb Y
$Cl-C_5H_4$ $Br-C_5H_4$ 52 $(CH_3)_3C_5$ 18 [a] 20	$(C_6H_5)_4C_5H$ $(CH_3)_3Si-C_5H_4$ $CH_3CO-C_5H_4$ 53 C_6H_7 26	$(C_6H_5)_3C-C_5H_4$ Bicyclo[3.3.0]octadienyl 54

[a] $[YCo(cod)] = [(cod)CoC_5H_4-C_5H_4Co(cod)]$.

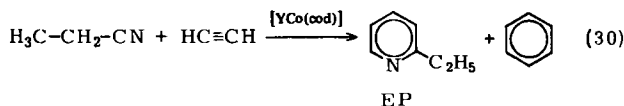
COD, ist also bezüglich des Cobalt-Atoms *transoid* zur zweiten Doppelbindung des komplexierten COD angeordnet. Beim Strukturtyp IIa ist die Bindung des Substituenten am Cyclopentadienyl-Ring ungefähr *parallel* zu den beiden Doppelbindungen des komplexierten COD ausgerichtet. Typ IIb zeigt ebenfalls Parallel-Stellung, enthält jedoch stark raumerfüllende Substituenten. Korreliert man die Struktur mit den ^{59}Co -NMR-Befunden, so zeigt sich, daß Substituenten mit starker Donor-Wirkung ($\delta_{\text{rel}}(^{59}\text{Co})$ negativ) zum Strukturtyp I führen. Komplexe dieses Typs sind weniger aktive Katalysatoren als Komplexe mit unsubstituierten Liganden Y. Cyclopentadienyl- und Indenyl-Derivate mit positivem $\delta_{\text{rel}}(^{59}\text{Co})$ gehören sämtlich zum Strukturtyp IIa. Verbindungen dieses Strukturtyps enthalten Substituenten mit Acceptor-Wirkung und sind katalytisch aktiver als das unsubstituierte Bezugssystem. Donor-Substituenten mit großer Raumerfüllung erzwingen die Parallel-Ausrichtung von Substituent und COD-Doppelbindung (Strukturtyp IIb), die sterisch gegenüber Typ I begünstigt ist. Abgesehen von diesen offensichtlich sterisch bedingten Ausnahmen (Typ IIb) ergibt sich in beiden Reihen eine Korrelation zwischen Strukturtyp I oder IIa, Vorzeichen der relativen ^{59}Co -NMR-Verschiebung und Katalysator-Aktivität.

Der lineare Zusammenhang zwischen ^{59}Co -NMR-Verschiebung und katalytischer Aktivität von Cyclopentadienyl- und Indenylcobalt-Katalysatoren läßt eine Beziehung zwischen der Elektronendichte-Verteilung am Cobalt und der katalytischen Aktivität der Komplexe erwarten. Um diesen Zusammenhang zu klären, werden zur Zeit vergleichende hochauflösende Röntgen-Strukturanalysen zur Bestimmung der Deformationsdichte nach der X-X- und X-N-Methode^[60] an **4**, **53** und **54** durchgeführt.

5. Anwendung: Maximierung der Umsatzzahl TON

5.1. 2-Ethylpyridin

Mit dem Ziel, bei der industriell interessanten Synthese von 2-Ethylpyridin [Reaktion (30)] maximale Umsatzzahlen (TON_{py}) zu erreichen, haben wir ca. 60 $[\text{YCoL}]$ -Komplexe unter verschiedenen Reaktionsbedingungen im Satzreaktor systematisch untersucht^[19].



Das Katalysator-Screening im Durchflußsystem (siehe Tabelle 6) ermöglicht eine Charakterisierung der Katalysatoreigenschaften. Für den präparativen Einsatz der Katalysatoren sind jedoch zusätzlich Alkinkonzentration und Temperatur zu optimieren. Da im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt zwei Acetylen-Moleküle am Cobalt koordiniert werden^[53,54], muß man die katalytische Umsetzung bei hoher stationärer Alkinkonzentration durchführen.

Die Konzentration an Acetylen in organischen Lösungsmitteln steigt mit zunehmendem Druck überproportio-

nal^[61]. Dies gilt insbesondere für Nitrile als Lösungsmittel im Bereich zwischen 5 und 25 bar (Abb. 11).

