

GERHARD N. SCHRAUZER und SIEGFRIED EICHLER

Zum Mechanismus der Cyclooctatetraen-Synthese nach W. Reppe¹⁾

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 31. Juli 1961)

Die Bildung von Cyclooctatetraen aus Acetylen wird von Nickel(II)-Komplexen mit schwachem Ligandenfeld katalysiert. Geschwindigkeitsbestimmender Schritt der Reaktion ist die Lösung koordinativer Nickel-Ligand-Bindungen im Katalysatormolekül. Die Bildung von Cyclooctatetraen erfolgt innerhalb von labilen Ni^{II}-Acetylen-Komplexen. Inhibitionsversuche machen es wahrscheinlich, daß das Ni^{II}-Ion im Übergangszustand von vier Acetylenmolekülen umgeben ist, die sich ohne weitere faßbare Zwischenstufe direkt zum Cyclooctatetraen vereinigen.

Nach W. REPPE²⁾ bildet sich Cyclooctatetraen (COT) aus Acetylen unter Druck (20–30 at) bei 70–100° in Dioxan, Tetrahydrofuran, Benzol oder Tetralin als Lösungsmittel an bestimmten Ni^{II}-Katalysatoren. Die Reaktion kann sowohl in heterogener als auch in homogener Phase durchgeführt werden. Mit homogenen Katalysatoren werden jedoch die besten Ausbeuten erzielt. Die zur Bildung von COT optimale Reaktionstemperatur liegt zwischen 80 und 95°. Bei höherer Temperatur treten in zunehmendem Maße die Bildung cuprenartiger Nebenprodukte und andere, den Katalysator zerstörende Nebenreaktionen ein. Aber auch im optimalen Temperaturbereich verlieren die bisher bekannten Katalysatoren ihre Aktivität rasch. COT ist jedoch ausgesprochenes Hauptprodukt, und es bilden sich daneben nur Spuren von Benzol sowie geringe Mengen höherflüchtiger Kohlenwasserstoffe, von denen hier nur Styrol, Phenylbutadien und Vinylcyclooctatetraen genannt seien.

Die Reaktion war schon häufig Gegenstand von mechanistischen Überlegungen verschiedener Autoren, doch ist das veröffentlichte experimentelle Material verhältnismäßig wenig aufschlußreich, so daß die bisherigen Deutungsversuche weitgehend spekulativer Art blieben. Man vermutet, daß die Bildung von COT innerhalb von labilen Nickel-Acetylenaddukten erfolgt, jedoch besteht keine genauere Vorstellung über die eigentliche Wirkungsweise des Katalysators. Durch Umsetzung von Acetylen mit Bis-acrylnitril-nickel(0), einer neuen, katalytisch aktiven Nickelverbindung, konnte vor kurzem gezeigt werden^{3,4)}, daß sich COT unter geeigneten Bedingungen auch an Ni⁰-Komplexen bildet, und es konnte die enge Verwandtschaft dieser Reaktion mit anderen metallkatalysierten Cyclisierungsreaktionen der Alkine demonstriert werden.

¹⁾ Auszugsweise vorgetragen bei der Südwestdeutschen Chemiedozententagung, München, 24.–27. Mai 1961; vgl. *Angew. Chem.* **15**, 546 [1961].

²⁾ W. REPPE, O. SCHLICHTING, K. KLAGER und T. TOEPFEL, *Liebigs Ann. Chem.* **560**, 1 [1948].

³⁾ G. N. SCHRAUZER, *J. Amer. chem. Soc.* **81**, 5310 [1959].

⁴⁾ G. N. SCHRAUZER, *Chem. Ber.* **94**, 1403 [1961].

Diese Befunde regten zu einer Untersuchung der REPPESchen COT-Synthese an, über deren Ergebnisse in der vorliegenden Veröffentlichung berichtet wird.

A. KLASSIFIZIERUNG DER KATALYSATOREN

Als Katalysatoren der COT-Synthese kommen nach W. REPPE²⁾ nur solche Nickelverbindungen in Frage, in denen das Nickelion locker an das Anion gebunden ist. Stabile Komplexe, wie z. B. Nickel-dimethylglyoxim oder Nickel-phthalocyanin erwiesen sich als inaktiv. In der Sprache der modernen Theorie der Koordinationsverbindungen besagt dies, daß offenbar nur Nickel(II)-Komplexe mit schwachem Ligandenfeld als Katalysatoren geeignet sind. Die Liganden nehmen in diesen Komplexen im allgemeinen eine oktaedrische Konfiguration an; der Grundzustand des Ni^{II}-Ions ist ein Triplett, so daß die Verbindungen paramagnetisch sind. Bei zunehmender Ligandenstärke an der Oktaederbasis oder bei tetragonaler Verzerrung des Oktaeders sinkt die Energie des nächsthöheren Singulett-Zustandes stark ab. Am Schnittpunkt der beiden Orbital-Energien existiert daher ein Grenzwert, bei dem der spin-entkoppelte, oktaedrische Komplex in die spin-gepaarte, ebene Konfiguration übergeht^{5, 6, 7)}.

Die katalytische Aktivität der schwach-ligierten Komplexe ist nun einfach darauf zurückzuführen, daß nur diese mit hinreichender Geschwindigkeit Liganden-Austauschreaktionen eingehen⁸⁾. Die stark-ligierten Komplexe sind im allgemeinen zu stabil, um Liganden genügend rasch auszutauschen; sie sind daher als Katalysatoren der COT-Synthese unbrauchbar.

