

## ZUSAMMENHÄNGE ZWISCHEN ALKINKOMPLEXIERUNG UND -AKTIVIERUNG IN KOMPLEXEN DES TYPES (LIGAND)<sub>2</sub>Ni(ALKIN)

U. ROSENTHAL\* und W. SCHULZ

*Akademie der Wissenschaften der D.D.R., Zentralinstitut für Organische Chemie, Bereich Komplexkatalyse,  
 Buchbinderstr. 5–6, D.D.R.-2520 Rostock 1 (D.D.R.)*

(Eingegangen den 3. September 1986)

### Summary

In the well-defined new Ni<sup>0</sup> complexes (ligand)<sub>2</sub>Ni(acetylene) the different methods of complexation of acetylenes is influenced by the electronic properties of ligands and acetylene substituents, as interpreted from their infrared spectra. So, in the case of acceptor acetylenes the best complexation with a donor ligand (and vice-versa) was found. The degree of complexation is proportional to the activation of the complexed acetylene and is illustrated by a number of reactions, which are different for acceptor and donor ligands. Cyclooligomerization of acetylenes is the most interesting example because strong donor ligands in complex catalysts affect the system in such a way that we obtained excellent catalysts with turnover numbers of more than 1000000 moles of acetylene per mole of catalyst. Such catalysts are as yet unknown in acetylene chemistry and very rare in other C–C coupling reactions.

### Zusammenfassung

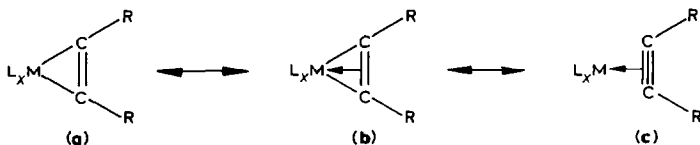
In gut definierten neuen Ni<sup>0</sup>-Komplexen (Ligand)<sub>2</sub>Ni(Acetylen) wird die unterschiedliche Komplexierung von Acetylenen durch elektronische Eigenschaften von Liganden und Acetylen substituents beeinflusst wie die Interpretation von IR-Spektren zeigt. So fanden wir im Falle von Akzeptor-Acetylenen die beste Komplexierung in Kombination mit Donor-Liganden und umgekehrt. Der Grad der Komplexierung steht in Zusammenhang mit der Aktivierung von komplexierten Acetylenen und wird durch einige Reaktionen veranschaulicht, die für Akzeptor- und Donorliganden verschieden sind. Cyclooligomerisierung von Acetylenen ist das interessanteste Beispiel, weil starke Donorliganden in Komplexkatalysatoren das System derart beeinflussen, dass wir hervorragende Katalysatoren mit Umsatzzahlen von mehr als 1000000 Molen Acetylen pro Mol Katalysator erhielten. Solche

Katalysatoren sind bisher unbekannt in der Acetylenchemie und sehr selten in anderen C-C-Kupplungsreaktionen.

## Einführung

Die Bindungsbeziehungen zwischen einem Olefin und einem Übergangmetall-Rumpfkomples  $ML_x$  werden nach dem Dewar-Chatt-Duncanson-Modell als synergistisches Prinzip von  $\sigma$ -Donator- und  $\pi$ -Acceptor-Wechselwirkungen beschrieben [1]. Dieses Modell kann auch auf vergleichbare Komplexe von Alkinen des Typs  $L_xM(RC\equiv CR)$  übertragen werden [2], wobei eine Wechselwirkung der beiden orthogonal zueinander stehenden  $\pi$ -Orbitale des Alkins mit dem Rumpfkomples  $ML_x$  erfolgt [3,5].

Bei elektronenreichen Metallzentren dominiert die Rückbindung vom Metall-HOMO in das  $\pi^*$ -Acceptor-Orbital des Alkins und die mesomere Grenzformel eines Metallacyclopropens (a) [4] gegenüber der mit einer reinen  $\sigma$ -Donatorbindung (c):

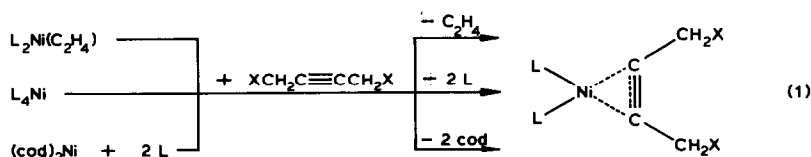


Entgegengesetzte Verhältnisse liegen bei den kürzlich aufgefundenen Alkin-komplexen mit Metallen in hohen Oxidationsstufen vor [6], wo das Alkin eine  $\pi$ -Donorfunktion aus einem besetzten bindenden  $\pi$ -Orbital ausübt und wofür unbesetzte  $d$ -Orbitale des Metalls in hohen Oxidationsstufen Voraussetzung sind.

Als Kriterium für die Bedeutung der Rückbindung ist die Frequenzverschiebung für die  $C\equiv C$ -Dreifachbindung vom freien zum koordinierten Alkin  $\Delta\nu(C\equiv C)$  anzusehen, denn der Grad der  $sp^2$ -Hybridisierung des Alkins ist um so grösser, je niedriger die  $C=C$ -Bindungsordnung und damit die  $C=C$ -Frequenz ist, womit auch eine Verstärkung der Metall-Alkin-kohlenstoff-Bindungen einhergeht. In Komplexen des Typs  $L_2Ni(\text{Alkin})$  mit Ni, Pd und Pt als Zentralatom und verschiedenen Liganden L ist  $\Delta\nu(C\equiv C)$  als Mass für die  $C-C$ -Bindungsordnung des koordinierten Alkins und somit die Rückbindung vom Metall zum Alkin verglichen worden [2,5]. Allerdings gaben diese Vergleiche in einigen Fällen keine verständlichen Zusammenhänge bei einem Wechsel der Donator-Acceptor-Eigenschaften der eingesetzten Gegenliganden und Alkine [5].

Eine überzeugende lineare Korrelation zwischen der Frequenzverschiebung  $\Delta\nu(C\equiv C)$  und den induktiven Substituentenkonstanten  $\sigma_1$  [7] der Alkin-substituenten konnten dagegen Herberich und Okuda [8] für alle bekannten Alkin-komplexe des Molybdänocens vorlegen. Bei diesen Untersuchungen wird darauf hingewiesen, dass die gute Korrelation der  $\sigma_1$ -Werte, die hauptsächlich die induktiven und weniger die mesomeren Substituentenwirkungen erfassen [9], mit den  $\Delta\nu(C\equiv C)$ -Werten bedeutet, dass die Lage des  $\pi^*$ -Acceptor-Orbitals im Alkin und damit der Elektronenfluss vom Metall-HOMO in das  $\pi^*$ -Orbital hauptsächlich durch den induktiven Effekt und nicht durch den Mesomerie-Effekt der Alkin-substituenten beeinflusst wird.

In den vergangenen Jahren konnten wir eine ganze Reihe von neuen Komplexen des Typs  $L_2Ni(\text{Alkin})$  [10–13] darstellen (Gl. 1):



( $L = cy_3P, iPr_3P, nbut_3P, et_3P, nbut_2phP, nbutph_2P, ph_3P$   
 $(o\text{-tol-O})_3P, (thym-O)_3P$ ;

$X = RO-, HO-, acO-, me_3SiO-, H_2N-, RHN-, R_2N-$ )

Bei infrarotspektroskopischen Untersuchungen an Beispielen dieser Verbindungen haben wir gefunden, dass dort relativ übersichtliche Verhältnisse vorliegen, die einen Vergleich der unterschiedlichen Alkincomplexierung in Abhängigkeit von den Donator-Akzeptor-Eigenschaften der eingesetzten Alkine und Gegenliganden gestatten. Die unterschiedliche Alkincomplexierung sollte mit einer unterschiedlichen Alkinaktivierung verbunden sein und sich bei verschiedenen Reaktionen nutzen lassen, so dass den komplexchemischen Untersuchungen eine grundlegende Bedeutung zukommt.