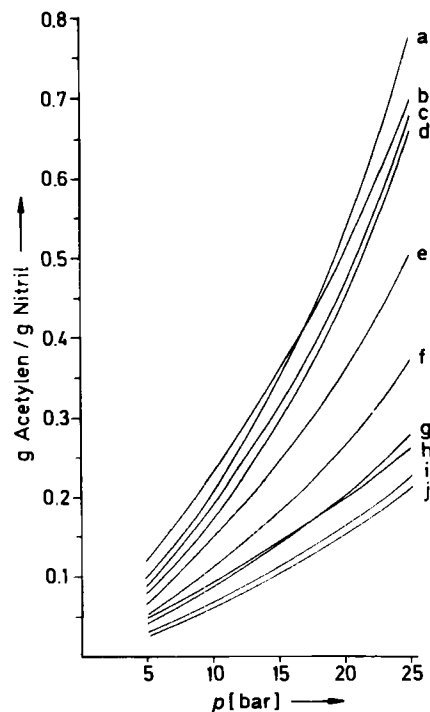


Abb. 11. Löslichkeit von Acetylen in Nitrilen und verwandten Verbindungen bei 25 °C in Abhängigkeit vom Druck. a: Acetonitril, b: Isobutyronitril, c: Propionitril, d: Acrylonitril, e: Butylcyanid, f: Methylthiocyanat, g: Benzonitril, h: Decylcyanid, i: Undecylcyanid, j: Benzylcyanid.

Die Reihenversuche zur Optimierung führten wir unter Acetylendrücken bis 60 bar ohne Inertgas im Satzreaktor^[62] durch. Dabei sind die in den „Technischen Regeln Acetylen“ niedergelegten Sicherheitsvorschriften zu beachten^[63]. Tabelle 8 gibt die maximalen TON-Werte für die 2-Ethylpyridin-Synthese [Reaktion (30)] an den getesteten Katalysatoren ausschnittsweise wieder. Die Ergebnisse variieren zwischen 50 und 7000 Produktbildungsschritten pro Cobalt, also um einen Faktor von 140. Wie anhand des Katalysator-Screenings in Abhängigkeit von Y erwartet (Tabelle 6), werden maximale TON-Werte mit solchen $[\text{YCo}]$ -Systemen erreicht, deren Ligand Y eine elektronenanziehende Gruppe ist oder enthält. Umgekehrt erniedrigen Alkyl-Substituenten die TON-Werte drastisch. In einer Reaktionszeit von 2 h werden Nitrilumsätze zwischen 2 und 42% erreicht. Katalysatoren, die mehr als 20% Nitrilumsatz ermöglichen, können als präparativ brauchbar bewertet werden. Die 2-Ethylpyridin-Ausbeute (bezogen auf den Nitrilumsatz) schwankt zwischen 15 und maximal 98%. Der 1,2-Bis(trimethylsilyl)cyclopentadienylcobalt-Katalysator liefert die höchste Chemo Selektivität von ca. 11 mol 2-Ethylpyridin pro mol Benzol. In der Reihe $\text{Y} = \text{Me}_3\text{E}-\text{C}_5\text{H}_4$ ($\text{E} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}$) liegt das TON-Maximum bei $\text{E} = \text{Si}$. In der Reihe $\text{Y} = \text{Halogen}(\text{cyclopentadienyl})$ liefert $\text{Cl}-\text{C}_5\text{H}_4$ den besten TON-Wert. Der η^5 -Chlorcyclopentadienyl-Ligand erwies sich bei den Versuchen im Satzreaktor als bedeutend wirksamer als nach seiner Stellung in der „Aktivitätsreihe“ (Tabelle 6) zu erwarten war. Dieser Befund unterstreicht, daß die Optimierung der Reaktionsparameter vor dem praktischen Einsatz der Katalysatoren unbedingt erforderlich ist.

Vergleicht man die TON-Werte von [YCoL]-Komplexen (Y = Cyclopentadienyl-Derivat) mit verschiedenen Neutralliganden L, so bestätigt sich der Befund, daß starke Komplexbildner wie Triphenylphosphan oder CO die Freisetzung der propagierenden Spezies erschweren. Die maximalen TON-Werte bei diesen Komplexen, die durch leichter abspaltbare Neutralliganden stabilisiert sind, liegen sämtlich in gleicher Größenordnung.

