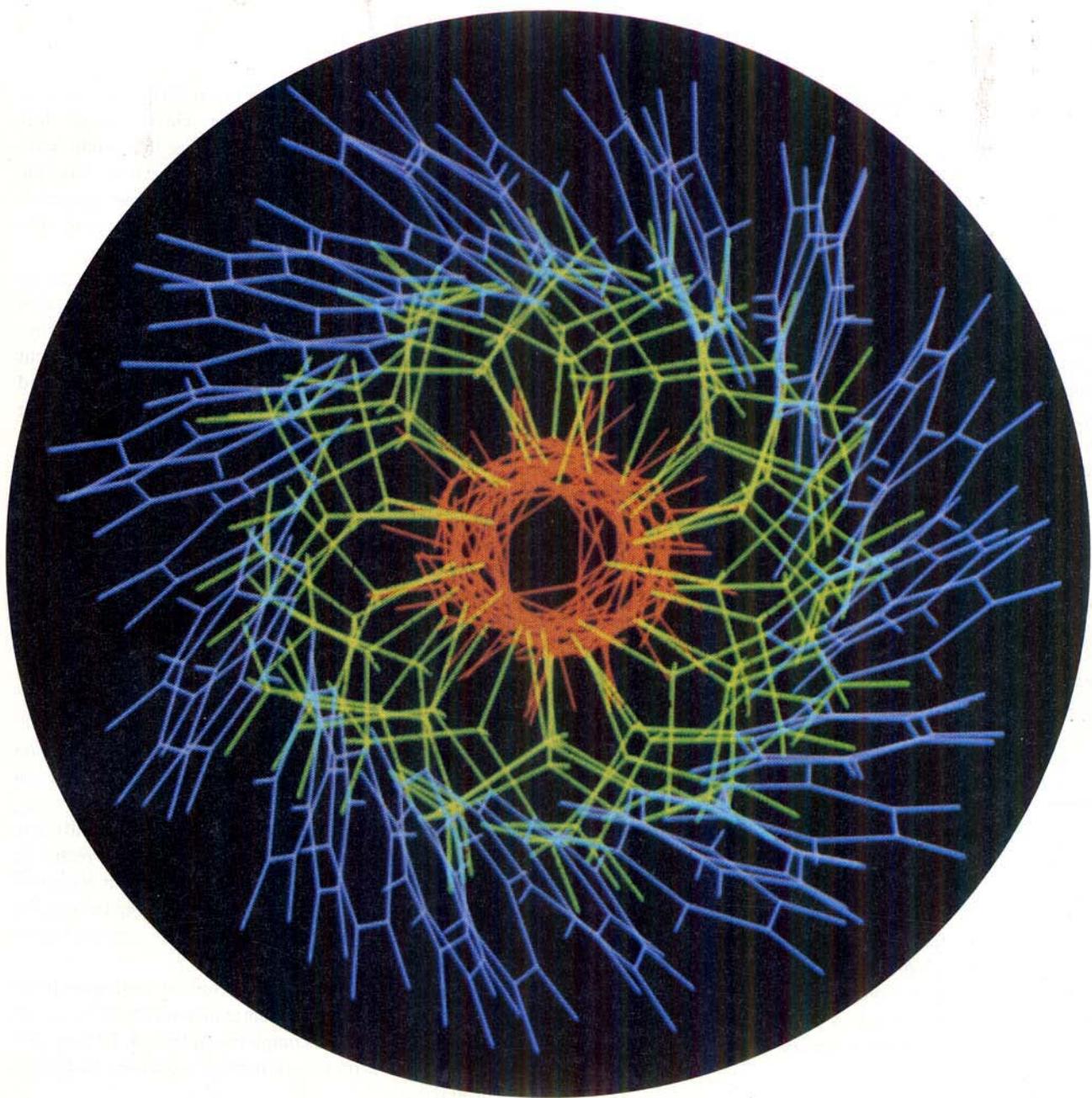


ANGEWANDTE CHEMIE

100. Jahrgang 1988

Heft 1

Seite 189–211



Günther Wilke

Beiträge zur nickelorganischen Chemie

Beiträge zur nickelorganischen Chemie**

Von Günther Wilke*

Hundert Jahre nickelorganischer Chemie ergeben eine Geschichte sorgfältig beobachteter Zufälle, konsequenter Schlüsse und daraus resultierender technischer Anwendungen, insgesamt aber ein Füllhorn der Erkenntnis. Die Historie umfaßt die Namen *Mond*, *Sabatier*, *Reppe* und *Ziegler*, deren ursprüngliche Beobachtungen zum Teil noch heute unvermindert aktuell sind, da moderne Methoden zur Klärung ehemals ungelöster Probleme zur Verfügung stehen. So konnte z.B. eine von *Sabatier* angestrebte Synthese 70 Jahre später realisiert werden. Der Weg von der Entdeckung der nickelkatalysierten Hydrierung zu hoch enantioselektiv wirkenden Homogenkatalysatoren ist Teil der hier geschilderten Entwicklung.

1. Einführung und Historie

Das Wechselspiel zwischen Planung und Zufall, gezieltem Experiment und unerwartetem Ergebnis, zwischen Rationalität und Intuition beschäftigt den Forscher unablässig bei der Suche nach neuer Erkenntnis. Häufig wird dieses Wechselspiel Thema forschungspolitischer Diskussionen. Die Chemie des Nickels liefert wie die kaum eines anderen Elementes Beispiele, die als Pionierleistungen der chemischen Forschung zu werten sind; damit geben sie eindrucksvollen Stoff für Überlegungen über das Zustandekommen grundlegender Erkenntnis. Ein Rückblick auf historische Entwicklungen, begleitet von einigen Zitaten und Erinnerungen, erscheint daher als die rechte Einführung in das Thema dieses Aufsatzes.

100 Jahre Angewandte Chemie werden von nahezu 100 Jahren nickelorganischer Chemie begleitet, denn 1890 berichteten *Mond*, *Langer* und *Quincke*^[1] erstmals über die Synthese von „Nickelcarbonyl“ aus metallischem Nickel und Kohlenmonoxid. *Mond* erkannte sehr schnell die Bedeutung dieser Entdeckung und entwickelte daraus durch Kombination von Bildung und Zersetzung ein technisches Verfahren zur Nickel-Raffination. 20 Jahre später erinnert sich *Langer*^[2] in einem Nachruf auf *Mond* der Anfänge:

„Diese Versuche waren schon längere Zeit im Gange, als wir durch einen Zufall das Nickelcarbonyl entdeckten. Wir behandelten, wie schon oft zuvor, in einem Verbrennungsrohr Nickel und Kohlenoxyd und leiteten die entweichenden Gase, um sie unschädlich zu machen, in einen *Bunsen*-Brenner. Mein Assistent, der diese Versuche überwachte, ersuchte mich, den Apparat abzustellen, da er früher nach Hause gehen müsse. Einige Zeit nachdem ich die Erhitzungsflammen abgestellt hatte, bemerkte ich, daß die Flammen des Brenners, in welchen das entweichende Gas einströmte, eine eigentümliche grünlichgelbe Färbung zeigte, die stärker wurde, als

sich das Rohr abkühlte. Mein erster Gedanke war, daß Arsen im Kohlenoxyd vorhanden sein müsse, da daselbe mit gewöhnlicher Schwefelsäure dargestellt war; ich erhitzte daher das Glasrohr, durch welches das Gas in den Brenner geleitet wurde, um einen Arsenspiegel zu erhalten. Der Spiegel trat auch sofort auf, bestand aber nicht aus Arsen, sondern aus Nickel!

Mein Assistent hatte diese Flammenfärbung, wie er mir nachher mitteilte, schon oft beobachtet, ihr aber keine Wichtigkeit beigelegt. Ich erwähne diese Umstände so ausführlich, um darauf hinzuweisen, wie leicht eine wichtige Entdeckung übersehen werden kann, und aus welchen Kleinigkeiten sich oft eine neue Industrie aufbaut.“

Diese Entdeckung hatte neben dem Aufbau einer neuen Industrie viel weitergehende Konsequenzen, denn wenige Jahre später wurden *Sabatier* und *Senderens*^[3] dadurch zu Versuchen angeregt, in Analogie zur Herstellung von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ mit anderen Gasen ebenfalls flüchtige Nickelverbindungen zu synthetisieren. Mehr als 40 Jahre später berichtete *Sabatier*^[4] in einem Akademievortrag über die damals verfolgten Ideen und die schließlich erzielten Ergebnisse:

„Comment M. Senderens et moi avons-nous été amenés à instituer notre méthode générale d'hydrogénéation directe en présence des métaux divisés et principalement du nickel?

Le but de nos recherches était d'abord tout différent. Ludwig Mond avait depuis quelques années, réalisé la fixation directe sur le nickel divisé, obtenu par réduction de son oxyde, de l'oxyde de carbone, et préparé ainsi un corps volatil bien défini, le nickel tétracarbonyle $\text{Ni}(\text{CO})_4$. (. . .)

Nous avions espéré que des fixations analogues pourraient avoir lieu pour les mêmes métaux à partir d'autres molécules gazeuses incomplètes, telles que l'oxyde azoteux, l'oxyde azotique, le peroxyde d'azote, l'éthylène, l'acetylène. (. . .)

C'est donc avec cette idée, que nous devions reconnaître inexacte, que nous avons essayé l'action de l'éthylène, sur les mêmes métaux, et tout d'abord sur le nickel réduit.

Si on dirige l'éthylène sur la colonne de nickel, il n'y a à froid aucune réaction. Il n'y en a pas davantage à

[*] Prof. Dr. G. Wilke
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Postfach 01 13 25, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr

[**] Unter Einbeziehung unveröffentlichter Arbeiten von A. Aradi, O. Behrens, H. Kuhn, T. Leven, J. Neuffer, J. Monkiewicz, K. R. Pörschke, L. Stehling und K.-H. Walter sowie unveröffentlichter Kristallstrukturen von C. Krüger, E. Raabe und Y.-H. Tsay und Modellrechnungen von K. Angermann. Das Vorsatzblatt zeigt Abbildung 19.

100° , 200° , 250° , mais à partir de 300° , le phénomène d'incandescence et de destruction du gaz, se produit, donnant non seulement du charbon et de l'hydrogène, mais une forte proportion d'éthane, qui avait dû être engendré par hydrogénéation de l'éthylène grâce à une propriété spéciale du nickel, se révélant ainsi un catalyseur d'hydrogénéation: ce qui fut confirmé de suite par une expérience directe.

Un mélange à volumes égaux d'hydrogène et d'éthylène étant dirigé sur une colonne de nickel, récemment réduit, et très légèrement chauffé (30 à 40° suffisent) est transformé en éthane, sans aucune formation accessoire, et nous avons aussitôt généralisé cette aptitude hydrogénante en l'appliquant à l'acétylène; le mélange de volumes égaux d'hydrogène et d'acétylène donne à froid sur le nickel exclusivement de l'éthylène, 2 volumes d'hydrogène avec 1 volume d'acétylène donnent de suite 1 volume d'éthane.

Le nickel n'avait subi aucune modification et pouvait servir indéfiniment^[*].

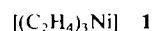
Emil Fischer würdigte anlässlich der Gründungsversammlung des Kaiser-Wilhelm-Instituts für Kohlenforschung im Jahre 1912 diese Entdeckung von Sabatier und Senderens, für die Sabatier 1912 der Nobel-Preis verliehen wurde, mit folgendem Kommentar^[5]:

„Meine Herren, die Chemie der Gase ist seit einigen Jahren in eine neue Epoche, in das Zeichen der Katalyse getreten. Mit Hilfe von Katalysatoren gelingen die wun-

derbarsten Umwandlungen durch Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Kohlenoxyd bei Temperaturen, die viele hundert Grad niedriger sind als diejenigen, bei denen man früher diese Gase reagieren sah. Dieses Kapitel der Katalyse ist schier unbegrenzt und gerade hier verspricht eine gründliche Durcharbeitung lohnenden Erfolg.“

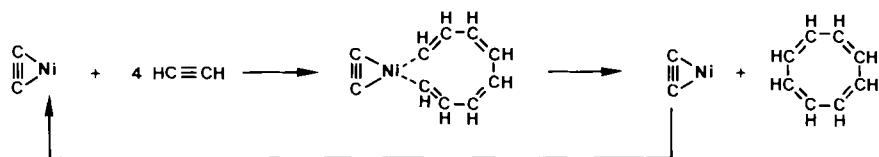
Im Jahr der 75. Wiederkehr dieser Gründungsversammlung kommt diesem Programm, das Emil Fischer dem Institut mit auf den Weg gab, ohne Zweifel historische Bedeutung zu.

Die ursprüngliche Idee von Sabatier fand erst 75 Jahre später eine gewisse Realisierung, als es uns gelang, das thermisch extrem labile, dennoch in Kristallform isolierbare Tris(ethen)nickel **1** herzustellen^[6]. Dem gingen im-



merhin nicht weniger als 20 Jahre intensiver Beschäftigung mit der Chemie des Nickels voraus.

Im Jahr des 60jährigen Bestehens dieser Zeitschrift, 1948, wurde ein weiterer Meilenstein der nickelorganischen Chemie gesetzt. Reppe, Schlichting, Klager und Toepe^[7] berichteten erstmals über die „Cyclisierende Polymerisation des Acetylens“ zu Cyclooctatetraen (COT) an Nickelkatalysatoren, eine wiederum unvorhersehbare Entdeckung. Schema 1 zeigt, wie die Autoren - ihrer Zeit weit voraus - den Mechanismus formulierten.



Schema 1. Reaktionsmechanismus der Cyclooctatetraenbildung nach Reppe et al. [7].

[*] „Wie sind Herr Senderens und ich dazu gekommen, unsere generelle Direkt-Hydrierungsmethode in Anwesenheit von feinverteilten Metallen und insbesondere Nickel zu entwickeln?“

Das Ziel unserer Forschung war zunächst ein ganz anderes. Ludwig Mond hatte vor einigen Jahren die Direkt-Fixierung von Kohlenoxid auf feinverteilt, durch Reduktion seines Oxids entstandenen Nickel erreicht und auf diese Weise eine gut definierte, flüchtige Substanz, das Tetracarbonylnickel Ni(CO)₄, hergestellt. (...)

Wir hatten gehofft, daß ähnliche Fixierungen mit anderen ungesättigten, gasförmigen Molekülen wie Distickstoffoxid, Stickstoffoxid, Stickstoffdioxid, Ethylen, Acetylen gelingen würden. (...)

Gemäß dieser Idee, die wir als unrichtig erkennen sollten, haben wir die Einwirkung von Ethylen auf reduziertes Nickel untersucht.

Wenn man Ethylen auf eine Nickelkolonne leitet, findet in der Kälte keine Reaktion statt. Bei 100 , 200 , $250^\circ C$ passiert ebenfalls nichts, aber ab $300^\circ C$ kommt es zum Aufglühen und zur Zersetzung des Gases, wobei nicht nur Kohle und Wasserstoff, sondern auch erhebliche Mengen Ethan anfallen. Letzteres mußte durch Hydrierung des Ethylen entstanden sein, und zwar infolge einer speziellen Eigenschaft des Nickels, das sich demnach als Hydrierungskatalysator erwies: Dies wurde auch anschließend durch ein direktes Experiment bestätigt.

Ein Gemisch aus gleichen Volumenteilen Wasserstoff und Ethylen, das auf eine frisch reduzierte Nickelkolonne geleitet und leicht erwärmt wird (30 bis $40^\circ C$ reichen aus), wird in Ethan umgewandelt, ohne daß Nebenprodukte entstehen. Wir haben diese Hydrierungseigenschaft des Nickels sogleich durch Anwendung auf Acetylen verallgemeinert; das Gemisch aus gleichen Volumenteilen Wasserstoff und Acetylen ergibt in der Kälte ausschließlich Ethylen; zwei Volumenteile Wasserstoff und ein Volumenteil Acetylen ergeben ein Volumenteil Ethan.

Das Nickel hatte sich nicht verändert und konnte unbegrenzt weiterbenutzt werden“.

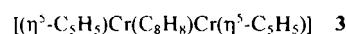
Auch die Erläuterung klingt selbst bei heutiger Kenntnis überraschend zukunftsweisend:

„Wir nehmen hierbei eine Bindung des aus vier Acetylenmolekülen bestehenden hypothetischen Biradikals an, wobei die beiden endständigen Radikalelektronen vom 3d-Niveau des Nickels aufgenommen werden.“

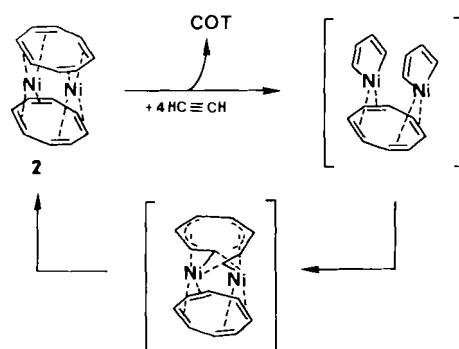
Diese Beschreibung impliziert im Grunde das, was wir heute als Bildung von Metallacyclen^[8] im Sinne einer oxidativen Addition und deren Spaltung durch reduktive Eliminierung bezeichnen. Über den Mechanismus der Cyclooctatetraenbildung gibt es zahlreiche Spekulationen, die hier nicht im einzelnen diskutiert werden sollen, doch ist heute davon auszugehen, daß die Cyclotetramerisierung von Acetylen am Nickelkatalysator nicht im Sinne einer „forbidden to allowed catalysis“ elektrocyclisch abläuft, sondern daß viele Schritte erforderlich sind. Versuche aus

[*] Reppe und Vetter [8] können als die Väter des ersten Metallacyclus bezeichnet werden, obwohl sie die Struktur der von ihnen synthetisierten Verbindung $Fe_2C_1H_4D_8$ noch nicht kannten; daß es sich um einen Metallacyclus handelte, ging erst aus einer dreidimensionalen Kristallstrukturanalyse von Hock und Mills [9] hervor.

jüngster Zeit, die vergleichend im Mülheimer Institut und bei der BASF gelaufen sind, führten uns zu einem Vorschlag für den Reaktionsablauf, bei dem zwei Nickelatome beteiligt sein sollen. Die vergleichenden Versuche wurden unter original Reppe-Bedingungen ausgeführt, und zwar unter Verwendung von Nickelacetylacetonat sowie von unserem Bis(cyclooctatetraen)dinickel $[(\text{cot})_2\text{Ni}_2]$ 2^[10] als Katalysator. Es zeigte sich, daß mit 2 als Katalysator anders als mit Nickelacetylacetonat keine Inkubationsperiode beobachtet wird, die Cuprenbildung^[*] entscheidend zurückgeht und die Selektivität beachtlich steigt, so daß jetzt 2 als der wirksamste Katalysator für die Cyclooctatetraensynthese gelten kann. Laut Röntgenstrukturanalyse ist 2 ein Sandwich-Komplex, der zwei Nickelatome zwischen zwei weitgehend eingeebneten Cyclooctatetraenmolekülen enthält^[10c] (vgl. Abb. 3 in Abschnitt 2). Auf der Basis dieser Struktur sowie der Struktur und der chemischen Eigenchaften einer chromhaltigen Modellverbindung 3^[11] ha-



ben wir die COT-Bildung wie in Schema 2 formuliert^[11]. 3 enthält eine die Cr-Atome überbrückende C_8H_8 -Kette, welche beim Erhitzen in COT übergeht, das dann die beiden Cr-Atome komplex bindet.



