

LIGANDEIGENSCHAFTS- UND -KONZENTRATIONSSTEUERUNGEN IM SYSTEM 3-METHYLBUT-1-IN-3-OL/ $\text{Ni}(\text{COD})_2$ /P-LIGANDEN

W. HARTMANN, K.D. PREUSS und H. SINGER*

Fachbereich Chemie, Universität Mainz, Becher Weg 34-SB 1, D 6500 Mainz (B.R.D.)

(Eingegangen den 30. Juni 1983)

Summary

The phosphorus/nickel ratio for 18 P ligands was varied over several orders of magnitude and the effect upon the oligomerisation of 3-methylbut-1-yn-3-ol with $\text{Ni}(\text{COD})_2$ as catalyst was examined. Some conclusions could be drawn concerning association phenomena. The resulting changes in product composition were correlated with steric and electronic characteristics of the ligands. Steric control dominated and contributed ca. 70% of the observed effects.

Zusammenfassung

Das Phosphorligand/Nickel-Verhältnis wurde für 18 Liganden über mehrere Zehnerpotenzen variiert und die Auswirkung auf die Produktverteilung der Oligomerisierung des 3-Methylbut-1-in-3-ols mit $\text{Ni}(\text{COD})_2$ als Katalysator untersucht. Es ergeben sich Aufschlüsse über einige Assoziationsphänomene der Liganden mit dem Nickelkomplex und damit verbundene Änderungen im Produktspektrum. Produktspezifische Größen wurden mit den sterischen und elektronischen Parametern der Liganden korreliert; der Anteil der sterischen Steuerung überwiegt und beträgt ca. 70%.

Einleitung

Die bahnbrechenden Arbeiten Reppes zur Oligomerisierung von Acetylenen mit Nickelkomplexen [1] gaben den Anstoss für zahlreiche weiterführende Untersuchungen auf diesem Gebiet (Literaturübersicht siehe [2,3]).

Ein besonders eingehend untersuchtes Substrat wurde das 3-Methylbut-1-in-3-ol. Dieses endständige α -Hydroxyacetylen wurde mit Bis(cyclooctadien-1,5)nickel(0) oder mit Nickel(II)acetylacetonat zu cyclischen Tetrameren oligomerisiert [4]; mit phosphin-modifizierten Nickel(II)verbindungen entstanden bevorzugt cyclische Trimere [5,6], zum Teil aber auch Oligomerengemische [7] und in Gegenwart bestimmter Liganden sogar überwiegend Dimere [8].

Diese verstreuten Einzelergebnisse liessen es als interessant und aussichtsreich erscheinen, Ligandeneigenschafts- und -konzentrationssteuerungen im System Methylbutinol/Nickelkomplex/Ligand zu untersuchen.

Für die Erfassung des Einflusses von Liganden auf metallkatalysierte organische Synthesen ist von Heimbach und Schenkluhn die Methode der inversen Titration ausgearbeitet worden [9–12]; sie bietet vielfältige Möglichkeiten, den Reaktionsablauf einer Homologenkatalyse näher zu untersuchen.

Wir haben nun im System Methylbutinol/ $\text{Ni}(\text{COD})_2$ /P-Liganden die externe Dynamik anhand von Produkt- sowie Edukt-Produkt-Verteilungen verfolgt, wobei Substrat- und Nickelkonzentration sowie Temperatur und Lösungsmittel konstant gehalten wurden. Diskontinuierlich verändert wurden Ligandtyp und Ligandkonzentration. Wir wollten damit zu ersten Aussagen über die Steuerungsmechanismen dieser katalytischen Reaktion und zu genaueren Kenntnissen bezüglich einer selektiven Reaktionsführung zu den verschiedenen Oligomeren und/oder Isomeren gelangen.

Ergebnisse

Für 18 Phosphorliganden wurden Konzentrationssteuerungskarten erstellt. Zur Auswertung sind bei der Hälfte der Liganden die Anteile des Monomeren und der gaschromatographisch erfassten Oligomeren in Gewichtsprozenten gegen den Logarithmus des Verhältnisses von Phosphin- und Nickelkonzentration ($\lg([\text{P}]/[\text{Ni}])$) aufgetragen worden. Für die übrigen Liganden wurde nur das Produktspektrum erfasst (Summe der Oligomeren = 100 Masse%).

Über GC- und DC-Vergleiche sowie spektroskopische Charakterisierungen wurden zwei Dimere [13], ein lineares Trimeres [14,15], zwei cyclische Trimere [5,6] und die cyclischen Tetrameren [4] erfasst.

Neben dem 1,3,5-trisubstituierten cyclischen Trimeren ($R_T = 1.34$; die relativen Retentionszeiten beziehen sich auf den inneren Standard Hexamethylbenzol) traten im Gaschromatogramm die Produkte einer stufenweisen Dehydratisierung als drei kleinere Nebenpeaks auf ($R_T = 1.27, 1.19$ und 1.12). Für das 1,2,4-Derivat ($R_T = 1.43$) wurden dagegen wie erwartet [7] nur zwei wenig intensive Nebenpeaks registriert ($R_T = 1.04$ und 0.92).

Das identifizierte lineare Trimeres ($R_T = 1.31$) wurde bei der Auswertung zusammen mit einer in geringerer Menge vorliegenden Substanz erfasst, von der es nur sehr unvollkommen getrennt war. Die Tetrameren wurden gaschromatographisch praktisch gar nicht getrennt (Hauptpeak mit $R_T = 1.54$; weitere Substanzen unauflösbar bis R_T ca. 2.1).