Tab. 1. Klassifizierung der COT-Katalysatoren

| | Schwaches Ligandenfeld | Zwischenbereich | Starkes Ligandenfeld |
|---------------------------|--|---|---|
| Konfiguration | oktaedrisch | oktaedrisch und planar | planar |
| Magnetisches Verhalten | paramagnetisch | magnetisch anomal | diamagnetisch |
| Ligandenaustausch | rasch | mäßig rasch bis rasch | sehr langsam |
| Katalytische Aktivität | aktiv | aktiv | inaktiv |
| Beispiele | Nickel- salicylaldehyd Nickel-acetylacetonat | Nickel-bis-[N-alkyl- salicylaldimine] Nickel(II)-cyanid | Nickel- phthalocyanin Nickel-dimethyl- glyoxim |

Es gibt nun eine Reihe von Nickel(II)-Komplexen, die im festen Zustand zwar diamagnetisch, d. h. planar, sind, bei denen aber der Energieunterschied zur Umwandlung in den paramagnetischen Komplex nur gering ist. Diese Verbindungen zeigen dann ein stark anomales magnetisches Verhalten. Sie werden häufig beim Erwärmen oder bereits beim Auflösen in verschiedenen Lösungsmitteln⁹⁾ mehr oder weniger stark paramagnetisch. Die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Momente wird

⁵⁾ Vgl. G. MAKI, J. chem. Physics **28**, 651 [1958]; **29**, 162, 1129 [1959].

⁶⁾ C. BALLHAUSEN und A. H. LIEHR, J. Amer. chem. Soc. **81**, 538 [1959].

⁷⁾ L. E. ORGEL, An Introduction to Transition Metal Chemistry, S. 63, Methuen & Co. Ltd., London 1960.

⁸⁾ A. W. ADAMSON und R. G. WILKINS, J. Amer. chem. Soc. **76**, 3379 [1954].

⁹⁾ H. S. FRENCH, M. Z. MAGEE und E. SHEFFIELD, J. Amer. chem. Soc. **64**, 1924 [1942].

so erklärt, daß die Komplexmoleküle durch Umlagerungen im Kristallgitter z. T. oktaedrische Konfiguration annehmen, so daß die Spin-Entkoppelung energetisch begünstigt wird. So ist z. B. Bis-[*N*-methyl-salicylaldimin]-Ni^{II} bei Raumtemperatur diamagnetisch, geht aber beim Erwärmen in eine paramagnetische Hochtemperaturform über¹⁰). Ein weiteres Beispiel hierfür bietet das im Dampfzustand planare¹¹⁾ und monomere^{11a)} Bis-[acetyl-acetonato]-Ni^{II}, dessen Nickelion im Kristallgitter angenähert oktaedrisch von sechs Sauerstoffatomen umgeben ist¹²⁾. Auch die in schwach polaren Lösungsmitteln auftretenden magnetischen Momente sind offenbar auf derartige Assoziationseffekte zurückzuführen¹³⁾; Bis-[acetyl-acetonato]-Ni^{II} ist z. B. in Methylenchlorid stark assoziiert^{14, 15)}.

Die Größe der in Lösung auftretenden magnetischen Momente hängt in erster Linie von der effektiven Ligandenstärke ab. Besonders eindrucksvoll zeigen dies die Untersuchungen von L. SACCONI und Mitarbb.¹⁶⁾ an den Ni^{II}-Bis-[*N*-alkyl-salicylaldiminen]. Bei diesen Komplexen tritt ein alternierender Effekt der in verschiedenen Lösungsmitteln auftretenden magnetischen Momente in Erscheinung, der mit Änderungen der effektiven Basenstärke der *N*-Alkyl-salicylaldimine parallel läuft.

B. NICKEL(II)-BIS-[*N*-ALKYL-SALICYLALDIMINE] ALS KATALYSATOREN DER CYCLOOCTATETRAEN-SYNTHESE

Das anomale magnetische Verhalten der *N*-Alkyl-salicylaldimin-nickel-Komplexe regte uns zu eigenen Versuchen auf dem Gebiet der katalytischen COT-Synthese an. Es war zu erwarten, daß eine zu der effektiven Ligandenstärke umgekehrt proportionale katalytische Aktivität auftreten müßte, wenn die Lösung koordinativer Nickel-Ligand-Bindungen im Molekül des Katalysators geschwindigkeitsbestimmend wäre. Die COT-Bildungsreaktion sollte dann weitgehende Ähnlichkeiten mit normalen Liganden-Austauschreaktionen an Ni^{II}-Komplexen aufweisen.

In Abbild. 1 sind die magnetischen Momente¹⁶⁾ der benzolischen Lösungen einiger Ni^{II}-Bis-[*N*-alkyl-salicylaldimine] angegeben. Als Folge der Änderungen der effektiven Ligandenstärke treten abwechselnd stärkere und schwächere Momente auf; der gleiche Effekt wurde auch in Dioxan und Chloroform beobachtet¹⁶⁾. Die Methylverbindung ergibt stets die am stärksten paramagnetischen Lösungen, d. h., sie ist im Vergleich zu den anderen am labilsten. Es war daher anzunehmen, daß Ni^{II}-Bis-[*N*-methyl-salicylaldimin] die höchste katalytische Aktivität bei der COT-Synthese entfalten würde. Weiterhin erhofften wir uns, daß auch die feineren Änderungen der effektiven Ligandenstärke der *N*-Alkyl-salicylaldimine noch nachweisbare Wirkungen

10) L. SACCONI, P. PAOLETTI und R. CINI, J. Amer. chem. Soc. **80**, 3583 [1958].