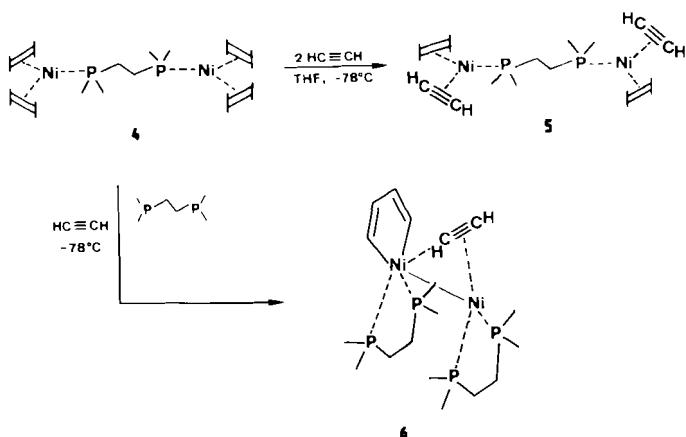
Schema 2. Cyclotetramerisierung von Acetylen zu Cyclooctatetraen an $[(\text{cot})_2\text{Ni}_2]$ 2 als Katalysator.

Diese Vorstellung wird durch jüngste Versuche^[12] gestützt, bei denen es gelungen ist, ausgehend von einem Nickel(0)-Komplex und Acetylen ein Nickelacyclopentadien 6 zu erzeugen, zu isolieren und zu charakterisieren (Schema 3).

Sollte sich der angegebene Mechanismus bestätigen lassen, so läge der interessante Fall vor, daß zwei Metallatome im katalytischen Prozeß in homogener Phase involviert sind und darüber hinaus das Katalyseprodukt eine entscheidende Funktion als Ligand hat, indem es die beiden Ni-Atome in geeignetem Abstand zueinander hält. Im übrigen ist der Schluß erlaubt, daß die oben erwähnte Inkubationsperiode eine Folge der zunächst notwendigen Reduktion der als Katalysatoren eingesetzten Nickel(II)-Verbindungen ist.

Diese Anmerkungen zur dritten Phase auf dem Wege zur nickelorganischen Chemie sollten zeigen, daß Entdeckungen von vor 40 Jahren gerade heute im Zuge modernster Entwicklungen erneut Aktualität besitzen.

[*] Unter Cuprenbildung versteht man das Auftreten von Polyacetylen



Schema 3. Bildung des Nickelacyclopentadiens 6 aus dem Nickel(0)-Komplex 4 und Acetylen im Sinne einer oxidativen Addition. Die Bindungen am Phosphor symbolisieren Isopropylgruppen.

Fünf Jahre nach der Publikation der wichtigsten Ergebnisse der Reppe-Chemie ereignete sich 1953 im Mülheimer Institut der zunächst überaus ärgerliche Fall, daß ein in zahllosen vorangegangenen Experimenten problemlos ausgeführter Versuch versagte. In der Folge sollte sich jedoch herausstellen, daß der dann erkannte Grund für das Versagen der Beginn einer Revolutionierung bestimmter Bereiche der Chemie wurde: Es versagte ganz unerwartet und zunächst vollkommen unerklärbar die von Ziegler und Gellert^[13] entdeckte „Aufbaureaktion“ von Triethylaluminium mit Ethen. Statt der normalerweise erhaltenen höheren Alkyaluminiumverbindungen erhielt Holzkamp^[14] ausschließlich 1-Buten. Nach langem Suchen fand man, daß Spuren von Nickelsalzen eine Abbruchreaktion nach jedem Aufbauschritt katalysierten. Diese Geschichte und den damaligen Stand unserer Kenntnis über dieses Phänomen haben wir vor 15 Jahren in der Angewandten Chemie ausführlich unter dem Titel „Zum Nickel-Effekt“ geschildert^[15]. Einige Ergebnisse neuester Untersuchungen werden in Abschnitt 4.2 abgehandelt werden. Dieser „Nickel-Effekt“ führte schließlich in konsequenter Weiterverfolgung zur Entdeckung der „Ziegler-Katalysatoren“^[16]. Mit diesem Stickwort verbindet heute jeder Chemiker einzellige wissenschaftliche und wirtschaftliche Erfolge, so daß für die mit dem „Nickel-Effekt“ einsetzende Entwicklung der Begriff Revolutionierung durchaus gerechtfertigt erscheint.

Der „Nickel-Effekt“ muß aber auch als Ursprung der ab 1959 im Mülheimer Institut zum umfangreichen Arbeitsgebiet heranwachsenden nickelorganischen Chemie markiert werden. Der unmittelbare Anstoß jedoch geht auf zwei voneinander unabhängige Ideen zurück: Im Zuge der Bemühungen um die Verwertung des „Nickel-Effektes“ zur kontinuierlichen Dimerisation von Ethen zu Buten war die Entwicklung eines stabilen Nickel-Cokatalysators eine entscheidende Voraussetzung. Dies gelang, indem Nickelacetylacetonat in Gegenwart von z. B. Phenylacetylen in Toluol mit Et₂AlOEt umgesetzt wurde. Die dabei entstehende rot-orange Lösung enthielt den gewünschten Cokatalysator. Diese Rezeptur entstand 1954 rein empirisch^[14]. Über die Zusammensetzung oder gar die Struktur des Cokatalysators gab es noch keinerlei Erkenntnisse. Entscheidend war nur seine Wirksamkeit im gewünschten Sinne. Fünf

Jahre später, 1959, – in der Zwischenzeit hatten wir die Cyclotrimerisation von Butadien zu 1,5,9-Cyclododecatrien (CDT) mit Hilfe von Ziegler-Katalysatoren entdeckt^[17] –, konnte unter Verwendung dieser „mixtura“, d.h. der rot-orangen Lösung, die Initialzündung für eine neue Arbeitsrichtung, die gesteuerte katalytische Oligomerisation ungesättigter Verbindungen, ausgelöst werden^[18]. Auf der Suche nach Katalysatoren, die statt der Cyclotrimerisation von Butadien eine Cyclodimerisation ermöglichen sollten, wurden auch Versuche mit Nickelverbindungen angesetzt, zumal es H. W. B. Reed^[19] gelungen war, Butadien mit Derivaten von Tetracarbonylnickel zu dimerisieren. Bereits der erste Versuch mit der „Cokatalysatorlösung“ lieferte sehr zu unserer Freude sowohl Cyclododecatrien als auch 1,5-Cyclooctadien (COD). Die daraus folgende Entwicklung wird in Abschnitt 4.1 geschildert.

Die zweite Idee führte wiederum unerwartet zu einer neuartigen Methode zur Synthese von Übergangsmetallkomplexen. Im Zusammenhang mit Versuchen über die Nickel-cokatalysierte Ethendimerisation oder Olefinverdrängung war vielfach eine Doppelbindungsisomerisierung beobachtet worden. Dieser Effekt sollte genutzt werden, um herauszufinden, welches Cyclododecatrien-Isomer thermodynamisch am stabilsten ist. Wie bei der Herstellung des erwähnten Cokatalysators wurde Nickelacetyl-acetonat in Gegenwart von all-trans-Cyclododecatrien mit Et₂AlOEt umgesetzt. Das bei der Reduktion anfallende Nickel sollte die Isomerisierung auslösen. Ohne daß jedoch schwarzes elementares Nickel ausgeschieden wurde, biete sich eine tiefrote Lösung, aus der schließlich eine extrem luftempfindliche, aber temperaturstabile, rote, kristallisierte Verbindung isoliert werden konnte. Damit war der erste Olefin-nickel(0)-Komplex^[20], all-trans-Cyclododecatrien-nickel(0) 7, geboren und darüber hinaus eine allgemein anwendbare Synthesemethode^[21] für derartige Komplexe entstanden.

Nach diesem Überblick über die historischen Entwicklungslinien der nickelorganischen Chemie wird in den folgenden Abschnitten über neuere Ergebnisse unserer Arbeiten über Nickelkomplexe, deren stöchiometrische Reaktionen sowie ihren Einsatz als Homogenkatalysatoren berichtet.

2. Nickel(0)-Komplexe

all-trans-Cyclododecatrien-nickel(0) 7, wie erwähnt der erste Olefin-nickel(0)-Komplex und mittlerweile länger als 25 Jahre bekannt, ruft wegen seiner Struktur und Reaktivität immer wieder erneutes Interesse hervor. Die Röntgenstrukturanalyse zeigt^[22], daß das Nickelatom von den drei

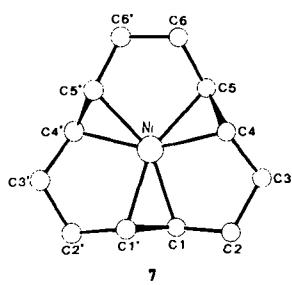
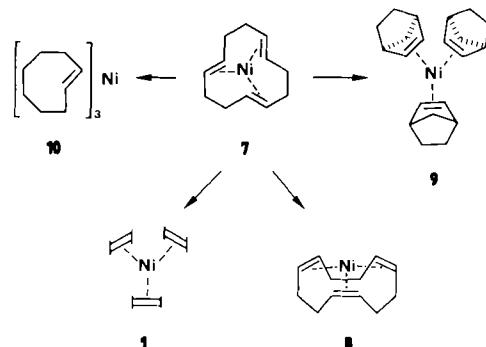


Abb. 1. Struktur von all-trans-1,5,9-Cyclododecatrien-nickel(0) 7.

komplexgebundenen *trans*-Doppelbindungen propellerartig umgeben ist und daß der Komplex als Racemat eines links- und eines rechtsgängigen Propellers vorliegt (siehe Abb. 1).

Bemerkenswert ist die tiefrote Farbe dieses 16e-Komplexes, die offensichtlich auf die ungewöhnliche Anordnung der Doppelbindungen zurückzuführen ist. Nach R. Hoffmann et al.^[23] wäre zu erwarten, daß die energetisch günstigste Struktur entsteht, wenn die sechs C-Atome dreier Doppelbindungen mit dem Nickel(0) eine Ebene bilden. In der Tat reagiert 7 mit all-cis-1,5,9-Cyclododecatrien im Verhältnis 1:1 quantitativ zum nahezu farblosen all-cis-Cyclododecatrien-nickel(0) 8^[24], in welchem sich die *cis*-Doppelbindungen wie gefordert einstellen können. Hierin sehen wir auch den Grund dafür, daß der chelatisierende Ligand all-trans-CDT bereits bei tiefen Temperaturen von Ethen verdrängt werden kann. Gleches gilt für Norbornen^[15] oder *trans*-Cycloocten^[25]. Die entstehenden Tris(olefin)-16e-nickel(0)-Komplexe 1 sowie 9 und 10 sind ebenfalls farblos. Die Röntgenstrukturanalyse von 9 zeigt die coplanare Anordnung^[26].



Schema 4. Tristriene-nickel(0)-Komplexe 1 und 7 bis 10.

Die hohe Reaktivität (sprich Empfindlichkeit) dieser 16e-Komplexe geht wie nicht anders zu erwarten auf die nicht besetzte vierte Koordinationsstelle zurück. 7 bindet daher begierig einen vierten Liganden, so z.B. CO, CNR, PR₃, aber auch Hydridwasserstoffatome (siehe Abschnitt 4.2). Bei diesen Umsetzungen verschwindet die rote Farbe von 7. Mit Me₃P entsteht z. B. gelbes [(Me₃P)₂Ni(cdt)] 11.

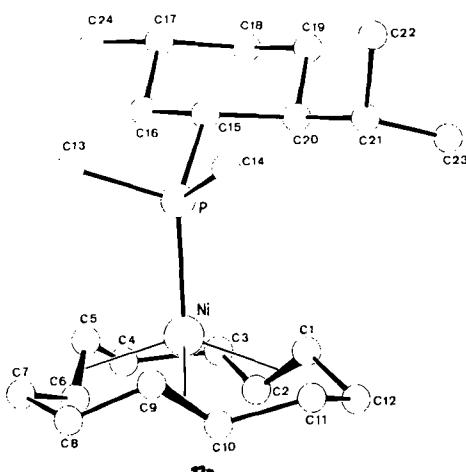
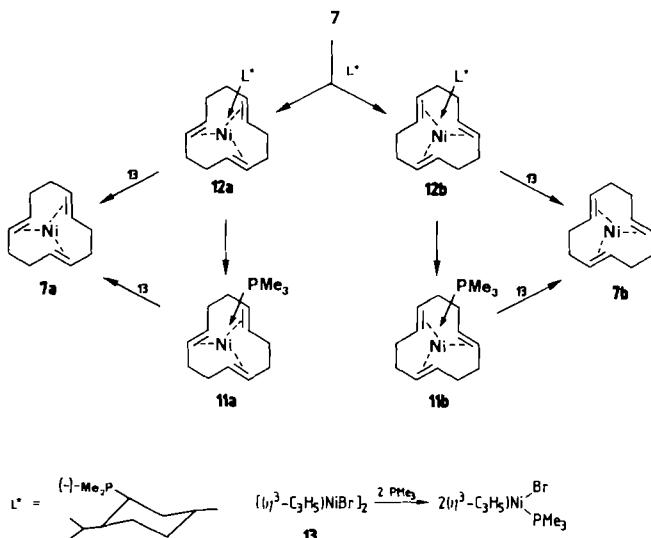


Abb. 2. Struktur des Adduktes 12a von Menthylidimethylphosphoran an [cdt]Ni 7.

Beim Übergang vom 16e- zum 18e-Komplex wird das Nickelatom etwas aus der Ringebene herausgehoben, so daß nahezu eine tetraedrische Koordination resultiert, wie die Röntgenstrukturanalyse von [(Menthylidimethylphosphan)-Ni(cdt)] **12a** zeigt (Abb. 2)^[27].

Die vierte Koordinationsstelle in **7** bietet in gewissem Sinne den Schlüssel für eine Racematspaltung (vgl. Schema 5). Wir haben **7** durch 1:1-Addition mit Menthylidimethylphosphan zu Diastereomeren **12a** und **12b** umgesetzt, diese durch Kristallisation getrennt und unter Verdrängung des optisch aktiven Phosphans mit Me_3P die Enantiomere **11a** und **11b** erhalten. Der letzte Schritt – durch Entfernung von Me_3P zu den Enantiomeren **7a** bzw. **7b** zu gelangen – machte erhebliche Schwierigkeiten. Die Reaktion gelang schließlich durch Umsetzung von **11a** und **11b** mit dem Allylnickel-Komplex **13**. Bei tiefen Temperaturen übernimmt **13** das Phosphan; gleichzeitig wird **7a** bzw. **7b** freigesetzt. Unter Einsparung eines Schrittes kann man direkt von **12a** oder **12b** ausgehen^[28].



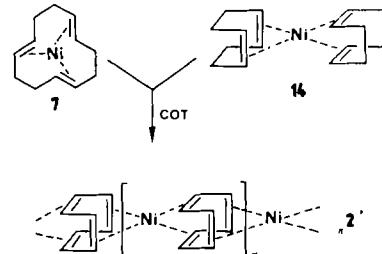
Schema 5. Spaltung des Racemates von **7** und Isolierung der Enantiomere **7a** und **7b**.

7a zeigt eine spezifische Drehung von $[\alpha]_D^{20} + 104^\circ$. Die gelungene Trennung beweist, daß eine Racemisierung **7a** \rightleftharpoons **7b** durch einfaches Durchdrehen der Doppelbindungen nicht möglich ist. Die Chiralität von **7** steht in gewisser Beziehung zu der der Helicene. **7a** und **7b** sind vermutlich die strukturell einfachsten optisch aktiven Übergangsmetallkomplexe.

Etwa zeitgleich mit der ersten Synthese von **7** gelang ebenfalls durch Reduktion von Nickelacetylacetonat mit Et_2AlOEt in Gegenwart von 1,5-Cyclooctadien die Synthese von Bis(cyclooctadien)nickel(0) **14**^[10], das auch ausgehend von **7** glatt zu erhalten ist. **14** findet mittlerweile weltweit Anwendung für stöchiometrische Reaktionen sowie für die Herstellung von Katalysatoren. An dieser Stelle sei angemerkt, daß wir **14** in unserer Versuchsanlage im 10-kg-Maßstab ohne Schwierigkeiten hergestellt haben. Besonders bewährt hat sich dabei die Umsetzung des nach unserem elektrochemischen Verfahren hergestellten Nickel(II)-ethanolats^[29] mit Et_2Al in Gegenwart von Cyclooctadien. Dieser Hinweis soll zeigen, daß **14** tatsächlich ein

gängiges Produkt geworden ist. Die Synthese von **14** zählt in unserem Institut zu den unabdingbaren Übungsbeispielen für Neuankömmlinge.

Aus der Reihe dieser Olefin-nickel(0)-Komplexe ist über das in Abschnitt 1 erwähnte Bis(cyclooctatetraen)dinickel **2**^[10] folgendes nachzutragen: Anfangs haben wir den Komplex nicht zuletzt wegen seiner geringen Löslichkeit als Polymer „2“ betrachtet, was sich aus der nicht ebenen Form des freien Cyclooctatetraens leicht ableiten ließe (Schema 6). Die schwarzen, metallisch glänzenden Kristal-



Schema 6. Ursprünglich angenommene polymere Form „2“ von **2**.

le, die nach der Reduktionsmethode oder aber durch Verdrängung aus **7** oder **14** praktisch quantitativ zu erhalten sind, wurden röntgenographisch analysiert (vgl. Abb. 3)^[10c]. Dabei stellte sich heraus, daß die Ni-Atome über je zwei *syn*- η^3 -Allylgruppen gebunden sind. Der Ni-Ni-Abstand variiert aufgrund einer fehlgeordneten Ni-Atomlage zwischen 2.719(9) und 2.947(1) Å. Für eine stark bindende Ni-Ni-Wechselwirkung erscheinen die Abstände zu groß^[10c].

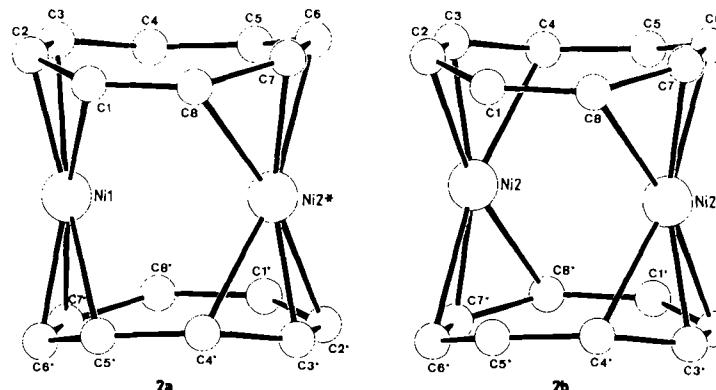


Abb. 3. Zwei Strukturen von $[(\text{cot})_2\text{Ni}]_2$ als Folge der Fehlordnung der Ni-Atomlagen.

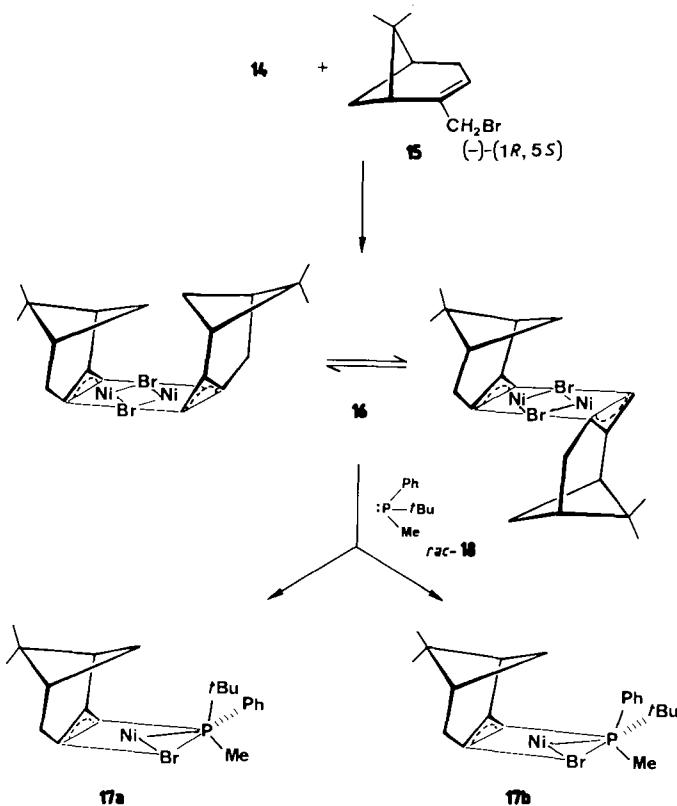
3. Stöchiometrische Reaktionen: Oxidative Additionen

Die „reinen“ oder „homoleptischen“ Olefin-nickel(0)-Komplexe haben insofern ein großes Synthesepotential, als die treibende Kraft die Oxidation von Nickel(0) zu Nickel(II) sein kann und die Olefinliganden bei solchen Reaktionen nicht stören. Dies wird im folgenden an einigen Beispielen erläutert.

