### Über die katalytische Umwandlung von Olefinen, VIII [1]

# "Nacktes" Nickel als Katalysator bei der Umalkylierung von Aluminiumtrialkylen mit $\alpha$ -Olefinen

The Catalytic Conversion of Olefins, VIII [1]

"Naked"-Nickel as a Catalyst for the Transalkylation of Aluminium Trialkyls with  $\alpha$ -Olefins

Karl Fischer, Klaus Jonas, Alfred Mollbach und Günther Wilke\* Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, D-4330 Mülheim a.d. Ruhr, Kaiser-Wilhelm-Platz 1

Herrn Prof. Dr. Roland Köster zum 60. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. 39b, 1011-1021 (1984); eingegangen am 23. März 1984

Nickel Catalysis, Nickel-Olefin Complexes, Aluminium Alkyls

Nickel(0)-olefin complexes such as tris(ethylene)nickel(0) (4), tris(bicycloheptene)nickel(0) (6), *all-trans*(cyclododecatriene)nickel(0) (26), tris(stilbene)nickel(0) (27) and bis(cyclooc-tadiene)nickel(0) (23) are highly active homogeneous catalysts for the transalkylation of aluminium trialkyls with  $\alpha$ -olefins. After completion of the reaction the nickel(0) can be removed in the form of Ni(CO)<sub>4</sub> by reaction with CO. Characteristic for the catalytic reaction is the formation of olefin-nickel- $\pi$ -bonds and Ni–C–Al multi-centre-bonds. The mechanism of the reaction is discussed with the help of models.

1973 haben wir [2] zusammenfassend über den 1953 von K. Ziegler und E. Holzkamp [3] entdeckten, sogenannten "Nickel-Effekt" berichtet und dabei die Entdeckungsgeschichte, die Reduktion von Nickel(II)verbindungen mit Aluminiumalkylen, das Auftreten von Nickelhydriden sowie durch Nickel ausgelöste Reaktionen behandelt, aufgrund deren der Versuch zu einer mechanistischen Deutung des Effektes unternommen werden konnte. Dem "Nikkel-Effekt" kommt besondere historische Bedeutung zu, da einerseits mit seiner Entdeckung die Entwicklung der Ziegler-Katalysatoren [4] begann, und da er andererseits im Lichte neuerer Erkenntnisse nach wie vor sowohl akademisches als auch technisches Interesse besitzt.

Aufgrund experimenteller Befunde sind wir zu der Auffassung gelangt, daß die unter dem Einfluß von Nickel ablaufende "Verdrängung" [5] von  $\alpha$ -Olefinen aus höheren Aluminiumtrialkylen, wie man sie z.B. aus Aluminiumtriethyl (1) und Ethen (2) im Zuge der "Aufbaureaktion" [6] technisch verwirklichen kann, durch Ethen (2) (Schema 1) innerhalb eines Komplexes (3) stattfindet, der aus "nacktem Nickel" [7], Aluminiumtrialkyl und Ethen gebildet wird (Schema 2).

Schema 1.

$$Al-C_2H_5 + xC_2H_4 \rightarrow Al(CH_2CH_2)_x - C_2H_5$$

$$\frac{C_2H_4}{Ni}Al - C_2H_5 + CH_2 = CH - (CH_2CH_2)_{x-1} - C_2H_5$$

Schema 2.



Hauptmerkmale des Strukturvorschlages [2] für diesen Komplex sind

- a) die  $\pi$ -Komplexbindung zwischen dem Ni-Atom und Ethenmolekülen
- b) eine Mehrzentrenbindung zwischen dem Ni-Atom und dem Al-Atom des Aluminiumtrialkyls über ein  $\alpha$ -C-Atom eines Alkylrestes.

<sup>\*</sup> Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. G. Wilke. 0340-5087/84/0800-1011/\$ 01.00/0

Die eigentliche "Verdrängung" soll innerhalb dieses Komplexes im Sinne einer Umorientierung der betreffenden Bindungen, möglicherweise gemäß einer elektrocyclischen Reaktion, ablaufen.

Diese modellmäßigen Vorstellungen werden später noch näher zu erläutern sein. Zunächst ist jedoch eine Reihe von experimentellen Befunden zu behandeln, die hierfür die Grundlage bilden.

1. Daß Ethen mit Nickel(0)  $\pi$ -Komplexe bildet, konnte am eindrucksvollsten durch die Synthese des Tris(ethen)nickel(0) (4) [8] gezeigt werden. Die Ethenmoleküle sind sehr wahrscheinlich trigonal planar um das Ni-Atom angeordnet. Hinweise hierauf geben die röntgenographisch bestimmten Strukturen des (C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>3</sub>PNi(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (5) [9, 10] und des Tris(bicyclohepten)nickel(0) (6) [11] (siehe Schema 10) sowie die sich aus Modellbetrachtungen ergebende Struktur von *all-cis*-Cyclododecatriennickel(0) (7) [12]. In allen drei Nickel(0)-Olefin-Komplexen liegen die C- Atome der komplexgebundenen Doppelbindungen praktisch in einer Ebene mit dem Ni-Atom. Beim Übergang des 16e-Komplexes **4** in den 16e-Komplex **5** wird ein Ethenmolekül durch ein Phosphanmolekül verdrängt. Demgegenüber ist von **7** bekannt, daß es als 16e-Komplex mit  $(o-C_6H_5-C_6H_4O)_3P$  unter Addition zum 18e-Komplex  $(o-C_6H_5-C_6H_4O)_3$ -PNi(ccc-C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>) (**7a**) reagiert [12].

2. Mehrzentrenbindungen zwischen Nickel(0) und metallorganischen Verbindungen von Hauptgruppenmetallen konnten bereits in einer Reihe von Komplexen durch Röntgenstrukturanalyse nachgewiesen werden [13].

Im gegebenen Zusammenhang sind zwei Nickelverbindungen zu erwähnen, die sich formal vom Nikkel(II) ableiten und als Liganden  $\eta^3$ -Allyl- und  $\sigma$ -Alkyl-Gruppen enthalten.  $\eta^3$ -Pentenylnickelmethyl (8) [14a, b] ist dimer und hat laut Röntgenstrukturanalyse folgende Struktur [14c]:



Mit Trimethylaluminium (9) reagiert der laut Massenspektrum auch in der Gasphase dimer vorliegende Nickelkomplex 8 zum Nickel-Aluminium-Komplex 10 [14b].