Mit einem Äquivalent des Katalysatorkomplexes $\text{Ni}(\text{COD})_2$ wurde ligandfrei nach 5 h ein Umsatz des Methylbutinols (300 Äquivalente) von 77% erreicht (Lit. 4 26%); dabei wurden überwiegend Tetramere (84%; Lit. 4 97.6%) und daneben cyclische Trimere (13%) nachgewiesen. Der Anteil des linearen Trimeren war gering (3%), Dimere entstanden nur in Spuren (0.1%).

Die Konzentrationssteuerung mit Ph_3P ist in Fig. 1a anhand des Produktspektrums in Abhängigkeit von $\lg([\text{P}]/[\text{Ni}])$ dargestellt. Wie auch bei allen übrigen P-Liganden geht in einem ersten Umschaltbereich der Anteil der Tetrameren praktisch ganz zurück. Das lineare Trimeres sowie das 1,3,5-trisubstituierte Benzol nehmen zu; ganz schwach ausgeprägt gilt das auch für die Dimeren. Auffällig ist, dass

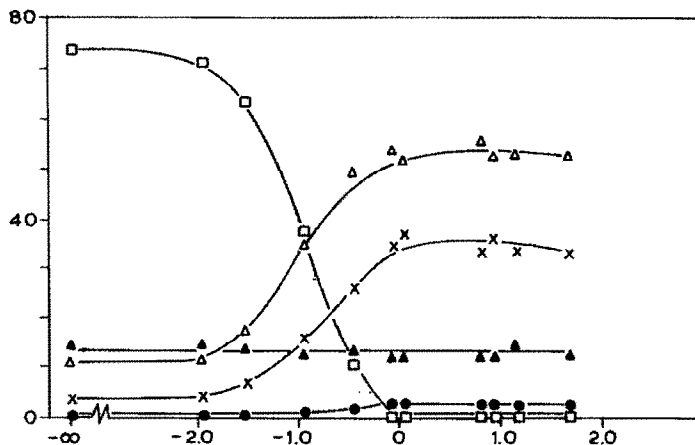
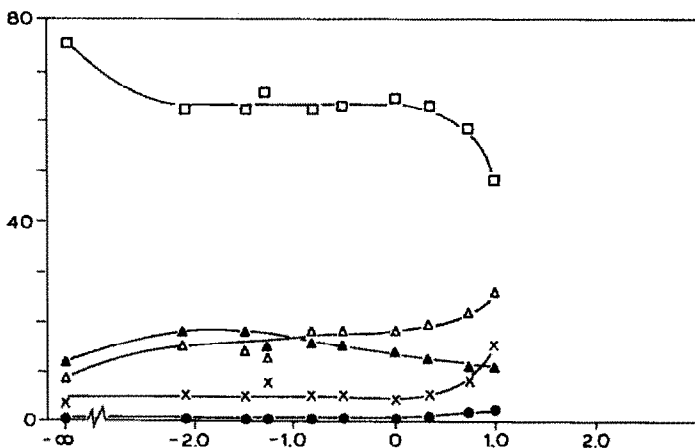
(a) Ph_3P (b) (*o*-Tolyl) $_3\text{P}$ 

Fig. 1. Ligandkonzentrationssteuerungskarten der Systeme Methylbutinol/ $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{Ph}_3\text{P}$ bzw. (*o*-Tolyl) $_3\text{P}$.

(Summe der gaschromatographisch registrierten Oligomeren = 100 Masse%). \square Tetramere; Δ 1,3,5-trisubstituierte Benzol; \blacktriangle 1,2,4-trisubstituierte Benzol; \times lineares Trimeres; \bullet Dimere.

das 1,2,4-trisubstituierte Benzol unabhängig von der Ligandkonzentration zu einem konstanten Anteil entsteht.

Mit in *p*-Stellung Methyl-, Methoxy- oder Chlor-substituierten Triphenylphosphinen werden ganz ähnliche [P]-Steuerungskarten registriert. Dabei durchläuft der Umsatz des Methylbutinols beim Abschalten der Tetrameren ein flaches Minimum, bleibt insgesamt über den untersuchten Konzentrationsbereich dieser Liganden aber relativ hoch (Tab. 1a). Das Tri-*o*-tolylphosphin hat erwartungsgemäss einen deutlich positiveren $\lg([P]/[Ni])$ -Wert für den Bereich, in dem die Tetrameren abschalten (Fig. 1b).