Bei der Herstellung bestimmter Katalysatoren, deren Anwendung in Abschnitt 4 diskutiert werden wird, hat sich die oxidative Addition von Allylhalogeniden an Nickel(0)

als sehr nützlich erwiesen^[30]. Dabei erhält man ganz generell dimere η^3 -Allylnickelhalogenide. E. O. Fischer und G. Bürger setzten ursprünglich $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ein^[31], jedoch waren die Ausbeuten unbefriedigend, da offensichtlich das freiwerdende CO stört^[30]. Unter Verwendung von $[(\text{cod})_2\text{Ni}]$ 14 können wir dagegen praktisch quantitative Ausbeuten erzielen^[30]. Als Beispiel soll die Synthese eines etwas ungewöhnlichen Produktes dienen, das in anderem Zusammenhang nutzbringend eingesetzt werden konnte^[32].

Mit dem aus $(-)(1R,5S)$ -Pinenylbromid 15 herstellbaren $(+)(1R,5R)$ - η^3 -Pinenylnickelbromid 16 konnten wir Racemate von Horner-Phosphanen über eine Diastereomerbildung in ihre Enantiomere trennen. 16, das laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei -20°C in zwei Formen auftritt, reagiert z. B. mit racemischem *tert*-Butyl(methyl)phenylphosphoran **rac-18** im Verhältnis 1:1 zu den Diastereomeren 17a und 17b (Schema 7).



Schema 7. Das racemische Horner-Phosphoran **rac-18** liefert mit Pinenylnickelbromid 16 die Diastereomere 17a und 17b.

17a konnte in kristalliner Form abgetrennt^[32] und röntgenographisch analysiert werden^[33] (vgl. Abb. 4). Die absolute Konfiguration wurde zu 1*R*,5*R* im Pinenyl- und *S* im Phosphanteil bestimmt.

Aus 17a ließ sich $(-)(S)$ -*tert*-Butyl(methyl)phenylphosphoran $(-)(S)$ -18 in einer optischen Reinheit von 96.6% nach einmaliger Komplexierung und von praktisch 100% nach einer zweiten analogen Behandlung mit 16 gewinnen. Die geschilderte Trennmethode haben wir auf andere Horner-Phosphane des Typs $\text{PR}'\text{R}^2\text{R}^3$ übertragen und jeweils nach einmaliger Kristallisation optische Reinheiten zwischen 60 und 96% erzielt. Das obige Beispiel ist zwar das bisher beste, doch scheint die Methode allgemein anwendbar zu sein^[32]. Im übrigen kann die hier präparativ ange-

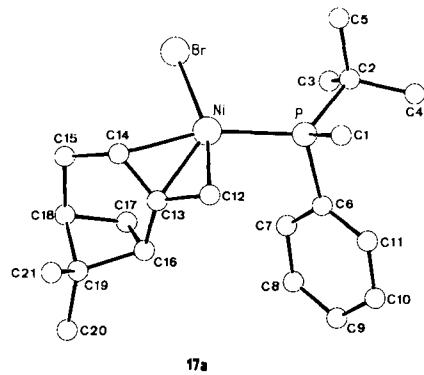
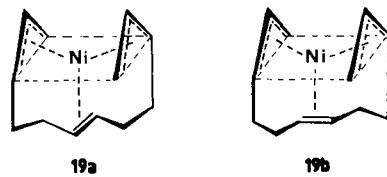


Abb. 4. Struktur des rechtsdrehenden Komplexes 17a.

wendete Komplexierung eines Horner-Phosphans an 16 auch zur Überprüfung der optischen Reinheit des Phosphans analytisch ausgenutzt werden, da die Diastereomere sich in den NMR-Spektren unterscheiden und damit ihre jeweiligen Anteile quantitativ bestimmbar sind^[34].

Formal tritt eine oxidative Addition bereits ein, wenn z. B. $[(\text{cod})_2\text{Ni}]$ 14 bei -10°C mit Butadien behandelt wird. COD wird verdrängt, und drei Butadienmoleküle werden zu einer C_{12} -Kette verknüpft, die durch entständige η^3 -Allylgruppen an das Nickelatom gebunden ist. Definitionsgemäß betrachten wir jetzt das Nickel als Nickel(II). Der Komplex $[(\text{C}_{12}\text{H}_{18})\text{Ni}]$ 19 war das erste isolierbare Zwischenprodukt einer katalytischen Cyclooligomerisation von Butadien^[35]. Die Verbindung lässt sich aus flüssigem Butadien umkristallisieren und schmilzt dann bei $+1^\circ\text{C}$. Behandelt man 19 mit Butadien im Überschuss bei erhöhten Temperaturen, so geht die C_{12} -Kette im Sinne einer reduktiven Eliminierung in CDT über, wobei zugleich intermedial wiederum Nickel(0) auftritt, das aber sofort unter oxidativer Addition mit Butadien reagiert. Da der Prozeß kontinuierlich weiterläuft, ist das Resultat die katalytische Cyclotrimerisation des Butadiens unter einem ständigen Wechsel der formalen Wertigkeit des Nickels $[\text{Ni}^0 \rightleftharpoons \text{Ni}^{II}]^{[18]}$.

Ausführliche NMR-spektroskopische Untersuchungen von 19 haben ergeben^[36], daß zwei Stereoisomere vorliegen, die sich nur durch die Anordnung der mittelständigen Doppelbindung unterscheiden (Schema 8).



Schema 8. Zwei Stereoisomere von η^4,η^3 -Dodecatrienylnickel 19.

Jahre bevor diese Strukturen anhand der NMR-Spektren geklärt werden konnten, veranlaßte uns das chemische Verhalten zu der Annahme, daß C_{12} -Ketten vorliegen und diese über η^3 -Allylgruppen gebunden sein sollten^[35a]. Aus dieser Annahme resultierte dann die gelungene Synthese des Bis(η^3 -allyl)nickels 20, des einfachsten Übergangsme-

tall-Sandwichkomplexes von höchster Reaktivität und Flüchtigkeit, des Prototyps der „reinen“ oder „homoleptischen“ Allylübergangsmetallverbindungen^[37]. **20** wird an dieser Stelle erwähnt, da jüngste Strukturuntersuchungen und unabhängige ab-initio-Rechnungen zu interessanten Ergebnissen und insbesondere Richtigstellungen geführt haben. Es ist nicht verwunderlich, daß **20** sehr frühzeitig das Interesse der Theoretiker erweckte. Mehrere Gruppen stellten ab-initio-Rechnungen an, wobei man von der Annahme ausging, daß die η^3 -Allylgruppen insgesamt, d.h. die drei C-Atome und fünf H-Atome, planar angeordnet sind. Abweichend von dieser Annahme untersuchte F. Mark^[38] zunächst ohne Kenntnis der neuesten, von C. Krüger und R. Goddard^[39] durch Tief temperatur-Röntgenstrukturanalyse bzw. Neutronenbeugung erhaltenen Daten im Zuge von double- ζ -ab-initio-Rechnungen, wo bei Auslenkung der H-Atome aus der Ebene der drei C-Atome ein Energieminimum für **20** auftritt. Die Übereinstimmung der berechneten und gefundenen Werte ist bemerkenswert und ebenso die Stabilisierung des Moleküls um 187 kJ mol⁻¹ bei einer berechneten Auslenkung der H-Atome, wie sie experimentell tatsächlich gefunden wurde. Abbildung 5 spricht für sich.

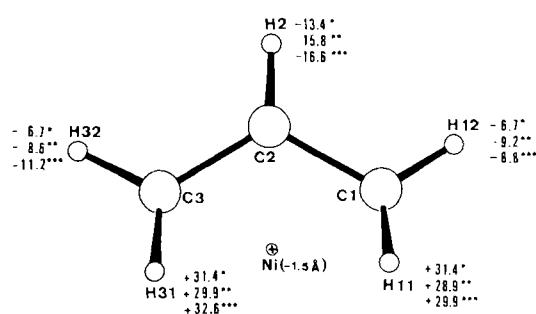
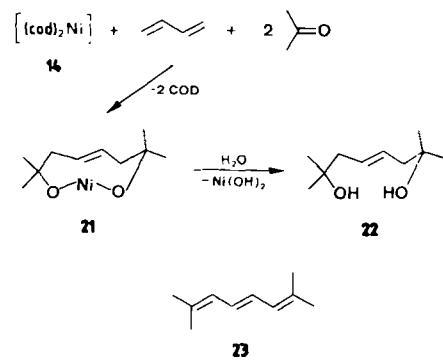


Abb. 5. Auslenkung der H-Atome aus der Ebene der drei C-Atome einer η^3 -Allylgruppe von Bis(η^1 -allyl)nickel **20**. Die Werte [$^\circ$] stammen von ab-initio-Rechnungen (*), einer Neutronenbeugungsanalyse (**) sowie einer Tief temperatur-Röntgenstrukturanalyse (***)

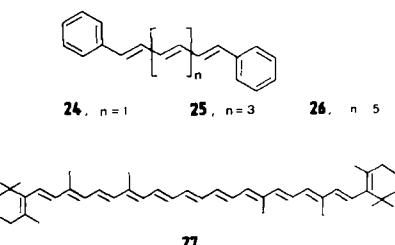
Die Rechnung ergibt im übrigen eine Nettoladung am Nickelatom von +0.81. Diese ist wesentlich höher als die Ladungen, die unter der Annahme planarer Allylgruppen berechnet worden sind (+0.65^[39], +0.55 und +0.485^[40]). Es erschien zweckmäßig, die neuesten Erkenntnisse über dieses η^3 -Allylsystem hier zu erwähnen, da derartige Gruppierungen bei Übergangsmetall-katalysierten Reaktionen von 1,3-Dienen generell als Zwischenstufen auftreten.

Die Oxidation von Nickel(0) durch Butadien nimmt einen anderen Verlauf, wenn Aldehyde oder Ketone anwesend sind^[41]. Im einfachsten Falle reagieren z.B. Aceton, Butadien und Nickel(0) (in Form von **14**) unter Bildung des Nickeldialkoholats **21**, wobei zwei Äquivalente Aceton mit je einem Äquivalent Butadien und Nickel verknüpft werden (Schema 9). Das Hydrolyseprodukt (*E*)-2,7-Dimethyl-4-octen-2,7-diol **22** geht bei konventioneller Dehydratisierung sehr glatt in (*E*)-2,7-Dimethyl-2,4,6-octatrien **23** über. Damit eröffnet die nickelinduzierte Verknüpfung von Butadien mit Carbonylverbindungen eine recht ergiebige Polyensynthese.



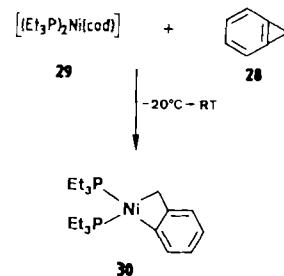
Schema 9. Nickelinduzierte Synthese des Diols **22** und des Triens **23**.

Analog haben wir als Beispiele – aus Benzaldehyd, Zimtaldehyd, Phenylpentadienal sowie Vitamin-A-aldehyd – die Polyene **24** bis **27** hergestellt (Schema 10). Verbindung **27** kann als ein Homologes von β -Carotin aufgefaßt werden.



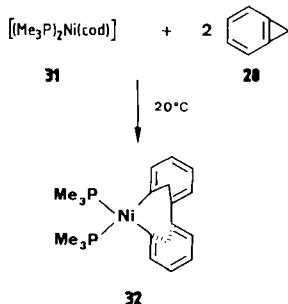
Schema 10. Polyene **24**–**27** aus Butadien und Benzaldehyd, Zimtaldehyd, Phenylpentadienal bzw. Vitamin-A-aldehyd.

Zu besonders eindrucksvollen Beispielen oxidativer Additionen an Nickel(0) haben Untersuchungen über die Reaktivität von Cyclopropabenzol **28** gegenüber Nickel(0) geführt (Schema 11)^[42]. In Abhängigkeit von offensichtlich sterischen Faktoren werden grundlegend unterschiedliche Produkte erhalten. [(Et₃P)₂Ni(cod)] **29** reagiert mit **28** unter Öffnung des Dreirings; das Nickelacyclobutabenzol **30** kann isoliert werden^[43].



Schema 11. Synthese des Nickelacyclobutabenzols **30**.

31, das Methylanalogon von **29**, reagiert dagegen unter vergleichbaren Bedingungen mit zwei Äquivalenten **28** zum Nickelannulen **32** mit zwei Methanobrücken (Schema 12)^[42]. Die NMR-Spektren sowie die Röntgen-



Schema 12. Synthese des Nickelaannulens 32.

strukturanalyse^[44] von 32 beweisen, daß die Methanobrück-
ken *anti*-Stellung einnehmen (Abb. 6).

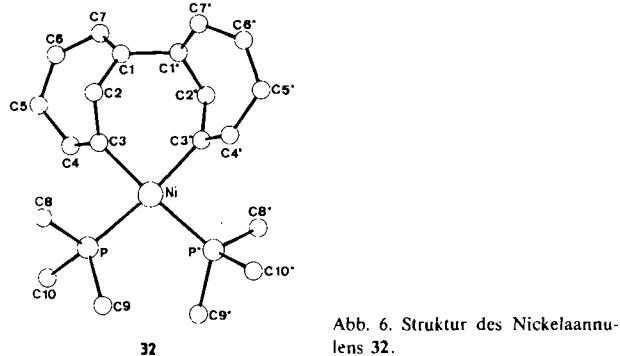
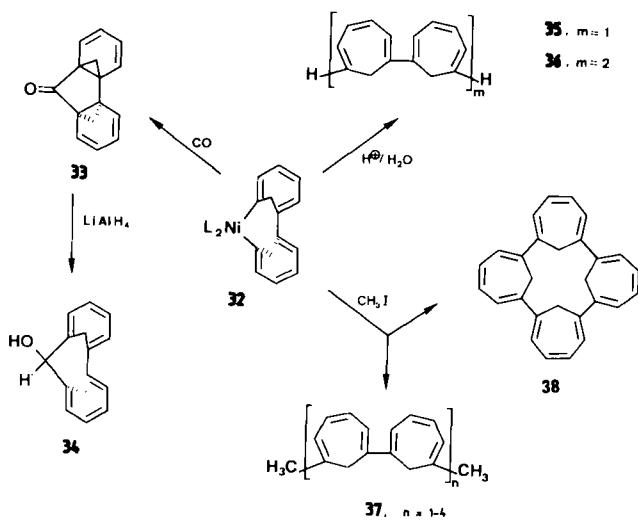


Abb. 6. Struktur des Nickelaannulens 32.

32 reagiert zu interessanten Produkten (Schema 13). Die Carbonylierung ergibt ein Keton 33, das laut Röntgenstrukturanalyse und NMR-Spektren ein Norcaradienderivat ist. Bei der Überführung in den Alkohol 34 bildet sich die Cycloheptatrienstruktur von 32 zurück^[45].



Schema 13. Reaktionsprodukte von 32, L = C₂H₅.

Aus der Hydrolyse geht das erwartete Produkt 35 her-
vor; daneben tritt aber auch das Dimer 36 auf, was andeutet, daß 32 intermediär eine dimere Form durchläuft. Die Tendenz zu einer Dimerisation oder sogar Oligomerisation offenbart sich auch bei der Behandlung mit CH₃I, denn jetzt bilden sich „endständig“ methylierte Di- bis Tetra-
mère (n = 1–4) der Grundeinheit, d.h. Produkte 37, die aus

zwei bis acht miteinander verknüpften Cycloheptatrieneinheiten bestehen^[46]. Das spektakulärste Produkt ist jedoch das gleichzeitig in Ausbeuten von ca. 10% entstehende tetramethanoüberbrückte [24]Annulen 38, das in Form roter Kristalle isoliert werden kann.

Die Röntgenstrukturanalyse^[47] ergab, daß 38 nicht, wie die einfache Formel impliziert, als flaches, sondern vielmehr als röhrenförmiges Gebilde vorliegt (Abb. 7).

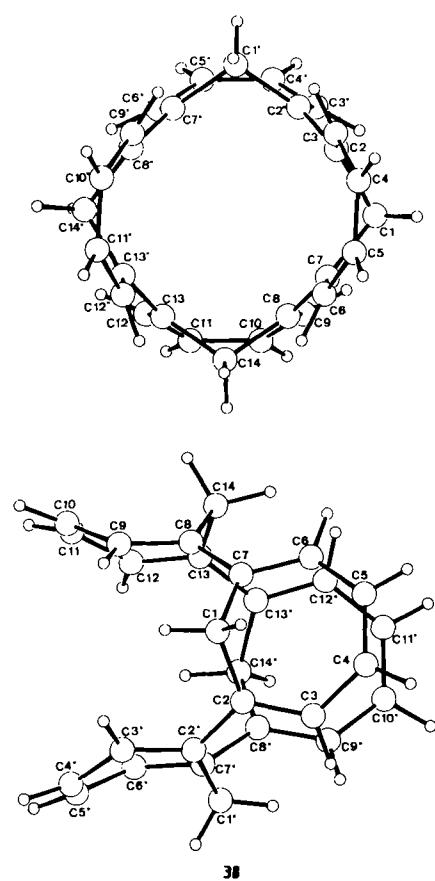
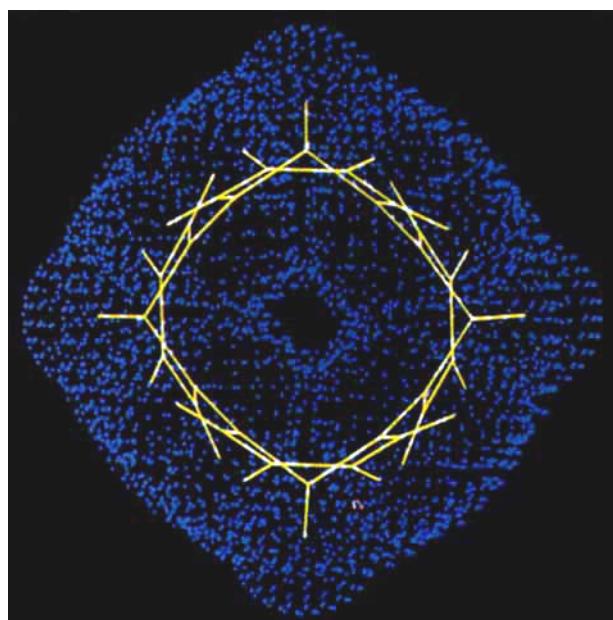
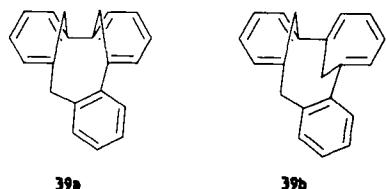


Abb. 7. Struktur des überbrückten [24]Annulens 38. Oben: Raumerfüllende computergenerierte Darstellung. Mitte und unten: Zwei Ansichten des Moleküls 38.

An dieser Stelle ist zu fragen, wie **38** konventionell zu synthetisieren wäre. In jedem Fall würden erhebliche Schwierigkeiten zu überwinden sein. Die Bildung von **38** zeigt eindringlich, welche Synthesemöglichkeiten derartige Nickelkomplexe bieten. Bisher haben sich unsere Hoffnungen, **38** möglicherweise katalytisch aus Cyclopropanbenzol **28** zu gewinnen, noch nicht erfüllt. Vermutlich wird diese Synthese durch eine Seitenreaktion verhindert, denn **32** setzt sich mit **28** im Überschuß formal zu einem Trimer von **28** um, das jedoch kein trismethanoüberbrücktes [18]Annulen ist. Vielmehr reagiert **28** mit **32** unter Öffnung des Dreiringes und dessen Verknüpfung mit dem Annulen-Teil von **32** (vgl. Bildung von **30** in Schema 11). Dabei entstehen zwei isomere Kohlenwasserstoffe **39a** und **39b** (Schema 14)^[42].