Schema 4.



**10** zeigt im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum bei tiefen Temperaturen drei Signale für die Protonen der an den Metallatomen gebundenen Methylgruppen (2:1:1), bei Raumtemp. nur ein Signal, d. h. die Methylgruppen tauschen dann ihre Plätze schnell aus. Bemerkenswert ist in jedem Fall, daß offenbar das Mischdimere (10) stabiler ist als die Eigendimeren 8 und 9, d. h. die Wechselwirkung des Aluminiumtrialkyls mit dem Ni-Atom über die CH<sub>3</sub>-Gruppen ist energetisch stark begünstigt. 10 zeigt somit formal bereits die oben für 3 typischen Merkmale a) und b), jedoch nicht im Sinne eines Nickel(0)-Komplexes, obwohl man davon ausgehen kann, daß die Ladung am Ni-atom in 3 bzw. 10 nicht allzu verschieden sein wird.

Besonders eindrucksvolle Modellverbindungen für **3** sind zwei Nickelkomplexe, die aus **4** und Lithiumalkylen in Gegenwart von Pentamethyldiethentriamin (PMDTA) entstehen. Aus **4** und LiCH<sub>3</sub> (**11**) bildet sich ein PMDTA · LiCH<sub>3</sub>Ni(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(**12**), dessen Struktur röntgenographisch ermittelt wurde [15a].





Wie für 3 gefordert, enthält 12 komplexgebundene Ethenmoleküle sowie eine Mehrzentrenbindung Ni-C-Li. Laut <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum analog aufgebaut ist die homologe Verbindung 14 mit  $\text{LiC}_4\text{H}_9$ 

(13). Im Komplex 14 ist es das  $\alpha$ -C-Atom von 13, das Nickel mit Lithium im Sinne einer Mehrzentrenbindung verknüpft:

Schema 6.

Ni(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub> + LiC<sub>4</sub>H<sub>9</sub> + PMDTA 4 13 CH<sub>3</sub> H<sub>2</sub>C  $CH_2$   $CH_2$   $CH_2$  NH<sub>2</sub>C  $CH_2$  N

Bei 0 °C reagiert **14** mit Ethen zu **15**, d.h. der Ersatz der Butylgruppe durch eine Ethylbrücke führt im Sinne des "Nickel-Effektes" zur Freisetzung von 1-Buten [15b].

3. Tris(ethen)nickel(0) (4) ist besonders in Lösung sowohl thermisch als auch gegenüber Verunreinigungen wie Sauerstoff äußerst empfindlich. Setzt man jedoch  $Al(C_2H_5)_3$  (1) zu, so beobachtet man eine deutliche Stabilisierung, ohne daß eine Reaktion erkennbar wäre. Auch zeigt das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum einer solchen Mischung, daß beide Komponenten unverändert vorliegen. Behandelt man das 1:1-Gemisch bei Temperaturen < -50 °C mit Ethen-d<sub>4</sub> (16), so tritt im wesentlichen Austausch mit den Ethenmolekülen in 4 ein. Die aluminiumorganische Komponente 1 bleibt dabei praktisch unverändert. Erst beim Aufwärmen auf 0 °C unter Ethen-d<sub>4</sub>-Atmosphäre kommt es zur statistischen Verteilung der H- bzw. D-Atome sowohl in den Ethenmolekülen von 4 als auch in den Ethylgruppen von 1, wie massenspektrometrische Analysen der Gasphase zeigten. Schema 7.

Ni[C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>]<sub>3</sub> + zC<sub>2</sub>D<sub>4</sub> + Al[C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>]<sub>3</sub> 
$$\leq -50 \ ^{\circ}C$$
  
4 16 1

 $\frac{\text{Ni}[C_2H_4]_x[C_2D_4]_y + yC_2H_4 + [z-y]C_2D_4 + \text{Al}[C_2H_5]_3}{\ge -50 \text{ °C}} \xrightarrow{\text{Ni}[C_2(H/D)_4]_3 + zC_2(H/D)_4 + (z-y)C_2(H/D)_5]_3}$ 

Im Sinne von Schema 2 ist der 1. Schritt dieses Vorganges folgendermaßen zu formulieren:

Schema 8.



Der im Schema 8 wiedergegebene erste Reaktionsschritt wiederholt sich vielfach und führt damit zur statistischen Verteilung, da alle H- und D-Atome einbezogen werden. Der Isotopeneffekt wurde nicht bestimmt.

Ähnlich, aber zu einem bevorzugt auf einer Seite liegenden Gleichgewicht verläuft die Umsetzung von 4 mit Tri-*n*-butylaluminium (17) (4:17 = 1:1) [2].

Schema 9.

$$Ni[C_2H_4]_3 + Al[C_4H_9]_3 \rightleftharpoons Al[C_2H_5]_3 + [3C_4H_8 + Ni]$$
4
17
1

Gemäß Schema 9 entsteht **1**, während das Buten von Nickel(0) möglicherweise komplexgebunden wird. Ein definierter Komplex ist bisher nicht isoliert worden. Elementares Nickel wird nicht abgeschieden.

Die Umsetzung nach Schema 9 war das erste Beispiel dafür, daß ein definierter Nickel(0)-Olefin-Komplex stöchiometrisch mit einem Aluminiumtrialkyl im Sinne einer "Verdrängung" reagiert. Daß das Gleichgewicht weitgehend auf der rechten Seite liegt, ist vermutlich darauf zurückzuführen, daß Buten gegenüber Ethen energetisch bevorzugt ist. Die Differenz der Hydrierwärmen beider Olefine beträgt rund 3 Kcal/mol. Möglicherweise ist die Assoziationswärme von 1 geringfügig höher als die von 17, so daß auch von dieser Seite her die Reaktion gefördert wird. Mit 2 und 17 im Überschuß verläuft diese Umalkylierung katalytisch (s. Exp. Teil). 4. Über den sterischen Verlauf derartiger Verdrängungsreaktionen gibt die Umsetzung von **17** mit Tris-(bicyclohepten)nickel(0) (**6**) wichtige Hinweise. Schema 10 zeigt die röntgenographisch ermittelte Kristallstruktur von **6** [11].