## Ergebnisse und Diskussion

### Alkineigenschaften

Am Beispiel von Komplexen des Typs  $(ph_3P)_2Ni(XCH_2C\equiv CCH_2X)$  kann erstmalig für Alkin Komplexe des Nickel(0) gezeigt werden, dass eine lineare Korrelation der induktiven Substituentenkonstanten  $\sigma_I$  [7] der Alkin substituenten X (induktive Effekte) mit den Werten  $\Delta\nu(C\equiv C)$  (als Mass für die Komplexierung) vorliegt (Korrelationskoeffizient  $r = 0.998$ ) (Fig. 1).

Durch die Darstellung des ersten stabilen Komplexes von Bistrimethylsilylacetylen mit einem elektronenreichen Übergangsmetall  $(ph_3P)_2Ni(Me_3SiC\equiv CSiMe_3)$  [13] können diese Betrachtungen über Alkine mit einem But-2-in-Grundgerüst

TABELLE 1

ZUSAMMENSTELLUNG DER INDUKTIVEN SUBSTITUENTENKONSTANTEN  $\sigma_I$ , ALKINFREQUENZEN  $\nu(C\equiv C)$  UND FREQUENZVERSCHIEBUNGEN  $\Delta\nu(C\equiv C)$  BEI KOMPLEXEN DES TYPES  $(ph_3P)_2Ni(XCH_2C\equiv CCH_2X)$

Substituent X	$\sigma_I$	$\nu(C\equiv C) (cm^{-1})$		$\Delta\nu(C\equiv C)$ ( $cm^{-1}$ )
		frei	kompl.	
$me_3SiO-$	0.07 [28]	2211	1876	335
HO-	0.24	2210	1805	405
$ph_2P(O)-$	0.26	2239	1819	420
etO-	0.28	2265	1842	423
meO-	0.30	2264	1826	438
acO-	0.38	2315	1848	467

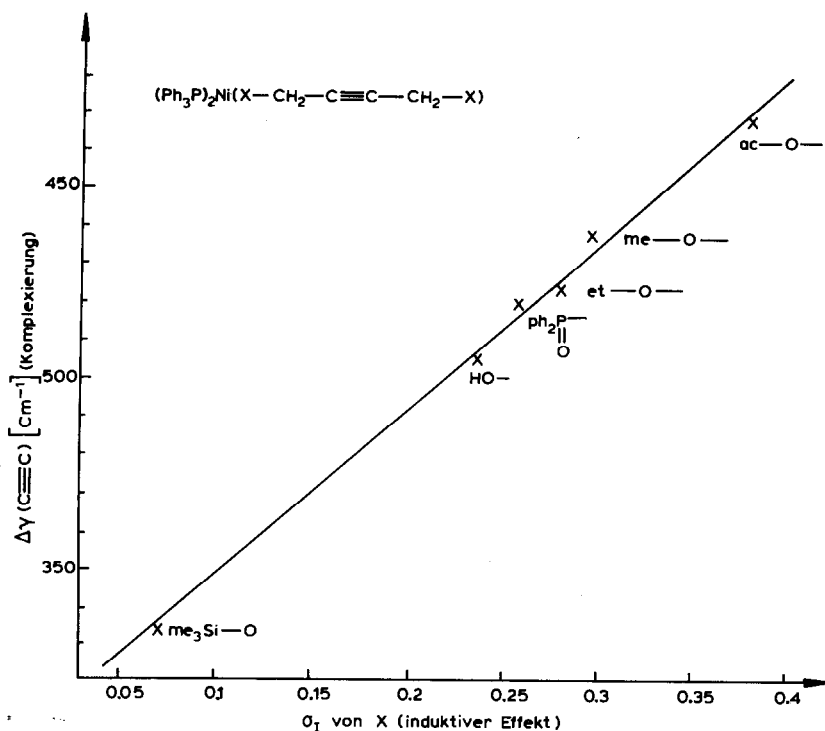


Fig. 1. Darstellung der unterschiedlichen Alkinkomplexierung in Abhängigkeit von den Alkinstituenten X in Komplexen des Typs  $(\text{ph}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{XCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{X})$ .

hinausgehend unter Einbeziehung von Literaturdaten auf Komplexe des Typs  $(\text{ph}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{Y}\text{C}\equiv\text{CY})$  ebenfalls angewendet werden (Fig. 2).

Die vorliegenden Werte belegen, dass für den Gegenliganden  $\text{ph}_3\text{P}$  die beste Komplexierung mit solchen Alkinen erfolgt, die stärkere Acceptoren sind, d. h. Substituenten mit starken  $-I$ -Effekten aufweisen (hohe  $\sigma_I$ -Werte).

#### Ligandeigenschaften

Die Elektronendichte des Rumpfkompleses  $\text{L}_2\text{Ni}$  lässt sich durch die Eigenschaften der Liganden L variieren. Für die Erfassung der Ligandeigenschaften hat

TABELLE 2

ZUSAMMENSTELLUNG DER INDUKTIVEN SUBSTITUENTENKONSTANTEN  $\sigma_I$ , DER ALKINFREQUENZEN  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$  UND FREQUENZVERSCHIEBUNGEN  $\Delta\nu(\text{C}\equiv\text{C})$  BEI KOMPLEXEN DES TYPES  $(\text{ph}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{Y}\text{C}\equiv\text{CY})$

Substituenten Y	$\sigma_I$	$\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ ( $\text{cm}^{-1}$ )		$\Delta\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
		frei	kompl.	
-CF <sub>3</sub>	0.40	2300	1790 (Lit.)	510
-ph	0.12	2223	1804 (Lit.)	419
-me	-0.01	2233	1840 (Lit.)	393
-Sime <sub>3</sub>	-0.11	2107	1737	370

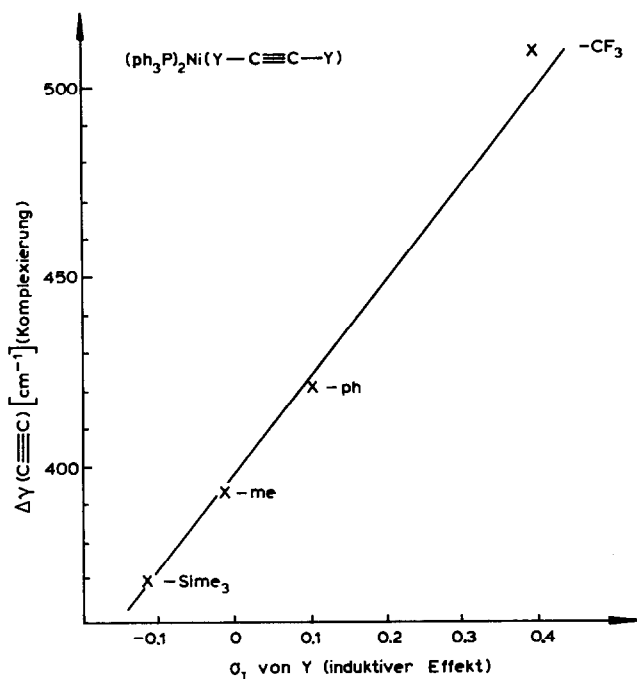


Fig. 2. Darstellung der unterschiedlichen Alkinkomplexierung in Abhängigkeit von den Alkinstituenten Y in Komplexen des Typs  $(\text{ph}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{Y}\text{C}\equiv\text{CY})$ .