Entscheidend für den präparativen Erfolg der Cobalt-katalysierten 2-Alkylpyridin-Synthese [Reaktion (30)] ist die Acetylenmenge, die bei Raumtemperatur maximal vor-

Tabelle 8. Synthese von 2-Ethylpyridin (EP) an [YCo(cod)]- und verwandten Komplexen nach Reaktion (30). Beste Werte halbfett, schlechteste Werte kursiv.

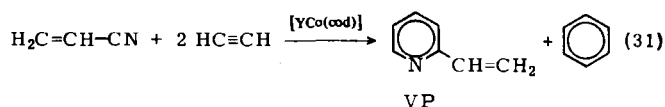
Katalysator 0.14 mmol [a]	Acetylen [g] [b]	T [°C] [c]	Nitril- Umsatz [%]	EP Ausb. [%]	EP Benzol [%]	TON _{EP} [d]
(Ph ₃ C ₃ H)Co(cod)	62	110–165	25.7	91.8	7.9	6946
(CH ₃ OCO–C ₃ H ₄)– Co(cod)	60	100–160	41.6	94.5	6.2	6060
(CH ₃ CO–C ₃ H ₄)– Co(cod) 53	75	90–160	36.5	93.4	4.9	5267
(C ₆ H ₅ CO–C ₃ H ₄)– Co(cod)	93	95–185	40.0	97.7	4.6	4612
(Cl–C ₃ H ₄)Co(cod)	62	115–160	30.5	91.9	6.4	4597
(C ₆ H ₅ NHCO– C ₃ H ₄)Co(cod)	65	100–180	30.5	88.7	4.4	4140
(1–Me ₃ Si–C ₉ H ₈)– Co(cod)	86	70–142	27.8	91.8	3.3	3735
(C ₃ H ₅)Co(C ₃ H ₅) 50	75	60–165	24.5	91.3	3.3	3532
(Me ₃ Si–C ₃ H ₄)Co(cod)	42	130–201	23.0	92.8	7.7	3499
(Br–C ₃ H ₄)Co(cod) 52	72	110–140	22.9	91.1	5.1	2931
(C ₃ H ₅)Co(cod) 4	50	130–180	22.5	80.0	5.4	2926
(C ₆ H ₅)Co(cod) 26	48	100–120	23.5	84.3	6.5	2761
[1,2–(Me ₃ Si) ₂ C ₃ H ₃]– Co(cod)	48	120–165	17.4	93.5	10.7	2611
(1–CH ₃ –C ₉ H ₈)– Co(cod)	53	130–180	20.3	85.6	3.3	2323
(CH ₃ CHOH– C ₃ H ₄)Co(cod)	52	115–200	23.2	89.8	6.7	2214
(tBu–C ₃ H ₄)Co(cod)	50	150–180	19.7	83.1	4.5	2065
(C ₃ H ₅)Co(C ₃ H ₅) 5	45	110–185	16.3	73.4	7.1	2024
(1–C ₃ H ₄)Co(cod)	52	105–145	14.6	80.4	6.2	1765
(CH ₃ –C ₃ H ₄)– Co(cod) 51	43	140–176	18.6	64.9	6.0	1732
(Me ₃ Ge–C ₃ H ₄)– Co(cod)	44	135–181	13.8	83.6	4.3	1653
(C ₃ H ₅)Co(CO) ₂ 7	41	125–196	13.3	75.1	5.3	1646
(1–C ₆ H ₅ –C ₃ H ₅ B)– Co(cod) 30	52	bis 122	8.8	91.9	5.7	1604
(Bicyclo[3.3.0]oc- tadienyl)Co(cod) 54	26	150–202	13.6	67.8	8.1	1527
(Mesity- len)Co(C ₆ H ₁₁)	54	105–180	12.7	82.2	3.5	1262
(1-Ethoxy-3,4- benzoborinina- to)Co(cod) 39	44	135–180	9.0	77.4	2.6	1122
(Me ₂ N–C ₉ H ₈)Co(cod)	54	115–161	9.7	75.5	2.2	872
(MeEt ₄ -Dihydro- diborolyl)- Co(tetrahy- droanthracen) 35	59	bis 140	6.4	58.9	1.8	668
(1-Cl–C ₉ H ₈)– Co(cod)	41	110–168	5.6	60.2	4.1	505
(Ph ₂ P–C ₃ H ₄)Co(cod)	39	130–194	6.0	69.8	2.4	493
(MeEt ₄ -Dihydro- diborolyl)- Co(CO) ₂ 33	26	bis 180	7.4	66.3	10.2	460
(C ₃ H ₅)Co(PPh ₃) ₂	35	bis 180	6.5	62.0	2.3	417
(Fluorenyl)- Co(cod) 29	52	bis 152	3.6	72.4	1.4	344
(C ₆ H ₁₃)Co(cod)	56	bis 130	3.4	26.7	3.1	113
(Me ₃ C ₃)Co(cod) 18	29	bis 185	1.9	15.4	2.1	50