Mit den eingesetzten Trialkylphosphinen (Tri-isopropylphosphin Fig. 2a, Triben-

TABELLE 1
 EXPERIMENTELLE ERGEBNISSE ZUR LIGANDKONZENTRATIONSTEUERUNG IN DEN SYSTEMEN METHYLBTINOL/ $\text{Ni}(\text{COD})_2$ / P -LIGAND
 (Summe der Produkte + Monomeres = 100 Masse%)

	$\lg(\text{P})/[\text{Ni}]$	Monomere	Dimere	lineares Trimeres	1,3,5-Benzol	1,2,4-Benzol	Tetramere
<i>(a) Tri(p-methoxyphenyl)phosphin</i>							
	$-\infty$	22.9	-	2.6	5.1	4.5	64.8
	-2.4	21.5	-	2.5	6.9	6.6	62.4
	-1.6	26.8	-	2.5	6.0	7.3	57.4
	-1.2	24.7	-	2.5	6.3	7.9	58.5
	-0.8	36.6	1.8	9.5	20.1	8.8	23.2
	-0.4	37.3	0.8	15.9	34.7	11.2	-
	0	28.6	0.9	19.5	38.7	12.3	-
	0.4	13.3	1.4	23.0	48.9	13.3	-
	0.8	7.2	1.8	23.4	53.6	14.0	-
	1.2	13.1	1.4	19.7	45.0	20.8	-
<i>(b) Tribenzylphosphin</i>							
	-1.7	23.5	0.4	2.9	7.8	9.4	56.0
	-1.2	38.8	0.2	2.0	5.6	4.9	48.5
	-0.85	63.9	0.4	3.0	7.9	5.9	19.0
	-0.4	79.3	0.5	3.6	4.6	4.0	8.1
	0	61.9	1.1	7.8	16.6	8.7	4.0
	0.37	67.2	1.1	7.3	15.6	8.8	-
	0.8	72.0	0.9	7.6	13.2	6.4	-
	1.2	73.0	1.2	7.1	11.9	6.9	-
	1.65	83.1	0.6	4.6	8.1	3.6	-

(c) Tri(2,6-dimethylphenyl)phosphit

-1.6	25.8	-	6.3	12.1	7.6	48.2
-1.2	15.8	-	8.4	24.4	7.8	43.6
-0.8	-	-	17.8	40.9	6.0	35.4
-0.4	-	-	20.0	54.4	4.6	21.0
0	-	-	16.9	67.8	2.5	12.9
0.4	-	-	21.7	72.4	-	5.9
0.8	-	-	22.8	74.6	-	2.6
1.2	-	-	23.2	75.5	-	1.4
1.6	-	-	22.0	77.0	-	0.9

(d) Trimethylphosphit

-1.2	26.7	0.2	2.0	5.8	5.4	59.9
-0.8	26.6	0.1	2.2	5.8	6.4	58.9
-0.4	47.4	0.2	2.2	4.5	5.2	40.5
0	46.1	1.3	2.0	4.0	6.6	39.9
0.2	56.1	0.1	1.5	4.2	5.4	32.6
0.4	63.0	0.1	1.5	4.4	6.4	24.5
0.8	95.6	0.7	0.9	1.4	1.1	0.3
1.2	92.4	0.8	1.4	2.4	1.9	0.9
2.4	96.2	0.9	0.7	1.1	1.1	-

(e) Diphenylethoxyphosphin

-1.6	19.8	0.2	2.8	7.8	9.9	59.5
-1.2	20.4	0.1	2.4	7.6	7.2	62.3
-0.8	23.5	0.4	3.7	9.8	10.2	52.3
-0.4	32.6	0.6	3.4	9.6	8.4	45.5
0	53.3	0.9	6.1	15.2	7.4	17.1
0.4	48.1	1.0	9.8	20.5	11.3	9.3
0.8	65.6	0.7	4.9	11.8	13.1	3.9

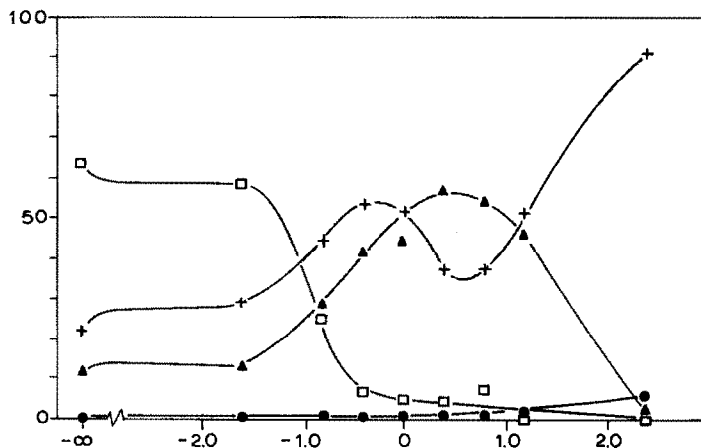
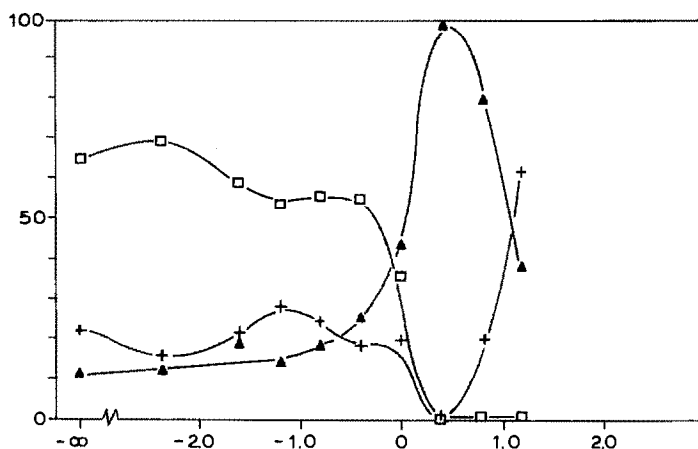
(a) $i\text{-Pr}_3\text{P}$ (b) $(o\text{-PhC}_6\text{H}_4\text{O})_3\text{P}$ 

Fig. 2. Ligandkonzentrationssteuerungskarten der Systeme Methylbutinol/Ni(COD)₂/i-Pr₃P bzw. (*o*-PhC₆H₄O)₃P (Summe der Oligomeren + Monomeres = 100 Masse%). + Monomeres; ● Dimere; ▲ Trimere; □ Tetramere.

zylphosphin Tab. 1b, Tri-*n*-butylphosphin und Tricyclohexylphosphin) gehen bei höheren Ligandkonzentrationen die Umsätze stärker zurück.