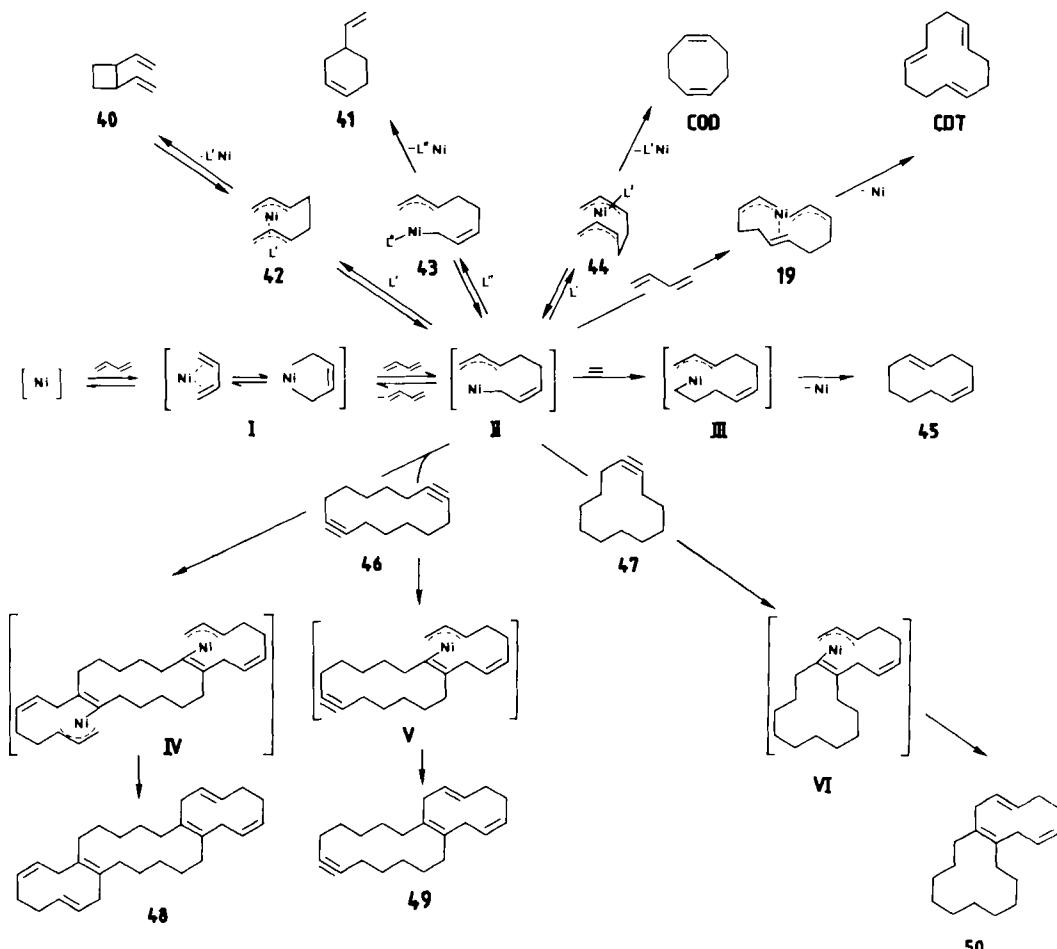
Schema 14. Zwei Stereoisomere **39a** und **39b**; formal sind sie Cyclotrimere von **28**.

4. Katalytische Reaktionen

Die im voranstehenden Abschnitt behandelten stöchiometrisch verlaufenden Umsetzungen ließen pars pro toto deutlich erkennen, daß unter Zuhilfenahme geeigneter nickelorganischer Verbindungen organische Synthesen möglich werden, die nach konventionellen Verfahren vermutlich nur unter erheblichem Aufwand oder gar nicht realisierbar wären. Nachteilig ist ausschließlich der stöchiometrische Verbrauch der Nickelreagentien, obwohl bei geeigneter Arbeitsweise vielfach eine Regeneration denkbar ist. Dieser Mangel entfällt, wenn die Nickelkomponente als Katalysator wirkt und, wie an einem Beispiel gezeigt werden wird, Cyclenzahlen von über einer Million mit Leichtigkeit erreicht werden.

4.1. Cyclooligomerisationen

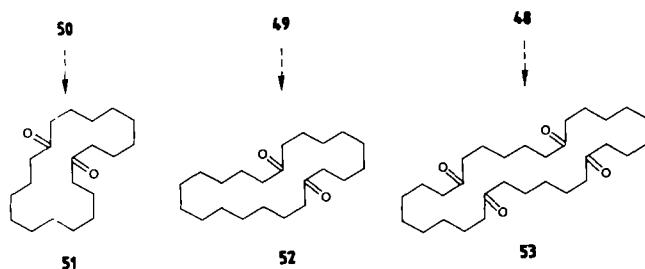
Bereits bei der Behandlung der oxidativen Addition von Butadien an Nickel(0) – auch „nacktes Nickel“ genannt^[18] – ist ein Katalysezyklus erwähnt worden, der der Cyclotrimerisation von Butadien zugrundeliegt. Schema 15 faßt einige Cyclooligomerisationen zusammen, die sich am „nackten Nickel“ und an einem Ligand-Nickel(0)-System ($\text{L}'\text{Ni}$) katalytisch mit Butadien als einem der Substrate realisieren ließen.



Schema 15. Nickelkatalysierte Cyclooligomerisationen von Butadien allein oder in Kombination mit Ethen oder Cycloalkinen.

Das „nackte Nickel“ in Form von z. B. $[(\text{cdt})\text{Ni}]$ 7 oder $[(\text{cod})_2\text{Ni}]$ 14 verliert unter dem Einfluß von Butadien seine Liganden und bildet vermutlich zunächst ein nicht isolierbares Zwischenprodukt I, das als η^4 - oder η^2 -System vorliegen kann. Bereits bei tiefer Temperatur (-20 bis -30°C) entsteht mit weiterem Butadien bisher ebenfalls nicht isoliertes II. In Gegenwart von Liganden wie $\text{L}' = \text{PPh}_3$ oder $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_4-o\text{-Ph})_3$ und $\text{L}'' = \text{P}(\text{Cyclohexyl})_3$ können die Zwischenprodukte 42 bis 44, in Gegenwart von Butadien kann 19 isoliert werden. Die Strukturen konnten anhand der NMR-Spektren geklärt werden^[36, 48]. Bei der Katalyse werden mit großer Wahrscheinlichkeit 19 sowie 42 bis 44 durchlaufen, zumal diese Komplexe auch stöchiometrisch im Sinne einer reduktiven Eliminierung die Cyclodimere 40, 41 und COD sowie das Cyclotrimer CDT liefern. Analog bilden Mischungen von Butadien und Ethen oder Alkinen (hier den Cycloalkinen 46 und 47) bei der Katalyse Zwischenprodukte des Typs III–VI. Die Zwischenprodukte gehen schließlich in die Cyclooligomere 40, 41, COD, CDT, 45 und 48 bis 50^[35b, 49] über. Alle diese Katalyseprodukte können in hohen Ausbeuten erhalten werden, wobei die Cyclenzahlen im Prinzip unbegrenzt sein sollten, wenn absolute Reinheit aller eingesetzten Reagentien gewährleistet werden könnte. Substratspezifische Abbruchreaktionen sind uns nicht bekannt.

Die zu 48 bis 50 führenden katalytischen Synthesen^[49c] eröffnen, wie leicht zu erkennen ist, den Weg zu großen Ringen. Bei partieller Hydrierung fallen Bi- bzw. Tricyclen an, die ein oder zwei tetrasubstituierte Doppelbindungen enthalten. Schema 16 zeigt die Produkte der Ozonspaltung mit 20-, 22- und 30gliedrigem Ring^[49c].

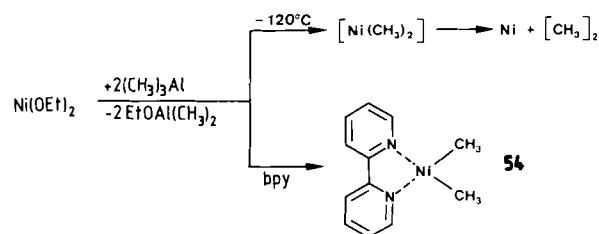


Schema 16. Makrocyclische Ketone 51 bis 53 aus katalytisch hergestellten Di- bzw. Tricyclen.

1,5,9-Cyclododecatriens (CDT) wird heute an mehreren Stellen der Welt großtechnisch hergestellt. Es dient als Ausgangsstoff für die Produktion von Laurinlactam und Dodecanidisäure, die zu Polyamiden (z. B. Vestamid oder Qiana) weiterverarbeitet werden. Darüber hinaus ist eine großtechnische Anlage zur Herstellung von 1,5-Cyclooctadien (COD) im Bau. COD wird in einem weiteren Schritt partiell zu Cycloocten hydriert, das metathetisch zum Polyoctenamer, einem Kautschuk mit besonders interessanten technischen Eigenschaften, polymerisiert.

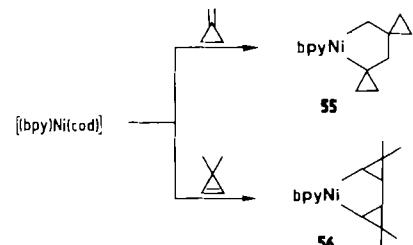
Cyclooligomerisationen an Nickel(0)-Katalysatoren sind keineswegs auf Diene beschränkt. Reaktive Monoolefine setzen sich ebenfalls um. Als isolierbare Zwischenprodukte entstehen Nickelacyclopentane, die je nach Art der anderen komplexgebundenen Liganden beachtlich stabil sein können. Die außerordentliche Stabilisierung einer Ni–C-

Bindung unter dem Einfluß spezieller Liganden lässt sich anhand des Beispiels in Schema 17 demonstrieren: Während Nickelacetylacetonat oder Nickelethanolat selbst bei -120°C mit AlMe_3 unter sofortiger Ausscheidung von Nickel reagieren, wobei vermutlich instabiles NiMe_2 durchlaufen wird, erhält man in Gegenwart von z. B. α,α' -Bipyridyl das thermisch stabile $[\text{bpyNi}(\text{CH}_3)_2]$ 54, das aus siedendem Benzol umkristallisiert werden kann^[50].



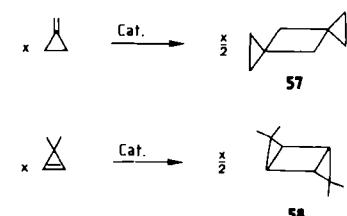
Schema 17. Beispiel für die Stabilisierung von Ni–C-Bindungen durch Liganden.

In diesem Sinne ist es gelungen, Produkte der oxidativen Addition von Monoolefinen in Form von Nickelacyclopentanen abzufangen; Schema 18 zeigt 55 und 56 als Bei-



Schema 18. Nickelacyclopentane 55 und 56 aus einem Nickel(0)-Komplex und Methylenecyclopropan bzw. 3,3-Dimethylcyclopropen.

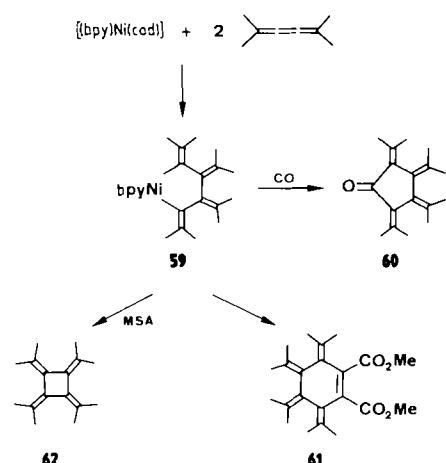
spiele. Derartige Nickelacyclopentane werden sehr wahrscheinlich im Zuge der katalytischen Cyclodimerisation dieser Monoolefine gebildet (Schema 19)^[51].



Schema 19. Katalytische Cyclodimerisation von Methylenecyclopropan und 3,3-Dimethylcyclopropan zu 57 bzw. 58. Cat. = Katalysator.

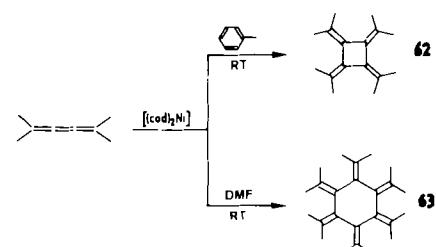
In ganz anderem Zusammenhang bestand Interesse an Radialenen, die erstmals Iyoda et al.^[52] aus Dimethylheptatrien dargestellt hatten. Wir konnten zeigen, daß auch in diesem Fall ein Nickelacyclopantan 59 zu erhalten ist, wenn $[(\text{bpy})\text{Ni}(\text{cod})]$ mit dem Hexatrien umgesetzt wird (Schema 20)^[53a].

59 ist Einschiebungsreaktionen zugänglich; so entsteht mit CO das Keton **60** und mit Acetylendicarbonsäureester das Sechsringderivat **61**. Unter dem Einfluß elektronenanziehender Substrate wie Maleinsäureanhydrid (MSA) läßt sich die reduktive Eliminierung zum [4]-Radialen **62** induzieren^[53a]. Die stöchiometrische Reaktion geht in eine ka-



Schema 20. Oxidative Addition von 2,5-Dimethyl-2,3,4-hexatrien zum Nikkelacyclopentan **59** und Folgeprodukte (MSA = Maleinsäureanhydrid).

talytische Cyclooligomerisation über, wenn $[(\text{cod})_2\text{Ni}]$ als Katalysator eingesetzt wird. Schema 21 deutet an, daß je nach Wahl der Bedingungen sowohl eine Cyclodimerisation^[53a] als auch eine Cyclotrimerisation^[53b] zu erreichen ist.



Schema 21. Katalytische Cyclodi- und -trimerisation von 2,5-Dimethyl-2,3,4-hexatrien zu **62** bzw. **63**.

Die katalytisch herstellbaren Radialene **62** und **63** wurden röntgenographisch analysiert (siehe Abb. 8). Sie zeigen einen abgewinkelten viergliedrigen Ring bzw. einen sechsgliedrigen Ring in Sesselform^[54].

62 und **63** unterscheiden sich in ihrer Reaktivität gegenüber Dienophilen grundsätzlich (Schema 22). **62** addiert Tetracyanethen oder *N*-Phenyltriazoldion glatt im Verhältnis 1:1, während **63** nicht reagiert. Bei **63** können die Isopropylidengruppen offenbar aufgrund sterischer Hinderung nicht in eine für eine Diels-Alder-Reaktion geeignete Anordnung gebracht werden. Nebenbei ist zu erwähnen, daß sich **62** mit *N*-Phenyltriazoldion auch im Verhältnis 1:2 umsetzt, jedoch kein Cyclobutandienderivat liefert. Während die 1:1-Addition im Sinne einer Diels-Alder-Reaktion zu **64** führt, reagiert das zweite Äquivalent des Di-

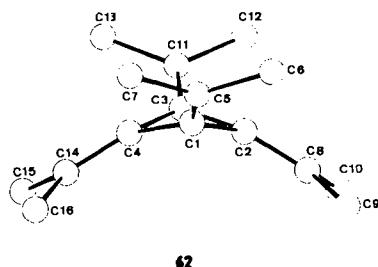
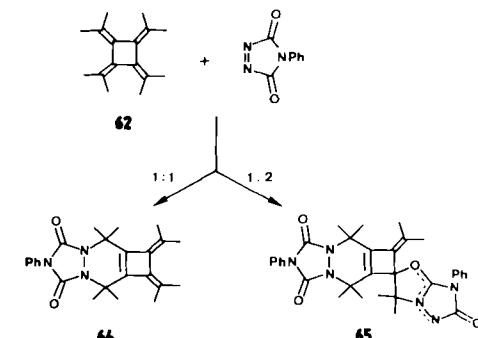


Abb. 8. Strukturen des [4]- und des [6]-Radialens **62** bzw. **63**.

enophils ganz ungewöhnlich unter Bildung einer betainartigen Struktur **65**^[53b], wie durch Röntgenstrukturanalyse^[54] festgestellt werden konnte.



Schema 22. Bildung eines Diels-Alder-Adduktes **64** sowie eines betainartigen Produktes **65** aus **62**.

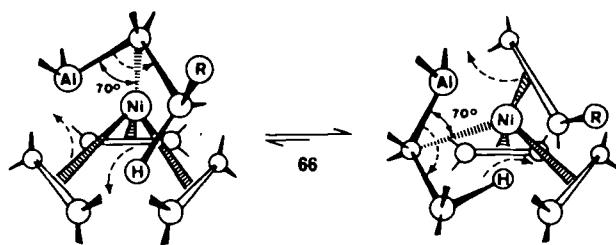
Unseres Wissens scheint dieser Additionstyp bisher nicht beobachtet worden zu sein. **64** weicht auf diesem Wege dem Zwang, ein Cyclobutadienderivat bilden zu müssen, aus.

4.2. Wechselwirkungen zwischen Nickel(0) und Alkylderivaten oder Hydriden von Hauptgruppenmetallen

1973 haben wir erstmals zusammenfassend über komplexchemische Befunde im Zusammenhang mit dem „Nickel-Effekt“ berichtet und aus diesen Befunden ein Modell **66** entwickelt. Es geht von der Annahme aus, daß bei dieser Katalyse eine Komplexbildung zwischen Nickel(0), den jeweiligen Olefinen sowie dem Trialkylaluminiumderivat entscheidend ist (Schema 23)^[15].

Nach diesem Modell wird Ethen an Nickel(0) komplex gebunden, wie z. B. in $[(\text{C}_2\text{H}_4)_3\text{Ni}]$ 1. An einer weiteren

Koordinationsstelle lagert sich R_3Al über ein α -C-Atom unter Bildung einer Mehrzentrenbindung an. In einem solchen Komplex könnte dann im Sinne des „Nickel-Effektes“ die Umalkylierung möglicherweise als elektrocyclische Reaktion ablaufen.

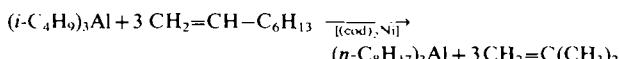


Schema 23. Modell eines Zwischenkomplexes **66** zur Deutung des „Nickel-Effektes“.

Dieses Bild hat in besonderem Maße dazu angeregt, nach Wechselwirkungen zwischen Nickel(0) und Alkylde-
rivaten von Hauptgruppenmetallen zu suchen. Bevor die Ergebnisse geschildert werden, erscheint es zweckmäßig,
die Effektivität der erwähnten katalytischen Umalkylierung durch ein Beispiel zu demonstrieren^[55].

In einem technischen Verfahren wird $(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{Al}$ durch Erhitzen ($\approx 140^\circ\text{C}$) mit 1-Octen zu $(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{Al}$ umgesetzt, wobei Isobuten entweicht. $(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{Al}$ wird zur Herstellung bestimmter Zinnverbindungen benötigt. Bei dieser rein thermischen Umalkylierung entstehen jedoch in geringem Umfang Aluminiumverbindungen mit längeren Alkylketten, da auch die Al-C-Bindungen an 1-Octen addiert werden. Diese Nebenprodukte sind unerwünscht.