Tolman [14] einen elektronischen Parameter  $\chi$  und einen sterischen Parameter  $\Theta$  eingeführt. Dabei ist der elektronische Parameter definiert als die Differenz der Wellenzahlen der symmetrischen ( $A_1$ )-Carbonyl-Streckschwingungen von  $\text{LNi}(\text{CO})_3$ -Komplexen für den ausgewählten Liganden und den Standardliganden  ${}^t\text{but}_3\text{P}$  mit  $2056.1 \text{ cm}^{-1}$ . Neuerdings sind die Werte für  $\chi$  durch Bartik genauer bestimmt worden [15].

TABELLE 3

ZUSAMMENSTELLUNG DER ELEKTRONISCHEN PARAMETER  $\chi$  FÜR DIE LIGANDEN L, DER ALKINFREQUENZEN  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$  UND DER FREQUENZVERSCHIEBUNG  $\Delta\nu(\text{C}\equiv\text{C})$  FÜR DIE KOMPLEXE  $\text{L}_2\text{Ni}(\text{HOCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OH})$

Liganden	elektronische Parameter $\chi$	$\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ (cm <sup>-1</sup> )		$\Delta\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ (cm <sup>-1</sup> )
		frei	kompl.	
cy <sub>3</sub> P	0.3	2210	1786	424
<sup>i</sup> pr <sub>3</sub> P	3.1	2210	1779	431
<sup>n</sup> but <sub>3</sub> P	4.2	2210	1786	418
et <sub>3</sub> P	5.6	2210	1796	414
<sup>n</sup> but <sub>2</sub> phP	7.1	2210	1796	414
<sup>n</sup> butph <sub>2</sub> P	10.0	2210	1801	409
ph <sub>3</sub> P	12.9	2210	1805	405
( <i>o</i> -tol-O) <sub>3</sub> P	28.0	2210	1832	378
(thym-O) <sub>3</sub> P	28.5	2210	1837	373

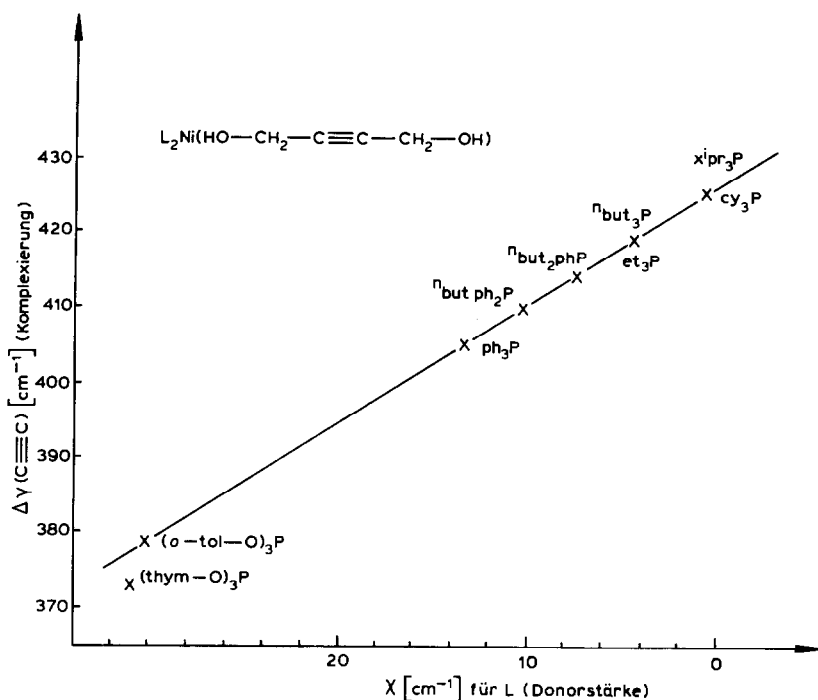


Fig. 3. Darstellung der unterschiedlichen Alkinkomplexierung in Abhängigkeit von der Donorstärke der eingesetzten Liganden L am Beispiel von Komplexen des Typs  $L_2Ni(HOCH_2C\equiv CCH_2OH)$ .

An einer ganzen Reihe von Komplexen des Typs  $L_2Ni(HOCH_2C\equiv CCH_2OH)$  kann nun erstmalig für Alkinkomplexe des Nickel(0) gezeigt werden, dass die elektronischen Ligandparameter  $\chi$  [14] mit den Werten  $\Delta\nu(C\equiv C)$  (Mass für die Komplexierung) linear korrelieren (Korrelationskoeffizient  $r = 0.981$ ) (Fig. 3).

Die Daten zeigen, dass das 1,4-Dihydroxy-but-2-in dann am besten komplexiert wird, wenn als Gegenliganden solche mit hoher Donozität (kleine  $\chi$ -Werte) verwendet werden.

Die bessere Komplexierung von Alkinen an Nickel(0) beim Einsatz starker Donatorliganden ist sicherlich allgemeingültig, obwohl durch die gegenseitige Beeinflussung von Alkinen und Gegenliganden eine abgestufte Einschätzung notwendig ist.

#### Gegenseitige Beeinflussung von Gegenliganden und Alkinen

Bei einer Variation von Donator-Akzeptor-Eigenschaften der Gegenliganden und einem gleichzeitigen Wechsel der Alkineigenschaften kann bei Nickel(0)-Komplexen des Typs  $L_2Ni(XCH_2C\equiv CCH_2X)$  nun gezeigt werden, dass starke Donorliganden eine bessere Komplexierung mit solchen Alkinen ermöglichen, die stark elektronenziehende Substituenten aufweisen. Andererseits verringert sich die Komplexierung des Alkins, wenn starke Akzeptorgegenliganden mit Alkinen kombiniert werden, die ebenfalls in verstärktem Masse Akzeptoren sind (Fig. 4).

Bei diesen Werten handelt es sich um eine vergleichende Betrachtung, bei der extreme Variationen des Donator-Akzeptor-Verhaltens von Alkinen und Gegenli-

TABELLE 4

ZUSAMMENSTELLUNG DER INDUKTIVEN SUBSTITUENTENKONSTANTEN  $\sigma_1$  FÜR DIE SUBSTITUENTEN X UND DER FREQUENZVERSCHIEBUNGEN  $\Delta\nu(\text{C}\equiv\text{C})$  FÜR UNTERSCHIEDLICHE LIGANDEN L IN DEN KOMPLEXEN DES TYPUS  $\text{L}_2\text{Ni}(\text{XCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{X})$

Substituent X	$\sigma_1$	$\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) frei	$\nu(\text{C}\equiv\text{C})_{\text{kompl.}}/\Delta\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ für L =		
			$\text{cy}_3\text{P}$	$\text{ph}_3\text{P}$	$(o\text{-tol-O})_3\text{P}$
$\text{me}_3\text{SiO}$	0.07 [28]	2211	–	1876/335	1888/323
HO-	0.24	2210	1786/424	1805/405	1832/378
etO-	0.28	2265	–	1842/423	1873/392
meO-	0.30	2264	1774/490	1826/438	1877/387

ganden trotz intensiver Bemühungen nicht erreicht werden konnten, weil sich die entsprechenden Komplexe einer Isolierung bzw. Vermessung aus der Reaktionslösung heraus entziehen, d. h. entweder keine Komplexe gebildet werden oder Zersetzungen dominieren.

Die aufgefundenen Verhältnisse bei Alkinen entsprechen damit der allgemeinen Erfahrung in der Komplexchemie des Nickel(0) [16].