Einen interessanten Effekt auf die Produktverteilung zeigt Tris(*o*-Ph-phenyl)phosphit, mit dem bei $\lg([P]/[Ni]) = 0.4$ ein praktisch 100%iger Umsatz des Alkins zu den Trimeren auftritt (72% 1,3,5-Derivat, 12% 1,2,4-Derivat und 15% lineares Trimeres; Fig. 2b). Eine zweite Assoziationsstufe führt unmittelbar zu Stopkomplexen, ohne dass intermediär Dimere in nachweisbarem Umfang auftreten. Das recht sperrige Tris(2,6-dimethylphenyl)phosphit ähnelt in seiner Eigenschaftssteuerung dem (*o*-PhC₆H₄O)₃P mit dem wichtigen Unterschied, dass Stopkomplexe im untersuchten

TABELLE 2

DIE EINGESETZTEN P-LIGANDEN MIT IHREN STERISCHEN SOWIE ELEKTRONISCHEN PARAMETERN UND DIE EXPERIMENTELLEN SOWIE BERECHNETEN WERTE FÜR ZWEI PRODUKTSPEZIFISCHE GRÖSSEN $Tetr_{-0.25}$ = Tetramerenanteil in Gewichts-% bei $\lg([P]/[Ni]) = -0.25$. $U_{Tetr/Trim} = \lg([P]/[Ni])$ -Wert für den Wendepunkt des Umschlags Tetramere-Trimere

Ligand	Kegelwinkel (°)	$\nu(\text{CO})$ (cm^{-1})	$Tetr_{-0.25}$ (%)		$U_{Tetr/Trim}$	
			exp.	ber.	exp.	ber.
Ph_3P	145	2068.9	4	9.6	-1.15	-1.0
(<i>p</i> -Tolyl) $_3\text{P}$	145	2066.7	3	7.5	-0.90	-1.03
(<i>p</i> -Anisyl) $_3\text{P}$	145	2066.3	0	6.9	-0.90	-1.0
(<i>p</i> - ClC_6H_4) $_3\text{P}$	145	2072.9	11	15	-1.1	-0.90
(<i>o</i> -Tolyl) $_3\text{P}$	194	2066.6	65	65.4	+1.05	+0.94
<i>t</i> -BuPPh $_2$	157	2064.4	15	8	-0.85	-0.90
(<i>c</i> -Hexyl) $_3\text{P}$	170	2056.4	17	20.5	-0.45	-0.29
(Benzyl) $_3\text{P}$	165	2068.4	22	16	-0.7	-0.67
(<i>n</i> -Bu) $_3\text{P}$	132	2060.3	18	13.5	-0.55	-0.84
(<i>i</i> -Pr) $_3\text{P}$	160	2059.2	11	9.5	-0.90	-0.74
(PhO) $_3\text{P}$	128	2084.1	69	56.5	+0.45	+0.04
(<i>o</i> -TolylO) $_3\text{P}$	141	2084.1	44	46	-0.35	-0.10
(<i>o</i> - $\text{PhC}_6\text{H}_4\text{O}$) $_3\text{P}$	152	2082.0	63 ^a	(37.5)	-0.05	-0.23
(2,6- $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}$) $_3\text{P}$	190	2083.1	18 ^a	(89)	-1.2 ^a	(+1.48)
(EtO) $_3\text{P}$	109	2076.3	77	67	+0.25	+0.30
(MeO) $_3\text{P}$	107	2079.5	77	79.5	+0.5	+0.64
($\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{O}$) $_3\text{P}$	110	2084.0	75	86	+1.3	+0.90
Ph_2POEt	133	2071.5	53 ^a	(20)	-0.15 ^a	(-0.82)

^a Diese Werte blieben bei der Ausgleichsrechnung unberücksichtigt.

Konzentrationsbereich nicht auftreten (Tab. 1c).

Drei eingesetzte Trialkylphosphite (R = Methyl, Ethyl bzw. 2-Chlorethyl) zeigen recht ähnliches Verhalten; die erste Ligandassoziation inhibiert bereits stark (Tab. 1d). Die [P]-Steuerungskarte mit Diphenylethoxyphosphin (Tab. 1e) stellt einen Übergang vom Ph_3P zum $(\text{EtO})_3\text{P}$ dar.

Zur Aufdeckung der Zusammenhänge zwischen den Produktverteilungen und ligandspezifischen Grössen wurden deren Kegelwinkel als sterische Parameter [16–19] und die $\nu(\text{CO})$ -Werte von Nickelcarbonyl-phosphinkomplexen als elektronische Parameter [17,18,20] mit reaktionsspezifischen Grössen korreliert. Dazu diente zum einen der Tetramerenanteil mit den verschiedenen Liganden bei $\lg([P]/[Ni]) = -0.25$ und zum anderen die Lage der Wendepunkte des ersten Assoziationsprozesses, d.h. der Wert für $\lg([P]/[Ni])$, bei dem die Umsätze zu den Tetrameren und den Trimeren gleich waren (Tab. 2).