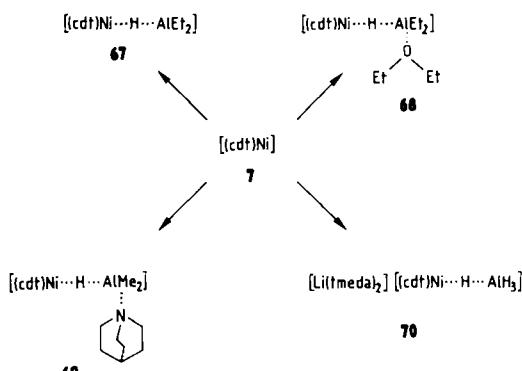
Die katalytische Reaktion dagegen verläuft wie in Schema 24 skizziert^[55]: Bei -10°C werden $[(\text{cod})_2\text{Ni}]$ 14, $(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{Al}$ und 1-Octen im Verhältnis 5:1000:6000 gemischt und bei -10°C gehalten. Nach 5 h ist der Umsatz quantitativ. Mit gasförmigem CO lässt sich anschließend der Katalysator als $\text{Ni}(\text{CO})_4$ austragen. Auf diesem Wege gewinnt man reinstes $(n\text{-C}_8\text{H}_{17})_3\text{Al}$. Analog lassen sich beliebige α -Olefine umsetzen.



Schema 24. Synthese von Tri-*n*-octylaluminium durch nickelkatalysierte Umalkylierung von Triisobutylaluminium.

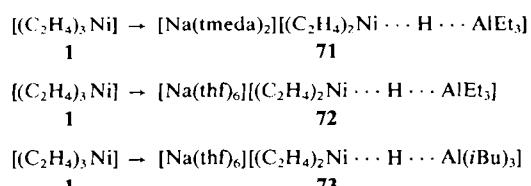
Bemerkenswerterweise ist es uns bis heute nicht gelungen, die Komplexbildung, z. B. zwischen **1** und Et₃Al, nachzuweisen. Unterhalb – 50 °C beobachtet man, daß in Gegenwart von C₂D₄ in einer Mischung von **1** und Et₃Al die C₂H₄-Moleküle gegen C₂D₄-Moleküle ausgetauscht werden können, ohne daß die Ethylgruppen in Et₃Al verändert werden. Oberhalb – 50 °C jedoch bewirkt der „Nikkel-Effekt“, daß die D-Atome von C₂D₄ statistisch über alle Ethylgruppen und Ethenmoleküle verteilt werden. Die Katalyse läuft ab, ohne daß NMR-spektroskopisch eine Komplexbildung beobachtbar ist^[55], was keineswegs gegen die Annahme einer solchen spricht, denn insbesondere bei katalytischen Reaktionen reichen oftmals minimale Konzentrationen derartiger Zwischenprodukte (Komplexe) für einen zügigen Reaktionsablauf aus.

Die Erfahrungen aus dem Bereich der aluminiumorganischen Verbindungen lehren, daß Hydridwasserstoffatome in besonderem Maße zur Bildung von Mehrzentrenbindungen befähigt sind; Dialkyaluminiumhydride bilden Al-H-Al-Brückenbindungen, die so fest sind, daß die Assoziate z. B. mit Diethylether allenfalls zum Teil gespalten werden (siehe Schema 25). Um so bemerkenswerter ist es, daß [(cdt)Ni] 7 bei -78°C mit Diethylaluminiumhydrid in Pentan unter Spaltung der Al-H-Al-Brücken zu einem 1 : 1-Addukt 67 mit einer Ni- μ -H-Al-Brücke reagiert^[56]. In Ether entsteht ein 1 : 1 : 1-Addukt 68, in welchem die vierte Koordinationsstelle am Aluminium durch Ether besetzt ist^[56]. 67 und 68 fallen in Kristallform an, sind jedoch nur unterhalb -60°C stabil. Analog erhält man ein 1 : 1-Addukt 69 aus 7 und dem Komplex aus $(\text{CH}_3)_2\text{AlH}$ mit Chinuclidin^[57]. 69 ist ebenfalls kristallin und in fester Form immerhin bis 20°C stabil. LiAlH₄ liefert einen analogen Komplex 70^[58].



Schema 25. CDT-Komplexe 67 bis 70 mit Ni- μ -H-Al-Brücken

70 ist ein Beispiel dafür, daß das Ni-Atom in 7 ein komplexes Anion über hydrischen Wasserstoff zu binden vermag. In sehr viel unmittelbarer Beziehung zum „Nickel-Effekt“ stehen Komplexe, die aus **1** gewonnen werden können, so z. B. **71** bis **73**, da in ihnen sowohl C_2H_4 -Moleküle als auch Hydrid-Wasserstoff an Nickel(0) koordiniert sind (Schema 26)^[57]

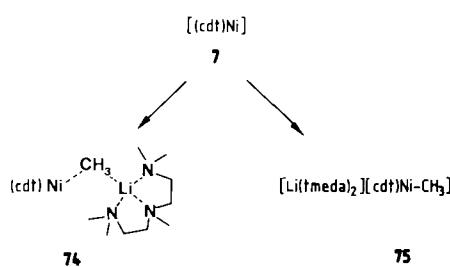


Schema 26. Ethenkomplexe **71** bis **73** mit Ni- u. H-Al-Bücken

Auch in diesen Fällen übernimmt das Ni-Atom die Aluminationen, während die Kationen von THF oder Tetramethylethylenediamin (TMEDA) koordiniert sind.

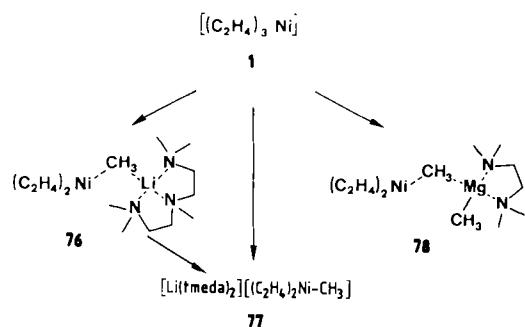
66 ist dadurch charakterisiert, daß neben olefinischen Liganden auch α -C-Atome von Trialkylaluminiumderivaten an Nickel(0) komplex gebunden sein sollen. Werden Alkyllithium- statt Alkylaluminiumverbindungen mit **7** umgesetzt, so wird je nach Art der das Lithium chelatisierenden Liganden entweder ein Komplex **74** mit einer Ni-

μ -C-Li-Brücke oder ein Komplex 75 mit einem Alkyl-Anion gebildet (Schema 27)^[59].



Schema 27. CDT-Komplexe 74 mit Ni- μ -C-Li-Brücke und CDT-Komplex 75.

Im Falle der analogen, aus **1** gewonnenen Verbindungen **76** bis **78** (Schema 28) sind die Strukturen röntgenographisch ermittelt worden (Abb. 9). **76**^[59] und **78**^[60a] sind durch Ni- μ -C-Li- bzw. Ni- μ -C-Mg-Brücken charakterisiert, während bei **77**^[61] Ionenpaare vorliegen. **76** lässt sich glatt in **77** überführen.



Schema 28. Ethen-Komplexe **76** und **78** mit Ni- μ -C-Li- bzw. Ni- μ -C-Mg-Brücke und analoger at-Komplex **77**.

Nach neuesten Untersuchungen können auch Dialkylmagnesium ganz allgemein wie Alkyllithiumverbindungen an Nickel(0) koordiniert werden, jedoch treten sehr leicht Folgereaktionen auf, deren treibende Kraft die Bildung von Mg-Ni-Hydriden zu sein scheint^[60b].

Die geschilderten Befunde sprechen dafür, daß Alkyldeivate und Hydride von Hauptgruppenmetallen dann zu einer bindenden Wechselwirkung mit Nickel(0) befähigt sind, wenn die M-C- bzw. M-H-Bindungen ausreichend polar sind. Die Polarität der Al-C-Bindung erscheint zu gering, so daß allenfalls, wie erwähnt, geringfügige Gleichgewichtskonzentrationen auftreten.

Der katalytische „Nickel-Effekt“ kann schließlich anhand der Beispiele in Schema 29 einleuchtend demonstriert werden^[62]. $[(C_2H_4)_3Ni]$ **1** reagiert in Anwesenheit von Pentamethyldiethylentriamin (PMDTA) mit Butyllithium in Ether bei $-30^{\circ}C$ zu **79**, das als Ni- μ -C-Li-Komplex charakterisiert werden konnte. Mit Ethen geht **79** über eine instabile Zwischenstufe **80** in **81** über, d. h. es tritt eine Umalkylierung von Butyl- zu Ethyllithium ein, wobei 1-Buten frei wird. Verdrängt man PMDTA in **81** mit Tetramethylethylenediamin (TMEDA), so erhält man den

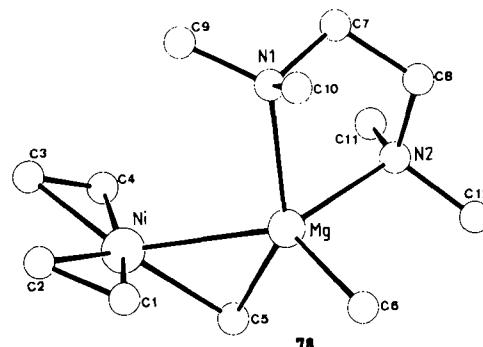
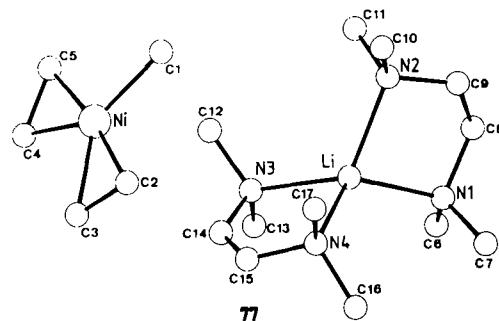
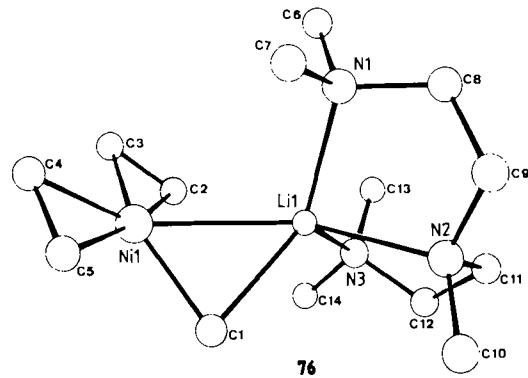
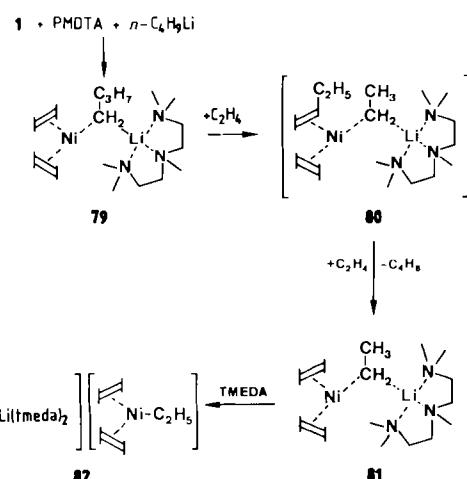


Abb. 9. Strukturen der $[(C_2H_4)_3Ni]$ -Komplexe **76** (mit MeLi), **77** sowie **78** (mit Me₂Mg).

Ionenpaarkomplex **82**, dessen Struktur der von **77** entspricht.



Schema 29. Umalkylierung von Butyllithium im Zuge des „Nickel-Effektes“ (siehe Text).

Wir sind uns darüber im klaren, daß diese Befunde kein Beweis für den vorgeschlagenen Mechanismus des ursprünglichen „Nickel-Effektes“ sind, doch sehen wir in diesen Modellkomplexen und -reaktionen starke Hinweise auf die Richtigkeit unserer Vorstellungen. Bei derartigen Modellen für katalytische Reaktionsabläufe sowie bei der Isolierung von Zwischenprodukten besteht die Gefahr einer Fehlinterpretation; dennoch erscheinen sie als hilfreich für das Verständnis der nahezu immer komplizierten Vorgänge in Katalysezyklen.

4.3. Dimerisation und Codimerisation von Olefinen sowie asymmetrisch verlaufende Katalysen

In einem Aufsatz in dieser Zeitschrift haben wir erstmals 1966 über Katalysatoren auf der Basis von η^3 -Allylnickelhalogeniden berichtet^[30]. 1968 folgte ein Überblick über gesteuerte Katalysen, die mit ligandmodifizierten η^3 -Allylnickelhalogeniden erzielt wurden^[63]. Die Steuerung konnte schließlich auf asymmetrisch verlaufende Synthesen ausgedehnt werden^[64]. Die Katalysatoren werden aus den 1:1-Addukten von η^3 -Allylnickelhalogeniden und Trialkyl- oder Triarylphosphanen durch Aktivierung mit Lewis-Säuren wie EtAlCl₂ in homogener Phase erzeugt. Von **83**, einem der auf diesem Wege entstehenden Komplexe, wurde die Struktur röntgenographisch bestimmt (Abb. 10)^[64c].

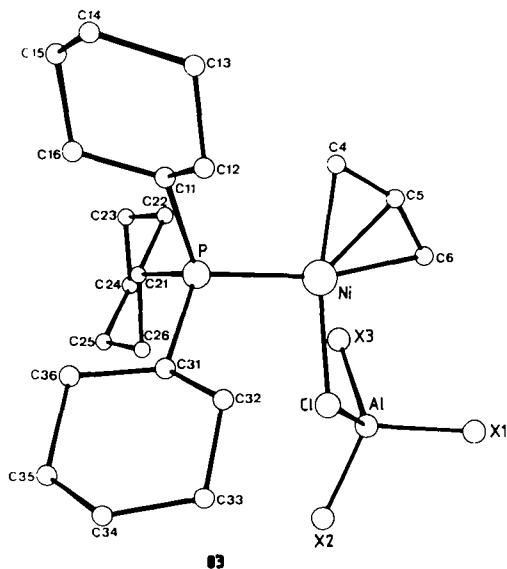
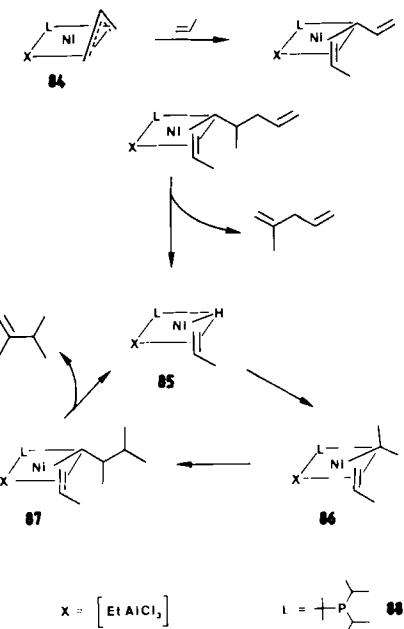


Abb. 10. Struktur des Katalysatorkomplexes **83**. X₁, X₂, X₃ = Cl, Me.

In polaren Lösungsmitteln wie CH₂Cl₂ oder Chlorbenzol vermitteln diese Katalysatoren selbst bei -70 °C z. B. eine glatte Dimerisation von Propen, wobei die Struktur der Dimeren in hohem Maße von den Phosphanen abhängt^[63]. Obwohl sehr frühzeitig erkannt worden war, daß die Aktivität der Katalysatoren außerordentlich hoch ist, so bestand doch bis vor kurzem keine Vorstellung über das tatsächliche Ausmaß der Aktivität. Erst Versuche in flüssigem Propen und Chlorbenzol führten zu dem bemerkenswerten Befund, daß wir mit diesen Systemen offenbar die aktivsten Homogenkatalysatoren überhaupt in der Hand haben^[65].

Bevor auf die neuesten Untersuchungen eingegangen wird, erscheint es sinnvoll, an einem Beispiel (Schema 30) den Verlauf der Propendimerisation zu skizzieren.

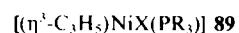


Schema 30. Katalysezyklus der Propendimerisation.

Es ließ sich zeigen, daß die η^3 -Allylgruppe von **84** bereits während der ersten Reaktionsschritte mit Propen verknüpft und als Dien abgespalten wird. Die katalytisch aktive Spezies ist das intermedäre Hydrid **85**, das an Propen addiert. Die Alkynickelverbindung **86** reagiert ebenfalls mit Propen unter Addition der Ni-C-Bindung zu **87**, aus dem durch β -H-Eliminierung das Propendimer, hier 2,3-Dimethyl-1-butene, abgespalten und das Hydrid **85** regeneriert wird^[63].

2,3-Dimethyl-1-butene entsteht mit hoher Selektivität, wenn sterisch anspruchsvolle Phosphane wie *tert*-Butyldiisopropylphosphan **88** als steuernde Liganden eingesetzt werden. Die Anlagerung der Ni-H-Bindung an Propen im ersten Schritt verläuft dabei im Sinne einer Ni→C₂-Addition, wobei sich eine Isopropylnickelgruppe bildet. Im zweiten Schritt reagiert die Ni-C-Bindung mit Propen unter Ni→C₁-Addition. Die nachfolgende β -H-Eliminierung liefert das hochverzweigte Dimer; zugleich wird das Nickelhydrid **85** regeneriert. Sterisch weniger anspruchsvolle Phosphane bewirken, daß 2,3-Dimethyl-1-butene zum Nebenprodukt wird und bevorzugt Hexene sowie Methylpenten gebildet werden.

Für die jüngsten Versuche zum Studium der Katalysatoraktivität^[66] wurde folgender Ansatz gewählt: Eine Lösung von 300 g flüssigem Propen, 90 g Chlorbenzol und 0.6 g EtAlCl₂ werden bei -45 °C mit 0.017 g des Komplexes **89**, X=Br, PR₃=P(iPr)₂Bu versetzt (C₃:Al:Ni =



$7 \times 10^6 : 5 \times 10^3 : 0.5 \times 10^1$, gerundet). Die katalytische Dimerisation beginnt sofort, so daß starke Kühlung notwendig ist, um die Temperatur bei -45 °C zu halten. Zu beliebiger Zeit kann die Katalyse durch gasförmiges NH₃ gestoppt werden. Tabelle 1 gibt den Umsatz wieder.

Tabelle 1. Katalytische Dimerisation von Propen; Bedingungen siehe Text.
Der Umsatz wurde auf 1 mol Katalysator umgerechnet.

Reaktionszeit	C ₆ H ₆ -Moleküle pro Ni-Atom	Umsatz C ₆ H ₆ -Moleküle pro Ni-Atom und s	Tonnen C ₆ pro mol Katalysator
150 s	175 000	1170	7,4
2 h	1250 000	173	52,2

Zu Anfang ist die Aktivität am höchsten und sinkt dann deutlich mit steigendem Umsatz. Unter diesen extremen Bedingungen liegt die Hauptschwierigkeit darin, jegliche Verunreinigungen auszuschließen. Wie erwähnt, läßt sich die Dimerisation durch unterschiedliche Liganden steuern^[63]. Jetzt interessierte die Abhängigkeit der Katalysatoraktivität von den steuernden Liganden^[66], die ihrerseits anhand der chemischen Verschiebung im ³¹P-NMR-Spektrum der jeweiligen Komplexe **89** charakterisiert wurden. Die unter den oben beschriebenen Bedingungen ausgeführten Katalysen wurden jeweils nach 30 min gestoppt. Aus dem Umsatz ließ sich die Katalysatoraktivität als C₃H₆ pro Ni-Atom und s berechnen. Das bemerkenswerte Resultat war, daß offensichtlich eine weitgehend lineare Korrelation von Katalysatoraktivität und den ³¹P-chemischen Verschiebungen (δ -Werten) der komplexierten Liganden besteht^[66]. Wie Abbildung 11 zeigt, fallen die

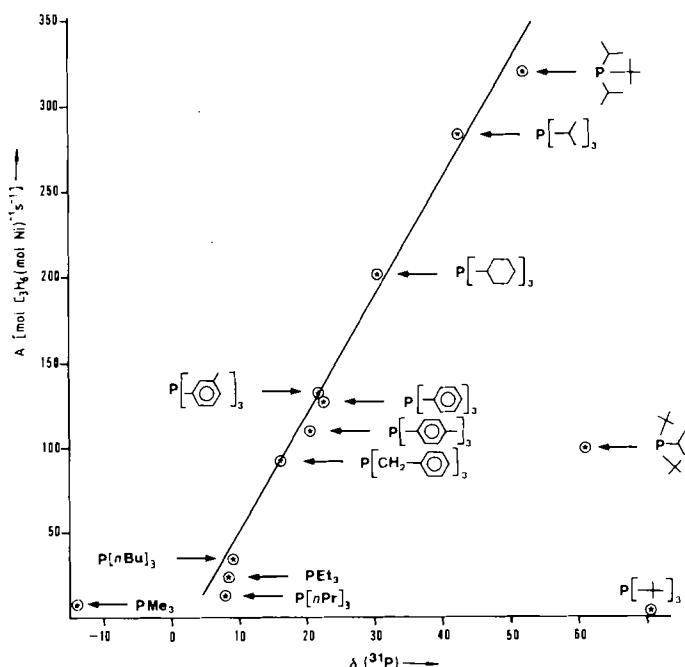
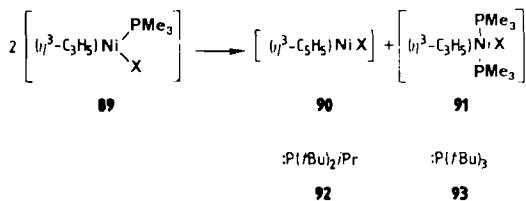


Abb. 11. Abhängigkeit der Katalysatoraktivität A von den Phosphanliganden und Korrelation der Aktivität mit den $\delta(^{31}\text{P})$ -NMR-Werten der Komplexe 89, X = BrAlEtCl₂, bei -45 °C.