Schema 10.



Die sechs C-Atome der drei Doppelbindungen liegen praktisch in einer Ebene mit dem in *exo*-Stellung gebundenen Ni-Atom. Zwei der drei Brücken-CH<sub>2</sub>-Gruppen sind unterhalb und eine oberhalb dieser Ebene angeordnet. Al(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub> (**17**) reagiert mit **6** in der Weise, daß das Al-Atom bevorzugt in die *exo*-Stellung eintritt, was durch nachfolgende Oxidation mit Sauerstoff und Hydrolyse zum Norbornanol (**18**) (*exo*:*endo* = 4:1) bewiesen ist [2].

Schema 11.



Bemerkenswert ist, daß Bicyclohepten bei Raumtemp. mit **17** praktisch nicht reagiert. Erst unter dem Einfluß des Nickels tritt Reaktion ein. Daß bevorzugt *exo*-Norbornanol (**18**) entsteht, zeigt, daß sich das Al-Atom der Doppelbindung von der dem Ni-Atom zugewandten Seite her nähert.

#### Katalytische Reaktionen

Der "Nickel-Effekt" ist ursprünglich als ein Effekt einer durch metallisches bzw. kolloidales Nickel ausgelösten Co-Katalyse gedeutet worden [3a], die sich erstmals bei einer in eine Dimerisation des Ethens ausweichenden Aufbaureaktion bemerkbar machte. Wir konnten zeigen, daß "reine" Nickel(0)-Olefin-Komplexe in homogener Phase die Umalkylierung von Aluminiumtrialkylen mit  $\alpha$ -Olefinen katalysieren, ohne daß eine Ausscheidung von metallischem Nickel beobachtet wird. Das Nickel ist offensichtlich als "nacktes" Nickel [7], also in monoatomarer Form, aktiv. Damit stimmt überein, daß wir das in katalytischen Mengen eingesetzte Nickel nach beendeter Reaktion aus dem Gemisch von Aluminiumtrialkyl und Olefin bei Normaldruck mit Hilfe von Kohlenmonoxid in Form von Ni(CO)<sub>4</sub> wieder abtrennen können. Dies ist zugleich eine technisch interessante Variante, da es auf diesem Wege gelingt, z. B. aus Al $(i-C_4H_9)_3$  (21) und 1-Octen (22) unter sehr milden Bedingungen ein hochreines Tri-noctylaluminium (19) herzustellen, das seinerseits zur Darstellung von Tetra-n-octylzinn (20) verwendet werden kann.

Die Reaktionen gemäß Schema 7, 9 und 11 lassen sich ohne weiteres katalytisch ausführen, wenn man dem Gemisch von Aluminiumtrialkyl und Olefin katalytische Mengen eines Nickel(0)-Olefin-Komplexes (Al:Ni =  $10^2$  bis  $10^3$ :1) zusetzt. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit haben wir vor allem die katalytische Umwandlung von Al(*i*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub> (**21**) mit  $\alpha$ -Olefinen in Aluminiumtri-*n*-alkyle unter dem katalytischen Einfluß verschiedener Nickel(0)-Olefin-Komplexe studiert. Insbesondere das System Al(*i*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub> (**21**)/1-Octen (**2**) interessierte in diesem Zusammenhang. Die Umsetzung von **21** mit **22** gelingt thermisch bei 120–140 °C [16].

Schema 12. Al $[i-C_4H_9]_3 + 3 C_8H_{16} \xrightarrow{120-140 \circ C}$ 21 22 Al $[C_8H_{17}]_3 + 3 i-C_4H_8$ 

Unter diesen Bedingungen entstehen aber auch gewisse Anteile an Produkten mit  $C_{16}H_{33}$ -Resten durch Addition von Al-C-Bindungen von **19** an **22**. Technisch sind diese Produkte unerwünscht. Diese Nebenreaktion kann vollkommen vermieden werden, wenn man wie folgt verfährt: Man löst in Octen-(1) (**22**) kleine Mengen (COD)<sub>2</sub>Ni (**23**) und fügt dann bei 0 °C Al(i-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub> (**21**) zu (**22**:**21**:**23** = 6:1:0,005). Bereits nach 1–2 h bei 0 °C ist die Umsetzung praktisch quantitativ. Zieht man Isobuten und überschüssiges Octen ab, so bleibt praktisch reines **19** zurück, das nur noch das eingesetzte Nickel enthält und laut Al-Wert und Hydrolyse mindestens 99-proz. ist. Dieses Ergebnis verdeutlicht die bemerkenswerte katalytische Aktivität des homogen gelösten "nackten" Nikkels.

In einer besonderen Versuchsreihe haben wir unter verschiedenen Bedingungen das Nickel aus der Mischung entfernt, indem wir nach Beendigung der Umsetzung durch das auf 50 °C erwärmte Reaktionsprodukt einen CO-Strom geleitet haben. *Ca.* 65% des eingesetzten Nickels konnten in einer Kühlfalle als Ni(CO)<sub>4</sub> nachgewiesen werden. Letzte Spuren wurden offenbar recht stark festgehalten. Bei einem anderen Ansatz konnten bei 120 °C 94% des Nickels auf diesem Wege abgetrennt werden, dabei wurden allerdings im Protolyseprodukt *ca.* 4% C<sub>16</sub>-KW gefunden. Beträgt das Ausgangsverhältnis Al:Ni = 1:0,001, dann sind die nach CO-Behandlung bei 50 °C zurückbleibenden Ni-Mengen zu vernachlässigen.

Ganz analog wie 1-Octen reagieren 1-Hexen oder Vinylcyclohexen. Keine Reaktion wird mit Cycloocten oder 2-Ethylhexen-(1) beobachtet.

1,5-Hexadien (24) liefert unter den angegebenen Bedingungen ein Produkt (25), wobei *ca.* zwei Äquivalente Isobuten freigesetzt werden. Die Hydrolyse liefert Isobutan und Methylcyclopentan. Diese Cyclisierung haben bereits K. Ziegler und H.-G. Gellert beobachtet [17].