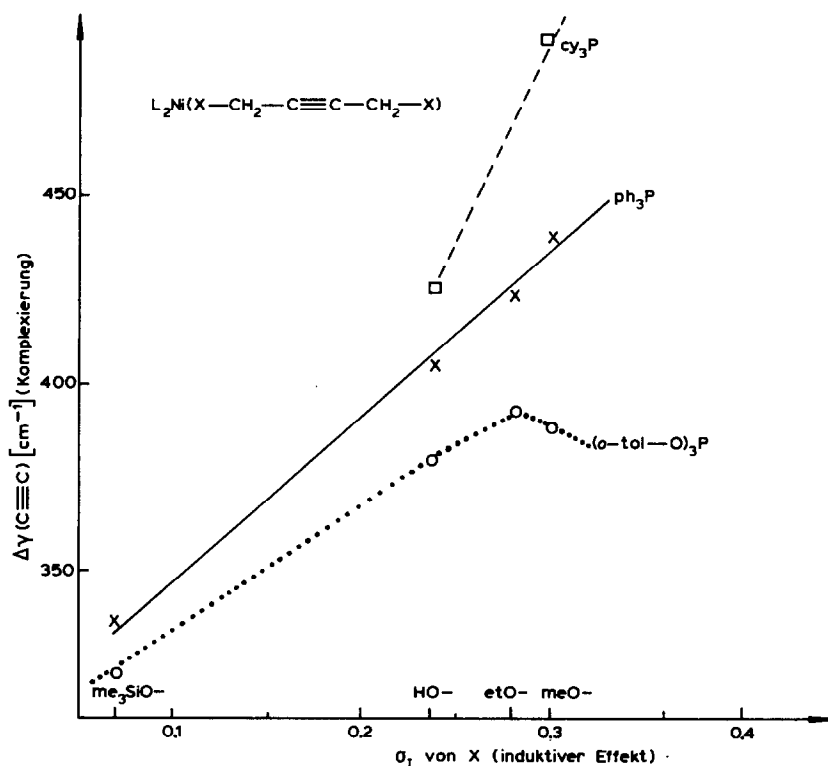


Fig. 4. Darstellung der gegenseitigen Beeinflussung von Liganden L und Alkinsubstituenten X hinsichtlich der Alkincomplexierung in Komplexen des Typs  $\text{L}_2\text{Ni}(\text{XCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{X})$ .

TABELLE 5

ZUSAMMENSTELLUNG DER INDUKTIVEN SUBSTITUENTEN-KONSTANTEN  $\sigma_1$ , DER ALKINFREQUENZEN  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$  UND DER FREQUENZVERSCHIEBUNGEN  $\Delta\nu(\text{C}\equiv\text{C})$  FÜR UNTERSCHIEDLICHE LIGANDEN L IN DEN KOMPLEXEN DES TYPUS  $\text{L}_2\text{Ni}(\text{ZC}\equiv\text{Y})$

Substituenten Y/Z	$\sigma_{\text{I}(\text{Y})} + \sigma_{\text{I}(\text{Z})}/2$	$\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) frei	$\nu(\text{C}\equiv\text{C})_{\text{kompl.}}/\Delta\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ für L =		
			$\text{cy}_3\text{P}$	$\text{ph}_3\text{P}$	$(o\text{-tol-O})_3\text{P}$
H/H	0.00	1974	1629/345	1644/330	1667/307
H/ $\text{CH}_2\text{OH}$	0.055	2130	1722/408	1752/378	1778/352
H/ph	0.06	2111	1715/396	1750/361	—
$\text{CH}_2\text{Ome}/\text{CH}_2\text{Ome}$	0.11	2264	1774/490	1826/438	1877/387
ph/ph	0.12	2223	—	1804/419	1818/405
$\text{CH}_2\text{Oac}/\text{CH}_2\text{Oac}$	0.15	2315	—	1848/467	1883/432

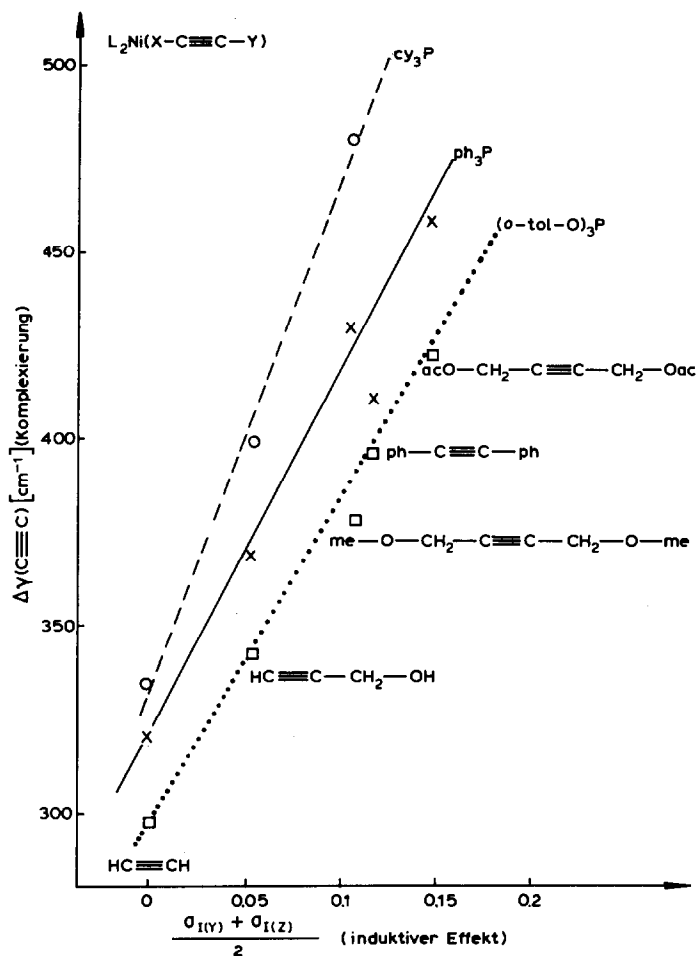


Fig. 5. Einordnung der monosubstituierten Alkine bei der unterschiedlichen Alkinkomplexierung unter Berücksichtigung der gegenseitigen Beeinflussung von Liganden und Alkinstituenten Y und Z in Komplexen des Typs  $\text{L}_2\text{Ni}(\text{YC}\equiv\text{CZ})$ .



### Monosubstituierte Acetylene und Acetylen

In jüngster Zeit konnten von Pörschke [17,18] erstmalig überraschend stabile Komplexe des Typs  $L_2Ni(\text{Alkin})$  auch mit monosubstituierten Acetylenen und Acetylen selbst dargestellt werden. Wir haben in der Vergangenheit mit anderen Alkinen und Gegenliganden ebenfalls solche Komplexe erhalten und dabei gefunden, dass sich die infrarotspektroskopischen Daten dieser Verbindungen recht gut in die dargestellten Stabilitätsbeziehungen einordnen lassen (Fig. 5).

### Reaktionen

Die Erkenntnisse der vorliegenden Stabilitätsbetrachtungen an Komplexen des Typs  $L_2Ni(\text{Alkin})$  können in stöchiometrischen und katalytischen Reaktionen genutzt werden, denn mit dem Ausmass der Komplexbildung ist auch eine gesteigerte Aktivierung des Alkins verbunden, die sich in einer erhöhten Reaktivität zeigt und im unterschiedlichen Verlauf chemischer Reaktionen beim Einsatz von Donor- und Akzeptorgegenliganden deutlich machen lässt [12].

Dabei zeigt sich, dass Donatorgegenliganden verschiedenste Reaktionen der Alkine ermöglichen, während im Falle von Akzeptorliganden unumgesetzte Alkine zurückgewonnen werden (Fig. 6).