11) S. SHIBATA, Bull. chem. Soc. Japan **30**, 753 [1957].

11a) F. GACH, Mh. Chem. **21**, 98 [1900].

12) G. J. BULLEN, Nature [London] **177**, 537 [1956]; vgl. auch Fußnote 5 in der Arbeit von J. P. FACKLER und F. A. COTTON, l. c.¹³⁾.

13) J. P. FACKLER und F. A. COTTON, J. Amer. chem. Soc. **82**, 5005 [1960].

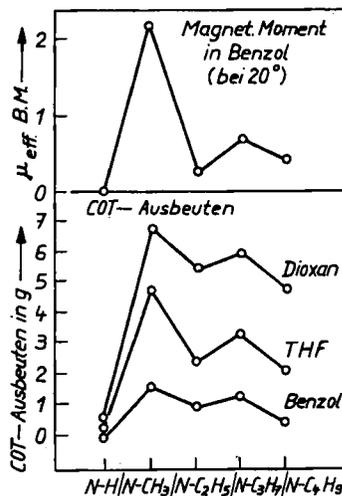
14) F. A. COTTON und R. H. SODERBERG, noch unveröffentlicht; vgl. l. c.¹³⁾.

15) Der Paramagnetismus dieser Komplexe in stark polaren Lösungsmitteln ist jedoch auf Solvatbildung zurückzuführen; vgl. F. BASOLO und W. R. MATOUSH, J. Amer. chem. Soc. **75**, 5663 [1957].

16) L. SACCONI, P. PAOLETTI und G. DELRE, J. Amer. chem. Soc. **79**, 4062 [1957].

auf die katalytische Aktivität der Nickelkomplexe ausüben könnten. Diese Auffassung ließ sich völlig und gut reproduzierbar bestätigen (Abbild. 1).

Abbild. 1
Magnetische Eigenschaften und katalytische Aktivität von Ni^{II} -Bis-salicylaldimin und -Bis-[*N*-alkyl-salicylaldimin]. Reaktionstemperatur 95° , C_2H_2 -Druck 25 at, Katalysatormenge 5 mMol (beim Benzolversuch 10 mMol)



In allen untersuchten Lösungsmitteln war die *N*-Methylverbindung am stärksten aktiv. Ni^{II} -Bis-salicylaldimin erwies sich als in Benzol völlig inaktiv, ergab aber in Tetrahydrofuran und Dioxan bei 95° eine geringe Menge COT¹⁷⁾. Ebenso wie die Liganden-Austauschgeschwindigkeit hängt auch die COT-Ausbeute von der Polarität des Lösungsmittels ab. Sie war in Dioxan rund zehnfach, in Tetrahydrofuran rund fünfmal so groß wie in Benzol. In Pyridin als Reaktionsmedium konnte keine COT-Bildung mehr nachgewiesen werden; auch Wasser ist als Lösungsmittel nicht geeignet und inhibiert bereits in geringen Mengen¹⁸⁾. Offenbar werden die Nickelkomplexe in diesen Lösungsmitteln so stark solvatisiert, daß die schwächer basischen Acetylenmoleküle nicht mehr in die Wirkungssphäre des Ni^{II} -Ions eindringen können. Tetrahydrofuran und Dioxan sind optimal polare Lösungsmittel, die durch intermediäre Solvataion den Ligandenaustausch beschleunigen¹⁹⁾, deren Moleküle aber auch leicht durch Acetylenmoleküle wieder verdrängt werden können. Die völlige Analogie des geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionsschritts bei der COT-Synthese zu normalen Liganden-Austauschreaktionen zeigt sich auch darin, daß die Liganden-Austauschgeschwindigkeit bei der Reaktion von Ni^{II} -Bis-[*N*-alkyl-salicylaldiminen] mit Diacetyldioxim in der gleichen Weise von den Änderungen der effektiven Ligandenstärke der Salicylaldimine beeinflusst wird (Abbild. 2). Die COT-Ausbeute ist in Benzol, Tetrahydrofuran und Dioxan proportional den für diese Austauschreaktion gemessenen relativen Austauschgeschwindigkeiten (Abbild. 3).

¹⁷⁾ Diese Beobachtung bestätigt die experimentellen Ergebnisse einer vor zehn Jahren von N. HAGIHARA veröffentlichten Arbeit. Dieser Forscher vermutete bereits zu diesem Zeitpunkt einen Zusammenhang zwischen magnetischen Eigenschaften und katalytischer Aktivität. Vgl. J. chem. Soc. Japan, pure Chem. Sect. 73, 323 [1952]; C. A. 47, 10490 i [1953].

¹⁸⁾ S. USCHAKOW und O. F. SOLOMON, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss. 1954, 694; C. A. 49, 10868 d [1955].

¹⁹⁾ J. E. JOHNSON und N. F. HALL, J. Amer. chem. Soc. 70, 2344 [1948].