Schema 13

$$\begin{array}{c} \operatorname{Al}[i-C_{4}H_{9}]_{3} + 2 \operatorname{CH}_{2}=\operatorname{CH}-\operatorname{CH}_{2}-\operatorname{CH}_{2}-\operatorname{CH}=\operatorname{CH}_{2}\\ \begin{array}{c} \mathbf{21} & \mathbf{24} \\ \hline 0 \ ^{\circ}\operatorname{C/Ni}(\operatorname{O}) \\ \hline -2 \ C_{4}H_{8} \end{array} i - C_{4}H_{9}\operatorname{Al} [\operatorname{CH}_{2}-\overbrace{\mathbf{25}}]_{2} \\ \begin{array}{c} \mathbf{25} \end{array} \right]_{2} \end{array}$$

Nach Addition an eine der beiden Doppelbindungen des 1,5-Hexadiens ist die Wechselwirkung der so entstandenen Al-C-Bindung mit der zweiten Doppelbindung räumlich derartig begünstigt, daß sofort Ringschluß eintritt. Die sterischen Verhältnisse in **25**  behindern offenbar eine weitere Komplexierung am Nickel, so daß die Umalkylierung unter den angewandten Bedingungen nicht vollständig verläuft.

Als Ni-Komplexe wurden überprüft: Ni(cod)<sub>2</sub> (23), Ni(cdt) (26), Tris(norbornen)nickel (6) und Tris(stilben)nickel (27). Alle Komplexe zeigen die gleiche katalytische Aktivität. Ni<sub>2</sub>(COT)<sub>2</sub> (28) scheint nicht aktiv zu sein. Als zweikerniger Sandwich-Komplex ist 28 offenbar zu stabil. Darüber hinaus wurde ein Co-Komplex, das  $\eta^3$ -Cyclooctenylcyclooctadiencobalt (29) [22], eingesetzt, der sich ebenfalls als katalytisch aktiv erwies.

Das Nickel(0) verliert seine katalytische Aktivität für die Umalkylierung, wenn mehr als eine Koordinationsstelle durch Phosphanmoleküle besetzt ist. Von besonderem Interesse ist die Desaktivierung durch Dialkylaluminiumhydrid, die beobachtet wird, wenn man **23** und hydridhaltiges Aluminiumtrialkyl einsetzt. Soll ein solches Produkt umalkyliert werden, so muß der Hydridanteil zunächst ohne Nickel mit Olefin umgesetzt werden. Worauf diese Deaktivierung beruht, ist bisher nicht eindeutig geklärt, jedoch deutet vieles darauf hin, daß das Hydrid-H-Atom die Koordinationsstelle blockiert, die für eine Umalkylierung gemäß Schema 8 vom  $\alpha$ -C-Atom eines Alkylrestes besetzt werden muß.

Unterstützt wird diese Deutung durch Befunde, daß Nickel(0) hydridische H-Atome zu koordinieren vermag [18] und z. B. Ni(cdt) (**26**) bei -78 °C mit (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>AlH (**30**) ein 1:1-Addukt (**31**) bildet [19], in dem Nickel und Aluminium über ein Hydrid-H-Atom verknüpft sind. Bei -60 °C zersetzt sich **31**, wobei die Al-H-Bindung an eine C=C-Doppelbindung addiert wird. Entsprechend reagiert Ni(cod)<sub>2</sub> (**23**) bei Raumtemp. sogar exotherm mit (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>AlH (**30**). Die Hydrolyse des Produktes liefert Cyclooctan, d. h. die komplexgebundenen Doppelbindungen sind für die Hydroaluminierung stark aktiviert, denn 1,5-Cyclooctadien reagiert ohne Nickel erst bei etwa 80 °C mit **30**, und in diesem Fall entsteht bei der Hydrolyse [3.3.0]-Bicyclooctan [20].

Diese durch Nickel ausgelösten Additionen von Al-H-Bindungen an C=C-Doppelbindungen stehen in einem gewissen Widerspruch zu der oben erwähnten Desaktivierung. Geht man jedoch von der Annahme aus, daß komplexgebundenes Olefin zunächst stöchiometrisch abreagiert, dann aber die Koordinationsstellen statt durch Olefin durch Hydrid besetzt werden, so werden Aktivierung und Desaktivierung verständlich. Bei katalytisch ablaufenden Verdrängungsreaktionen beobachtet man, daß die aus dem Aluminiumtrialkyl verdrängten  $\alpha$ -Olefine zum Teil unter Isomerisierung in die thermodynamisch stabileren Olefine mit mittelständiger Doppelbindung übergehen. Es ist daher zu vermuten, daß der die Verdrängung bewirkende Katalysator zusätzlich auch eine Olefin-Isomerisierung auszulösen vermag.

#### Modellbetrachtungen zum Mechanismus

Schema 2 gibt die Umalkylierung an einem tetraedrisch koordinierten Nickel(0) wieder. Die Komplexe **12**, **14** und **15**, die als charakteristische Modellverbindungen erwähnt worden sind, enthalten jedoch trigonal planar koordiniertes Nickel(0) mit zwei Ethenmolekülen und einer verbrückenden Alkylgruppe als Liganden. Die folgende Diskussion beschränkt sich daher nur auf den Fall der trigonalen Koordination.

Unter Berücksichtigung röntgenographisch ermittelter Bindungslängen und -winkel in **12** kann für die Umsetzung von **4** mit **17** ein Modell konstruiert werden, an dem sich die Umalkylierung nachvollziehen läßt.