Werte für Trimethyl- und Tri-*tert*-butylphosphan deutlich aus der Reihe, jedoch aus unterschiedlichen Gründen. Beide Phosphane führen zu Aktivitäten, wie wir sie vom phosphanfreien Katalysator kennen. Der mit PMe_3 modifizierte Katalysator **89**, $\text{X} = \text{BAlEtCl}_2$, disproportioniert (Schema 31): **91** ist inaktiv, und die phosphanfreie Spezies **90** ist wenig aktiv. Anders liegen die Verhältnisse bei Tri-*tert*-butylphosphan **93**. Aufgrund der Sperrigkeit ist das 1:1-Addukt ($\text{Ni}:\text{P}$) in Lösung nur bis -78°C stabil. Bei

Katalysetemperatur (-45°C) dissoziiert es, so daß vom Phosphan weder Steuerung noch Aktivierung ausgehen, während *tert*-Butyldiisopropylphosphan **88** optimal zu 2,3-Dimethyl-1-buten hin steuert und darüber hinaus am stärksten aktiviert. Di-*tert*-butylisopropylphosphan **92** nimmt eine Sonderstellung ein. Der entsprechende Komplex dissoziiert nicht meßbar; dennoch zeigt der zugehörige Katalysator verminderte Aktivität. Dies scheint auf



Schema 31. Disproportionierung des Katalysators 89.

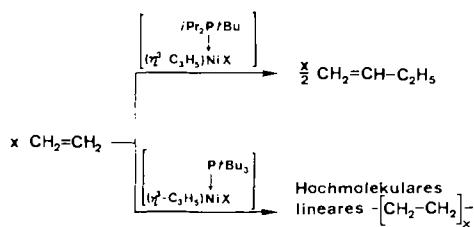
eine hohe sterische Abschirmung zurückzugehen, die sich nicht zuletzt darin äußert, daß 2-Methyl-1-penten zum Hauptprodukt wird. Der Katalysecyclus umfaßt demnach zwei Ni \rightarrow C1-Additionen, da offensichtlich der erste Schritt – anders als in Schema 30 – aus sterischen Gründen nur ein Ni \rightarrow C1-Schritt unter Bildung eines *n*-Propylnickels sein kann. Die Werte in Abbildung 11 basieren auf mehrfach wiederholten Experimenten^[66].

Eine Erklärung der beobachteten, weitgehend linearen Korrelation von Aktivität und $\delta^{(31)\text{P}}$ -Werten unter Zuhilfenahme physikalischer Argumente ist vorläufig nicht möglich. Immerhin läßt sich Abbildung 11 entnehmen, daß die Aktivität der Katalysatoren mit zunehmender Sperrigkeit der modifizierenden Liganden bis zu einer bestimmten Grenze steigt und jenseits dieser Grenze abrupt sinkt. Sterische Wechselwirkungen innerhalb des Katalysatorkomplexes beeinflussen demnach sowohl die Regioselektivität als auch die Reaktivität.

Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang, daß der aktivste Katalysator zugleich die höchste Selektivität im Hinblick auf die Bildung eines Produktes - hier 2,3-Dimethyl-1-butene - entfaltet. Daß Aktivität und Selektivität gleichsinnig verlaufen, haben wir auch bei der Cyclodimerisation von Butadien zu 1,5-Cyclooctadien beobachtet^[19], und später wird ein weiteres Beispiel mit dieser Charakteristik diskutiert werden. Es scheint ein allgemeines Prinzip zu sein, daß zumindest bei katalytischen Reaktionen Aktivität und Selektivität gleichlaufen.

Bei der Diskussion der Ergebnisse in Abbildung 11 war auf die sprunghafte Änderung der Regioselektivität beim Übergang von *tert*-Butyldiisopropylphosphan **88** zu *Di-tert*-butyliisosopropylphosphan **92** hingewiesen worden. Bewirkt wird dieser Sprung dadurch, daß sich die sterischen Verhältnisse im Liganden durch Austausch nur eines H-Atoms gegen eine CH₃-Gruppe ändern. Besonders eindrucksvoll wirkt sich ein analoger Übergang bei der katalytischen Umwandlung von Ethen aus. Ein mit **88** modifizierter Katalysator dimerisiert Ethen mit hoher Aktivität zu 1-Buten. Wird stattdessen Tri-*tert*-butylphosphan **93** als Ligand - in diesem Fall im Überschuß - eingesetzt, so entsteht hochmolekulares lineares Polyethen (Schema 32)^[67].

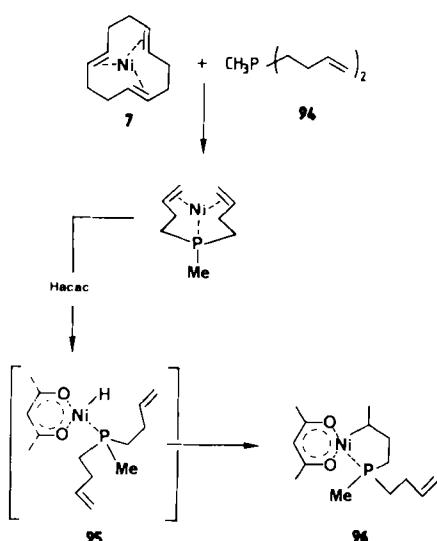
Wiederum ist dieser Sprung die Folge einer zunächst geringfügig erscheinenden Änderung der sterischen Verhältnisse im Liganden durch Austausch eines H-Atoms gegen



Schema 32. Dimerisation bzw. Polymerisation von Ethen mit einem mit **88** bzw. mit **93** modifizierten Katalysator.

eine CH_3 -Gruppe. Dieser Befund könnte so zu deuten sein, daß die bei der Dimerisation eintretende β -H-Eliminierung beim Polymerisationsvorgang nicht mehr zum Zuge kommen kann, da die hierfür notwendige Koordinationsstelle am Nickel durch den Liganden sterisch blockiert ist. Diese Erklärung erscheint plausibel, ist jedoch keineswegs bewiesen.

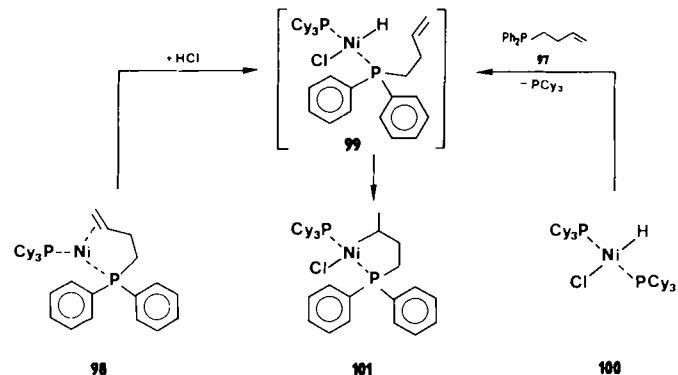
In Schema 30 ist eine Hydridspezies **85** formuliert, ohne daß es bisher gelungen wäre, dieses Zwischenprodukt zu isolieren. Man kann davon ausgehen, daß **85** in Gegenwart von Propen im Überschuß höchstens in minimalen Konzentrationen auftreten kann. Jüngste Untersuchungen haben wenigstens zu einem Modell für die Addition intermediärer oder bereits vorhandener Ni-H-Bindungen an ein Olefin geführt^[66] (vgl. Schema 33). Als Olefine wurden Di(3-butenyl)methylphosphoran **94** und 3-Butenyldiphenylphosphoran **97** eingesetzt. **94** liefert mit Nickel(0) (in **7**) einen Komplex, in welchem sowohl das P-Atom als auch die $\text{C}=\text{C}$ -Bindungen komplex gebunden sind. H-acide Verbindungen wie Acetylacetone reagieren mit diesem Komplex im Sinne einer oxidativen Addition, wobei eine Hydridspezies **95** auftritt, die jedoch sofort durch eine der beiden komplexgebundenen $\text{C}=\text{C}$ -Bindungen abgesfangen wird. Dabei entsteht **96** unter $\text{Ni}\rightarrow\text{C}_2$ -Addition. Die Alkylnikkegruppe in **96** entspricht derjenigen in **86** (Schema 30). Der Komplex **96** ist eindeutig charakterisiert und kann sehr wohl als Modell für ein Zwischenprodukt des Katalysecycles dienen.



Schema 33. Di(3-butenyl)methylphosphoran **94** als Hydridfänger.

Mit 3-Butenyldiphenylphosphoran **97** ließ sich analog sowohl ein aus **98** erzeugtes Hydrid **99** in statu nascendi als

auch ein isoliertes Hydrid **100** unter Bildung von **101** abfangen (Schema 34).



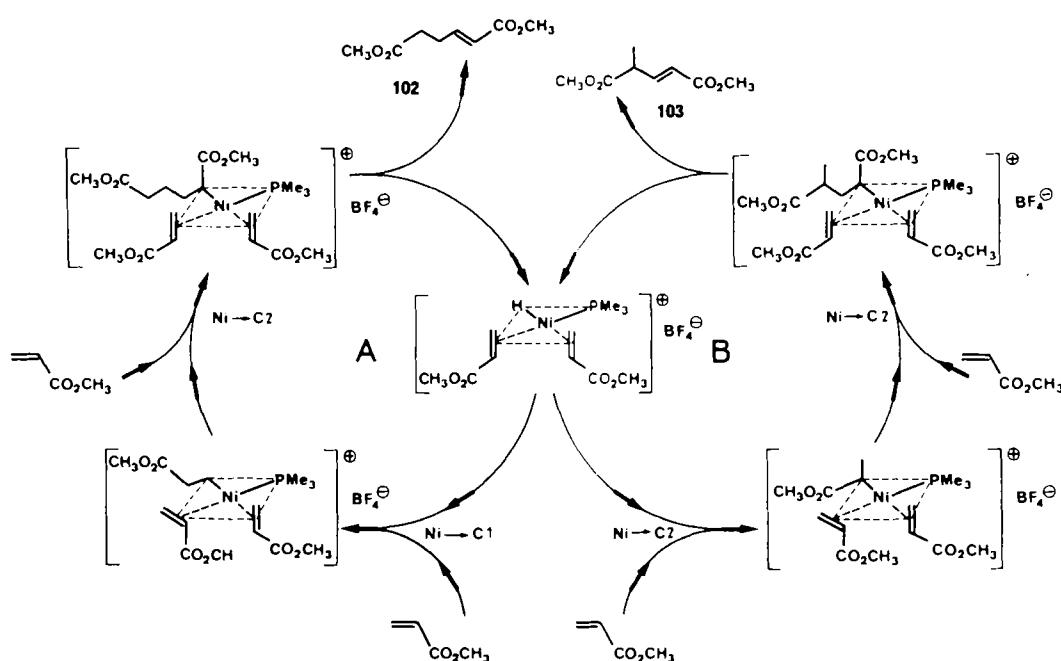
Schema 34. 3-Butenyldiphenylphosphoran **97** fängt sowohl ein Hydrid **99** in statu nascendi als auch ein vorgefertigtes Hydrid **100** ab. Cy = Cyclohexyl.

Die Phosphane **94** und **97** sowie ähnlich aufgebaute Verbindungen eignen sich somit in idealer Weise als Hydridfänger^[66]. Aus dem NMR-Spektrum des Komplexes **96** geht hervor, daß Diastereomere vorliegen.

Versuche, mit **94** oder **97** eine Hydridspezies unmittelbar aus einem Katalyseansatz abzufangen, haben gezeigt, daß dies im Prinzip möglich ist. Dabei werden jedoch die am P-Atom gebundenen Butenylgruppen z. B. mit Propen „aufgebaut“, d. h. die zunächst gebildeten Ni-C-Bindungen reagieren wie im normalen Katalysecyclus weiter. Weitere Untersuchungen zu diesem Problem sind im Gange^[66].

Katalysatoren, die ein komplexes Anion des Typs $[\text{EtAlCl}_2]^{\circ}$ enthalten (siehe dazu Schema 30), eignen sich nicht für die Umsetzung von Olefinen, die funktionelle Gruppen wie CO_2R oder OR enthalten, da diese Gruppen die komplexen Anionen durch Koordination spalten und damit den Katalysator deaktivieren. Diese Schwierigkeit läßt sich dadurch überwinden, daß nicht spaltbare komplexe Anionen eingeführt werden. Das BF_4° -Ion hat sich besonders bewährt. Derartige Katalysatoren lassen sich durch Umsetzung z. B. von $[(\text{cod})_2\text{Ni}]$ **14**, $[(\eta^3-\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{Ni}]$ **20** oder $[(\text{C}_{12}\text{H}_{18})\text{Ni}]$ **19** mit HBF_4 oder von $[(\eta^3-\text{C}_3\text{H}_5)\text{NiBr}_2]$ **13** mit AgBF_4 herstellen^[68]. Wiederum dienen Phosphane als steuernde Liganden.

Die Dimerisation von Acrylsäuremethylester ist bereits unter Verwendung der unterschiedlichsten Katalysatoren studiert worden^[69]. In allen Fällen gelang die Dimerisation nur bei recht hoher Temperatur ($80\text{--}200\text{ }^{\circ}\text{C}$); zugleich war die Zahl der Katalysecyclen klein. Unsere Untersuchungen haben gezeigt^[68], daß Acrylsäuremethylester mit den BF_4° -haltigen Nickelkatalysatoren bereits bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ glatt dimerisiert werden kann und daß sich Cyclenzahlen von ca. 600 ohne weiteres erreichen lassen. Anders als bei der Dimerisation von Propen ist praktisch ausschließlich PMe_3 zur Modifizierung des Katalysators geeignet. Außerdem erwies sich die Desaktivierung des Katalysators ebenfalls als Folge einer Disproportionierung (siehe Schema 31). Die Katalysecyclen entsprechen im Prinzip denen der Propendimerisation. Das Verhältnis, in welchem die Cyclen **A** und **B** (Schema 35) durchlaufen werden, beträgt ca. 10 : 1, und in diesem Verhältnis fallen auch die Dimere **102** und **103** an.



Schema 35. Katalysezyklus der Acrylesterdimerisation. A, B siehe Text.

Anders als in Schema 30 beginnt hier der Hauptzyklus A mit einer Ni→C1-Addition, der eine Ni→C2-Addition folgt. Im Zyklus B finden zwei Ni→C2-Additionen statt. NMR-spektroskopische Untersuchungen deuten darauf hin, daß das BF_4^- -Ion nicht am Ni-Atom koordiniert ist, da das ^{31}P -NMR-Signal des komplexbundenen PMe_3 nicht durch ^{19}F -Kopplung aufgespalten wird, wie das bei nicht dissozierten Modellverbindungen beobachtet wird.

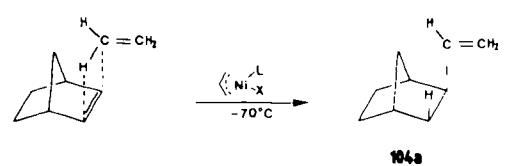
Unsere Bemühungen um asymmetrisch verlaufende Katalysen nahmen ihren Anfang mit der Idee, auf einem feinvermahlenen, optisch aktiven Quarz einen typischen Ziegler-Katalysator aufzuziehen und mit diesem System eine Cyclodimerisation von Isopren zu Limonen unter Induktion zu verwirklichen. Bevor entsprechende Versuche unternommen wurden, gingen wir zu Homogenkatalysatoren über, da deren Modifizierung mit Liganden bei der Propendimerisation eine weitgehende Steuerung ermöglichte. Wegen der nicht ganz leichten Zugänglichkeit optisch reiner Horner-Phosphane stellten wir aus optisch reinen Naturstoffen Phosphane mit optisch aktiven Substituenten wie Menthyl- oder Myrtanylgruppen her. Bereits 1967 beobachteten wir bei der Codimerisation von 2-Buten mit Propen unter Verwendung von $(-)$ -Tris(*trans*-myrtanyl)phosphan erstmals eine optische Induktion. Es entstand unter anderem $(-)$ -*trans*-4-Methyl-2-hexen mit ca. 3% ee^[64b].

Bei späteren Untersuchungen diente die Codimerisation von Norbornen mit Ethen unter Bildung von 2-*exo*-Vinyl-norbornan **104a** (Schema 36) als Testreaktion für die Wir-

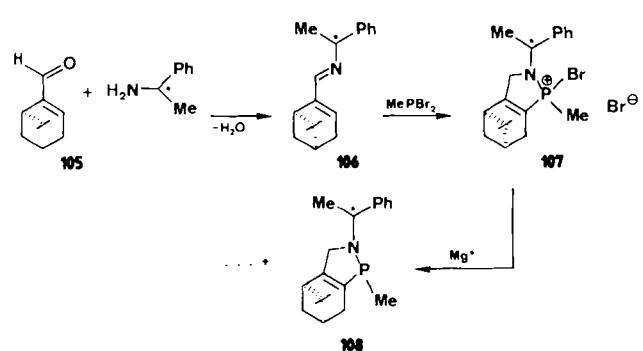
samkeit der Katalysatoren im Hinblick auf optische Induktion^[64b]. Diese von uns entdeckten Codimerisationen unter Einführung einer Vinylgruppe sind unter dem Namen „Hydrovinylierung“ in die Literatur eingegangen^[70].

Mit Isopropyldimethylphosphoran als induzierendem Liganden konnte bei -70°C ein Maximum der Induktion mit 65% ee erreicht werden, das heißt der Anteil an $(+)$ -*(1S,2R,4R)*-2-Vinylnorbornan **104a** beträgt 82.5%. Selektivität und Aktivität dieses Katalysators sind allerdings unbefriedigend, so daß die Suche nach besseren Liganden fortgesetzt wurde.

Mehrfach habe ich in diesem Aufsatz bereits auf die Rolle des Zufalls hingewiesen. Auch bei der Weiterentwicklung unserer Katalysatoren kam uns der Zufall zu Hilfe. Bei der Synthese eines möglichst starren Liganden, der aus einem Pinenderivat, einem optisch aktiven Amin und einer Phosphorkomponente aufgebaut werden sollte, entstand eine mixtura mirabilis verschiedener Phosphorverbindungen, wie das ^{31}P -NMR-Spektrum lehrte^[71]. Ein trotz aller Enttäuschung mit diesem Gemisch angesetzter Katalyseversuch lieferte bei -70°C mit bisher nicht beobachteter Aktivität und nahezu 100% Selektivität das Derivat **104** mit ca. 50% ee^[71].



Schema 36. Hydrovinylierung von Norbornen mit Ethen zum chiralen *exo*-2-Vinylnorbornan **104a**.



Schema 37. Synthese des Liganden **108**.

