

## CHEMISCHE BERICHTE

Fortsetzung der  
BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN  
GESELLSCHAFT

94. Jahrg. Nr. 6

S. 1403—1698

GERHARD N. SCHRAUZER

Zur Kenntnis von Bis-acrylnitril-nickel(0), V<sup>1)</sup>

### Über Reaktionen von Acrylnitril-Komplexen des Nickel(0) mit Alkinen. Ein Beitrag zur Aufklärung der Wirkungsweise von Reppe-Katalysatoren

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 24. September 1960)

*Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. E. Wiberg zum 60. Geburtstag in Verehrung gewidmet*

Bis-acrylnitril-nickel(0) und dessen Triphenylphosphinaddukte sind Katalysatoren der Alkinpolymerisation.  $\text{Ni}(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN})_2$  katalysiert die Bildung von Heptatrien-nitril, Benzonitril- und Benzol-Derivaten bei der Umsetzung mit Acetylen und dessen Derivaten. Unter geeigneten Bedingungen entsteht auch Cyclooctatetraen. Triphenylphosphin inhibiert die Cyclooctatetraen-Bildung vollständig zu Gunsten der Bildung von Benzol. Der Mechanismus der Reaktionen wird diskutiert.

## A. ZUM MECHANISMUS DER REAKTIONEN VON ALKINEN MIT METALLCARBONYLEN

Die Reaktionen von Alkinen mit Übergangsmetallverbindungen, insbesondere aber die mit Metallcarbonylen, sind in jüngster Zeit eingehend bearbeitet worden<sup>2,3,4)</sup>. Das zugrundeliegende mechanistische Prinzip dieser Reaktionen ist jedoch noch unbekannt<sup>5)</sup>. Weder polare noch radikalische Chemismen erlauben eine der Vielfalt der beobachteten Reaktionsmöglichkeiten gerecht werdende, allgemeine Formulierung. Auch die für derartige Chemismen notwendigen Kriterien werden nicht oder nur unvollkommen erfüllt. So sind z. B. die Reaktionen nicht in eindeutiger Weise von der Polarität des Reaktionsmediums abhängig. Eine Reihe der Umsetzungen laufen ebensogut auch ohne Lösungsmittel ab, was einen polaren Reaktionstyp unwahrscheinlich macht<sup>2c)</sup>. Gegen einen Radikalmechanismus spricht, daß übliche

1) IV. Mittel.: H. P. FRITZ und G. N. SCHRAUZER, Chem. Ber. 94, 650 [1961].

2) a) W. HÜBEL, E. H. BRAYE, A. CLAUSS, E. WEISS, U. KRÜERKE, D. A. BROWN, G. S. D. KING und C. HOOZAND, J. inorg. nucl. Chem. 9, 204 [1959]; b) W. HÜBEL und E. H. BRAYE, ebenda 10, 250 [1959]; c) W. HÜBEL und C. HOOZAND, Chem. Ber. 93, 103 [1960].

3) G. N. SCHRAUZER, J. Amer. chem. Soc. 81, 5307 [1959].

4) H. W. STERNBERG, R. MARKBY und I. WENDER, J. Amer. chem. Soc. 80, 1009 [1958].

5) D. A. BROWN, J. inorg. nucl. Chem. 13, 212 [1960].