### Cyclooligomerisierungen

Innerhalb des Reaktivitätsvergleiches waren Cyclooligomerisierungsreaktionen von Alkinen, die durch homogen wirkende Komplexkatalysatoren des Typs  $L_2Ni(\text{Alkin})$  katalysiert werden, von besonderem Interesse. In diesen Katalysatoren kommt dem Einfluss der Gegenliganden L eine entscheidende Bedeutung zu [12,21], was sich bei der kinetischen Verfolgung der Umsätze bei der Cyclootrimerisierung von 1,4-Dimethoxy-but-2-in in Abhängigkeit von den unterschiedlichen Liganden eindrucksvoll zeigen lässt.

In allen Fällen handelt es sich um eine Reaktion nullter Ordnung, d. h. es liegt eine direkte Proportionalität zwischen der Zeit und dem Umsatz vor. Diese durch den hohen Substratüberschuss hervorgerufenen Verhältnisse ermöglichen einen Vergleich hinsichtlich der Wirksamkeit der eingesetzten Katalysatoren. Hier zeigt sich nun, dass die stark basischen Phosphane, die die beste Komplexbildung der

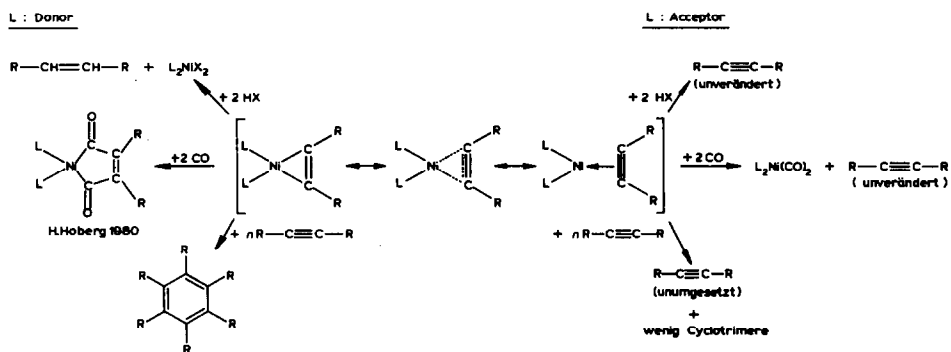


Fig. 6. Unterschiedliche Reaktionen von Komplexen des Typs  $L_2Ni(RC\equiv CR)$  in Abhängigkeit von den Donator-Akzeptor-Eigenschaften der Liganden L.

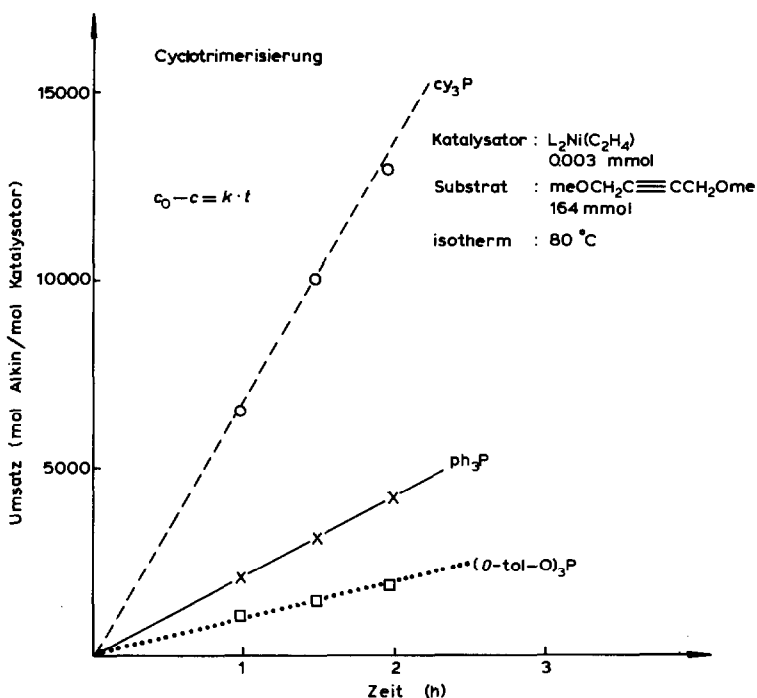


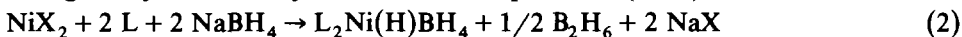
Fig. 7. Unterschiedliche Umsätze bei der Cyclotrimerisierung von 1,2-Dimethoxy-but-2-in mit Katalysatoren des Typs  $L_2Ni(C_2H_4)$  in Abhängigkeit von den Donator-Akzeptor-Eigenschaften der Liganden L.

(L =  $cy_3P$ ,  $i-pr_3P$ ,  $n-but_3P$ ,  $et_3P$ ,  $n-but_2phP$ ,  $n-butph_2P$ ,  $ph_3P$  (*o*-tol-O) $_3P$ , (thym-O) $_3P$ ;  
X = RO-, HO-, acO-,  $me_3SiO-$ ,  $H_2N-$ , RHN-,  $R_2N-$ )

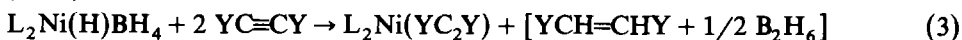
Alkine bewirken, auch die höchsten Umsätze bei der Cyclotrimerisierung von Alkinen ergeben.

Den Betrachtungen der gegenseitigen Beeinflussung von Alkin und Gegenliganden entsprechend, ist diese Aussage für Akzeptoralkine besonders zutreffend. Zu vergleichbaren Ergebnissen kam auch Booth [19] bei der Cyclotrimerisierung von Acetylenen mit  $Rh^I$ -Katalysatoren.

Unsere weiteren Untersuchungen zeigen nun, dass höchste Alkinumsätze mit einem einfachen Mehrkomponentensystem, bestehend aus einem in organischen Lösungsmitteln löslichem Nickel(II)-Salz, einem stark basischen Phosphan und  $NaBH_4$ , zu erzielen sind [21]. Nach Green [20] bilden sich in solchen Kombinationen Bis-ligand-hydrido-tetrahydroboranato-Komplexe aus (Gl. 2):



Wir konnten nun an infrarotspektroskopischen Daten zeigen, dass derartige Komplexe mit überschüssigem Alkin zu Komplexen des Typs  $L_2Ni(Alkin)$  abreagieren (Gl. 3):



(L =  $i-pr_3P$ ,  $cy_3P$ ;  
Y = HOCH<sub>2</sub>-)

Allerdings ist die Ausbildung des Hydridkomplexes und damit auch die weitere Reaktion mit Alkinen auf starke Donatorphosphane wie  $i\text{-Pr}_3\text{P}$  und  $\text{Cy}_3\text{P}$  beschränkt.