Diskussion

Mit dem Katalysatorkomplex $\text{Ni}(\text{COD})_2$ entstehen ligandfrei Dimere bis Tetramere des Methylbutinols nebeneinander, allerdings unter deutlicher Bevorzugung der Tetrameren (84%). Die Reaktionslösungen sind dabei fast schwarz; dieser Effekt ist auch bei der Umsetzung von $\text{Ni}(\text{COD})_2$ mit innenständigen Dihydroxyacetylenen beobachtet worden [21].

Wilkes Untersuchungen zur Umsetzung von Cp_2Cr mit $\text{Na}_2\text{C}_8\text{H}_8$, die zu einem

Zweikernkomplex mit einer C_8H_8 -Kette führten, waren erster begründeter Anlass für die Hypothese, dass die Synthese cyclischer Tetramerer von Acetylenen an Zweikernkomplexen des Nickels abläuft [22,23]. Der Vorschlag ist inzwischen mit der Darstellung und Charakterisierung weiterer Komplexe dieses Typs erhärtet worden [24,25].

Übereinstimmend gilt für alle untersuchten P-Liganden, dass eine erste Ligandasoziation zu einem Abschalten der Tetrameren führt. Nach dem Abschalten liegen deutlich hellere Reaktionslösungen vor.

Aktivierende Liganden, mit denen das Abschalten der Tetrameren bei einem negativen Wert für $\lg([P]/[Ni])$ vollständig abgeschlossen ist, sind die Triarylphosphine Ph_3P , $(p-CH_3OC_6H_4)_3P$ und $(p-CH_3C_6H_4)_3P$. Dieses Phänomen kann auf besonders aktive Zwischenkomplexe, die ein Phosphin gebunden enthalten, zurückgeführt werden. Dabei muss die Abreaktion aus den gleichfalls noch vorliegenden ligandfreien Zwischenkomplexen aus kinetischen Gründen stark zurücktreten.

Mit dieser Interpretation im Einklang ist der Steuerungseffekt der Trialkylphosphine ($R = i$ -Propyl, n -Butyl und Benzyl) im ersten Umschaltbereich, der gleichfalls bei geringen Phosphinkonzentrationen einsetzt. Er führt zu weniger aktiven Komplexen und klingt deshalb über einen ausgedehnteren Bereich erst bei positiven Werten von $\lg([P]/[Ni])$ aus (0.25 bis > 1.2).

Es wird angenommen, dass die Cyclotrimerisierung von Acetylenen über 5-Ring-Metallacyclen abläuft [26–32]. Für die Synthese des 1,3,5-trisubstituierten Benzols scheint es nach den erhaltenen [P]-Steuerungskarten und den zahlreichen gleichlautenden Ergebnissen aus der Literatur recht sicher zu sein, dass im aktiven Zwischenkomplex drei Koordinationsstellen benötigt werden und eine Metallacyclopentadienstruktur durchlaufen wird, die ein weiteres Acetylenmolekül π -gebunden enthält. Ob das cyclische Trimere daran anschliessend über eine Diels–Alder-Reaktion oder über einen 7-gliedrigen Metallacyclus, für den es Beispiele mit Hexafluorbutin-2 gibt [33,34], entsteht, muss weiterhin offen bleiben [3].

Für das lineare Trimere ist ein Nickelhydridmechanismus, wie er bereits von Meriwether vorgeschlagen worden ist [35], wahrscheinlicher [3]. Die Synthese, die danach in Übereinstimmung mit den [P]-Steuerungskarten gleichfalls drei Koordinationsstellen benötigt, kann über π - und σ -gebundenes Methylbutinol, Einschleppungsreaktionen (vgl. [36,37]) und eine reduktive Eliminierung ablaufen.

Die [P]-Steuerungskarten lassen sich bezüglich der Bildung des 1,2,4-trisubstituierten Benzols noch nicht eindeutig interpretieren. Soweit eine zweite Ligandasoziation beobachtet wird, geht damit eine weitgehende Inhibierung des Katalysatorsystems einher. Besonders ausgeprägt gilt das für das $(i-Pr)_3P$ und das $(o-PhC_6H_4O)_3P$. Da dabei direkt Stopkomplexe entstehen, kann diese weitere in den Steuerungskarten sichtbare Ligandasoziation sowohl das zweite als auch bereits ein drittes oder viertes Ligandmolekül betreffen (vgl. [38]). Für die Interpretation mit einer zweiten Ligandasoziation sprechen neben den Kegelwinkeln dieser beiden Liganden auch, dass in diesem Bereich mit $(i-Pr)_3P$ und $(n-Bu)_3P$ ein weiterer geringer Anstieg der Dimeren registriert wird. Mit anderen Liganden wie z.B. mit $(p-CH_3OC_6H_4)_3P$ (Tab. 1a) wird bei hohen Ligandkonzentrationen auch ein Anstieg des 1,2,4-trisubstituierten Benzols beobachtet. Danach kann vermutet werden, dass Zwischenkomplexe zumindest mit einigen der Liganden auch nach einer zweiten Assoziation noch eine geringe Aktivität aufweisen. Aus dieser Stufe wäre für die

Synthese des 1,2,4-trisubstituierten Benzols eine Koordinationsstelle weniger erforderlich als für die beiden übrigen Trimeren. Nach dem Vorschlag von Bergman [29] könnte an eine Metallacyclopentadienstruktur ein drittes Alkin angreifen und in recht langsamer Reaktion zum cyclischen 1,2,4-Derivat führen.