Radikalinhibitoren<sup>2c)</sup> keine Wirkung zeigen. Weiterhin folgt aus eigenen Versuchen<sup>6)</sup>, daß man z. B. Diphenylacetylen mit  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  in Äthylacrylat, Vinylmethylketon oder Vinylacetat zur Umsetzung bringen kann, ohne daß dabei die Vinylpolymerisation eingeleitet wird. Als Reaktionsprodukte konnten bereits bekannte Eisencarbonyl-Tolan-Komplexe sowie Hexaphenylbenzol isoliert werden. Diese Versuche machen deutlich, daß die Reaktionsprodukte innerhalb von Komplexen entstehen, die von dem sie umgebenden Lösungsmittel nur wenig beeinflusst werden<sup>7)</sup>. Schließlich erwiesen sich die Reaktionen auch nicht als im eigentlichen Sinne durch Licht katalysierbar. Die Bestrahlung zeigt nur insofern einen Effekt<sup>2)</sup>, als durch sie z. B.  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  in einen reaktiven Zustand übergeführt werden kann. Diese Erscheinungen deuten somit stark auf das Vorliegen von „Mehrzentrenreaktionen“<sup>8)</sup> hin, die hier jedoch innerhalb von Metallcarbonyl-Alkin-Komplexen ablaufen. Man kann annehmen, daß zunächst Primäraddukte von Alkinen mit reaktionsfähigen Metallcarbonyl-Fragmenten entstehen, deren Zusammensetzung stark von den Reaktionsbedingungen, dem verwendeten Metallcarbonyl und von der Alkin-Komponente abhängt. Derartige Alkinaddukte sind im allgemeinen instabil und lagern sich, häufig bereits unter den Bedingungen ihres Entstehens, in die Endprodukte um. Die ursprüngliche Theorie<sup>9)</sup>, wonach sich Acetylenmoleküle im Wirkungsbereich von Übergangsmetallen zu Cyclobutadien zusammenlagern sollten, bestätigte die Röntgenstrukturanalyse von R. P. DODGE und V. SCHOMAKER<sup>10)</sup> an einem von W. HÜBEL et al.<sup>2a)</sup> erhaltenen Eisencarbonyl-Komplex. Gleichzeitig ergab sich aber, daß die Bildung des Vierringsystems nur eine von vielen Möglichkeiten darstellt und daneben auch Komplexe von Fünfring-, Sechsring- und Siebenringssystemen entstehen<sup>2, 3, 4, 11)</sup>.

Wir nehmen daher an, daß sich, von den Metallcarbonyl-Alkin-Primäraddukten ausgehend,  $\pi$ -komplexe Übergangszustände ausbilden, in denen auf Grund der räumlichen Nähe und der geometrischen Anordnung der Reaktionspartner neue Bindungen von mehreren Atomen aus gleichzeitig entstehen („ $\pi$ -komplexe Mehrzentrenreaktion“). Ob die neuen Bindungen dabei über polare bzw. über angeregte Singulett- oder Triplett-Zustände der Alkin-Kohlenstoffe gebildet werden, ist ähnlich wie bei anderen Mehrzentrenreaktionen noch nicht zu entscheiden.

#### B. REAKTIONEN VON ALKINEN MIT BIS-ACRYLNITRIL-NICKEL(0) UND VERWANDTEN KOMPLEXVERBINDUNGEN

Sollten die hier besprochenen Reaktionen von Alkinen wirklich innerhalb von reaktiven Metall- $\pi$ -Komplexen ablaufen, so müßte ein Zusammenhang zwischen dem Reaktionsprodukt und der Zusammensetzung des  $\pi$ -komplexen Übergangszustandes bestehen. Als katalytisch aktiv sind dabei solche Verbindungen von Übergangsmetallen anzusehen, an die sich — etwa unter Verdrängung lockerer gebundener

6) Unveröffentlicht.

7) Sofern es sich um inertes Lösungsmittel handelt.

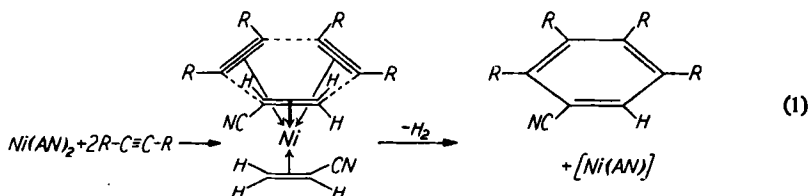
8) Zum Begriff der „Mehrzentrenreaktion“ vgl. z. B. J. HINE, „Reaktivität und Mechanismus“, G. Thieme-Verlag, Stuttgart 1960, S. 441 ff.

9) H. C. LONGUET-HIGGINS und L. E. ORGEL, J. chem. Soc. [London] 1956, 1969.

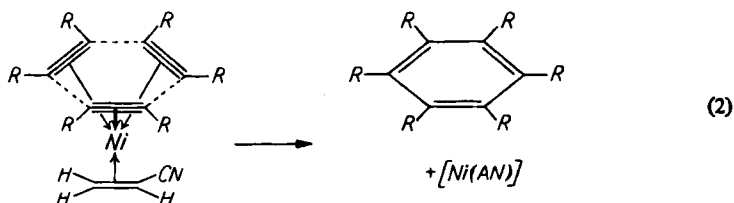
10) Nature [London] 186, 798 [1960].

11) W. HÜBEL und E. WEISS, Chem. and Ind. 1959, 703.