[a] In 150 mL Propionitril. [b] Acetylen-Vorlage bei 20°C in 150 mL Propionitril. [c] Reaktionstemperaturbereich. [d] Bezogen auf 2 h Reaktionszeit.

gelegt werden kann, ohne daß bei der Reaktionstemperatur die Sicherheitsschwelle von 60 bar überschritten wird. Hochreaktive Katalysatoren bauen den vorgelegten Acetylenvorrat schnell ab, wobei sich der Druck nach Erreichen eines Maximums zwischen 40 und 60 bar stabilisiert und gegen Ende der Reaktionszeit rasch abnimmt. Bei [YCo]-Systemen geringer Aktivität können wegen der Sicherheitsgrenze von maximal 60 bar nur kleinere Acetylenmengen vorgelegt werden. Bestimmend für die Ergebnisse der 2-Alkylpyridin-Synthese ist ferner die Temperaturführung. Die Temperatur muß bis zum Anspringen der Katalyse langsam gesteigert und die stark exotherme Reaktion durch Wasserkühlung gemäßigt werden. Die thermische Belastbarkeit der einzelnen [YCo]-Systeme ist sehr unterschiedlich: Während das Trimethylsilylcyclopentadienylcobalt-System selbst bei 200°C unverändert aktiv ist, zersetzt sich das Indenylcobalt-System unter Katalysebedingungen bereits um 140°C. Um die Aktivität speziell von hochwirksamen [YCo]-Systemen präparativ voll ausnutzen zu können, müssen Acetylenmenge und Temperaturführung in Reihenversuchen sorgfältig optimiert werden. Schon geringfügige Abweichungen von der optimalen Kombination der Parameter können mit dem gleichen Katalysator Schwankungen der TON-Werte von 1000 ergeben.

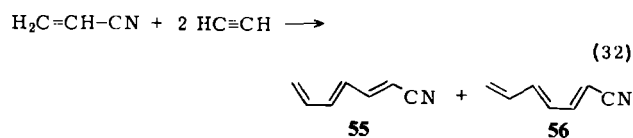
5.2. 2-Vinylpyridin

Die 2-Vinylpyridin-Synthese [Reaktion (31)] muß unterhalb von etwa 130°C durchgeführt werden, da Acrylonitril und 2-Vinylpyridin thermisch polymerisieren^[64]. Mit YCo-Systemen, welche diese Umsetzung erst oberhalb von 130°C katalysieren, muß in Benzol oder Toluol in verdünnter Lösung gearbeitet werden; die TON-Werte betragen höchstens ca. 500.



Für die Umsetzung (31) in reinem Acrylonitril kommen nur besonders aktive Katalysatoren in Betracht. Wir haben sämtliche YCo-Systeme, die laut „Aktivitätsreihe“ (Tabelle 6) unterhalb 125°C aktiv sind, im Satzreaktor anhand Reaktion (31) überprüft. Eine Lösung der Katalysatoren in reinem Acrylonitril wurde bei ca. 20 bar mit Acetylen gesättigt und auf 130°C erhitzt. Die nach 2 h Reaktionszeit erhaltenen TON-Werte sind in Tabelle 9 zusammengefaßt.

Die besten Ergebnisse wurden bisher mit dem η⁶-Phenylborininato-Komplex **30** erreicht. Die Spitzenstellung dieses Katalysators ist offensichtlich durch weitgehende Unterdrückung der katalysierten Vinylierungsreaktionen



(32) und (33) bedingt. Alle anderen in Tabelle 9 genannten Katalysator-Systeme setzen Acrylonitril bzw. 2-Vinylpyridin in nennenswertem Ausmaß zu **55** und **56** bzw. **57** um. Diese aktivierten Olefine können mit Acetylen um Koordinationsstellen am Cobalt konkurrieren und wirken somit als „Katalysatorgifte“.

Tabelle 9. Synthese von 2-Vinylpyridin (VP) an [YCo(cod)]- und verwandten Komplexen nach Reaktion (31) im Temperaturbereich bis 130°C.