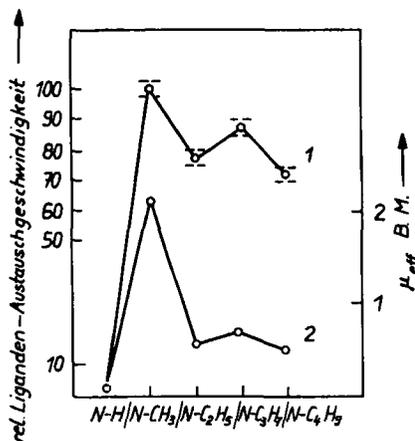


Abbildung 2. Relative Liganden-Austauschgeschwindigkeit der Reaktion von Dimethylglyoxim mit Ni^{II} -Bis-[N-alkyl-salicylaldiminen] in THF bei 17° (Kurve 1, linke Ordinate) und magnetische Momente in Dioxan bei 20° (Kurve 2, rechte Ordinate)

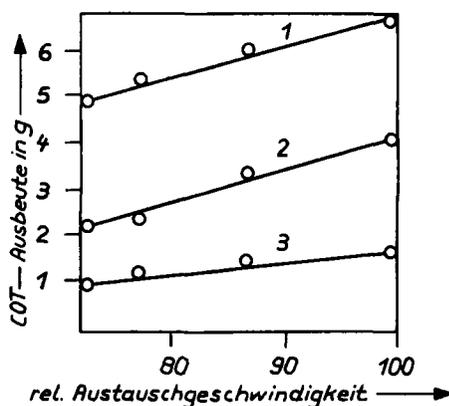


Abbildung 3. Zusammenhang zwischen der rel. Liganden-Austauschgeschwindigkeit in THF und der COT-Ausbeute in Dioxan (Kurve 1), in THF (Kurve 2) und in Benzol (Kurve 3)

C. ZUR ZUSAMMENSETZUNG UND STRUKTUR DES ÜBERGANGSZUSTANDES

Acetylen gehört zu den Liganden mit nur mäßig starker Koordinationskraft. Man darf annehmen, daß die Stärke seines Ligandenfeldes nicht ausreicht, um die Spins der beiden entkoppelten Elektronen im Ni^{II} -Ion zu paaren. Aus diesem Grunde muß daher ein von Acetylenmolekülen „solvatisiertes“ Ni^{II} -Ion paramagnetisch sein und die Acetylenmoleküle werden es bevorzugt in oktaedrischer Anordnung zu umgeben trachten. Unter diesem Gesichtspunkt bietet sich für den Übergangszustand bei der COT-Bildung ein Komplex an, der vier Acetylenmoleküle enthält und dessen mögliche Struktur in Abbild. 4 wiedergegeben ist. Die vier Acetylenmoleküle wären

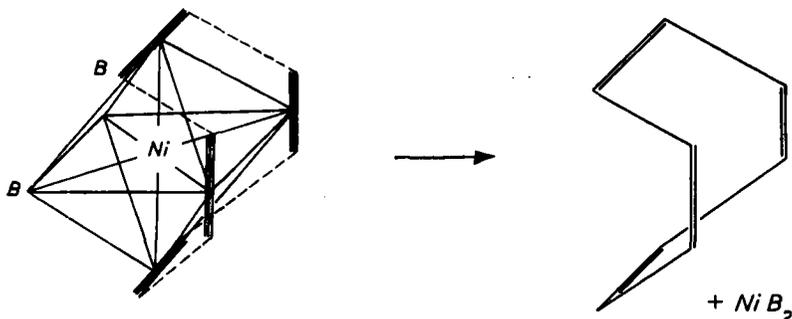


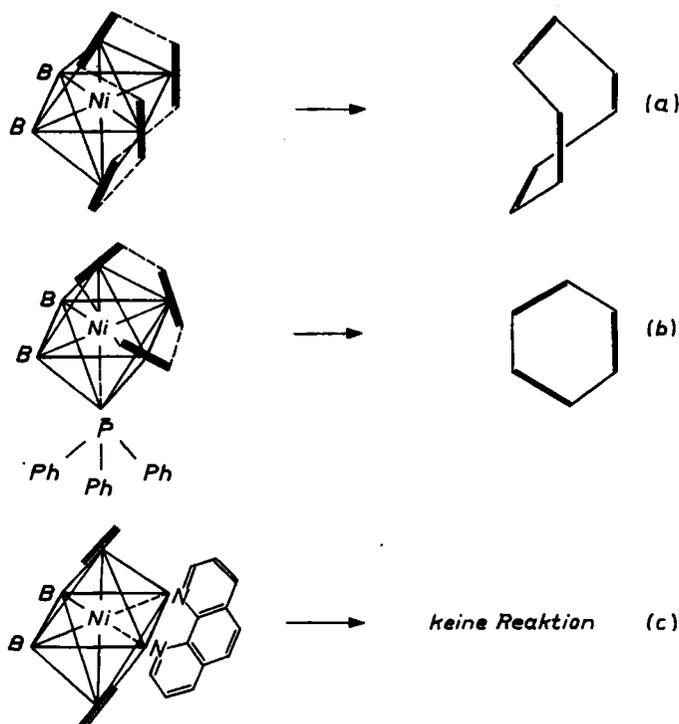
Abbildung 4. Übergangszustand bei der COT-Bildung an Ni^{II} -Komplexen (B z. B. = CN^- , Salicylaldehyd- oder Acetylaceton-Anion)

in ihm zur Bildung von COT sterisch günstig angeordnet. In einem derartigen Komplex sollte die Bildung eines COT-Moleküls direkt und ohne faßbare Zwischenstufen

erfolgen. Die Annahme der intermediären Bildung eines labilen Anlagerungskomplexes (Abbild. 4) folgt direkt aus den Vorstellungen, die man sich über die Struktur von Übergangszuständen bei Liganden-Austauschreaktionen an Ni^{II} -Komplexen macht⁸⁾.