Liganden — jeweils eine bestimmte Anzahl von Alkinmolekülen in geeigneter geometrischer Anordnung reversibel anlagern könnten. Zur Prüfung dieser Auffassung bot sich in der jüngst entdeckten Verbindung Bis-acrylnitril-nickel(0) ( $\text{Ni}(\text{AN})_2$ )<sup>12)</sup> eine ideale Möglichkeit dar. Einerseits ist dieser Nickelkomplex sehr reaktionsfähig, und seine Liganden sind nur locker an das Nickelatom gebunden. Andererseits deuten verschiedene Befunde darauf hin, daß diese Verbindung zwei Koordinationslücken hat. So lagert sich z. B. Triphenylphosphin mit Leichtigkeit an<sup>13)</sup>, und es entsteht ein diamagnetischer Komplex der Zusammensetzung  $\text{Ni}(\text{AN})_2 \cdot 2 \text{TPP}$  (TPP = Triphenylphosphin), in dem das Nickel  $\text{sp}^3$ -Konfiguration besitzt. Es war daher zu erwarten, daß  $\text{Ni}(\text{AN})_2$  auch zwei Alkin-Moleküle unter Bildung eines reaktiven Primäradduktes der Zusammensetzung  $\text{Ni}(\text{AN})_2 \cdot 2 \text{Alkin}$  anzulagern vermag. Da das Nickel nullwertig ist, muß das Primäraddukt auf Grund der  $\text{sp}^3$ -Konfiguration zumindest angenähert tetraedrisch konfiguriert sein. Es ist daher ohne weiteres ein  $\pi$ -komplexer Übergangszustand denkbar, in dem zwei Moleküle der Alkinverbindung und ein Molekül Acrylnitril angenähert koplanar angeordnet sind. Als Reaktionsprodukt wäre daher gemäß (1) ein Benzonitril-Abkömmling zu erwarten:



Unter geeigneten Bedingungen sollte es aber auch möglich sein, etwa unter zusätzlicher Verdrängung eines Moleküls Acrylnitril, drei Moleküle Alkin anzulagern. Die Weiterreaktion dieses Primäradduktes könnte dann außer zu Benzonitril- auch noch zu Benzol-Derivaten führen:



Diese beiden Möglichkeiten ließen sich in der Tat verifizieren. Bei der Umsetzung von Tolan mit stöchiometrischen Mengen  $\text{Ni}(\text{AN})_2$  entstand 2.3.4.5-Tetraphenylbenzonitril neben Hexaphenylbenzol in guten Ausbeuten. Analog ergab die Umsetzung von Tolan mit Bis-acrolein-nickel(0) ( $\text{Ni}(\text{AC})_2$ ) Tetraphenylbenzaldehyd neben Hexaphenylbenzol. Unter geeigneten Bedingungen (z. B. rasches Anheizen und höhere Reaktionstemperaturen) können die Reaktionen auch so geleitet werden, daß praktisch nur Hexaphenylbenzol entsteht. Die Trimerisierung von Tolan gelang

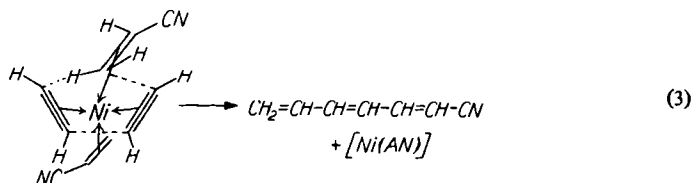
<sup>12)</sup> G. N. SCHRAUZER, J. Amer. chem. Soc. **81**, 5311 [1959]; **82**, 1008 [1960].

<sup>13)</sup> G. N. SCHRAUZER, Chem. Ber. **94**, 642 [1961].

auch an Bis-fumaronitril-nickel(0) und an Bis-cinnamonitril-nickel(0). Ebenso ließ sich Butin-(2) in Hexamethylbenzol überführen.

Phenylacetylen reagierte bereits bei Raumtemperatur mit  $\text{Ni}(\text{AN})_2$  und  $\text{Ni}(\text{AC})_2$ , heftig jedoch bei  $70^\circ$ . Bisher konnten nur Spuren einer bei  $100^\circ$  schmelzenden Substanz (vermutlich 1.2.4-Triphenyl-benzol<sup>14</sup>) isoliert werden. Hauptprodukt war ein harziges Polymeres. Propargylalkohol, Phenylpropargylaldehyd, Propiolester und Acetylendicarbonester reagierten ebenfalls sehr heftig und z. T. sogar explosionsartig. Es entstanden wiederum überwiegend polymere Produkte.