Katalysator 0.14 mmol [a]	Acetylen [g] [b]	Nitril- Umsatz [%]	VP Ausb. [%]	VP Benzol [c]	TON _{VP} [c]
(1-C ₆ H ₅ -C ₃ H ₅ B)Co(cod) 30	58	14.2	61.6	6.6	2164
(Ph ₃ C ₃ H)Co(cod)	57	15.5	73.7	8.5	1625
(CH ₃ OCO-C ₃ H ₄)Co(cod)	58	14.9	69.2	5.4	1513
(C ₂ H ₅ CO-C ₃ H ₄)Co(cod)	64	15.1	80.4	6.1	1421
(CH ₃ CO-C ₃ H ₄)Co(cod) 53	58	12.9	81.1	5.8	1345
(C ₆ H ₅ CO-C ₃ H ₄)Co(cod)	67	11.9	78.9	6.0	1286
(1-Me ₂ Si-C ₃ H ₄)Co(cod)	75	7.1	68.2	5.1	648
(C ₉ H ₇)Co(cod) 26	63	8.9	38.6	6.0	568
(MeEt ₂ -Dihydrodiboroly)Co(CO) ₂ 33	68	5.4	53.4	4.3	346
(1-Ethoxy-3,4-benzoborininato)Co(cod) 39	46	3.0	31.8	7.4	265

[a] In 150 mL Acrylonitril. [b] Acetylen-Vorlage bei 20°C in 150 mL Acrylonitril. [c] Bezogen auf 2 h Reaktionszeit.

Da Indenylcobalt-Rumpfkomplexe in der Pyridinsynthese generell aktiver sind als Cyclopentadienylcobalt-Systeme, sollte die Einführung von Bor in das Indenyl-System einen ähnlich günstigen Effekt auf die katalytische Aktivität in der 2-Vinylpyridinsynthese zeigen, wie wir sie beim Übergang vom Cyclopentadienyl- zum η⁶-Borininato-Liganden beobachtet haben^[13]. Entsprechende Versuche unter Einsatz des Komplexes **39** mit Y = 3,4-Benzoborininato^[49] ergaben jedoch nur vergleichsweise geringe TON-Werte in der 2-Vinylpyridinsynthese [Reaktion (31)]. Ähnliches gilt für den Dihydro-1,3-diboroly-Komplex **33**. Möglicherweise wird die günstige Wirkung von Bor durch einen aktivitätsmindernden Sekundäreffekt der Alkyl-Substituenten oder der Ethoxy-Gruppe kompensiert. Diese Frage soll durch Anwendung von borhaltigen Steuerliganden Y mit aktivierenden Zweitsubstituenten bei Reaktion (31) geklärt werden.

Dem Direktor des Max-Planck-Institutes für Kohlenforschung, Professor Dr. G. Wilke, danken der Autor und seine Mitarbeiter sehr herzlich für die vielfältige Förderung dieser Arbeiten. Den Leitern und Mitarbeitern der analytischen Abteilungen des Instituts sind wir zu großem Dank verpflichtet: Dr. R. Bann, Dr. R. Mynott (NMR-Spektroskopie); Dr. D. Henneberg (Massenspektroskopie); Prof. Dr. C. Krüger, Dipl.-Chem. K. Angermund (Röntgen-Strukturanalyse); Priv.-Doz. Dr. G. Schomburg (Chromatographie) und Dr. K. Seevogel (IR-Spektroskopie).

Eingegangen am 30. November 1984 [A 527]

- [1] A. Budzinski, *Chem. Ind. (Düsseldorf)* 33 (1981) 529.
- [2] a) W. Ramsay, *Philos. Mag.* [5] 2 (1876) 269; 4 (1877) 24; b) *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 18 (1885) 431; c) R. Meyer, A. Tanzen, *ibid.* 46 (1913) 3186.
- [3] H. Yamazaki, Y. Wakatsuki, *Tetrahedron Lett.* 1973, 3383.
- [4] a) H. Bönemann, R. Brinkmann, H. Schenkluhn, *Synthesis* 1974, 575; b) H. Bönemann, H. Schenkluhn, DBP 2416295 (4. Apr. 1974), US-Pat. 4006149.