D. INHIBITION DER CYCLOOCTATETRAEN-BILDUNG

Eine wesentliche Stütze für die Annahme, daß die COT-Bildung in labilen Acetylen-Anlagerungskomplexen mit oktaedrischer bzw. angenähert oktaedrischer Konfiguration am Ni^{II} -Ion (Abbild. 4) erfolgt, lieferten Inhibitionsversuche. Als Inhibitoren der COT-Bildung kommen Donormoleküle mit starkem Ligandenfeld in Frage. Setzt man als Inhibitor z. B. Triphenylphosphin zu, so kann angenommen werden, daß es eine Koordinationsstelle im Übergangszustand blockieren und damit bereits die COT-Bildung verhindern müßte. Diese Annahme ließ sich völlig bestätigen. Bei Umsetzung von COT-Katalysatoren wie Ni^{II} -Acetylacetonat, Ni-Salicylaldehyd und Nickelcyanid mit Acetylen in Gegenwart von stöchiometrischen Mengen an Triphenylphosphin wurde die COT-Bildung vollständig inhibiert²⁰⁾. An Stelle von COT entstand jetzt aber in guten Ausbeuten Benzol. Die Bildung von Benzol ist zu erwarten,

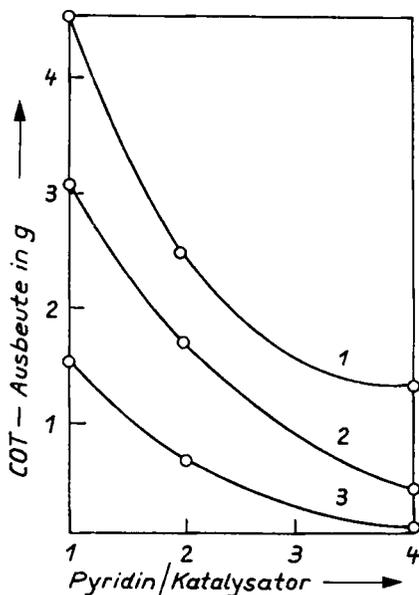


Abbild. 5. Deutung der Inhibition der COT-Bildung (vgl. Abbild. 4);
a) ohne Inhibitor, b) mit Triphenylphosphin und c) mit *o*-Phenanthrolin

²⁰⁾ Die Wirkung von Triphenylphosphin auf den Katalysator $\text{Ni}(\text{CN})_2$ wurde auch bereits von T. L. CAIRNS, V. A. ENGELHARDT, H. T. L. JACKSON, G. C. KALB und J. C. SAUER beobachtet (J. Amer. chem. Soc. 74, 5636 [1952]).

wenn durch Blockierung einer Koordinationsstelle im aktiven Komplex nurmehr drei Acetylenmoleküle angelagert werden können. Die Acetylenmoleküle könnten in geeigneter Weise um die dreizählige Oktaederachse gruppiert und so in eine günstige Ausgangsposition zur Bildung von Benzol gebracht werden (Abbild. 5b).

Der Zusatz von Pyridin im Molverhältnis 1 : 1 zu den Nickelkatalysatoren verursachte eine Ausbeuterniedrigung an COT und eine nur geringe Bildung von Benzol (Abbild. 6). Größere Pyridinmengen führten schließlich zu einer Inaktivierung des



Abbild. 6
Einfluß von Pyridin auf die Ausbeute an COT in THF (Kurve 1: Katalysator Ni^{II} -Acetylacetonat; Kurve 2: Katalysator Ni^{II} -Salicylaldehyd; Kurve 3: Ni-Cyanid)

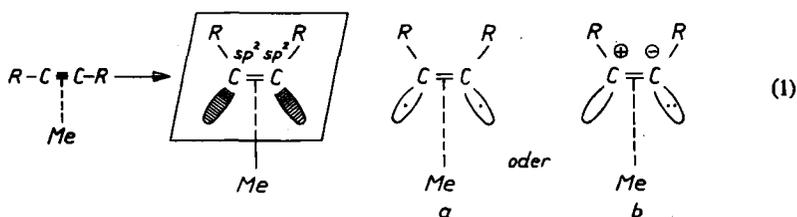
Katalysators. Wir erklären die bei höheren Pyridinkonzentrationen auftretende Reaktionshemmung durch die zunehmende Solvatation des Ni^{II} -Ions. Die Bildung von Benzol wird demgegenüber auch durch einen vierfachen Triphenylphosphin-Überschuß nicht wesentlich verringert; es wird offenbar nur ein Molekül Triphenylphosphin besonders fest angelagert.

o-Phenanthrolin schließlich bewirkte bereits in stöchiometrischen Mengen eine vollständige Reaktionshemmung. Den vergiftenden Effekt dieser Verbindung führen wir auf die Blockierung zweier *cis*-Positionen im aktiven Komplex zurück (Abbild. 5c).