Der Ligand **108** sollte nach Schema 37 hergestellt werden. $(-)(R)$ -Myrtenal $(--)$ -**105** und $(+)(R)$ -1-Phenylethylamin lieferten das Azomethin **106**, das bei einer McCormack-Reaktion das Salz **107** bildete. Die Enthalogenierung von **107** mit aktivem Magnesium – durch thermische Zersetzung von MgH_2 gewonnen – ergab das Gemisch von Phosphorverbindungen, aus dem schließlich die für die erwähnte Katalyse entscheidende Komponente **109** in Kristallform abgetrennt werden konnte^[72]. Die Röntgenstrukturanalyse (Abb. 12) zeigte, daß es sich um ein Dimer von **108** handelt; zugleich konnte die absolute Konfiguration der insgesamt zwölf chiralen Zentren bestimmt werden^[73].

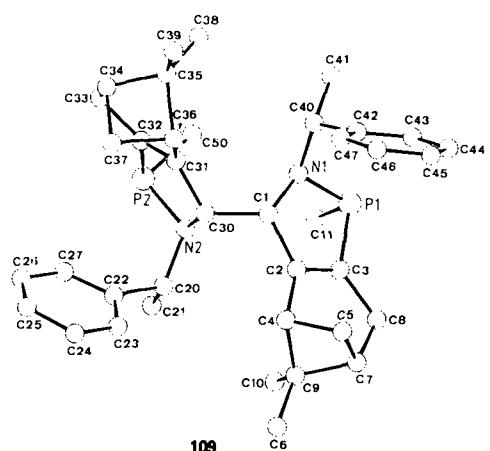


Abb. 12. Struktur des Liganden **109** mit *R*-Konfiguration an C20 und C40.

Der mit **109** modifizierte Katalysator liefert bei $-65^\circ C$ mit 20 000 Cyclen pro Ni-Atom und Stunde nahezu quantitativ $(-)$ -**104** mit 53% *ee*, d. h. die Induktion ist relativ bescheiden, während Aktivität und Selektivität hervorragend sind^[72]. Dabei ist hervorzuheben, daß dieser Katalysator mit Norbornen allein überhaupt nicht und mit Ethen allein nur langsam reagiert. Erst mit beiden Substraten zusammen findet die schnelle katalysierte Reaktion statt, was an die typischen Eigenschaften von Biokatalysatoren erinnert.

Ausgehend von $(+)(S)$ -Myrtenal $(+)$ -**105** und $(-)(S)$ -1-Phenylethylamin haben wir auf dem gleichen Weg das Enantiomer von **109** synthetisiert und mit diesem als Ligand wie zu erwarten $(+)$ -**104** gewonnen^[72].

Der nächste Schritt war die Synthese des Dimers **110** aus $(-)(R)$ -Myrtenal $(-)$ -**105** und $(-)(S)$ -1-Phenylethylamin^[72]. **110** fiel ebenfalls in Kristallform an, so daß es röntgenographisch analysiert werden konnte (Abb. 13)^[73].

Auf die strukturellen Unterschiede zwischen **109** und **110** wird später eingegangen werden. Die Katalyse in Gegenwart von **110** führte zu einem überraschenden Befund: Dieser Katalysator hat nur ein Hundertstel der Aktivität des mit **109** hergestellten Katalysators. Es entsteht $(+)$ -**104** mit 40% *ee*. Eine auf den ersten Blick geringfügige Änderung des räumlichen Aufbaus im Liganden hat wiederum drastische Auswirkungen auf die Katalysatoreigenschaften.

Dieses Ergebnis veranlaßte uns, eine weitere Variation einzuführen, und zwar sollte der Einfluß der Substituenten

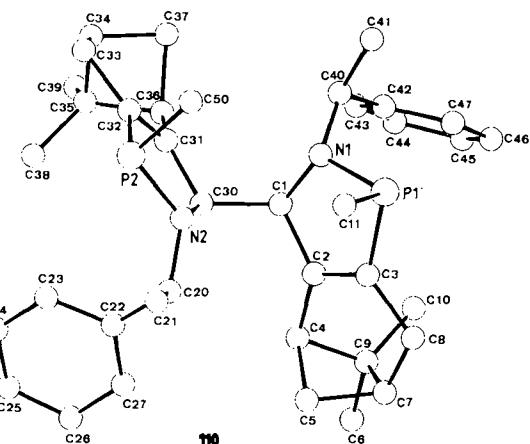


Abb. 13. Struktur des Liganden **110** mit *S*-Konfiguration an C20 und C40.

in der Aminkomponente, der beim Übergang von der *R* zur *S*-Konfiguration bereits unerwartet hoch war, durch Einbau von Isopropylamin grundlegend verändert werden. Das Dimer **111** wurde ebenfalls röntgenographisch analysiert (Abb. 14)^[73] und als Katalysator eingesetzt. Bei

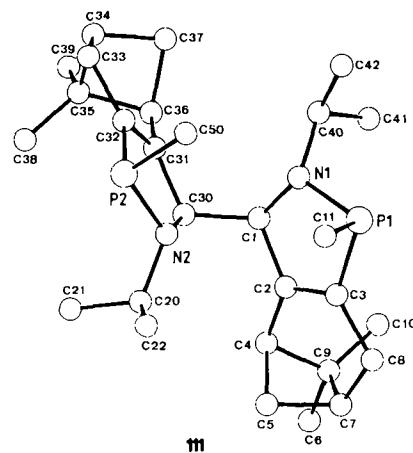


Abb. 14. Struktur des Liganden **111** mit Isopropylgruppen an den Atomen N1 und N2.

$-60^\circ C$ kamen ca. 1800 Cyclen pro Ni-Atom und Stunde zustande, aber **104** fiel nur zu ca. 30% mit 26% *ee* neben (*E*)- und (*Z*)-Ethylidennorbornan sowie einem vinylierten Dimer von Norbornen an. Das heißt: Die Selektivität ist stark vermindert, und die Aktivität liegt zwischen der des mit **109** und der des mit **110** modifizierten Katalysators.

Soviel zu den experimentellen Ergebnissen. Wie lassen sich die Befunde deuten? Zunächst ist der Vergleich der röntgenographisch bestimmten Strukturen erforderlich. Beide Verbindungen – **109** und **110** – sind dadurch charakterisiert, daß sie aus zwei gleichen Teilen aufgebaut sind; daher kann sich die Diskussion vorläufig auf je eine Hälfte beschränken. Die Heterofünfringe bilden in **109** und **110** zusammen mit den Atomen C4, C7, C8 praktisch eine Ebene. Die Substituenten an den P- und N-Atomen stehen in *trans*-Stellung zueinander, während die CH_3 -Gruppe am P-Atom und die zweite Molekülhälfte, d. h. die Bindung C1-C30, eine *cis*-Stellung einnehmen. Insofern stimmen **109** und **110** überein. Einen grundlegenden Un-

terschied erkennt man jedoch in der Anordnung des Substituenten am N-Atom relativ zur $(\text{CH}_3)_2\text{C}$ -Brücke des Pinenrestes: Während diese Gruppen in **109** an der erwähnten Ebene *trans*-ständig sind, nehmen sie in **110** eine *cis*-Stellung ein. Diese sterischen Unterschiede sind eine Folge der unterschiedlichen, vom *R*- bzw. *S*-Amin bei der Synthese ausgehenden Induktion (siehe Abb. 15).

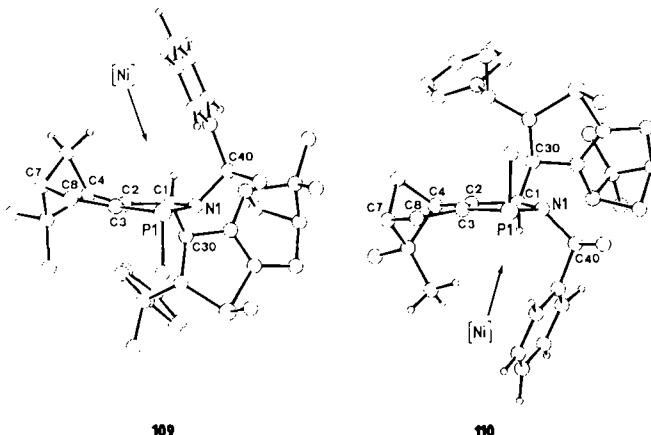


Abb. 15. Strukturen der Liganden **109** und **110** zum Vergleich der Anordnungen der Substituenten an der Ebene, die durch den Heterofünfring und C4, C7, C8 aufgespannt wird.

Durch Computersimulation^[74] auf der Basis der Röntgenstrukturdaten wurden Möglichkeiten für intramolekulare Bewegungen studiert. Aus dieser Simulation ging hervor, daß die Rotationen um die Bindungen C1-C30 und N1-C40 auf ca. 50 bzw. ca. 40° eingeschränkt sind, da sich bei weitergehenden Drehungen die beiden Molekühlhälften wie bei Atropisomeren sterisch behindern, d. h. an mehreren Stellen werden dann H-H-Abstände von 2 Å unterschritten. Dies bedeutet, daß **109** und **110** relativ starre Gebilde sind.

In den Katalysatoren sind die P-Atome über ihre freien Elektronenpaare an Ni-Atome gebunden. Die Strukturbilder von **109** und **110** unter Einbeziehung der van-der-Waals-Radien vermitteln den Eindruck, daß **109** einen Kanal zur Aufnahme des Ni-Atoms bilden kann, während in **110** das P-Atom stärker abgeschirmt erscheint, was möglicherweise auf die *cis*-Stellung der $(\text{CH}_3)_2\text{C}$ -Brücke zum Substituenten am N-Atom zurückzuführen ist.

Die verminderte Aktivität des Katalysators mit **110** könnte somit aus einer zu starken Abschirmung des aktiven Zentrums resultieren. Demnach wäre hier mit ähnlichen Verhältnissen zu rechnen, wie sie oben im Falle der Propendimerisation mit dem durch Di-*tert*-butylisopropylphosphoran **92** modifizierten Katalysator diskutiert wurden.

Die Computersimulation^[74] zeigt im übrigen, daß im Nickelkomplex mit **109** als Ligand die 40°-Drehung um die N1-C40-Bindung eine „Scheibenwischerbewegung“ der Phenylgruppe über das katalytisch aktive Zentrum bewirkt; dabei taucht das H-Atom an C43 sehr schnell in die Sphäre des Ni-Atoms ein, d. h. auch die Drehung um die Bindung C40-C42 ist stark eingeschränkt (Abb. 16; zur Numerierung siehe Abb. 12).

Intramolekulare, gerichtete Stöße zwischen den Phenylgruppen und den an Nickel gebundenen Gruppen im

Sinne eines Scheibenwischereffektes, deren Energie nicht unmittelbar in Translationsenergie umgesetzt wird, sollten einen Katalysezyklus durchaus beschleunigen, wenn Bindungen, die im Katalysezyklus gelöst werden müssen, durch diesen Effekt geschwächt werden. Es handelt sich hier um vorläufige, durch die Simulationen gestützte Überlegungen, die jedoch weiterer Untersuchungen bedürfen.

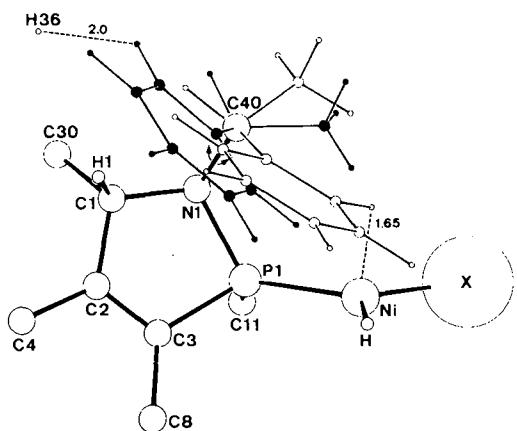
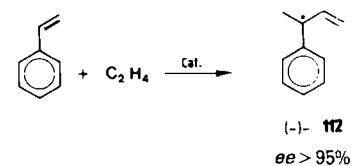


Abb. 16. Schematische Darstellung der Rotation um die N1-C40-Bindung (ca. 40°). Einstellung des Substituenten an N1 bei Kontakt der Phenylgruppe mit H36 der zweiten Molekühlhälfte (Phenylgruppe mit schwarzen Kugeln gezeichnet) oder mit dem Ni-Atom (Phenylgruppe mit weißen Kugeln gezeichnet).

Bereits weiter oben wurde auf Ähnlichkeiten der bei diesen Katalysatoren beobachteten und der für Biokatalysatoren typischen Phänomene hingewiesen. Hierzu gehört auch die erwähnte Substratselektivität oder der Rhythmus im Katalysezyklus. Nach der Diskussion eines weiteren Beispiels wird hierauf nochmals eingegangen werden.

In allerjüngster Zeit haben wir^[72] mit Hilfe des Katalysators mit **109** als Ligand die Hydrovinylierung von Styrol untersucht und zu unserer Überraschung gefunden, daß sich Styrol und Ethen mit hoher Selektivität zu (*R*)-(*–*)-3-Phenyl-1-butene **112** umsetzen lassen (Schema 38).

Neben der hohen Selektivität liegt die Besonderheit dieser katalytischen Hydrovinylierung in dem Befund, daß (*–*)-**112** bei –70 °C mit 95.2% ee anfällt, d. h. nur mehr ca. 2% des Enantiomers (+)-**112** gebildet werden.



Schema 38. Katalytische Synthese von (*–*)-3-Phenyl-1-butene (*–*)-**112**. Cat. = Katalysator.

Auch in diesem Fall wird beobachtet, daß die Komponenten einzeln praktisch nicht oder nur langsam mit dem Katalysator reagieren, während sie im Gemisch mit hoher Aktivität miteinander verknüpft werden. Die Selektivität beruht vermutlich darauf, daß sich die Ni-H-Bindung sehr viel schneller an die aktivierte C=C-Bindung des Styrols anlagert als an die des Ethens. Weiteres Styrol kann sich dann wegen sterischer Abschirmung nicht mehr der im er-

sten Additionsschritt entstandenen Ni-C-Bindung nähern, d. h. Styrol allein wird weder oligomerisiert noch polymerisiert. Das sterisch weniger anspruchsvolle Ethen jedoch reagiert unter Einschiebung in die Ni-C-Bindung. Es folgt die β -H-Eliminierung, und 112 löst sich vom Katalysator. Analoge Verhältnisse herrschen bei der Hydrovinylierung von Norbornen. Mit dieser Annahme kann die Selektivität erklärt werden; über die Induktion ist damit jedoch noch nichts ausgesagt.

Gewisse Einblicke lieferte die Computersimulation eines ganzen Katalysezyklus^[74]. Unter Einbeziehung der Daten der Röntgenstrukturanalyse von 109 sowie der Koordination der H-Ni-X-Gruppe an das P-Atom mit angenommenen van-der-Waals-Radien für das komplexe Anion X wurden die Annäherungsmöglichkeiten für Styrol simuliert (Abb. 17).

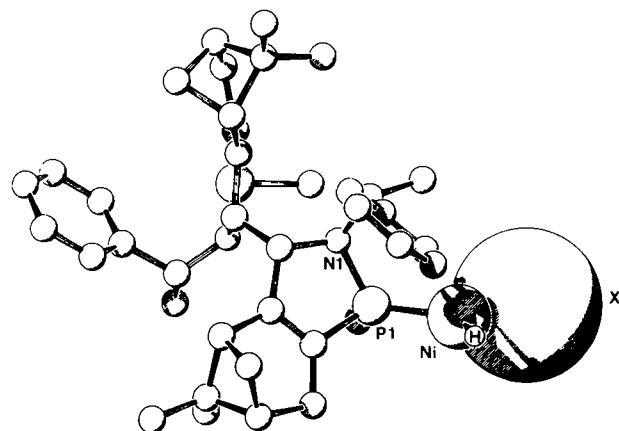
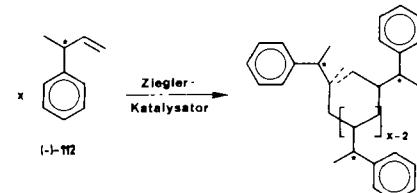


Abb. 17. Modell für die Simulation eines Katalysezyklus unter Einbeziehung einer angenommenen Raumfüllung des komplexen Anions $[\text{EtAlCl}_2]^{10}$ (hier als X symbolisiert).

Nach dieser Untersuchung nähert sich Styrol dem Ni-Atom ganz bevorzugt in der Weise, daß nach der Koordination und Rotation um die Komplexbindung eine Ni \rightarrow C2-Addition zu einem Alkylnickelerivat führt, das bereits die für die Synthese von (–)-3-Phenyl-1-butene (–)-112 richtige Konfiguration hat. Die nachfolgende Addition an Ethen sowie die abschließende β -H-Eliminierung haben keinen Einfluß mehr auf die Konfiguration des Produktes. Der gesamte, mit einem interaktiven Graphiksystem^[74] simulierte Katalysezyklus wurde in einem Videofilm festgehalten, der Einblick in die räumlichen Verhältnisse aus den verschiedensten Perspektiven vermittelt. Mit Nachdruck sei darauf hingewiesen, daß eine derartige Simulation nicht als die Wirklichkeit gesehen werden darf.

Das Vorstellungsvermögen des Chemikers wird jedoch durch eine solche bildhafte Darstellung außerordentlich erweitert.

Nach diesen rein akademischen Erörterungen ist zu erwähnen, daß wir die Hydrovinylierungen sowohl von Norbornen als auch von Styrol bereits im 10-kg-Maßstab in unserer Versuchsanlage ausgeführt haben, da beide Produkte – 2-exo-Vinylnorbornan 104 und 3-Phenyl-1-butene 112 – interessante Ausgangsstoffe für weitere Synthesen und insbesondere Monomere für die Homopolymerisation oder Copolymerisation sind. Erste Untersuchungen^[75] über die Homopolymerisation von 104 und 112 mit Ziegler-Katalysatoren führten zu Polymeren, die sich erst oberhalb von 400 °C zersetzen. Von besonderem Interesse ist das Polymer von (–)-112 (Poly(–)-112), das aus einer isotaktischen Polymerisation hervorgeht und dessen Ordnungszustand sowohl durch den Katalysator als auch durch die Chiralität des Monomeres bestimmt wird (Schema 39).



Schema 39. Isotaktische Polymerisation von (–)-112.

Das Polymer fällt zunächst amorph oder allenfalls teilkrystallin an, liefert aber ein IR-Spektrum mit bemerkenswert aufgespaltenen Banden, die von den Phenylgruppen stammen. Das $^1\text{H-NMR}$ -Festkörperspektrum ist hochauflösend und weist auf einen hohen Ordnungsgrad im Polymer hin. Ein bei hohen Temperaturen und hohem Druck getempertes, nahezu glasklares Preßstück dreht die Ebene des polarisierten Lichtes und liefert scharfe Debye-Scherrer-Reflexe, d. h. das Tempern bewirkt Kristallisation. Kraftfeldrechnungen^[76] deuten darauf hin, daß im Poly(–)-112 Helices mit gleicher Konfiguration an den asymmetrischen C-Atomen, jedoch sowohl linksgängig als auch rechtsgängig, auftreten können. Eine Identitätsperiode umfaßt danach ca. elf Monomereinheiten. In Abbildung 18 ist eine Polymerkette mit 40 Monomereinheiten dargestellt.

Abbildung 19 vermittelt einen Blick in die linksgängige Helix. Sowohl über die Polymerisation als auch über die Struktur der Polymere sind weitere aufführliche Untersuchungen im Gange.