Den Liganden, die besonders aktive Trimerisierungskatalysatoren bilden, stehen die Trialkylphosphite gegenüber. Ihre Assoziation führt unmittelbar zu sehr wenig

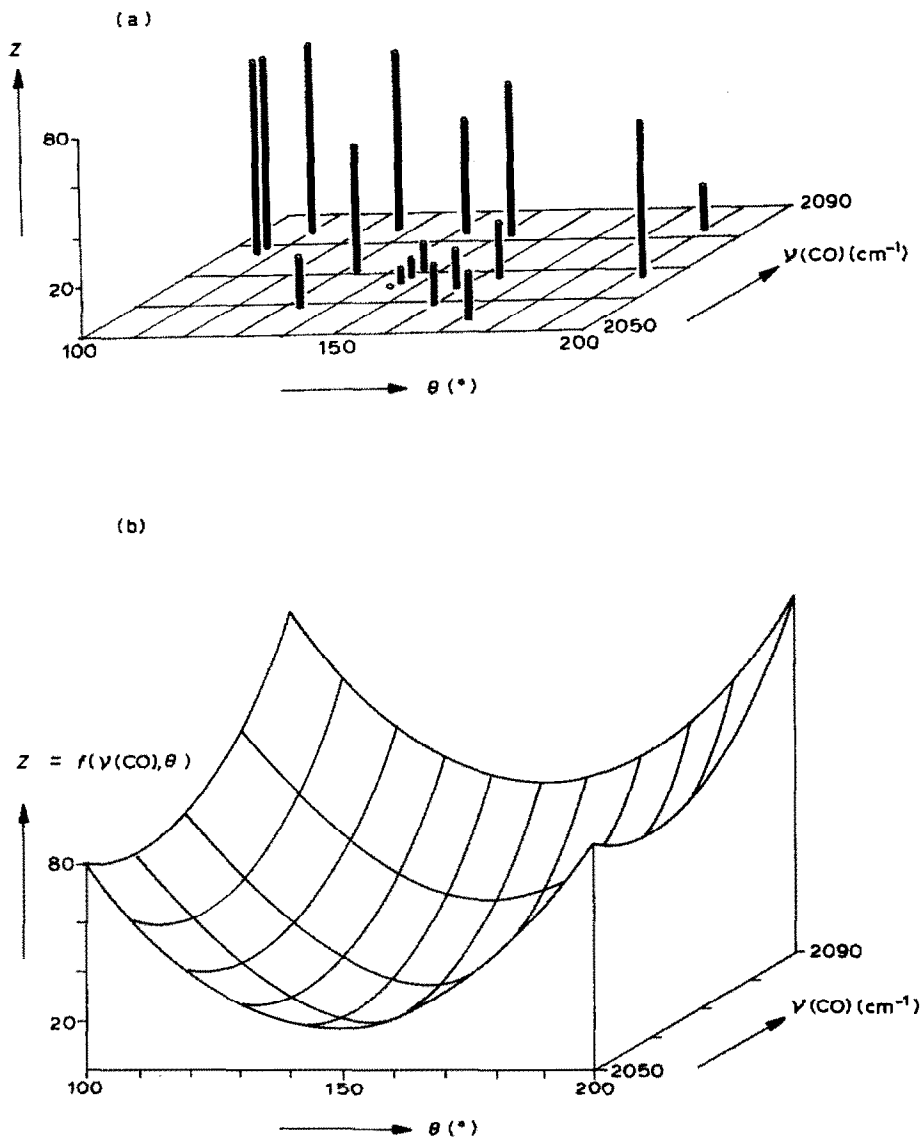


Fig. 3. Eigenschaftssteuerungsprofil von P-Liganden für die Oligomerisierung des Methylbutinols mit $\text{Ni}(\text{COD})_2$. (a) Dreidimensionale Auftragung von elektronischen und sterischen Parametern der Liganden gegen den Tetramerenanteil bei $\lg([P]/[\text{Ni}]) = -0.25$ für achtzehn P-Liganden. (b) Auftragung der Funktion, die den Zusammenhang von elektronischen und sterischen Parametern der Liganden mit dem Tetramerenanteil bei $\lg([P]/[\text{Ni}]) = -0.25$ darstellt.

aktiven Zwischenkomplexen. Dieses Verhalten wird sehr wahrscheinlich von ihrer hohen Komplexbildungstendenz unter Bevorzugung von Mehrfachassoziationen bis zum Komplexotyp NiL_4 verursacht [20,38,39], der auch wegen ihrer kleinen Kegelwinkel begünstigt wird.