E. VERKNÜPFUNGSMECHANISMUS DER KOHLENSTOFFATOME

Die insbesondere in den letzten Jahren bei der Untersuchung der Reaktionen von Alkinen an Übergangsmetallverbindungen gewonnenen Erfahrungen zeigen, daß die Bildung neuer C—C-Bindungen unter diesen Bedingungen eine nur wenig spezifische Reaktion darstellt und fast immer dann beobachtet wird, wenn Alkinkohlenstoffatome in die Wirkungssphäre bestimmter Übergangsmetallatome gelangen können. Die Reaktionen zeigen Merkmale von Mehrzentrenreaktionen; in einem anderen Zusammenhang⁴⁾ wurde für diese Gruppe von Reaktionen der Begriff „ π -komplexe

Mehrzentrenreaktion“ vorgeschlagen. Zur Bildung der neuen C—C-Bindungen ist zunächst die Rehybridisierung der sp-hybridisierten Alkinkohlenstoffatome in sp²-Zustände erforderlich, die durch die π-Komplexbildung mit dem Übergangsmetallatom offenbar stark begünstigt wird. Die Weiterreaktion der rehybridisierten Alkinkohlenstoffatome verläuft dann wenig spezifisch. So entstehen z. B. bei der Reaktion von Alkinen mit Eisencarbonylen häufig eine größere Anzahl von verschiedenen Organometallkomplexen und organischen Verbindungen nebeneinander^{21, 22}). Alle Erscheinungen deuten darauf hin, daß auch hier innerhalb von labilen Alkin-Metallkomplexen energiereiche Alkinmoleküle entstehen, die mit benachbarten Atomen im Komplex unter Bildung neuer C—C-Bindungen reagieren. Die C—C-Bindungen können nun grundsätzlich über polare oder unpolare Alkinzustände entstehen, wie dies in Formelzeile (1) angedeutet ist. Eine grobe Abschätzung der Energiedifferenz zwischen den beiden Grenzstrukturen zeigt, daß die polare Struktur b um



mehrere eV weniger stabil ist als die unpolare^{22a)}. Aus diesem Grunde nehmen wir an, daß die Bildung der neuen C—C-Bindungen bevorzugt über unpolare Alkinzustände erfolgt.

F. ÜBER DIE URSACHE DER SPEZIFISCHEN AKTIVITÄT DER NICKELKATALYSATOREN

Es liegt nahe, als Katalysatoren der COT-Synthese auch Chelatverbindungen anderer Metalle zu erproben, doch blieben derartige Versuche bisher erfolglos. Eine wichtige Ursache für die spezifische Wirkung der Nickelkomplexe ist in den Energieunterschieden zwischen den in Wechselwirkung tretenden Metall- und Acetylenzuständen zu suchen. Die Energiedifferenz zwischen den 3d-4s und 4p-Zuständen des Nickels und der übrigen Elemente am Ende der ersten Übergangsmetallperiode hängt von der effektiven Ladung am Metallatom ab und nimmt mit steigender positiver Ladung des Atoms stark zu. Die Ni^{II}-3d-Terme liegen bei den katalytisch aktiven Komplexen in einem Bereich, in dem die Bildung labiler Acetylen-Anlagerungsverbindungen gerade im richtigen Ausmaß begünstigt wird. Bei diesen Nickelverbindungen handelt es sich durchweg um Komplexe mit verhältnismäßig hohem kovalenten Bindungsanteil der Nickel—Ligand-Bindungen. Das Nickelion ist in ihnen nur

21) W. HÜBEL, E. BRAYE, A. CLAUSS, E. WEISS, U. KRÜERKE, D. A. BROWN, G. S. D. KING und C. HOOGZAND, *J. inorg. nucl. Chem.* **9**, 204 [1959].

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

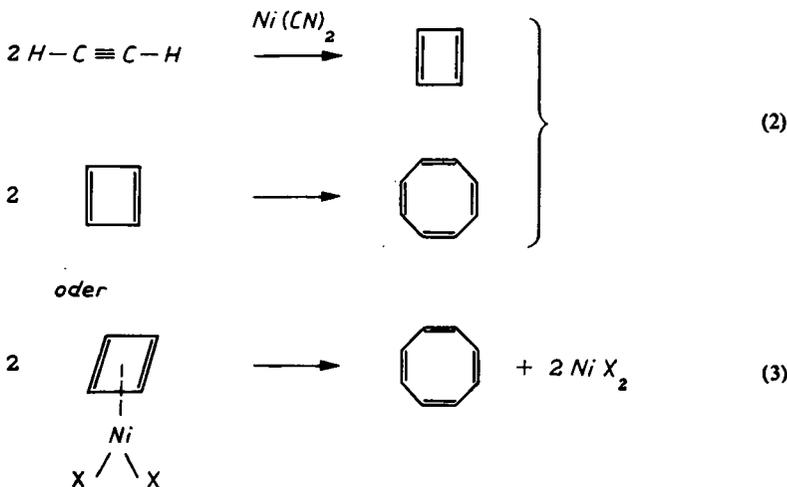
22a) Bei der Abschätzung der Energiedifferenz zwischen den Strukturen a und b wendeten wir die gleichen Überlegungen an, die H. E. SIMMONS kürzlich für das Arin-Molekül angestellt hat (vgl. *J. Amer. chem. Soc.* **83**, 1657 [1961]).

schwach positiv geladen, und daher kommt die Energie der 3d-Zustände so nahe an die der π_g -Orbitals des Acetylens heran, daß sich bereits schwache dative π -Bindungen ausbilden können^{22b, 22c)}. In den stärker polaren und katalytisch inaktiven Nickelhalogeniden ist dementsprechend die Energiedifferenz zwischen den 3d- und den Acetylen- π_g -Orbitals so groß, daß keine nennenswerte Wechselwirkung zwischen diesen Zuständen stattfinden kann. Bei der Untersuchung der Reaktionen von Nickelcarbonyl mit vinylogen²³⁾ und chinoiden^{24, 25)} Systemen zeigte es sich, daß bereits kleine Änderungen der Orbitalenergien (ca. 0.1 bis 0.5 eV) die Stabilität von Nickelkomplexen empfindlich beeinflussen. Ähnlich empfindlich scheint auch die katalytische Aktivität von Nickel(II)-Komplexen von der effektiven Ladung des Nickelions abzuhängen.