- [5] Y. Wakatsuki, H. Yamazaki, *Synthesis* 1976, 26.
- [6] H. Yamazaki, Y. Wakatsuki, Jap. OS 7725780 (1975); *Chem. Abstr.* 87 (1977) 68168.
- [7] P. Hardt, a) DOS 2615309 (8. Apr. 1976), *Schw. Pat.-Anm.* 12 139-75 (18. Sept. 1975); b) DOS 2742541 (20. Apr. 1978), *Schw. Pat.-Anm.* 13 079-76 (15. Okt. 1976); c) US-Pat. 4196387 (1. Apr. 1980), Lonza AG; d) DOS 2742542 (15. Febr. 1979), *Schw. Pat.-Anm.* 9471-77 (2. Aug. 1977).
- [8] a) A. Naiman, K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem.* 89 (1977) 758; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 708; b) D. J. Brien, A. Naiman, K. P. C. Vollhardt, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 133.
- [9] K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem.* 96 (1984) 525; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 539.
- [10] R. E. Geiger, M. Lalonde, H. Stoller, K. Schleich, *Helv. Chim. Acta* 67 (1984) 1274.
- [11] H. Bönemann, *Angew. Chem.* 90 (1978) 517; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 505.
- [12] H. Bönemann, W. Brijoux in R. Ugo: *Aspects of Homogeneous Catalysis*, Vol. 5, D. Reidel, Dordrecht 1984, S. 75-196.
- [13] H. Bönemann, W. Brijoux, R. Brinkmann, W. Meurers, *Helv. Chim. Acta* 67 (1984) 1616.
- [14] H. Bönemann, W. Brijoux, R. Brinkmann, W. Meurers, R. Mynott, W. von Philipsborn, T. Egolf, *J. Organomet. Chem.* 272 (1984) 231.
- [15] *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie*, Vol. 14, Part A, *Ferrocene* 1-7, Springer, Berlin 1974-1980.
- [16] a) J. Kozikowski, US-Pat. 2916503 (8. Dez. 1959); *Chem. Abstr.* 54 (1960) 5693; b) W. P. Hart in [23d], S. 79-83.
- [17] M. D. Rausch, R. A. Genetti, *J. Org. Chem.* 35 (1970) 3888.
- [18] N. E. Schore, *J. Organomet. Chem.* 173 (1979) 301.
- [19] M. Radermacher, Dissertation, Technische Hochschule Aachen 1985.
- [20] R. B. King, M. B. Bisnette, *J. Organomet. Chem.* 29 (1973) 227.
- [21] R. B. King, A. Efraty, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 4950.
- [22] H. Bönemann, W. Brijoux in [12], S. 152f.
- [23] a) M. D. Rausch, W. P. Hart, D. W. Macomber, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 1196; b) *J. Macromol. Sci. Chem.* 16 (1981) 243; c) D. W. Macomber, W. P. Hart, M. D. Rausch, *Adv. Organomet. Chem.* 21 (1982) 1; d) W. P. Hart, Ph. D. Dissertation, University of Massachusetts, Amherst 1981; e) D. W. Macomber, Ph. D. Dissertation, University of Massachusetts, Amherst 1982; f) B. G. Conway, M. S. Thesis, University of Massachusetts, Amherst 1981; g) M. D. Rausch, persönliche Mitteilung.
- [24] W. Meurers, Dissertation, Technische Hochschule Aachen, voraussichtlich 1985.
- [25] W. Meurers, Diplomarbeit, Technische Hochschule Aachen 1982.
- [26] K. P. C. Vollhardt, T. W. Weidman, *Organometallics* 3 (1984) 82.
- [27] J. Altman, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* 1964, 5654.
- [28] H. Bönemann, W. Brijoux in [12], S. 149f.
- [29] a) H. Bönemann, B. Bogdanović, DOS 3 205 501 (17. Febr. 1982); *Eur. Pat.-Anm.* 83 101 246.3 (10. Febr. 1983); US-Pat. 4 469 638 (4. Sept. 1984), Studiengesellschaft Kohle; b) H. Bönemann, B. Bogdanović, R. Brinkmann, D. W. He, B. Spliethoff, *Angew. Chem.* 95 (1983) 749; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 728.
- [30] H. Bönemann, W. Brijoux in [12], S. 150-154.
- [31] H. Bönemann, R. Brinkmann, unveröffentlicht.
- [32] a) D. Habermann, Dissertation, Universität Bochum 1980, S. 58-70; b) K. Jonas, C. Krüger, *Angew. Chem.* 92 (1980) 513; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 520; c) K. Jonas, *Adv. Organomet. Chem.* 19 (1981) 97; d) K. Jonas, E. Deffense, D. Habermann, *Angew. Chem.* 95 (1983) 729; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 716; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 1005.
- [33] a) H. Kojima, S. Takahashi, H. Yamazaki, N. Hagihara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 43 (1970) 2272; b) H. Kojima, S. Takahashi, N. Hagihara, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1973, 230.
- [34] H. Bönemann, M. Radermacher, C. Krüger, H. J. Kraus, *Helv. Chim. Acta* 66 (1983) 185.
- [35] a) G. Wilkinson, *J. Am. Chem. Soc.* 74 (1952) 6148; b) E. O. Fischer, R. Jira, *Z. Naturforsch.* B8 (1953) 1.
- [36] H. Bönemann, M. Samson, DBP 2840460 (16. Sept. 1978); US-Pat. 4266061 (5. Mai 1981), Studiengesellschaft Kohle.
- [37] H. Bönemann, W. Brijoux in [12], S. 154-158.
- [38] H. Bönemann, M. Samson, C. Krüger, L. K. Liu, noch unveröffentlicht.
- [39] P. Diversi, A. Giusti, G. Ingrosso, A. Lucherini, *J. Organomet. Chem.* 205 (1981) 239.
- [40] a) K. Angermund, Dissertation, Universität Wuppertal, voraussichtlich 1985; b) C. Krüger, K. Angermund, unveröffentlicht.
- [41] G. E. Herberich, G. Greiß, *Chem. Ber.* 105 (1972) 3413.
- [42] a) A. J. Ashe, P. Shu, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 1804; b) E. Raabe, Dissertation, Technische Hochschule Aachen 1984.
- [43] a) J. Edwin, M. C. Böhm, N. Chester, D. M. Hoffmann, R. Hoffmann, H. Pritzkow, W. Siebert, K. Stumpf, H. Wadepohl, *Organometallics* 2 (1983) 1666; b) W. Siebert, *Adv. Organomet. Chem.* 18 (1980) 301.
- [44] P. Binger, *Angew. Chem.* 80 (1968) 288; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 7 (1968) 286.