Zunächst wird 17 über ein a-C-Atom unmittelbar an das Ni-Atom von 4 oder nach Ablösung eines Ethenmoleküls koordiniert. Im ersten Fall wird nachträglich ein Ethen abgespalten. Auf beiden Wegen entsteht ein trigonal planarer Komplex in Analogie zu 12, 14 und 15. Die Ni-C<sub>Ethen</sub>-Abstände betragen ~2 Å, der Ni- $C_{Alkyl}$ -Abstand ebenfalls ~2 Å und der Ni Al-Winkel der Mehrzentrenbindung ~78°. Durch Rotation eines Ethenmoleküls um die Achse der Komplexbindung aus der trigonal planaren Anordnung heraus lassen sich ein  $\beta$ -H-Atom der Butylgruppe sowie das Al-Atom den Ethen-C-Atomen ohne weiteres auf einen Abstand von ebenfalls ~2 Å nähern. Aus dieser Konstellation heraus kann die Umorientierung der Bindungen - möglicherweise im Sinne eines konzertierten Prozesses - erfolgen. Jetzt ist 1-Buten komplexgebunden, und eine Ethylgruppe steht in der Mehrzentrenbindung. Nach Schema 14 liegt das Gleichgewicht auf dieser Seite, jedoch kann der Vorgang zum Ausgangspunkt zurücklaufen. Tritt die Rückreaktion nach Rotation des Buten-1 um die Achse der Komplexbindung ein, so wird im Sinne einer Al $\rightarrow$ C<sub>2</sub>-Addition ein sec.-Butylaluminium gebildet, das im nächsten Schritt sowohl 1-Buten als aber auch 2-Buten liefern kann, je nachdem, ob ein  $\beta$ -H-Atom der benachbarten CH<sub>3</sub>- oder CH<sub>2</sub>-Gruppe übertragen wird. Dieses Schema macht den Ablauf der unter bestimmten Bedingungen zu beobachtenden Olefinisomerisierung verständlich. Darüber hinaus wird klar, daß die Umalkylierung katalytisch ablaufen kann, wenn das Buten durch Ethen und  $Al(C_2H_5)_3$ (1) durch  $Al(n-C_4H_9)_3$  (17) verdrängt werden. Analoge Vorgänge gelten für die katalytische Umalkylierung von  $Al(i-C_4H_9)_3$  (21) mit  $\alpha$ -Olefinen wie z. B. 1-Octen (22).



#### **Experimenteller** Teil

Alle Arbeiten wurden unter Argon durchgeführt. Die Darstellung der Nickel-Olefin-Komplexe Ni( $C_2H_4$ )<sub>3</sub> (4) [8, 19], Ni(cod)<sub>2</sub> (23) [21], Ni(cdt) (26) [21] und  $\eta^3$ -Cyclooctenylcobalt-1,5-cyclooctadien (29) [22] erfolgte nach Literaturangaben. Die Zusammensetzung von Gasgemischen wurde massenspektrometrisch ermittelt. Dazu bestimmte man zuvor die Volumina der jeweils zu analysierenden Gasgemische bei Raumtemperatur an der Gasbürette. Dementsprechend wurde bei der Berechnung von Äquivalentmengen ein Molvolumen von 24,0 l zugrunde gelegt.

1. Umsetzung von  $Ni(C_2H_4)_3$  (4) mit  $Al(C_2H_5)_3$  (1) und  $C_2D_4$  (16)

Ein Glasgefäß, in dem sich eine auf -50 °C abgekühlte Mischung von 290 mg (2,03 mmol) **4**, 230 mg

Probe	Temp.	Zusammensetzung [%]					
	[°C]	$C_2D_4$	$C_2D_3H$	$C_2 D_2 H_2$	$C_2DH_3$	$C_2H_4$	
1	-50	57	9	_	7	27	
2	-40	53	11	2	9	25	
3	0	8	21	32	27	12	
Berechnet*		6,25	25	37,5	25	6,25	

\* Berechnet unter der Annahme, daß kein Isotopeneffekt die statistische Verteilung von H- und D-Atomen auf die Ethenmoleküle und die Ethylgruppen beeinflußt und daß das H/D-Verhältnis in der Mischung genau 1:1 ist, statt wie im Ansatz 1,1:1. Das eingesetzte D-Ethen enthielt 96,7% C<sub>2</sub>D<sub>4</sub> und 3,3% C<sub>2</sub>D<sub>3</sub>H.

(2,02 mmol) **1** und 295 ml (12,3 mmol) **16** in 5 ml d-Toluol befand, wurde direkt an ein Massenspektrometer angeschlossen. Im Verlauf von 2 h ließ man unter Rühren auf 0 °C kommen, entnahm bei vier verschiedenen Temperaturen Gasproben und bestimmte die Zusammensetzung.

2. Umsetzung von Ni $(C_2H_4)_3$  (4) mit Al $(n-C_4H_9)_3$  (17)

a) Zu 190 mg (1,33 mmol) **4** in 30 ml Toluol wurden bei -78 °C 0,95 ml (3,91 mmol) **17** gegeben. Anschließend ließ man die Reaktionslösung 1 h bei 0 °C stehen, gab 3,2 g (12,2 mmol) Triphenylphosphan sowie bei -78 °C Methanol im Überschuß zu. Nachgewiesen wurden 7,78 mmol Butan, 3,08 mmol Ethan (77% d. Th.) sowie 2,62 mmol 1-Buten (66% d. Th.).

b) Bei -78 °C wurden zu 136 mg (0,95 mmol) **4** 0,7 ml (2,88 mmol) **17** gegeben. Man ließ 1 h bei 0 °C stehen und gab anschließend bei -78 °C Methanol im Überschuß zu. Nachgewiesen wurden 6,08 mmol Butan, 2,04 mmol Ethan (72% d.Th.) sowie 2,49 mmol 1-Buten (87% d.Th.).

3. Ni $(C_2H_4)_3$  (4) als Katalysator für die Umalkylierung von Al(n- $C_4H_9)_3$  (17) mit Ethen (2)

Eine auf -78 °C gekühlte Lösung von 15 mg (0,1 mmol) **4** in 30 ml Xylol wurde mit 570 mg (2,87 mmol) **17** versetzt (Al:Ni = 28,7:1). Man gab 14,1 mmol **2** zu (**2:17** = 4,9:1), rührte die Reaktionslösung 1 h bei 0 °C und gab anschließend bei -78 °C Methanol im Überschuß zu. Nachgewiesen wurden 8,03 mmol Ethan (93% d. Th.), 0,3 mmol Butan sowie 8,2 mmol 1-Buten (95% d. Th.) und 7,04 mmol nicht umgesetztes **2**.