*Zur Bildung von Heptatrien-nitril:* Wie bereits berichtet wurde<sup>12</sup>), entsteht Heptatrien-nitril bei der Umsetzung von Acetylen mit  $\text{Ni}(\text{AN})_2$  in Gegenwart überschüssigen Acrylnitrils. Diese Verbindung wurde 1952 erstmals unter Verwendung von  $\text{Ni}(\text{CO})_3 \cdot \text{TPP}$  als Katalysator erhalten<sup>15</sup>); wahrscheinlich tritt aber auch hier  $\text{Ni}(\text{AN})_2$  bzw.  $\text{Ni}(\text{AN})_2 \cdot \text{TPP}$  intermediär auf<sup>12</sup>). Alles deutet darauf hin, daß sich die Bildung von Heptatrien-nitril innerhalb eines Übergangskomplexes der Zusammensetzung  $\text{Ni}(\text{AN})_2 \cdot 2 \text{C}_2\text{H}_2$  bzw.  $\text{Ni}(\text{AN}) \cdot 2 \text{C}_2\text{H}_2 \cdot \text{TPP}$  vollzieht. Ein Cyclobutadien-Mechanismus, wie er von I. C. SAUER und T. L. CAIRNS<sup>16</sup>) vorgeschlagen wurde, scheint auf Grund der Versuche mit markiertem Acrylnitril nicht vorzuliegen. Die Reaktion ist sicher in formale Analogie zu den cyclischen Trimerisierungen (s. o., Formelschema (1) und (2)) zu bringen, wie das Formelschema (3) zu erkennen gibt:



Die katalytische Aktivität des  $\text{Ni}(\text{AN})_2$  ist bei der Heptatrien-nitril-Synthese in Abwesenheit von Triphenylphosphin gering; die Ausbeuten sind nur etwa stöchiometrisch und die Reaktion kommt rasch zum Stillstand. Auf die vermutliche Ursache der Wirkung des TPP wird weiter unten eingegangen.

#### C. CYCLISIERUNG VON ACETYLEN ZU CYCLOOCTATETRAEN UND BENZOL AN $\text{Ni}(\text{AN})_2$

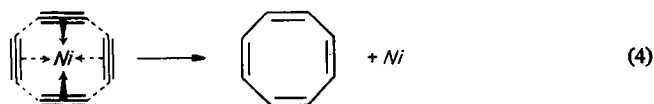
Setzt man Acetylen mit  $\text{Ni}(\text{AN})_2$  in Tetrahydrofuran-Suspension unter Druck (70 bis 85 at,  $70-85^\circ$ ) um, so entsteht neben Benzol auch Cyclooctatetraen. Die Ausbeuten sind nicht hoch und deuten darauf hin, daß der Prozeß in Wirklichkeit nicht *katalytisch*, sondern eher *stöchiometrisch* abläuft. Pro Mol Katalysator entstehen jeweils nur etwa ein Mol  $\text{C}_6\text{H}_6$  und  $\text{C}_8\text{H}_8$ . Der Katalysator verliert rasch an Wirksamkeit; im unlöslichen Anteil des Austrags ist kein  $\text{Ni}(\text{AN})_2$  mehr enthalten. Es vermag sich demnach offenbar keine echte „Kette“ auszubilden.

<sup>14</sup>) Vgl. W. HÜBEL und C. HOOGZAND<sup>2c)</sup> sowie G. BOOTH und J. M. ROWE, Chem. and Ind. 1960, 661.

<sup>15</sup>) T. L. CAIRNS, V. A. ENGELHARDT, H. L. J. JACKSON, G. H. KALB und J. C. SAUER, J. Amer. chem. Soc. 74, 5636 [1952]. — Auch Nickel(II)-cyanid ist nach Angabe dieser Autoren als Katalysator geeignet. Über die vermutliche Wirkungsweise dieser Verbindung wird nach Abschluß weiterer Versuche berichtet werden.