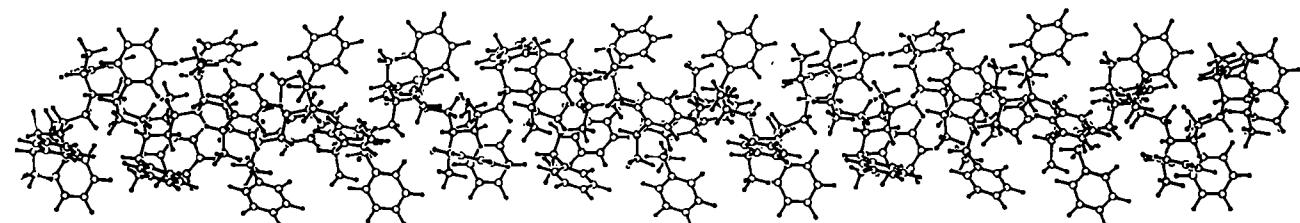


Abb. 18. Modell einer Polymerkette aus Poly(–)-112 nach Kraftfeldrechnungen.

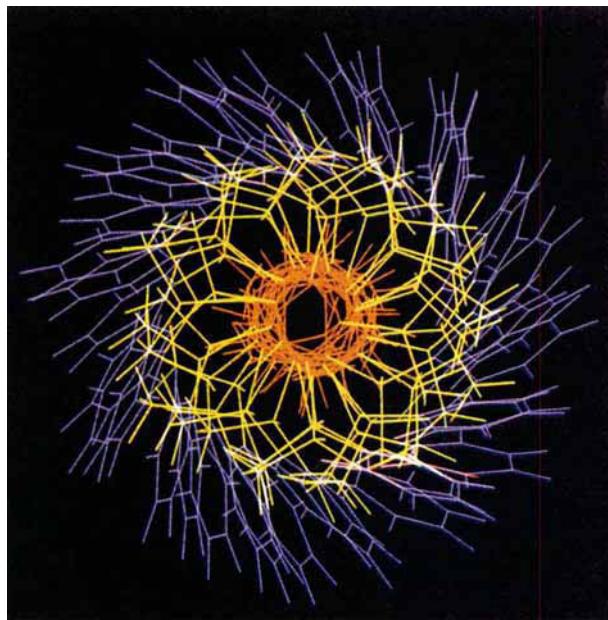


Abb. 19. Blick in die Helix des computersimulierten Modells für Poly-(-)₁₁₂.

5. Ausblick

Die geschilderten Ergebnisse lehren, daß nickelorganische Verbindungen und Nickelkomplexe in homogener Phase vielfältige, selektiv verlaufende, stöchiometrische und bevorzugt katalytische organische Synthesen vermitteln können. Insbesondere das zuletzt diskutierte Beispiel einer hochselektiv und darüber hinaus enantioselektiv verlaufenden Katalyse gibt eine Vorstellung von Möglichkeiten für zukünftige Entwicklungen. Vor allem die Einbeziehung von ungesättigten Verbindungen, die funktionelle Gruppen enthalten, ist als ein weites Feld für umfangreiche Forschungsarbeiten anzusehen. Das Gleiche gilt für die Züchtung substratspezifischer und enantioselektiv wirkender Homogenkatalysatoren. Dabei wird die Konstruktion geeigneter Liganden unter anderem auf der Basis der in diesem Aufsatz geschilderten Prinzipien eine entscheidende Rolle spielen, zumal die Variationsmöglichkeiten bei den Strukturen der Liganden nahezu unerschöpflich erscheinen. Es ist voraussagbar, daß synthetische Katalysatoren in zunehmendem Maße Wirkungen entfalten werden, die denen der Biokatalysatoren ähneln. Das Ziel ist sicher nicht der teilweise Ersatz der Biokatalysatoren, sondern vielmehr die Realisierung von Synthesen *in vitro*, die *in vivo* gar nicht möglich sind. Rund 100 Jahre nickelorganischer Chemie erscheinen wie ein Anfang.

Eingegangen am 19. August 1987 [A 648]

- [1] L. Mond, C. Langer, F. Quincke, *J. Chem. Soc.* 1890, 749.
- [2] C. Langer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 43 (1910) 3665.
- [3] P. Sabatier, J.-B. Senderens, *C. R. Hebdo. Séances Acad. Sci.* 124 (1897) 616, 1358.
- [4] P. Sabatier, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 6 (1939) 1261.
- [5] E. Fischer, *Stahl Eisen* 32 (1912) 1898.
- [6] K. Fischer, K. Jonas, G. Wilke, *Angew. Chem.* 85 (1973) 620; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 565.
- [7] W. Reppe, O. Schlichting, K. Klager, T. Toepel, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 560 (1948) 1.
- [8] W. Reppe, H. Vetter, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 582 (1953) 133.
- [9] A. A. Hock, O. S. Mills, *Proc. Chem. Soc.* 1958, 233.

- [10] a) G. Wilke, *Angew. Chem.* 72 (1960) 581; b) B. Bogdanović, M. Kröner, G. Wilke, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 699 (1966) 1; c) D. J. Brauer, C. Krüger, *J. Organomet. Chem.* 122 (1976) 265.
- [11] a) G. Wilke, *Pure Appl. Chem.* 60 (1978) 677; b) W. Geibel, G. Wilke, R. Goddard, C. Krüger, R. Mynott, *J. Organomet. Chem.* 160 (1978) 139.
- [12] K. R. Pörschke, *Angew. Chem.* 99 (1987) 1321; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 1288.
- [13] K. Ziegler, *Brennst.-Chem.* 33 (1952) 193.
- [14] K. Ziegler, H.-G. Gellert, E. Holzkamp, G. Wilke, *Brennst.-Chem.* 35 (1954) 321.
- [15] K. Fischer, K. Jonas, P. Misbach, R. Stabba, G. Wilke, *Angew. Chem.* 85 (1973) 1002; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 943.
- [16] K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Angew. Chem.* 67 (1955) 426.
- [17] G. Wilke, *Angew. Chem.* 69 (1957) 397.
- [18] G. Wilke, *Angew. Chem.* 75 (1963) 10; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2 (1963) 105.
- [19] H. W. B. Reed, *J. Chem. Soc.* 1954, 1931.
- [20] G. Wilke, *Angew. Chem.* 72 (1960) 581.
- [21] G. Wilke, E. W. Müller, M. Kröner, P. Heimbach, H. Breil, DBP 1191375 (Prior. 28. April 1960).
- [22] D. J. Brauer, C. Krüger, *J. Organomet. Chem.* 44 (1972) 397.
- [23] N. Rösch, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* 13 (1974) 2656.
- [24] K. Jonas, P. Heimbach, G. Wilke, *Angew. Chem.* 80 (1968) 1033; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 7 (1968) 949.
- [25] K. Jonas, *Dissertation*, Universität Bochum 1968.
- [26] C. Krüger, Y.-H. Tsay in [15], Abb. 4.
- [27] C. Krüger, K. Angermund, Kristallstrukturanalyse von 12a: $C_{24}H_{34}NiP$; $P2_1$, $a = 9.277(2)$, $b = 8.606(1)$, $c = 15.383(3)$ Å, $\beta = 106.89(1)^\circ$, RT, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber}} = 1.19$ g cm⁻³, $\mu(\text{MOK}_{\text{K}}) = 9.01$ cm⁻¹, Enraf-Nonius-Diffraktometer; 6399 gemessene Reflexe, gemittelt zu 5940, davon 4341 beobachtet ($I \geq 2\sigma(I)$); $R = 0.072$, $R_w = 0.089$ ($w = 1/\sigma^2(F_0)$) für 235 verfeinerte Parameter [77].
- [28] A. Aradi, J. Neuffer, G. Wilke, unveröffentlicht.
- [29] W. Eisenbach, H. Lehmkuhl, G. Wilke, DBP 2349561 (Österr. Prior. 5. Okt. 1972).
- [30] G. Wilke, B. Bogdanović, P. Hardt, P. Heimbach, W. Keim, M. Kröner, W. Oberkirch, K. Tanaka, E. Steinrücke, D. Walter, H. Zimmermann, *Angew. Chem.* 78 (1966) 157; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 5 (1966) 151.
- [31] a) E. O. Fischer, G. Bürger, *Z. Naturforsch. B* 16 (1961) 77; b) *Chem. Ber.* 94 (1961) 2409; c) G. Bürger, *Dissertation*, Universität München 1962.
- [32] a) O. Behrens, G. Wilke, unveröffentlicht; b) O. Behrens, *Dissertation*, Universität Bochum 1973.
- [33] C. Krüger, *Chem. Ber.* 109 (1976) 3574.
- [34] R. Mynott, W. J. Richter, G. Wilke, *Z. Naturforsch. B* 41 (1986) 85.
- [35] a) G. Wilke, M. Kröner, B. Bogdanović, *Angew. Chem.* 73 (1961) 755; b) B. Bogdanović, P. Heimbach, M. Kröner, G. Wilke, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 727 (1969) 143.
- [36] B. Henc, P. W. Jolly, R. Salz, G. Wilke, R. Benn, E. G. Hoffmann, R. Mynott, J. Schrotth, K. Seevogel, J. C. Sekutowski, C. Krüger, *J. Organomet. Chem.* 191 (1980) 425.
- [37] G. Wilke, B. Bogdanović, *Angew. Chem.* 73 (1961) 756.
- [38] R. Goddard, C. Krüger, F. Mark, R. Stansfield, X. Zhang, *Organometallics* 3 (1985) 285.
- [39] M. M. Rohmer, J. Demuyck, A. Veillard, *Theor. Chim. Acta* 36 (1974) 93.
- [40] D. Moncrieff, J. H. Hillier, V. R. Saunders, W. von Niessen, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 4247.
- [41] C. De Ortua Spiegelberg, G. Wilke, nicht in extenso veröffentlicht; C. De Ortua Spiegelberg, *Dissertation*, Universität Bochum 1965.
- [42] a) R. Mynott, R. Neidlein, H. Schwager, G. Wilke, *Angew. Chem.* 98 (1986) 374; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 367; b) H. Schwager, *Dissertation*, Universität Bochum 1986.
- [43] R. Neidlein, A. Rufińska, H. Schwager, G. Wilke, *Angew. Chem.* 98 (1986) 643; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 640.
- [44] C. Krüger, Y.-H. Tsay, Kristallstrukturanalyse von 32: $C_{20}H_{30}NiP_2$; \bar{J}_4 , $a = 10.440(1)$, $b = 10.440(1)$, $c = 38.015(3)$ Å, RT, $Z = 8$, $\rho_{\text{ber}} = 1.25$ g cm⁻³, $\mu(\text{Cu}_{\text{K}}) = 27.82$ cm⁻¹, Enraf-Nonius-Diffraktometer; 8493 gemessene Reflexe, gemittelt zu 2202, davon 1332 beobachtet ($I \geq 2\sigma(I)$); $R = 0.070$, $R_w = 0.088$ ($w = 1/\sigma^2(F_0)$) für 210 Parameter [77].
- [45] H. Schwager, G. Wilke, *Chem. Ber.* 120 (1987) 79.
- [46] K.-H. Walter, G. Wilke, unveröffentlicht.
- [47] K. Angermund, C. Krüger, Kristallstrukturanalyse von 38: $C_{28}H_{34}$; $Aba2$, $a = 7.987(1)$, $b = 16.141(2)$, $c = 15.163(2)$ Å, RT, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 1.22$ g cm⁻³, $\mu(\text{MOK}_{\text{K}}) = 0.64$ cm⁻¹, Enraf-Nonius-Diffraktometer; 2483 gemessene Reflexe, gemittelt zu 1734, davon 1125 beobachtet ($I \geq 2\sigma(I)$); $R = 0.035$, $R_w = 0.032$ ($w = 1/\sigma^2(F_0)$) für 174 Parameter [77].
- [48] R. Benn, B. Büssemeier, S. Holle, P. W. Jolly, R. Mynott, I. Tkatschenko, G. Wilke, *J. Organomet. Chem.* 279 (1985) 63.
- [49] a) W. Brenner, P. Heimbach, H. J. Hey, E. W. Müller, G. Wilke, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 727 (1969) 161; b) W. Brenner, P. Heimbach, G. Wilke, *ibid.* 727 (1969) 183; c) P. Heimbach, W. Brenner, *Angew. Chem.* 78 (1966) 983; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 5 (1966) 961.
- [50] G. Wilke, G. Herrmann, *Angew. Chem.* 78 (1966) 591; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 5 (1966) 581.

- [51] a) P. Binger, M. J. Doyle, R. Benn, *Chem. Ber.* 116 (1983) 1; b) P. Binger, M. J. Doyle, *J. Organomet. Chem.* 162 (1978) 195.
- [52] M. Iyoda, S. Tanaka, M. Nose, M. Oda, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 1058.
- [53] a) L. Stehling, G. Wilke, *Angew. Chem.* 97 (1985) 505; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 496; b) L. Stehling, G. Wilke, unveröffentlicht.
- [54] C. Krüger, Kristallstrukturanalysen von 62: $C_{16}H_{34}$; $P\bar{1}$, $a = 9.070(1)$, $b = 11.045(2)$, $c = 15.030(1)$ Å, $\alpha = 97.729(7)$, $\beta = 95.023(7)$, $\gamma = 96.33(1)^\circ$, RT, $Z = 4$, $\rho_{hei} = 0.97$ g cm $^{-3}$, $\mu(Mo_K) = 0.50$ cm $^{-1}$. Enraf-Nonius-Diffraktometer; 6666 gemessene Reflexe, davon 4600 beobachtet ($I \geq 2\sigma(I)$); $R = 0.051$, $R_w = 0.062$ ($w = 1/\sigma^2(F_0)$) für 482 Parameter [77].
- 63: $C_{24}H_{36}$; $P\bar{1}$, $a = 9.466(4)$, $b = 9.784(5)$, $c = 6.990(4)$ Å, $\alpha = 103.04(6)$, $\beta = 110.14(7)$, $\gamma = 109.36(4)$, RT, $Z = 1$, $\rho_{hei} = 1.03$ g cm $^{-3}$, $\mu(Mo_K) = 0.53$ cm $^{-1}$. Enraf-Nonius-Diffraktometer; 3050 gemessene Reflexe, davon 2190 beobachtet ($I \geq 2\sigma(I)$); $R = 0.047$, $R_w = 0.062$ ($w = 1/\sigma^2(F_0)$) für 181 Parameter [77].
- [55] K. Fischer, K. Jonas, A. Mollbach, G. Wilke, *Z. Naturforsch. B* 39 (1984) 1011.
- [56] K. Fischer, *Dissertation*, Universität Bochum 1973.
- [57] W. Kleimann, *Dissertation*, Universität Bochum 1983.
- [58] K. R. Pörschke, G. Wilke, *Chem. Ber.*, im Druck.
- [59] K. R. Pörschke, K. Jonas, G. Wilke, R. Benn, R. Mynott, R. Goddard, C. Krüger, *Chem. Ber.* 118 (1985) 275.
- [60] a) C. Krüger, K. Angermund, Kristallstrukturanalyse von 78: $C_{12}H_{30}N_2NiMg$; $P2_1/a$, $a = 14.308(5)$, $b = 8.372(3)$, $c = 14.891(6)$ Å, $\beta = 114.65(3)^\circ$, RT, $Z = 4$, $\rho_{hei} = 1.17$ g cm $^{-3}$, $\mu(Mo_K) = 12.21$ cm $^{-1}$. Enraf-Nonius-Diffraktometer; 9174 gemessene Reflexe, gemittelt zu 4901, davon 4128 beobachtet ($I \geq 2\sigma(I)$); $R = 0.043$, $R_w = 0.055$ ($w = 1/\sigma^2(F_0)$) für 265 Parameter [77]; b) W. Kaschube, *Dissertation*, Universität Bochum 1987.
- [61] K. Jonas, K. R. Pörschke, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *Angew. Chem.* 88 (1976) 682; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 622.
- [62] K. R. Pörschke, K. Jonas, G. Wilke, *Chem. Ber.*, im Druck.
- [63] B. Bogdanović, G. Wilke, *Brennst.-Chem.* 49 (1968) 323.
- [64] a) B. Bogdanović, B. Henc, B. Meister, H. Pauling, G. Wilke, *Angew. Chem.* 84 (1972) 1070; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 11 (1972) 1023; b) B. Bogdanović, B. Henc, A. Lösler, B. Meister, H. Pauling, G. Wilke, *Angew. Chem.* 85 (1973) 1013; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 954; c) B. L. Barnett, C. Krüger in [64b], Abb. 3.
- [65] B. Bogdanović, B. Spliehoff, G. Wilke, *Angew. Chem.* 92 (1980) 633; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 622.
- [66] T. Leven, *Dissertation*, Universität Bochum 1987.
- [67] G. Wilke in M. Tsutsui (Hrsg.): *Fundamental Research in Homogeneous Catalysis*, Vol. 3, Plenum Press, New York 1979, S. 1–24.
- [68] a) K. Sperling, *Dissertation*, Universität Bochum 1983; b) K. Sperling, L. Stehling, F. Wilke, DOS 3336691 (8. Okt. 1983); c) F. Wilke, *Proc. 5th IUPAC Symp. Org. Synth.* 1984, Blackwell Scientific Publications, Oxford 1985, S. 1.
- [69] a) T. Alderson, E. L. Jenner, R. V. Lindsey, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 87 (1965) 5638; b) M. G. Barlow, M. J. Bryant, R. N. Hazeldine, A. G. Mackie, *J. Organomet. Chem.* 21 (1970) 215; c) H. Pracejus, H. J. Krause, G. Oehme, *Z. Chem.* 20 (1980) 24; d) P. Grenouillet, D. Neibecker, I. Tkatschenko, *Abstract 3rd I.S.H.C. Mailand* 1982, S. 186.
- [70] G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel (Hrsg.): *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 8, Pergamon Press, Oxford 1982, S. 486.
- [71] H. Kuhn, *Dissertation*, Universität Bochum 1983.
- [72] J. Monkiewicz, G. Wilke, unveröffentlicht.
- [73] C. Krüger, E. Raabe, K. Angermund, Kristallstrukturanalysen von 109: $C_{38}H_{50}N_2P_2$; $P2_12_12_1$, $a = 11.562(2)$, $b = 14.237(2)$, $c = 21.511(2)$ Å, RT, $Z = 4$, $\rho_{hei} = 1.12$ g cm $^{-3}$, $\mu(Mo_K) = 13.00$ cm $^{-1}$. Enraf-Nonius-Diffraktometer; 3817 gemessene Reflexe, davon 2934 beobachtet ($I \geq 2\sigma(I)$); $R = 0.042$, $R_w = 0.050$ ($w = 1/\sigma^2(F_0)$) für 579 Parameter [77]. 110: $C_{38}H_{50}N_2P_2$; $P2_12_12_1$, $a = 10.970(1)$, $b = 13.007(2)$, $c = 24.484(2)$ Å, RT, $Z = 4$, $\rho_{hei} = 1.13$ g cm $^{-3}$, $\mu(Mo_K) = 1.47$ cm $^{-1}$. Enraf-Nonius-Diffraktometer; 7282 gemessene Reflexe, gemittelt zu 6988, davon 4624 beobachtet ($I \geq 2\sigma(I)$); $R = 0.051$, $R_w = 0.054$ ($w = 1/\sigma^2(F_0)$) für 380 Parameter [77]. - 111: $C_{38}H_{46}P_2N_2$; $P2_1$, $a = 12.658(2)$, $b = 8.253(1)$, $c = 14.591(1)$ Å, $\beta = 108.193(8)^\circ$, RT, $Z = 2$, $\rho_{hei} = 1.08$ g cm $^{-3}$, $\mu(Mo_K) = 1.62$ cm $^{-1}$. Enraf Nonius-Diffraktometer; 8452 gemessene Reflexe, gemittelt zu 7841, davon 5418 beobachtet ($I \geq 2\sigma(I)$); $R = 0.052$, $R_w = 0.058$ ($w = 1/\sigma^2(F_0)$) für 288 Parameter [77].
- [74] K. Angermund, unveröffentlicht; die Simulation erfolgte mit einem PS390-Graphiksystem von Evans & Sutherland und dem Programm MOGLI.
- [75] H. Brettinger, F. Fürbach, H. Martin, unveröffentlicht.
- [76] K. Angermund, unveröffentlicht; die Kraftfeldrechnungen wurden mit dem Programm MM2 (QCPE Nr. 395) ausgeführt.
- [77] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52660, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.