## 4. Ni(cdt) (**26**) als Katalysator für die Umalkylierung von Al(n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub> (**17**) mit Ethen (**2**)

Eine auf -78 °C gekühlte Lösung von 25 mg (0,11 mmol) **26** in 30 ml Xylol wurde mit 570 mg (2,87 mmol) **17** (Al:Ni = 26:1) versetzt. Anschlie-

ßend gab man 14,6 mmol 2 zu (2:17 = 5,1:1), rührte 1 h bei 0 °C und gab anschließend bei -78 °C Methanol im Überschuß zu. Nachgewiesen wurden 7,82 mmol Ethan (90% d. Th.), 0,77 mmol Butan sowie 8,25 mmol 1-Buten (95% d. Th.) und 7,49 mmol nicht umgesetztes **2**.

5. Ni(cod)<sub>2</sub> (**23**) als Katalysator für die Umalkylierung von HAl(i-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub> (**21a**) mit 1-Octen (**22**) (Ni:Al:C<sub>8</sub> = 1:200:1200)

a) Zu 48,6 mg (0,177 mmol) **23** wurde eine auf -10 °C gekühlte Lösung von 23,8 g (212 mmol) **22** und 5,03 g (35,4 mmol) **21a** zugesetzt. **23** löste sich, und die gelbe Lösung wurde rasch braun. Die Mischung blieb 22 h bei -10 °C stehen. Nach Zersetzung einer Probe mit *i*-Propanol ergab die GC-Analyse der Produkte (Isobutan, *n*-Octan) einen Umsatz von 26%.

b) 24,24 g (216 mmol) **22** wurden mit 5,12 g (36 mmol) **21a** 2 h auf 60 °C erwärmt, dann auf -10 °C abgekühlt und mit 49,5 mg (0,18 mmol) **23** versetzt. Nach 120 min betrug der Umsatz 97%, bestimmt durch GC nach Zersetzung mit *i*-Propanol, d. h. unter diesen Bedingungen entstand Al(n-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)<sub>3</sub> (**19**) praktisch quantitativ.

c) 298 g (2,1 mol) 21 a wurden mit 700 g (6,24 mol) 22 3 h auf 60-70 °C erwärmt, dann auf 0 °C abgekühlt und mit einer auf 0 °C gekühlten Lösung von 0,284 g (1,03 mmol) 23 versetzt. Nach 22 h bei 0 °C wurden 223,4 g i-Buten, 95% d. Th., abgezogen. Im HV wurden 654 g überschüssiges Octen, 94,2% d. Th., (87,4% 1-Octen, 12,6% Isomere) abdestilliert. Bei 0-20 °C wurde in den Rückstand CO bis zum Verschwinden der Gelbfärbung eingeleitet. Das entstandene Ni(CO)<sub>4</sub> wurde z.T. mit dem CO-Strom, zum Schluß im Vakuum entfernt und in einer Kühlfalle gesammelt, mit Br2 umgesetzt und Nickel-titrimetrisch bestimmt. Gef. 64% der eingesetzten Menge. Der Rückstand von 754 g besteht aus Al $(n-C_8H_{17})_3$ (19), 98% d. Th. (Ber. Al7, 37%, Gef. Al7, 30%). Bei der Protolyse einer Probe fielen 0,1% i-Butan, 1,5% 1-Octen und 98.2% n-Octan an.

6. Ni(cod)<sub>2</sub> (**23**) als Katalysator für die Umalkylierung von Al(*i*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub> (**21**) mit  $\alpha$ -Olefinen

a) Mit 1-Octen (22) (Ni:Al: $C_8 = 1:200:1224$ ) bei 0 °C. Zu einer auf 0 °C gekühlten Lösung von 57 mg (0,21 mmol) 23 in 28,8 g (257 mmol) 22 wurden unter Rühren im Verlauf von 10 min 8,32 g (42 mmol) 21 zugetropft. Nach 2 h bei 0 °C wurde das entstandene Isobuten in eine Kühlfalle (-78 °C) abgezogen. Es wurden 6,6 g reines Isobuten (93% d.Th.) erhalten.

Anschließend wurde bei -78 °C bis +20 °C durch die vom Isobuten befreite Reaktionsmischung CO geleitet, das Ni(CO)<sub>4</sub> in einer mit fl. N<sub>2</sub> gekühlten Falle aufgefangen und anschließend mit Brom aufgeschlossen. Die Nickelbestimmung mit einer 0,01 N Komplexon-III-Lösung ergab, daß 65% des eingesetzten Nickels als Ni(CO)<sub>4</sub> abgetrennt waren. Bis zu 95% des eingesetzten Nickels ließen sich entfernen, wenn das Reaktionsgemisch bei höheren Temperaturen (50–120 °C) mit CO behandelt wurde.

Das zur Umalkylierung von **21** im Überschuß eingesetzte 1-Octen (**22**:**21** = 6,1:1) wurde im HV bei 20 °C abgezogen. Man erhielt 14,4 g Kondensat (98% d.Th.), das zu 92,5% aus **22** und zu 7,5% aus isomeren Octenen bestand.

Als Rückstand verblieben 15,3 g Al( $C_8H_{17}$ )<sub>3</sub> (19) (99% d. Th.) (Ber. Al 7,36%, Gef. Al 7,25%). Eine Probe von 19 wurde nach der Vorschrift Schering AO 3,2 mit HCl umgesetzt; dabei erhielt man die berechnete Menge *n*-Octan.

b) Mit 1-Octen (22) (Ni:Al:C<sub>8</sub> = 1:1000:6000) bei -10 °C. 7,86 g (39,62 mmol) 21 wurden zusammen mit 26,68 g (237,7 mol) 22 2 h auf 60 °C erwärmt, anschließend auf -10 °C gekühlt und mit 10,9 mg (0,0396 mmol) 23 versetzt. Temperaturanstieg kurzzeitig auf -6 °C. Die Mischung wurde bei -10 °C gehalten. Der Umsatz wurde wie oben in Abhängigkeit von der Zeit bestimmt:

Reaktionszeit (min)0306090150270330Umsatz (%)19465765769397

c) Mit 1-Octen (22) (Ni:Al: $C_8 = 1:200:1200$ ) bei 0 °C. 5,7 g (28,8 mmol) 21 wurden wie unter b) mit 19,4 g (173 mmol) 22 vorbehandelt und dann bei 0 °C mit 40 mg (0,144 mmol) 23 zur Reaktion gebracht. Wie unter b) wurde der Umsatz in Abhängigkeit von der Zeit bestimmt:

Reaktionszeit (min	1) O	30	60	90
Umsatz (%)	10	61,5	97,5	99,2

d) Mit 1-Hexen (**32**) (Ni:Al:C<sub>6</sub> = 1:240:1469) bei 0 °C. 21,6 g (257 mmol) **32** wurden mit 8,32 g (42 mmol) **21** und 48 mg (0,175 mmol) **23** 2 h bei 0 °C gerührt. Danach konnten 6,7 g (95% d. Th.) Isobuten abgezogen werden. 51% des Nickels ließen sich wie oben als Ni(CO)<sub>4</sub> entfernen. Überschüssiges Olefin (86%) wurde im HV abgezogen. Rückstand 12,9 g statt 11,8 g nach Th. (Ber. Al 9,55%, Gef. Al 8,39%). Protolyse: 84,8% *n*-Hexan, 14,6% 1-Hexen, d. h., das Produkt war nicht vollständig von 1-Hexen befreit.

e) Mit 4-Vinylcyclohexen (**33**) (Ni:Al:VCH = 1:162:988) bei 0 °C. In 27,8 g (257 mmol) **33** wurden 71,2 mg (0,26 mmol) **23** gelöst, die Lösung bei 0 °C mit 8,32 g (42 mmol) **21** versetzt. Nach 20 h wurden 6,0 g *i*-Buten (85% d.Th.) abgezogen, der Rückstand mit CO behandelt. 45,6% des eingesetzten Nickels wurden als Ni(CO)<sub>4</sub> entfernt. Im HV wurden anschließend 14,6 g 98,9-proz. VCH abgezogen. Rückstand 13 g Al( $-CH_2-CH_2-C_6H_9$ )<sub>3</sub> (87,5% d.Th.; Ber. Al 7,63%, Gef. Al 7,55%). Das Protolyseprodukt einer Probe bestand zu 99% aus 4-Ethylcyclohexen.

f) Mit 1,5-Hexadien (24) (Ni:Al: $C_6 = 1:156:952$ ) bei 0 °C. 21,1 g (257 mmol) 24, 8,32 g (42 mmol) 21 und 75 mg (0,27 mmol) 23 reagierten während 5 h bei 0 °C und lieferten 5,6 g *i*-Buten (80% d. Th.). Mit CO konnten 50% des Nickels entfernt werden. Anschließend wurden 12,7 g Olefine abgezogen (80,7% 24; 19,3% Isomere und davon 15,7% *exo*-Methylencyclopentan. Rückstand 10 g (Ber. Al 10,8% für *i*- $C_4H_9Al(C_6H_{11})_2$ , Gef. Al 10,7%). Das Protolyseprodukt einer Probe bestand zu 20,4% aus *i*-Butan und 78,2% Methylcyclopentan (Ber. 33,3:66,6).

7. Versuche mit *all-trans*-Cyclododecatrien-nickel (26) bzw. *tris*-Stilbennickel (27) als Katalysator für die Umalkylierung von  $Al(i-C_4H_9)_3$  (21) mit 1-Octen (22) wurden wie unter 6.a) beschrieben ausgeführt und führten zu gleichen Ergebnissen.

8.  $\eta^3$ -Cyclooctenylcobalt-1,5-cyclooctadien (**29**) als Katalysator für die Umalkylierung von Al(*i*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub> (**21**) mit 1-Octen (**22**)

70 mg (251 mg) **29** wurden in 28,8 g (257 mmol) **22** bei 0 °C gelöst und mit 8,32 g (42 mmol) **21** versetzt. Nach 48 h wurden 6,4 g Isobuten, 90,8% d. Th. und 14,7 g Octene (51% 1-Octen und 49% Isomere) abgezogen. Rückstand 15,2 g, 98,7% d. Th. (Ber. Al 7,36%, Gef. Al 7,34%). 9. Tris-(bicyclohepten)nickel(0) (6) aus Ni(cdt) (26)

3,05 g (13,8 mmol) **26** wurden in Ether gelöst und bei -78 °C mit einer etherischen Lösung von 6,1 g (64,8 mmol) Bicyclohepten versetzt, aufgetaut und 2 h bei 0 °C gerührt. Die rote Lösung entfärbte sich, und es fielen farblose Kristalle aus, die bei -20 °C abfiltriert, zweimal mit Ether gewaschen und im HV bei -20 °C getrocknet wurden. Ausbeute 3,2 g **6** (68% d. Th.).

C<sub>21</sub>H<sub>10</sub>Ni (341,16) Ber. Ni 17,2, Gef. Ni 17,1.

10. Katalytische Umsetzung von Bicyclohepten mit Aluminiumalkylen in Gegenwart von Nickel(0)

a) 0,115 g (0,52 mmol) Ni(cdt) (**26**) wurden bei  $-78 \,^{\circ}$ C in 40 ml Toluol gelöst, mit 1,4 g (14,87 mmol) Bicyclohepten versetzt und bei 0  $^{\circ}$ C 30 min gerührt, wobei unter Bildung von **6** Entfärbung eintrat. Das Reaktionsgefäß wurde an eine Hg-Bürette angeschlossen, auf  $-78 \,^{\circ}$ C abgekühlt und die Mischung mit 0,82 g (4,13 mmol) Al(n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub> (**17**) versetzt und auf RT gebracht. Im Verlauf von 18 h konnten 192 Nml (8,56 mmol) 1-Buten abgepumpt werden, 68,9% d. Th.