Aus den Auftragungen einer produktspezifischen Grösse, die verknüpft ist mit der ersten Ligandassoziation, gegen die sterischen oder elektronischen Parameter der Liganden (Tab. 2) sind keine Zusammenhänge zu erkennen. Aus einer dreidimensionalen Auftragung der Werte lässt sich dagegen ablesen, dass sowohl kleine als auch grosse Kegelöffnungswinkel zu einem hohen Tetramerenanteil (Fig. 3a) bzw. einem positiveren $\lg\{[P]/[Ni]\}$ -Wert für den Wendepunkt des ersten Umschlagbereichs führen. (Der Bereich kleiner Öffnungswinkel ist dabei über die grössere Zahl der Liganden besser abgesichert.) Liganden mit mittleren Kegelwinkeln ergeben danach die aktiveren Trimerisierungskatalysatoren, wobei das Tri(2,6-dimethylphenyl)phosphit als sehr effektiver Trimerisierungskatalysator mit einem extrem grossen Kegelwinkel eine Ausnahme darstellt. Zwei gegenläufige Effekte können den Verlauf der sterischen Steuerung, der mit ca. 72% überwiegt, verursachen. Der elektronische Einfluss ist dagegen einsinnig, und der Trimerenanteil nimmt nach einem sehr flachen Minimum mit dem Donorcharakter der Liganden zu, ohne dass eine Sättigung erreicht wird.

Über einen Ansatz mit quadratischen Gliedern wurde nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate versucht, den Zusammenhang der drei Variablen über die ganze Fläche zu erfassen (Fig. 3b). Die Korrelation mit den beiden ausgewählten produktspezifischen Grössen, die in einem Zusammenhang mit der ersten Ligandassoziation stehen, fällt sehr ähnlich aus. Für den Tetramerenanteil bei einem $\lg[P]/[Ni]$ -Wert von -0.25 liegt das flache Minimum der Funktion bei $\nu(\text{CO})$ 2063 cm^{-1} und θ 149° ; für die Wendepunkte des Umschlagbereichs Tetramere-Trimere liegt das Minimum der Funktion bei $\nu(\text{CO})$ 2065 cm^{-1} und θ 145° . Diese Übereinstimmung und auch die der experimentellen mit den berechneten Werten (Tab. 2) ist damit befriedigend.

Experimenteller Teil

Das $\text{Ni}(\text{COD})_2$ wurde von Strem Chemicals bezogen und die für die Ansätze benötigten Mengen unter Schutzgas in einer glove box abgefüllt. Das 3-Methylbut-1-in-3-ol von der BASF wurde getrocknet und destilliert. Der überwiegende Teil der Phosphorliganden wurde von Strem Chemicals bezogen. Nach Literaturvorschriften dargestellt wurden das Tri-(2,6-dimethylphenyl)phosphit [40] und das Tri-(2-chloräthyl)phosphit [41].

Die Umsetzungen wurden mit einem Molverhältnis Katalysatorkomplex zu Monomerem von 1/300 angesetzt und bei $60\text{--}62^\circ\text{C}$ über 5 h zur Reaktion gebracht. Toluol bzw. Cyclohexan dienten als Lösungsmittel. Als innerer Standard wurden Mesitylen und Hexamethylbenzol hinzugefügt. Sehr geringe Konzentrationen der Liganden wurden als verdünnte Lösungen in Cyclohexan unter Schutzgas zugesetzt. Die Trimeren und Tetrameren fielen bei höheren Umsätzen aus den Reaktionslösungen als kristalline Niederschläge aus; in diesen Fällen wurde nach Reaktionsende Aceton + Methanol zugesetzt, bis alles in Lösung gegangen war.

Zur gaschromatographischen Produktanalyse diente ein Fractovap 2150 von Carlo Erba mit einer 2 m Säule mit 5% SE 30 auf Chromosorb W/AW. Zur

Aufzeichnung wurde ein Servogorschreiber 311 mit Integrator bzw. ein Schreiber mit Integrator von Abimed verwendet.

Als Trägergas diente Stickstoff (0.7 kg/m^2). Der Einspritzblock wurde auf 275°C geheizt, und die Temperatur wurde in drei Schritten erhöht ($6 \text{ min } 50^\circ\text{C}$, Aufheizrate 32.5°C/min , $9 \text{ min } 180^\circ\text{C}$, 39.9°C/min bis auf 230°C).

Der Umsatz wurde über die Abnahme des Methylbutinols ermittelt. Dazu wurden die Peakflächen mit Hilfe der inneren Standards umgerechnet. Mit einer Eichung wurden als relative Faktoren bezogen auf das Monomere (1.0) für die Dimeren 1.7, das lineare Trimere 2.4, die cyclischen Trimeren 2.8 und die cyclischen Tetrameren 3.2 ermittelt. Die dehydratisierten Produkte blieben für die Festlegung der Eichfaktoren unberücksichtigt.

Die Korrelation von Messdaten mit den elektronischen und sterischen Parametern der Liganden (Tab. 2) wurde über einen Ansatz mit quadratischen Gliedern nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate auf einem Microcomputer vorgenommen. Jeweils drei Liganden (s. Tab. 2) wurden nicht berücksichtigt. Eine Regressionsanalyse zur Absicherung der Ergebnisse wurde noch nicht durchgeführt. Die Funktion für den Tetramerenanteil bei $\lg([P]/[Ni]) = -0.25$ lautet:

$$Z(\nu(\text{CO}), \theta) = 333936.3 - 323.2\nu(\text{CO}) + 0.0784\nu(\text{CO})^2 - 8.49\theta + 0.0285\theta^2$$

Für die Umschlagspunkte der ersten Ligandassoziation ergibt sich:

$$Z'(\nu(\text{CO}), \theta) = 11593.7 - 11.21\nu(\text{CO}) - 2.71 \times 10^{-3}\nu(\text{CO})^2 - 0.232\theta + 8.025 \times 10^{-4}\theta^2$$

Dank

Benutzte Geräte wurden aus Mitteln der DFG beschafft. Der BASF danken wir für grosszügige Chemikalienspenden.