Mit dem genannten Katalysatorsystem erreicht man nun bei der Cyclooligomerisierung von Alkinen derartig hohe Umsätze, wie sie bisher in der Literatur noch nicht beschrieben sind. Ein Modellfall für disubstituierte Acetylene ist die Cyclootrimerisierung von 1,4-Dimethoxy-but-2-in zu Hexakis-methoxymethylbenzol, die mit Gesamtumsätzen von 710 000 mol Alkin/mol Nickel abläuft [21]. Für die hohen Umsätze sind einige Faktoren entscheidend, die in der ständigen Reinheit des katalytischen Systems begründet sind. Zunächst geht es dabei um die Vorbehandlung des eingesetzten Alkins und das Abfangen von Verunreinigungen während der Reaktionsführung. Beides lässt sich durch Einsatz von  $\text{NaBH}_4$  erreichen, so dass reproduzierbar mit Katalysatormengen von 0.0005 mmol in 530 mmol Substrat (Katalysator zu Substrat-Verhältnis 1/1060000) gearbeitet werden kann. Durch die überaus geringen Katalysatormengen ist es ausserdem möglich, im reinen Alkin zu arbeiten, ohne dass zusätzliche Verdünnungsmittel notwendig sind, damit sich die Reaktionsmischung nicht unter Ausbildung von Zersetzungsprodukten überhitzt. Man erhält so Katalysatoren, die auch bei Raumtemperatur wochenlang mit konstanter Geschwindigkeit arbeiten, wobei in 107 Tagen 231 000 mol Alkin/mol Nickel umgesetzt werden. Der entscheidende Beitrag für die hohen Gesamtumsätze ist hier durch die Einflussnahme des stark basischen Donatorphosphans gegeben, denn durch die starke Komplexierung des Alkins wird eine hohe Aktivierung erreicht, die wichtig ist für die hohe Selektivität und damit die ständige Reinheit des katalytischen Systems als Bedingung für die lange und hohe katalytische Aktivität sowie die hohen Gesamtausbeuten gewährleistet.

Tatsächlich kann diese Reaktion bei  $82.5^\circ\text{C}$  über Tage hinweg als Reaktion "nullter Ordnung" geführt werden, wobei ausschliesslich gaschromatographisch reines Trimeres gebildet wird. Das untersuchte Mehrkomponentensystem kann auch zur Cyclooligomerisierung monosubstituierter Acetylene eingesetzt werden. Als Beispiel dafür wurde die Umsetzung des Propargylalkohols untersucht.

In jüngster Zeit sind einige Arbeiten von tom Dieck und Mitarbeitern bekannt geworden, die die Selektivtetramerisierung von Propargylalkohol [22,23] und seinen Ethern [24] erstmalig zu ausschliesslich Tetrameren mit Umsätzen von maximal 1000 mol Alkin/mol Nickel und auch die Isolierung bestimmter Zwischenstufen beschreiben [25]. Das Mehrkomponentensystem aus Nickel(II)-Salz,  $\text{Cy}_3\text{P}$  und  $\text{NaBH}_4$  ermöglicht wesentlich höhere Gesamtumsätze von 1 510 000 mol Alkin/mol Nickel bei  $100^\circ\text{C}$  und 39 h, wobei ebenfalls oligoselektiv fast ausschliesslich Tetrakis-hydroxymethyl-cyclooctatetraene und nur Spuren trisubstituierter Benzole gebildet werden. Während der langen Reaktionszeit bei relativ hohen Temperaturen und der überaus geringen Katalysatormengen von 0.0005 mmol nimmt hier die Aktivität langsam ab. In 22 h erreicht man unter gleichen Bedingungen Gesamtumsätze von 1 125 000 mol Alkin/mol Nickel, was etwa 51 000 mol Alkin/mol Ni h entspricht. Der Einsatz schwächerer Donatorliganden zeigt hier, dass diese im Falle des Propargylalkohols noch höhere Umsätze ermöglichen [29]. Dieser Gegensatz zum Verhalten von disubstituierten Acetylenen deutet darauf hin, dass trotz der Analogien im Komplexbildungsverhalten hinsichtlich der Ligandsteuerung von Aktivität und Oligoselektivität erhebliche Unterschiede zwischen di- und monosubstituierten Acetylenen bestehen, die u. U. in unterschiedlichen Mechanismen der Cyclooligomerisierung begründet sind. Zur Klärung dieser Unterschiede bedarf es weiterer Untersuchungen.

Mit dem Mehrkomponentensystem aus Nickel(II)-Salz/ $\text{cy}_3\text{P}/\text{NaBH}_4$  lässt sich in Dimethylsulfoxid bei  $35^\circ\text{C}$  und Normaldruck die Cyclotrimerisierung von hochgereinigtem Acetylen zu Benzol mit Gesamtumsätzen von nahezu 50000 mol Alkin/mol Ni erreichen. Dabei handelt es sich um das erste Beispiel, bei dem die Cyclotrimerisierung von Acetylen zu Benzol unter Normaldruck ausgeführt wird und gleichzeitig solche hohen Umsätze erreicht werden.

### Zusammenfassung

Vergleichende Untersuchungen an Komplexen des Typs  $\text{L}_2\text{Ni}(\text{Alkin})$  ermöglichen differenzierte Aussagen zur Komplexierung der Alkine in Abhängigkeit von den elektronischen Eigenschaften der verwendeten Gegenliganden. Hier zeigt sich, dass starke Donatorphosphane die stärkste Komplexierung der Alkine bewirken. Diese Komplexierung ist mit einer Aktivierung des Alkins verbunden und kann bei Reaktionen genutzt werden. Als Beispiel dafür wurden Cyclooligomerisierungsreaktionen von Alkinen untersucht. Dabei kommt dem steuernden Einfluss des Donatorliganden eine entscheidende Bedeutung zu, so dass es unter Ausnutzung der komplexchemischen Untersuchungen gelingt, wirksame Komplexkatalysatoren mit bisher noch nicht beschriebener Effizienz aufzufinden. Mit diesen konnten die Umsätze von Cyclooligomerisationsreaktionen von Alkinen in Bereiche von über  $10^6$  mol Alkin/mol Katalysator geführt werden, wie sie bisher nur bei anderen C-C-Knüpfungsreaktionen wie Ethylenpolymerisation oder Propylenoligomerisierung bekannt sind.

### Experimentelles

Alle Reaktionen und Untersuchungen wurden unter Argon ausgeführt, die Lösungsmittel vor Gebrauch getrocknet und destilliert [26]. Dimethylsulfoxid wurde sorgfältig über  $\text{NaBH}_4$  destilliert. Zur Aufnahme der Infrarotspektren diente ein Beckman-Gerät IR 12.

### Darstellung der Komplexe

Über die Darstellung einiger Verbindungen des Typs  $(\text{Ligand})_2\text{Ni}(\text{Alkin})$  ist in [10–13] schon berichtet worden. Nach dem gleichen Verfahren sind folgende Komplexe mit disubstituierten Acetylenen erhalten worden:

$(i\text{-pr}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{HOCH}_2\text{C}_2\text{CH}_2\text{OH})$ .  $\text{C}_{22}\text{H}_{48}\text{NiP}_2\text{O}_2$  (465.29); C, 56.4 (ber. 56.79); H, 10.4 (ber. 10.40); Ni, 12.3 (ber. 12.62)%;  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$   $1779\text{ cm}^{-1}$ .

$(\text{et}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{HOCH}_2\text{C}_2\text{CH}_2\text{OH})$ .  $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{NiP}_2\text{O}_2$  (381.12); C, 52.1 (ber. 50.42); H, 9.2 (ber. 9.52); Ni, 15.7 (ber. 15.40)%;  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$   $1796\text{ cm}^{-1}$ .

$(i\text{-but}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{HOCH}_2\text{C}_2\text{CH}_2\text{OH})$ .  $\text{C}_{28}\text{H}_{60}\text{NiP}_2\text{O}_2$  (549.45); gelbes Öl,  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$   $1786\text{ cm}^{-1}$ .

$(i\text{-but}_2\text{phP})_2\text{Ni}(\text{HOCH}_2\text{C}_2\text{CH}_2\text{OH})$ .  $\text{C}_{32}\text{H}_{52}\text{NiP}_2\text{O}_2$  (589.43); C, 65.5 (ber. 65.21); H, 9.2 (ber. 8.89)%;  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$   $1796\text{ cm}^{-1}$ .