- [45] M. Bochmann, W. Siebert, *Angew. Chem.* 89 (1977) 483; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 468.
- [46] M. Bochmann, K. Geilich, W. Siebert, *Chem. Ber.* 118 (1985) 401.
- [47] H. Bönemann, R. Brinkmann, unveröffentlichte Ergebnisse (1984).
- [48] R. Boese, N. Finke, J. Henkelmann, G. Maier, P. Paetzold, H. P. Reisenauer, G. Schmid: *Chem. Ber.*, im Druck.
- [49] H. Bönemann, N. Finke, P. Paetzold, M. Radermacher, noch unveröffentlicht.
- [50] a) C. Grard, Dissertation, Universität Bochum 1967; b) G. Wilke, *Kagaku Kogyo* 20 (1967) 1308, 1310; c) S. Otsuka, M. Rossi, *J. Chem. Soc. A* 1968, 2630; d) S. Koda, A. Tanaka, T. Watanabe, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1969, 1293; e) H. Lehmkuhl, W. Leuchte, E. Janssen, *J. Organomet. Chem.* 30 (1971) 407.
- [51] K. Jonas, *Angew. Chem.* 97 (1985) 292; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) Nr. 4.
- [52] S. Wendel, geplante Dissertation, Technische Hochschule Aachen.
- [53] H. Yamazaki, Y. Wakatsuki, *J. Organomet. Chem.* 139 (1977) 157.
- [54] W. Brijoux, Dissertation, Universität Dortmund 1979.
- [55] a) H. Bönemann, W. Brijoux, K. H. Simmrock, *Erdöl Kohle* 33 (1980) 476–479; b) H. Bönemann, W. Brijoux in [12], S. 133–140.
- [56] H. Bönemann, W. Brijoux, W. Meurers, unveröffentlicht.
- [57] H. Lehmkuhl, H. Nehl, *Chem. Ber.* 117 (1984) 3443.
- [58] M. Rosenblum, B. North, D. Wells, W. P. Giering, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 1239.
- [59] T. Egolf, Dissertation, Universität Zürich 1983.
- [60] R. Goddard, C. Krüger in P. Coppens, M. B. Hall: *Electron Distribution and the Chemical Bond*, Plenum Press, New York 1982.
- [61] H. Bönemann, W. Brijoux in [12], S. 125f.
- [62] H. Bönemann, W. Brijoux in [12], S. 123f.
- [63] a) *TRAC (Technische Regeln Acetylen)*, TRAC 203: Kompressoren; TRAC 204: Kapillaren; TRAC 206: Acetylenflaschen; TRAC 207: Sicherheitsvorrichtungen und Rückschlagventile; Carl Heymanns Verlag, Köln 1980; b) H. B. Sargent, *Chem. Eng. (New York)* 64 (1957) No. 2, S. 250; c) B. A. Ivanov, S. M. Kogarko, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 142 (1962) 637.
- [64] R. Brinkmann: *Beiträge zur Entwicklung der Cobalt-katalysierten Pyridin-Synthese*; MPI für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr 1982.