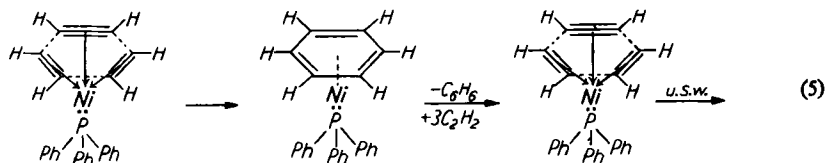
<sup>16</sup>) J. Amer. chem. Soc. 79, 2659 [1957]; vgl. hierzu aber auch T. I. BIEBER, Chem. and Ind. 1957, 1126.

Die Bildung von Cyclooctatetraen an einer Ni(0)-Verbindung ist noch nicht beobachtet worden, und man nahm bis jetzt an<sup>17)</sup>, daß nur bestimmte Ni(II)-Verbindungen als Katalysatoren geeignet seien. Die Tatsache, daß neben  $C_8H_8$  auch etwa die gleiche Menge Benzol entsteht, berechtigt zu der Annahme, daß die Acrylnitril-Moleküle im  $Ni(AN)_2$  schrittweise durch Acetylen ersetzt werden, bis schließlich ein Übergangskomplex der Zusammensetzung  $Ni(C_2H_2)_4$  entsteht, der in Nickel und Cyclooctatetraen zerfällt. Die „Resolvatisierung“ des entstehenden elementaren Nickels durch Acetylenmoleküle dürfte nur unvollkommen gelingen, so daß die Reaktion nur etwa einmal ablaufen kann. Wie sich die vier Acetylenmoleküle im Komplex zu Cyclooctatetraen zusammenlagern, entzieht sich der experimentellen Überprüfung. Die Möglichkeit, daß sich zwischendurch ein „Bis-cyclobutadien-nickel“ bildet, kann nicht ausgeschlossen werden<sup>18)</sup>. In Anbetracht der neueren Erfahrungen halten wir es jedoch auch für möglich, daß sich die vier Acetylenmoleküle im Komplex direkt zum Endprodukt vereinigen:



#### D. CYCLISIERUNG VON ACETYLEN ZU BENZOL AN TRIPHENYLPHOSPHINADDUKTEN VON $Ni(AN)_2$

Sollte sich die Bildung von Cyclooctatetraen an  $Ni(AN)_2$  in einem Nickelkomplex  $Ni(C_2H_2)_4$  vollziehen, so müßten geeignete Komplexbildner inhibieren. Dies bestätigte sich bei der Umsetzung von Acetylen mit katalytischen Mengen der TPP-Addukte des  $Ni(AN)_2$  unter sonst gleichen Bedingungen wie bei der Cyclooctatetraen-Synthese. Die Einführung von TPP erhöhte die katalytische Wirksamkeit des  $Ni(AN)_2$  auf das etwa Einhundertfache und verlängerte auch die „Lebensdauer“ erheblich. Die TPP-Addukte des  $Ni(AN)_2$  sind somit als echte Katalysatoren aufzufassen. An Stelle von Cyclooctatetraen entstand aber *lediglich Benzol* (neben etwas Styrol und geringen Mengen höhersiedender Anteile). Dieses wichtige Ergebnis läßt sich zwanglos deuten, wenn man annimmt, daß das Triphenylphosphin eine Koordinationslücke des Nickels so stark blockiert, daß nicht mehr vier, sondern nur noch höchstens drei Moleküle Acetylen angelagert werden können. Auf diese Weise wird die Bildung inaktiven



Nickelmetalls zurückgedrängt, aber auch die Bildung von Cyclooctatetraen verhindert. Die Cyclisierung dreier Acetylenmoleküle an dem katalytisch aktiven

<sup>17)</sup> Vgl. z. B. W. REPPE, „Neue Entwicklungen auf dem Gebiet der Chemie des Acetylen und Kohlenoxyds“, Springer-Verlag, Heidelberg 1949.

<sup>18)</sup> Vgl. hierzu M. AVRAM, E. MARICA, J. POGAY und C. D. NENITZESCU, *Angew. Chem.* **71**, 626 [1959].

Teilchen „Ni:P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>“ ließe sich in Analogie zu (2) durch das Formelschema (5) darstellen<sup>19,20,21</sup>).

Die hohe Wirksamkeit der bekannten REPPE-Katalysatoren Ni(CO)<sub>3</sub>·TPP und Ni(CO)<sub>2</sub>·2 TPP dürfte im Hinblick auf das praktisch inaktive Ni(CO)<sub>4</sub> auf die gleiche Ursache zurückzuführen sein.