$(i\text{-but ph}_2\text{P})_2\text{Ni}(\text{HOCH}_2\text{C}_2\text{CH}_2\text{OH})$ .  $\text{C}_{36}\text{H}_{44}\text{NiP}_2\text{O}_2$  (629.41); C, 68.0 (ber. 68.70); H, 7.0 (ber. 7.05)%;  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$   $1801\text{ cm}^{-1}$ .

$(\text{ph}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{acOCH}_2\text{C}_2\text{CH}_2\text{Oac})$ .  $\text{C}_{44}\text{H}_{40}\text{NiP}_2\text{O}_4$  (753.47); C, 70.2 (ber. 70.14); H, 5.4 (ber. 5.35)%;  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$   $1848\text{ cm}^{-1}$ .

$[(o\text{-tol-}O)_3P]_2Ni(acOCH_2C_2CH_2Oac)$ .  $C_{50}H_{52}NiP_2O_{10}$  (933.63); C, 64.1 (ber. 64.33); H, 5.7 (ber. 5.61)%;  $\nu(C\equiv C)$  1883  $cm^{-1}$ .

$(ph_3P)_2Ni(ph_2P(O)CH_2C_2CH_2P(O)ph_2)$ .  $C_{64}H_{54}NiP_4O_2$  (1037.75); C, 74.1 (ber. 74.07); H, 5.3 (ber. 5.24); Ni, 5.7 (ber. 5.66)%;  $\nu(C\equiv C)$  1819  $cm^{-1}$ .

$(ph_3P)_2Ni(tms-OCH_2C_2CH_2O-tms)$ .  $C_{46}H_{52}NiP_2O_2Si_2$  (813.76); C, 68.4 (ber. 67.90); H, 6.4 (ber. 6.44); Ni, 7.2 (ber. 7.21)%;  $\nu(C\equiv C)$  1876  $cm^{-1}$ .

$[(o\text{-tol-}O)_3P]_2Ni(tms-OCH_2C_2CH_2O-tms)$ .  $C_{52}H_{64}O_8P_2Si_2$  (99.92); C, 64.0 (ber. 62.84); H, 6.4 (ber. 6.49); Ni, 6.1 (ber. 5.91)%;  $\nu(C\equiv C)$  1888  $cm^{-1}$ .

$[(o\text{-tol-}O)_3P]_2Ni(meOCH_2C\equiv CCH_2Ome)$ .  $C_{48}H_{52}NiP_2O_8$  (877.60); C, 65.6 (ber. 65.69); H, 6.1 (ber. 5.97)%;  $\nu(C\equiv C)$  1877  $cm^{-1}$ .

$[(o\text{-tol-}O)_3P]_2Ni(etOCH_2C\equiv CCH_2Oet)$ .  $C_{50}H_{56}NiP_2O_8$  (905.66); C, 65.6 (ber. 66.31); H, 6.2 (ber. 6.23)%;  $\nu(C\equiv C)$  1873  $cm^{-1}$ .

$(cy_3P)_2Ni(HOCH_2C\equiv CCH_2OH)$   $\nu(C\equiv C)$  1786  $cm^{-1}$ , und

$(cy_3P)_2Ni(meOCH_2C\equiv CCH_2Ome)$   $\nu(C\equiv C)$  1774  $cm^{-1}$ , konnten nicht analysenrein erhalten werden.

Die Darstellung der Komplexe mit monosubstituierten Acetylenen des Typs  $L_2Ni(HC\equiv CR)$  erfolgte aus  $L_2Ni(C_2H_4)$  und den jeweiligen Acetylenen nach einer abgeänderten Vorschrift:

Zu einer Lösung von 5 mmol  $L_2Ni(C_2H_4)$  in 20 ml Tetrahydrofuran werden bei 20°C 5 mmol des entsprechenden Alkins in 20 ml Tetrahydrofuran gegeben, die gesamte Lösungsmittelmenge wird dann sofort im Vakuum abdestilliert. Dabei hinterbleibt ein zähes Öl, das durchkristallisiert oder unter Aufschäumen fest wird. Die feste Kristallmasse wird mit wenig kaltem Pentan verrieben und nach der Filtration getrocknet.

In einzelnen Fällen empfiehlt sich ein Umkristallisieren aus Diethylether.

$(ph_3P)_2Ni(HC\equiv CCH_2OH)$ .  $C_{39}H_{34}NiOP_2$  (639.37); C, 73.2 (ber. 73.27); H, 5.8 (ber. 5.36)%;  $\nu(C\equiv C)$  1752  $cm^{-1}$ .

$[(thym-O)_3P]_2Ni(HC\equiv CCH_2OH)$ .  $C_{63}H_{82}NiO_7P_2$  (1072.01); C, 70.6 (ber. 70.59); H, 7.3 (ber. 7.71)%;  $\nu(C\equiv C)$  1780  $cm^{-1}$ .

$(cy_3P)_2Ni(HC\equiv CCH_2OH)$ ;  $\nu(C\equiv C)$  1722  $cm^{-1}$ , und  $[(o\text{-tol-}O)_3P]_2Ni(HC\equiv CCH_2OH)$ ;  $\nu(C\equiv C)$  1778  $cm^{-1}$  sowie  $(ph_3P)_2Ni(HC\equiv Cph)$ ;  $\nu(C\equiv C)$  1750  $cm^{-1}$  konnten nicht analysenrein erhalten werden.

$(cy_3P)_2Ni(HC\equiv Cph)$ ,  $C_{44}H_{72}NiP_2$  (721.73); C, 73.3 (ber. 73.23); H, 10.0 (ber. 10.06)%;  $\nu(C\equiv C)$  1715  $cm^{-1}$ . In analoger Weise konnten durch Dosierung bestimmter Acetylenmengen Komplexe des Acetylens dargestellt werden:

$[(o\text{-tol-}O)_3P]_2Ni(C_2H_2)$ .  $C_{44}H_{44}NiO_6P_2$  (789.50); C, 66.8 (ber. 66.94); H, 5.7 (ber. 5.62)%;  $\nu(C\equiv C)$  1667  $cm^{-1}$ .

$[(thym-O)_3P]_2Ni(C_2H_2)$ .  $C_{62}H_{80}NiO_6P_2$  (1041.99); C, 71.3 (ber. 71.47); H, 7.7 (ber. 7.74)%;  $\nu(C\equiv C)$  1674  $cm^{-1}$ .  $(cy_3P)_2Ni(C_2H_2)$ ,  $\nu(C\equiv C)$ : 1629  $cm^{-1}$ , konnte nicht analysenrein erhalten werden.

#### Umsetzung von $(^i\text{pr}_3P)_2Ni(H)BH_4$ mit $HOCH_2C\equiv CCH_2OH$

Bei -30°C werden zu einer Lösung von 78.6 mg (0.2 mmol)  $(^i\text{pr}_3P)_2Ni(H)BH_4$  in 20 ml Tetrahydrofuran 51.6 mg (0.6 mmol)  $HOCH_2C\equiv CCH_2OH$  in 20 ml Tetrahydrofuran gegeben. Nachdem die Lösung sich auf 20°C erwärmt hat, wird das gesamte Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und der hellgelbe Rückstand mehrfach aus THF/Hexan umkristallisiert. Man erhält wenige mg einer Probe,

deren Infrarotspektrum identisch mit dem vom  $(i\text{-pr}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{HOCH}_2\text{CCCH}_2\text{OH})$  ist das aus  $(\text{cod})_2\text{Ni}$ ,  $(i\text{-pr}_3\text{P})$  und  $\text{HOCH}_2\text{CCCH}_2\text{OH}$  dargestellt wurde.

#### *Cyclooligomerisierungen*

Die erfolgreiche Durchführung der Cyclooligomerisierungsreaktionen mit extrem geringen Katalysatormengen und sehr hohen Umsätzen erfordert die Verwendung hochreiner Acetylenverbindungen.