Literatur

- 1 W. Reppe, O. Schlichting, K. Klager, T. Toepel, H. Meister und W.J. Schweckendiek, *Liebigs Ann. Chem.*, 560 (1948) 1–116.
- 2 W. Keim, A. Behr und M. Röper in G. Wilkinson (Ed.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon Press, New York 1982; Vol. 8, Kap. 52, S. 371–462.
- 3 P.W. Jolly in G. Wilkinson (Ed.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon Press, New York, 1982. Vol. 8, Kap. 56.3 S. 649–670.
- 4 P. Chini, A. Santambrogio und N. Palladino, *J. Chem. Soc. C*, (1967) 836.
- 5 M.V. Russo und A. Furlani, *Tetr. Letters*, (1976) 2655.
- 6 P. Bicev, A. Furlani und G. Sartori, *Gazz. Chim. Ital.*, 103 (1973) 849.
- 7 P. Chini, A. Santambrogio und N. Palladino, *J. Chem. Soc. C*, (1967) 830.
- 8 G.A. Chukhadzhyan, E.L. Sarkisyan und T.S. Elbakyan, *Zh. Org. Khim.*, 8 (1972) 1119; *Chem. Abstr.*, 77 (1972) 125828.
- 9 F. Brille, J. Kluth und H. Schenkluhn, *J. Mol. Catal.*, 5 (1979) 27.
- 10 P. Heimbach und H. Schenkluhn, *Top. Curr. Chem.*, 92 (1980) 45.
- 11 A. Sisak, H. Schenkluhn und P. Heimbach, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, 103 (1980) 377.
- 12 P. Heimbach, J. Kluth und H. Schenkluhn, *Kontakte (Merck)*, 1982 (2) 3–12 und 1982 (3) 33–44.
- 13 H.J. Schmitt und H. Singer, *J. Organomet. Chem.*, 153 (1978) 165.
- 14 L.S. Meriwether, E.C. Colthup, G.W. Kennerly und R.N. Reusch, *J. Org. Chem.*, 26 (1961) 5155.
- 15 O.K. Geokhyan u. K.A. Konstantyan, *Arm. Khim. Zh* 28 (1975) 758; *Chem. Abstr.*, 84 (1976) 30316.
- 16 C.A. Tolman und L.E. Manzer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97 (1975) 1955.

- 17 C.A. Tolman, *Chem. Rev.*, 77 (1977) 313.
- 18 S. Yoshikawa, K. Aoki, J. Kiji und J. Furukawa, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 48 (1975) 3239.
- 19 G. Ferguson, P.J. Roberts, E.C. Alyea und M. Khan, *Inorg. Chem.*, 17 (1978) 2965.
- 20 C.A. Tolman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92 (1970) 2953.
- 21 U. Rosenthal, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 482 (1981) 179.
- 22 W. Geibel, G. Wilke, R. Goddard, C. Krüger und R. Mynott, *J. Organomet. Chem.*, 160 (1978) 139.
- 23 G. Wilke, *Pure Appl. Chem.*, 50 (1978) 677.
- 24 S.A.R. Knox, R.F.D. Stansfield, F.G.A. Stone, M.J. Winter und P. Woodward, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1978) 221.
- 25 M. Green, N.C. Norman und A.G. Orpen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 103 (1981) 1269.
- 26 J. Wakatsuki, K. Aoki und H. Jamazaki, *J. Amer. Chem. Soc.*, 101 (1979) 1123.
- 27 P. Caddy, M. Green, E. O'Brien, L.E. Smart und P. Woodward, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1980) 962.
- 28 W.H. Baddley und G.B. Tupper, *J. Organomet. Chem.*, 67 (1974) C16.
- 29 D.R. Mc Alister, J.E. Bercaw und R.G. Bergman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 99 (1977) 1666.
- 30 J.J. Eisch und G.A. Damasevitz, *J. Organomet. Chem.*, 96 (1975) C19.
- 31 J.J. Eisch und J.E. Galle, *J. Organomet. Chem.*, 96 (1975) C23.
- 32 S. Aime und A.J. Deeming, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1981) 828.
- 33 J. Browning, M. Green, J.L. Spencer und F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1974) 97.
- 34 H.C. Clark und A. Shaver, *Can. J. Chem.*, 53 (1975) 3462.
- 35 L.S. Meriwether, M.F. Leto, E.C. Colthup und G.W. Kennerly, *J. Org. Chem.*, 27 (1962) 3930.
- 36 S.J. Tremont und R.G. Bergman, *J. Organomet. Chem.*, 140 (1977) C12.
- 37 J.M. Huggins und R.G. Bergman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 103 (1981) 3002.
- 38 H. Schenkluhn, H. Bandmann, R. Berger und E. Hübinger, *Trans. Met. Chem.*, 6 (1981) 287.
- 39 C.A. Tolman, D.W. Reutter und W.C. Seidel, *J. Organomet. Chem.*, 117 (1976) C30.
- 40 H.N. Rydon und B.L. Tonge, *J. Chem. Soc.*, (1956) 3043.
- 41 K. Dimroth und R. Ploch, *Chem. Ber.*, 90 (1957) 801.