η^3 -Allylpalladium-Verbindungen**

Von Peter W. Jolly*

Professor Günther Wilke zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Verwendung von Übergangsmetallkomplexen als Homogenkatalysatoren zur Herstellung organischer Chemikalien ist von großer industrieller Bedeutung. Zwar haben dabei Palladiumkomplexe noch nicht die Bedeutung von Rhodium- oder Cobaltkomplexen erlangt, für organische Synthesen im Laboratoriumsmaßstab ist jedoch Palladium eines der vielseitigsten Metalle. Für seine bestmögliche Nutzung ist ein Verständnis seiner Rolle in diesen Reaktionen unumgänglich. Dieses erfordert ein gründliches Studium der Chemie der Palladium-Kohlenstoff-Bindung. In diesem Fortschrittsbericht beschränken wir uns auf η^3 -Allylpalladium-Komplexe, die häufig als Zwischenstufen bei Pd-katalysierten Umwandlungen von Dienen auftreten. Die Untersuchung ihres Verhaltens gewährt einen tieferen Einblick in die einzelnen Schritte eines Katalysezyklus.

1. Einleitung

η^3 -Allylkomplexe des Palladiums haben bei der Entwicklung der Chemie von Organoübergangsmetall-Verbindungen eine wichtige Rolle gespielt. Der Komplex $[\text{PdCl}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]_2$, über den vor gut fünfundzwanzig Jahren berichtet wurde, war der erste, für den eine symmetrisch angeordnete η^3 -Allylgruppe postuliert^[1] und sowohl in Lösung^[7] als auch im Kristall^[8] nachgewiesen wurde. Das kurz nach der Isolierung beobachtete strukturdynamische Verhalten der Allylgruppe in diesem Molekül in Gegenwart von Donorliganden^[9] hat die Entwicklung der NMR-Spektroskopie von Organoübergangsmetall-Komplexen^[10] nachhaltig beeinflusst.

Eine neue Ära der Chemie der Übergangsmetallverbindungen begann mit der Synthese homoleptischer η^3 -Allylmetall-Komplexe wie $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2]$ durch G. Wilke et al.

sowie mit der Erkenntnis, daß solche Komplexe sowohl einen ausgezeichneten Zugang zu Homogenkatalysatoren bieten, als auch als Zwischenstufen in einer Reihe von übergangsmetallkatalysierten Umwandlungen organischer Moleküle auftreten^[11,12]. In diesem Fortschrittsbericht werden einige neuere Entwicklungen auf dem Gebiet der η^3 -Allylpalladium-Verbindungen geschildert.

2. Bis(η^3 -allyl)palladium-Komplexe

2.1. Darstellung

1963 wurde der erste Bis(η^3 -allyl)palladium-Komplex, $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2]$, durch Umsetzung von PdCl_2 mit Allylmagnesiumchlorid erhalten^[11–15]. Später wurden Komplexe mit η^3 -1-MeC₃H₄-, η^3 -2-MeC₃H₄-, η^3 -1,1-Me₂C₃H₃- und η^3 -1,3-Me₂C₃H₃-Gruppen synthetisiert, und es ist anzunehmen, daß weitere Verbindungen dieser Reihe herstellbar sind. Die höchsten Ausbeuten (ca. 80%) werden erzielt, wenn das Dichlorid zunächst in $[\text{PdCl}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]_2$ überführt^[16] und dieses dann in einem zweiten Schritt bei –50°C mit dem Grignard-Reagens in Ether umgesetzt

[*] Dr. P. W. Jolly
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr 1

[**] Nach Arbeiten von B. Henc, P. W. Jolly, T. Joswig, B. Raspe, G. Schenker, K. P. Schick und H. Trinh.