*1,4-Dimethoxy-but-2-in* wird mittels Molsieb 4 Å getrocknet, das im Argonstrom bei 400°C ausgeheizt worden ist. Anschliessend wird das Alkin mehrfach im Vakuum unter Argon über  $\text{NaBH}_4$  vorsichtig abdestilliert.

*Propargylalkohol* reinigt man ebenfalls durch sorgfältige Trocknung mit unter Argon ausgeheiztem Molsieb 4 Å und nachfolgende vorsichtige Mehrfachdestillation unter Argon im Vakuum, die zunächst unter Zusatz von Fumarsäure und danach über  $\text{NaBH}_4$  erfolgt (55–65 Torr Argon).

*Acetylen* verwendet als Schweissacetylen, wird mittels Säulen gereinigt, die mit Aktivkohle, Bichromat auf Kieselgel, Natronasbest,  $\text{Mn}^{\text{VI}}$ - und  $\text{Mn}^{\text{II}}$ -Kontakt nach [27] sowie ausgeheiztem Molsieb 4 Å gefüllt sind, gereinigt. Zusätzlich werden vor der Reinigung mehrere Kühlfallen eingesetzt.

#### *Cyclotrimerisierung von 1,4-Dimethoxy-but-2-in*

60.38 g (529.65 mmol) hochreines 1,4-Dimethoxy-but-2-in, die 0.5 mg gelöstes  $\text{NaBH}_4$  enthalten, werden auf 50°C erwärmt und mit einer n-Hexanlösung versetzt, die durch mehrfache Verdünnung aliquoter Teile erhalten wird und die 0.0005 mmol Nickel(II)-2-ethyl-hexanoat und 0.0011 mmol Tricyclohexylphosphan enthält. Unter gutem Rühren wird die Mischung 120 h auf 82.5°C gehalten und anschliessend das überschüssige Alkin im Vakuum abdestilliert. Es hinterbleiben 40.5 g farbloses, gaschromatographisch reines Hexakis-methoxy-methylbenzol.

Gesamtumsatz: 710 500 mol Alkin/mol Nickel.

#### *Cyclotetramerisierung von Propargylalkohol*

70 g (1250 mmol) hochreiner Propargylalkohol, der 0.5 mg  $\text{NaBH}_4$  gelöst enthält, wird auf 50°C erwärmt und mit einer Hexanlösung versetzt, die 0.0005 mmol Nickel(II)-2-ethyl-hexanoat und 0.0011 mmol Tricyclohexylphosphan enthält. Unter gutem Rühren wird die Mischung 39 h auf 100°C erwärmt und anschliessend der überschüssige Propargylalkohol im Vakuum abdestilliert. Es hinterbleiben 42.3 g (755.3 mmol) eines hellgelben, zähflüssigen Öls, das langsam durchkristallisiert und das aus 65% 1,3,5,7- und 35% 1,3,6,8-Hydroxymethyl-1,3,5,7-cyclooctatetraen besteht.

Gesamtumsatz: 1 510 700 mol Alkin/mol Nickel.

#### *Cyclotrimerisierung von Acetylen unter Normaldruck*

185 ml hochreines Dimethylsulfoxid werden bei 35°C mit 10 mg  $\text{NaBH}_4$  versetzt und 1 h unter Rühren mit Acetylen gesättigt. Dazu wird eine Hexanlösung gegeben, die 0.01 mmol Nickel(II)-2-ethyl-hexanoat und 0.024 mmol Tricyclohexylphosphan enthält. Unter intensivem Rühren wird 3 h Acetylen in ein geschlossenes Reaktionsgefäss eingeleitet. Die gaschromatographische Analyse ergibt die Bildung von 11.1 g Benzol.

Gesamtumsatz: 42 760 mol Acetylen/mol Nickel.

## Dank

Frau G. Berger danken wir herzlich für die experimentelle Hilfe sowie den Herren Dr. habil. H. Dreyer und Dr. sc. G. Oehme nebst Mitarbeitern für analytische Messungen.

## Literatur

- 1 M.J.S. Dewar, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 18 (1951) C79; J. Chatt und L.A. Duncanson, *J. Chem. Soc.*, (1953) 2939; M.J.S. Dewar und G.P. Ford, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 783.
- 2 E.O. Greaves, C.J.L. Lock und P.M. Maitlis, *Can. J. Chem.*, 46 (1968) 3879. P.M. Maitlis, *The Organic Chemistry of Palladium*, Bd. I, S. 123, Academic Press, New York, 1971; J.H. Nelson, K.S. Wheelock, L.C. Cusachs und H.B. Jonassen, *J. Am. Chem. Soc.*, 91 (1969) 7005.
- 3 K. Tatsumi, R. Hoffmann und J.L. Templeton, *Inorg. Chem.*, 21 (1982) 466.
- 4 F.R. Hartley, *Angew. Chem.*, 84 (1972) 657.
- 5 S. Otsuka und A. Nakamura, *Adv. Organomet. Chem.*, 14 (1976) 245.
- 6 E. Hey, Universität Marburg, Dissertation 1983; E. Hey, F. Weller und K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 514 (1984) 18.
- 7 M. Charton, *Prog. Phys. Org. Chem.*, 13 (1981) 119.
- 8 G.E. Herberich und J. Okuda, *Chem. Ber.*, 117 (1984) 3112.
- 9 S.G. Swain und E.C. Lupton, *J. Am. Chem. Soc.*, 90 (1968) 4328.
- 10 U. Rosenthal, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 482 (1981) 179.
- 11 U. Rosenthal, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 513 (1984) 151.
- 12 U. Rosenthal und W. Schulz, *Z. Chem.*, 25 (1985) 227.
- 13 U. Rosenthal, W. Schulz und H. Görls, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, in Vorbereitung.
- 14 C.A. Tolman, *Chem. Rev.*, 77 (1977) 313.
- 15 T. Bartik, T. Himmeler, H.-G. Schulte und K. Seevogel, *J. Organomet. Chem.*, 272 (1984) 29.
- 16 E. Uhlig und D. Walther, *Coord. Chem. Rev.*, 33 (1980) 3.
- 17 K.R. Pörschke, Y.-H. Tsay und C. Krüger, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 334.
- 18 K.R. Pörschke, R. Mynott, K. Angermund und C. Krüger, *Z. Naturforsch. B*, 40 (1985) 199.
- 19 K. Abdulla, B.L. Booth und C. Stacey, *J. Organomet. Chem.*, 293 (1985) 103.
- 20 M.L.H. Green, H. Munakata und T. Saito, *J. Chem. Soc. A*, (1971) 469.
- 21 W. Schulz und U. Rosenthal, *Z. Chem.*, 26 (1986) 176.
- 22 H. tom Dieck, M. Svoboda und J. Kopf, *Z. Naturforsch. B*, 33 (1978) 1381.
- 23 A. Lauer, Universität Hamburg, Dissertation 1983; R. Diercks, Universität Hamburg, Dissertation, 1984.
- 24 R. Diercks, L. Stamp und H. tom Dieck, *Chem. Ber.*, 117 (1984) 1913.
- 25 R. Diercks, L. Stamp, J. Kopf und H. tom Dieck, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 891.
- 26 S. Herzog und J. Dehnert, *Z. Chem.*, 4 (1964) 1.
- 27 B. Horvath, R. Moseler, E.G. Horvath und H.L. Kraus, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 418 (1975) 1.
- 28 U. Scheim, H. Grosse-Ruyken, K. Rühlmann und A. Porzel, *J. Organomet. Chem.*, in Vorbereitung.
- 29 W. Schulz, U. Rosenthal, D. Walther und D. Braun, *Z. Chem.*, in Vorbereitung.