Analoge Komplexe des Kobalts, Eisens und anderer Metalle erwiesen sich bisher als Katalysatoren der COT-Synthese unbrauchbar. Die Ursache hierfür wird zumindest teilweise plausibel, wenn man, über die formale chemische Analogie dieser Komplexe hinausgehend, auch die energetischen Daten für die 3d-Zustände und die dazugehörigen Promotionsenergien dieser Metallionen mit denen des Nickels vergleicht.

G. ZUR CYCLOBUTADIEN-HYPOTHESE DER CYCLOOCTATETRAEN-BILDUNG

Zum Schluß sei noch auf eine moderne Hypothese der COT-Bildung eingegangen, deren Kernstück die Dimerisierung zweier intermediär am Nickelkatalysator gebildeter Cyclobutadien-Moleküle darstellt²⁶⁾:



22b) Aus ähnlichen Gründen sind z. B. Olesinkomplexe von Kupfer(I)-halogeniden bekannt, während analoge Verbindungen von Kupfer(II)-Salzen unbekannt sind.

22c) Vgl. hierzu allgemein auch: R. S. NYHOLM, Proc. chem. Soc. [London] 1961, 273.

23) G. N. SCHRAUZER, Chem. Ber. 94, 642 [1961].

24) G. N. SCHRAUZER und H. THYRET, J. Amer. chem. Soc. 82, 6420 [1960].

25) G. N. SCHRAUZER und H. THYRET, Z. Naturforsch. b, im Druck.

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

Während die Dimerisierung des freien Cyclobutadiens zu COT bisher nicht oder nur mit bescheidener Ausbeute gelang, bestätigte sich das mechanistische Prinzip der Gl. (3) durch die von R. CRIGEE und G. SCHRÖDER²⁷⁾ bei der thermischen Zersetzung von Tetramethylcyclobutadien-NiCl₂ beobachtete Bildung von Octamethylcyclooctatetraen. Ob die intermediäre Bildung von Cyclobutadien auch unter den milden Bedingungen der REPPE-Synthese eine Rolle spielt, ist dagegen fraglich. So ist schwer einzusehen, warum das in katalytischen Mengen entstehende freie oder metallgebundene Cyclobutadien sich trotz des großen Überschusses an Acetylen selektiv zu COT dimerisieren sollte, nur um in Gegenwart geringer Mengen von Triphenylphosphin mit Acetylen ausschließlich Benzol zu ergeben. Wir schließen daraus, daß die REPPESche COT-Synthese weder nach Gl. (2) noch nach Gl. (3) verlaufen kann.

Wir danken Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. E. WIBERG für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit durch Institutsmittel auf das herzlichste. Großen Dank schulden wir auch der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK, insbesondere den Herren Prof. Dr. A. STEINHOFFER, Dr. G. HUMMEL und Dr. N. VON KUTEPOW, für wertvolle Diskussionen und Sachspenden.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

A. Katalytische COT-Synthese an Ni^{II}-Bis-[N-alkyl-salicylaldiminen]

Die Polymerisationsversuche wurden in 250-ccm-Edelstahl-Schüttelbomben unter den üblichen Vorsichtsmaßnahmen durchgeführt. Die reinen und gut getrockneten Katalysatorproben wurden in jeweils 100 ccm des absolut wasserfreien Lösungsmittels gelöst und in die Schüttelbombe eingebracht. Für die Versuche in Dioxan und Tetrahydrofuran wurden jeweils 5 mMol, für die Benzolveruche 10 mMol Katalysator eingesetzt. Nach dreimaligem Durchspülen mit N₂ wurde bei einem Stickstoffdruck von 5 at Acetylen bis zu einem Gesamtdruck von 15 at aufgepreßt. Nach dem Aufheizen auf die gewünschte Reaktionstemperatur (80 bzw. 95°) wurde der Acetylendruck auf 25 at gesteigert und durch stündliches Nachpressen konstant gehalten. Die Reaktionstemperatur wurde streng konstant gehalten; die Versuchsdauer betrug jeweils 15 Stdn.

Danach wurden die erkalteten Bomben sorgfältig entspannt. Der Autoklavinhalt wurde zunächst filtriert und dann spektroskopisch analysiert.