- VII. Mitteilung: G. Schomburg, D. Henneberg, P. Heimbach, E. Janssen, H. Lehmkuhl und G. Wilke, Liebigs Ann. Chem. **1975**, 1667.
- [2] K. Fischer, K. Jonas, P. Misbach. R. Stabba und G. Wilke, Angew. Chem. 85, 1002 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 943 (1973).
- [3] a) K. Ziegler, H.-G. Gellert, E. Holzkamp und G. Wilke, Brennstoffchem. 35, 321 (1954), und zwar S. 322;
  b) K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil und H. Martin, Angew. Chem. 67, 541 (1955), und zwar S. 543;
  c) K. Ziegler, H.-G. Gellert, K. Zosel, E. Holzkamp,
  - J. Schneider, M. Söll und W.-R. Kroll, Liebigs Ann. Chem. **629**, 121 (1960), und zwar S. 125; d) K. Ziegler, H.-G. Gellert, E. Holzkamp, G. Wilke,
- E. W. Duck und W.-R. Kroll, ibid. 629, 172 (1960).
  [4] Siehe [3b] und K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil und H. Martin, Angew. Chem. 67, 426 (1955).
- [5] Zum Begriff "Verdrängung" siehe [3d].
- [6] Zum Begriff "Aufbaureaktion" siehe a) K. Ziegler und H.-G. Gellert, Liebigs Ann. Chem. 567, 195 (1950);
  b) K. Ziegler (Nach Arbeiten von K. Ziegler und H.-G. Gellert, zusammen mit H. Kühlhorn, H. Martin, K. Meyer, K. Nagel, H. Sauer und K. Zosel), Angew.
- Chem. 64, 323 (1952) sowie 3c) S. 124.
  [7] G. Wilke (Nach Arbeiten von B. Bogdanović, P. Borner, H. Breil, P. Hardt, P. Heimbach, G. Herrmann, H.-J. Kaminsky, W. Keim, M. Kröner, E. W. Müller, H. Müller, W. Oberkirch, J. Schneider, J. Stedefeder, K. Tanaka, K. Weyer und G. Wilke), Angew. Chem.

Die Lösung wurde mit 2 N  $H_2SO_4$  zersetzt, gewaschen, nach Neutralisation mit CaCl<sub>2</sub> getrocknet und im HV umkondensiert. 39,3 g Kondensat enthielten neben Toluol lt. GC 1,08 g (11,25 mmol) Bicycloheptan (75,7% d. Th.) sowie 0,27 g (2,87 mmol) Bicyclohepten, d. h. 14,12 mmol Bicyclus (95,8% d. Th.).

b) 0,144 g (0,423 mmol) Tris-(bicyclohepten)nickel (**6**) wurden in 40 ml Toluol bei -78 °C mit 1,4 g (14,87 mmol) Bicyclohepten und 0,78 g (3,94 mmol) Al(*i*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub> (**21**) versetzt und an einer Hg-Bürette 87 h bei RT stehen gelassen. Es ließen sich insgesamt 234 Nml (10,45 mmol) *i*-Buten abpumpen (88,5% d.Th.). Anschließend wurde in die Lösung bei 0 °C getrockneter Sauerstoff eingeleitet.

Die Mischung wurde bei 0 °C mit 2 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zersetzt, gewaschen, neutralisiert, getrocknet und im HV umkondensiert. 35,2 g Kondensat enthielten lt. GC 0,48 g (5,1 mmol) Bicyclohepten, 0,4 g (4,2 mmol) Bicycloheptan, 0,31 g (2,76 mmol) *exo*-Bicycloheptanol (**18**) sowie 0,077 g (0,69 mmol) *endo*-Bicycloheptanol (*exo:endo* = 4:1), d.s. 12,75 mmol C<sub>7</sub>-Derivate, 86,7% bezogen auf eingesetztes Bicyclohepten. Die aluminiumorganische Verbindung war demnach nur zu *ca.* 45% oxidiert.

**75,** 10 (1963), und zwar S. 15; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **2,** 105 (1963).

- [8] K. Fischer, K. Jonas und G. Wilke, Angew. Chem. 85, 620 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 565 (1973).
- [9] P. W. Jolly, I. Tkatchenko und G. Wilke, Angew. Chem. 83, 328 (1971); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 10, 328 (1971).
- [10] C. Krüger und Y.-H. Tsay, J. Organomet. Chem. 34, 387 (1972).
- [11] a) A. Yamamoto und G. Wilke, unveröffentlicht;
  b) K. Jonas, Dissertation, Universität Bochum 1968;
  c) C. Krüger, B. L. Barnett, D. J. Brauer und Y.-H. Tsay, Abstr. Sixth Int. Conf. Organomet. Chem., Massachusetts 1973, 80;
  d) siehe auch [2].
- [12] K. Jonas, P. Heimbach und G. Wilke, Angew. Chem. 80, 1033 (1968); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 7, 949 (1968).
- [13] K. Jonas und C. Krüger, Angew. Chem. 92, 513 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, 505 (1980).
- [14] a) B. Bogdanović, H. Bönnemann und G. Wilke, Angew. Chem. 78, 591 (1966); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 5, 582 (1966);
  b) H. Schenkluhn, Dissertation, Universität Bochum 1971;
  c) C. Krüger, J. C. Sekutowski, H. Berke und R.

Hoffmann, Z. Naturforsch. **33b**, 1110 (1978).

[15] a) K. R. Pörschke, K. Jonas, G. Wilke, R. Benn, R. Mynott, R. Goddard und C. Krüger, Chem. Ber., im Druck (1984). b) K. R. Pörschke, K. Jonas und G. Wilke, unveröffentlicht.

- [16] K. Ziegler, H. Martin und F. Krupp, Liebigs Ann. Chem. 629, 14 (1960).
- [17] K. Ziegler, Angew. Chem. 68, 721 (1956), und zwar S. 729.
- [18] a) K. R. Pörschke und G. Wilke, Chem. Ber., im Druck (1984).

b) W. Kleimann, K. R. Pörschke und G. Wilke, Chem. Ber., im Druck (1984).

- [19] K. Fischer, Dissertation, Universität Bochum 1973.
- [20] G. House und G. Wilke, unveröffentlicht.
- [21] B. Bogdanović, M. Kröner und G. Wilke, Liebigs Ann. Chem. **699**, 1 (1966).
- [22] H. Bönnemann, Ch. Grard, W. Kopp, W. Pump, K. Tanaka und G. Wilke, Angew. Chem. 85, 1024 (1973), und zwar S. 1029; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 964 (1973) sowie dort angegebene Literatur.