Es bleibt noch zu erwähnen, daß die Cyclooctatetraen-Synthese an Nickelcyanid durch Triphenylphosphin ebenfalls zu Gunsten der Bildung von Benzol inhibiert wird<sup>15</sup>). Die Vereinigung der Acetylenmoleküle zu Cyclooctatetraen scheint auch an Ni(II)-Katalysatoren die intermediäre Anlagerung von vier Acetylenmolekülen an ein Molekül des Nickelkatalysators zu erfordern. Versuche hierüber sind noch im Gange.

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. EGON WIBERG danke ich für die Förderung dieser Arbeit auf das herzlichste. Der BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AG, Ludwigshafen, insbesondere dem Direktor des Hauptlaboratoriums, Herrn Dr. ADOLF STEINHOFER, bin ich für die großzügige Unterstützung durch Sachspenden sowie für die Möglichkeit zur Durchführung von Acetylen-Druckreaktionen dortselbst zu großem Dank verpflichtet.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*Umsetzung von Ni(AN)<sub>2</sub> mit Tolan:* 2.7 g (0.016 Mol) frisch bereitetes Ni(AN)<sub>2</sub> wurden mit 5 g Tolan in 50 ccm Diäthyläther in einer Druckflasche 17 Std. im Ölbad auf 100° erhitzt. Danach wurde die dunkelbraune Reaktionslösung gekühlt und filtriert. Am Filter verblieb metallisches Nickel sowie der größte Teil des in Äther schwerlöslichen Hexaphenylbenzols. Der Filtrationsrückstand wurde zur Entfernung des Nickels mit verd. Salzsäure (1:1) und Methanol/Wasser behandelt. Nach dem Trocknen wurde das jetzt vom Nickel weitgehend befreite *Hexaphenylbenzol* (2.4 g) nach der Sublimation durch Vergleich der IR-Spektren mit einem authent. Präparat identifiziert<sup>22</sup>). Das Filtrat wurde auf dem Wasserbad eingengt. Es hinterließ eine bräunliche Masse, die in einem Dreikugelrohr im Ölpumpenvakuum destilliert wurde. Zunächst ging noch etwas Tolan über. Als Hauptfraktion wurden 1.9 g einer aus Äther kristallisierenden Substanz erhalten, die mehrere Male aus Äther und Petroläther (Sdp. 60–80°) umkristallisiert wurde.

Analyse der bei 205–207° schmelzenden Substanz:

C<sub>31</sub>H<sub>21</sub>N (407.5) Ber. C 91.47 H 5.54 N 3.23 Gef. C 91.40 H 5.20 N 3.42

Die Struktur der als *2.3.4.5-Tetraphenyl-benzonitril* angesehenen Verbindung wurde durch die Synthese aus Tetracyklon (Tetraphenyl-cyclopentadienon) und Acrylnitril bewiesen. 2 g *Tetracyklon* wurden mit 5 ccm frisch destilliertem *Acrylnitril* (stabilisiert mit etwas Hydrochinon) im Bombenrohr 1 Sde. auf 120° erhitzt. Daraufhin wurde das Rohr geöffnet, das überschüssige Acrylnitril vertrieben und das zurückbleibende Dienaddukt in Gegenwart

<sup>19</sup>) Das katalytisch aktive „Fragment“ Ni:P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> dürfte nicht im freien Zustand, sondern lediglich virtuell in Gegenwart von Acetylen existenzfähig sein.

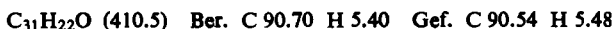
<sup>20</sup>) Eine ähnliche Vorstellung über den Mechanismus der REPPEschen Benzolsynthese findet sich bei O. WICHTERLE, Allg. organische Chemie, Akademie-Verlag, Berlin 1959, S. 771.

<sup>21</sup>) An dieser Stelle sei auch auf die Arbeiten von H. ZEISS verwiesen, der die cyclische Trimerisierung disubstituierter Alkine an Organo-Chromverbindungen gleichfalls über π-komplexe Übergangszustände formulierte (vgl. z. B. W. HERWIG, W. METLESICS und H. ZEISS, J. Amer. chem. Soc. **81**, 6203 [1959]).

<sup>22</sup>) W. DILTNEY und G. HURTIQ, Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 495 [1934].

von Pd-Asbest in der Hitze (Luftbad) dehydriert. Das IR-Spektrum war nach Rekrystallisieren identisch mit dem der oben beschriebenen Substanz, und der Misch-Schmelzpunkt war ohne Depression.