Ergebnisse: Ausbeuten an COT in g

| Katalysator: ²⁸⁾ | =N-H | =N-CH ₃ | =N-C ₂ H ₅ | =N-C ₃ H ₇ | =N-C ₄ H ₉ | |
|-----------------------------|-------|--------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|-----|
| in Dioxan, 95° | 0.5 | 6.8 | 5.5 | 6.0 | 4.8 | |
| Parallelversuch | 0.4 | 6.6 | 5.2 | 5.8 | 4.2 | |
| in Tetrahydrofuran | { 95° | 0.2 | 4.2 | 2.4 | 3.4 | 2.2 |
| | { 80° | 0.0 | 4.9 | 1.9 | 4.0 | 1 |
| in Benzol | { 95° | 0 | 1.6 | 1 | 1.3 | 0.8 |
| | { 80° | 0 | 1.6 | 0.9 | 1.2 | 0.8 |

²⁷⁾ Liebigs Ann. Chem. 623, 1 [1959].

²⁸⁾ Zur Darstellung der Ni-Bis-[N-alkyl-salicylaldimine] vgl. l. c.¹⁶⁾.

B. Messung der Liganden-Austauschgeschwindigkeit der Reaktion von Ni^{II} -Bis-[*N*-alkyl-salicylaldiminen] mit Dimethylglyoxim in Tetrahydrofuran

Eine jeweils 0.01 Mol entsprechende Menge der sorgfältig gereinigten und getrockneten Nickelkomplexe wurde in je 30 ccm trockenem Tetrahydrofuran gelöst. 5 ccm dieser Lösungen wurden dann rasch mit 5 ccm einer Dimethylglyoxim-Lösung vereinigt, die 0.772 g in 100 ccm Tetrahydrofuran enthielt, und gründlich durchmischt. Nach 10 Min. wurde das abgeschiedene Ni^{II} -Dimethylglyoxim abfiltriert und gewogen. Versuchstemperatur: 17°.

Ergebnisse: Ausbeuten an Ni^{II} -Dimethylglyoxim in mg

| | =N-H | =N-CH ₃ | =N-C ₂ H ₅ | =N-C ₃ H ₇ | =N-C ₄ H ₉ |
|---------------------------|------|--------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| Versuchsreihe Nr. I | 0 | 15.7 | 11.8 | 13.5 | 11.4 |
| II | 0 | 15.4 | 12.1 | 13.3 | 11.1 |
| III | 0 | 15.3 | 12.0 | 13.7 | 11.2 |
| Mittel | 0 | 15.5±0.2 | 11.9±0.2 | 13.5±0.2 | 11.2±0.2 |
| Relative Austauschgeschw. | | 100 | 77 | 87 | 72 |

C. Inhibitionsversuche

Versuchsordnung: Die jeweils angewendete Katalysatormenge wurde in wenig Tetrahydrofuran suspendiert. Dann wurde der entsprechende Inhibitor im berechneten Molverhältnis zugesetzt und die Mischung kurz aufgekocht. Nach dem Auffüllen auf 100 ccm wurde die Katalysatorlösung in die Schüttelbombe eingebracht. Die Druckversuche wurden durchgeführt, wie unter A. beschrieben. Die Reaktionstemperatur betrug 80°.

1) Katalysator: Ni^{II} -Acetylacetonat (1.6 g)

| Molverhältnis zum Katalysator: | | 1:0.5 | 1:1 | 1:2 | 1:4 | 1:10 |
|-------------------------------------|-----------|-------|-----|-----|--------|------|
| <i>Inhibitor: Triphenylphosphin</i> | | | | | | |
| Ausbeute | Benzol, g | 16 | 22 | 18 | 24 | |
| | COT, g | Spur | — | — | — | |
| <i>Inhibitor: Pyridin</i> | | | | | | |
| Ausbeute | Benzol, g | — | — | — | — | — |
| | COT, g | | 4.6 | 2.5 | 1.3 | Spur |
| <i>Inhibitor: o-Phenanthrolin</i> | | | | | | |
| Ausbeute | Benzol, g | | 0 | 0 | 0 | |
| | COT, g | | 0 | 0 | (Spur) | |

2) Katalysator: $Ni(CN)_2$ (1.1 g)

| Molverhältnis zum Katalysator: | | 1:1 | 1:2 | 1:4 | 1:10 |
|-------------------------------------|-----------|-----|-----|-----|------|
| <i>Inhibitor: Triphenylphosphin</i> | | | | | |
| Ausbeute | Benzol, g | | 8 | 8 | 19 |
| | COT, g | | 0 | 0 | 0 |
| <i>Inhibitor: Pyridin</i> | | | | | |
| Ausbeute | Benzol, g | | 0.6 | 0.6 | 0 |
| | COT, g | | 1.5 | 0.7 | 0 |
| <i>Inhibitor: o-Phenanthrolin</i> | | | | | |
| Ausbeute | Benzol, g | | 0 | 0 | 0 |
| | COT, g | | 0 | 0 | 0 |

3) Katalysator: Ni-Salicylaldehyd (3.0 g)

| Molverhältnis zum Katalysator: | | 1 : 1 | 1 : 2 | 1 : 4 | 1 : 10 |
|-------------------------------------|-----------|-------|-------|-------|--------|
| <i>Inhibitor: Triphenylphosphin</i> | | | | | |
| Ausbeute | Benzol, g | 2.5 | — | 8 | |
| | COT, g | 0 | — | 0 | |
| <i>Inhibitor: Pyridin</i> | | | | | |
| Ausbeute | Benzol, g | 0.6 | 0.5 | 0.5 | |
| | COT, g | 3.1 | 1.7 | 0.4 | — |
| <i>Inhibitor: o-Phenanthrolin</i> | | | | | |
| Ausbeute | Benzol, g | 0 | 0 | 0 | |
| | COT, g | 0 | 0 | 0 | |