*Umsetzung von Ni(AC)<sub>2</sub> mit Tolan:* 2 g (0.012 Mol) Ni(AC)<sub>2</sub> wurden mit 5 g Tolan in 30 ccm Äther in der Druckflasche 17 Stdn. in einem Ölbad von 95–100° erhitzt. Aufarbeitung wie oben ergab 3.1 g *Hexaphenylbenzol* sowie 2.7 g eines Rückstandes, der nach der Destillation im Dreikugelrohr und nachfolgender Rekrystallisation aus Äther bei 208–210° schmelzende Kristalle ergab.



Die Substanz zeigte im IR-Spektrum eine Carbonylbande bei 1680/cm.

*Umsetzung von Butin-(2) mit Ni(AN)<sub>2</sub>:* 2.5 g (0.015 Mol) Ni(AN)<sub>2</sub> wurden mit 10 ccm Butin-(2) und 25 ccm Äther 17 Stdn. in der Druckflasche auf 100° erhitzt. Nach Filtration und dem Vertreiben leichtflüchtiger Anteile wurde der ölige Rückstand destilliert. Als Hauptprodukt fiel ein Sublimat von *Hexamethylbenzol* an, das durch Schmp., Misch-Schmp. und den Vergleich der IR-Spektren mit einem authent. Präparat identifiziert wurde. Als Nebenprodukt wurden geringe Mengen flüssiger Substanz erhalten, die auf Grund der Dampfphasenchromatographie jedoch nicht einheitlich war. Sie konnte noch nicht identifiziert werden.

Die folgenden *Umsetzungen der Nickelkomplexe mit Acetylen* wurden in Edelstahl-Schüttelbomben (250 ccm) ausgeführt. Die Reaktionstemperatur betrug in allen Fällen 75°.

*Umsetzung von Ni(AN)<sub>2</sub> mit Acetylen:* 2.5 g des Katalysators (0.015 Mol) wurden in 100 ccm trockenem Tetrahydrofuran suspendiert. Nach 15 stdg. Reaktion bei einem Betriebsdruck von 20 at C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> war die Aufnahme nurmehr gering. Im Austrag wurden Benzol und Cyclooctatetraen IR-spektroskopisch bestimmt. Zur Kontrolle wurde die Probe aber auch durch fraktionierte Destillation eines aliquoten Teils des Austrags aufgearbeitet. Die Ausbeuten betragen 1.1 g (0.014 Mol) *Benzol* und 1.8 g (0.017 Mol) *Cyclooctatetraen*. Daneben waren Spuren von Styrol nachweisbar. Ein Parallelversuch mit 3.0 g (0.018 Mol) Katalysator ergab 1.5 g (0.019 Mol) *Benzol* und 2.5 g (0.024 Mol) *Cyclooctatetraen* sowie Spuren von Styrol.

*Umsetzung von Acetylen mit Ni(AN)<sub>2</sub>·P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>:* 2.8 g (0.0065 Mol) des Katalysators ergaben bei einem Betriebsdruck von 20 at C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> nach 15 stdg. Reaktion 19 g (0.24 Mol) *Benzol* sowie 0.8 g (0.008 Mol) *Styrol*. Die Aufarbeitung wurde mit identischem Resultat auch durch fraktionierte Destillation vorgenommen. Cyclooctatetraen war auch nicht in Spuren nachweisbar. Ein Parallelversuch mit der gleichen Menge Katalysator ergab 17 g (0.22 Mol) *Benzol* und 0.8 g (0.008 Mol) *Styrol*. In beiden Fällen entstanden auch je 0.2 g farbloser höhersiedender Anteile.

*Umsetzung von Acetylen mit Ni(AN)<sub>2</sub>·2 P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>:* 2.9 g (0.0042 Mol) des Katalysators ergaben bei einem Betriebsdruck von 20 at C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> nach 17 Stdn. 25 g (0.32 Mol) *Benzol*, 1.2 g (0.012 Mol) *Styrol*, 0.9 g eines nichtidentifizierten Öles (Sdp.<sub>11</sub> 60–103°) und 0.2 g einer durch Spuren von Azulen blau gefärbten Flüssigkeit vom Sdp.<sub>11</sub> 110–130°. Im Rückstand verblieb Triphenylphosphin neben etwas Harz.