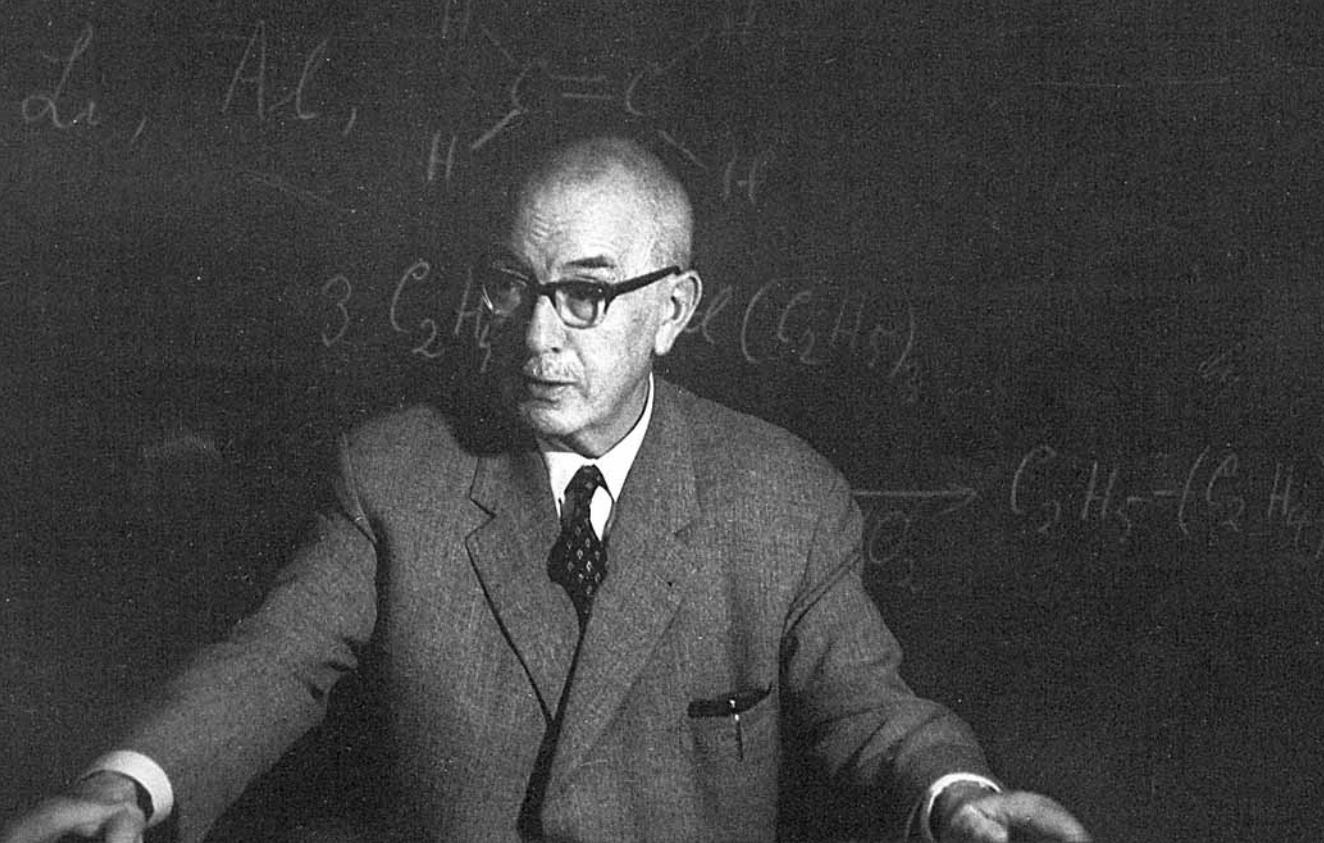


ANGEWANDTE CHEMIE

85. Jahrgang 1973

Heft 23

Seite 1001–1064



Ich habe angefangen wie der Wanderer, der in ein unbekanntes Land eindringt und der wohl ahnt, daß vor ihm viel Schönes und Interessantes liegen mag, der auch hin und wieder ein Stück des Weges überschauen kann, der aber doch nicht weiß, wohin ihn die Reise schließlich führt. Die Triebfeder war dabei allezeit nur die wissenschaftliche Neugier, der unablässige Spaß, den es macht, wenn man irgend etwas entdeckt, was noch niemandem vorher bekannt war. Das unbekannte Land waren jene Verbindungen, die Metalle an Kohlenstoff gebunden enthalten und die hochinteressant, aber zunächst praktisch ohne jede Bedeutung waren. Dreißig Jahre lang hätte ich jeden ausgelacht, der mir prophezeit hätte, im vierten Jahrzehnt würde das, was ich trieb, wichtige technische Konsequenzen haben.

(Karl Ziegler – er wäre am 26. November 1973 fünfundsechzig Jahre alt geworden)

Zum „Nickel-Effekt“

Von Karl Fischer, Klaus Jonas, Peter Misbach,
Reinhold Stabba und Günther Wilke^[*]

Zum Gedenken an Karl Ziegler

Während aus Äthylen und Triäthylaluminium bei 100 °C unter Druck Trialkylaluminiumverbindungen mit langen Alkyketten entstehen, bildet sich in Gegenwart geringer Mengen an Nickelsalzen Buten. Die Entdeckung dieses „Nickel-Effektes“ war der Ausgangspunkt für die Entwicklung der „Ziegler-Katalysatoren“. Über Art und Wirkungsweise der katalytisch aktiven Nickelspezies war früher nur wenig Definitives bekannt. Grundlage für die weitgehende Aufklärung des Effektes waren Untersuchungen über die Reduktion von Nickelverbindungen mit Organoaluminium-Verbindungen, über das Auftreten und die Existenz von Nickelhydriden sowie über Wechselwirkungen von Nickel(0) mit Lewis-Säuren und organischen Verbindungen der Hauptgruppenmetalle. Als wichtigstes Ergebnis dieser Untersuchungen kann die Erkenntnis angesehen werden, daß intermediär zwischen Trialkylaluminium und Nickelatomen Mehrzentrenbindungssysteme ausgebildet werden, in denen die weitere Reaktion mit komplex gebundenem Äthylen wahrscheinlich synchron abläuft.

1. Einleitung

Nahezu gleichzeitig mit dem Erscheinen dieses Aufsatzes ist ein Jubiläum zu begehen. Vor 20 Jahren brachte die Entdeckung des „Nickel-Effektes“ durch Ziegler und Holzkamp^[1] eine Lawine ins Rollen, zu deren Folgen die Revolutionierung einiger Gebiete der Chemie, neue großtechnische Prozesse und nicht zuletzt eine fast unübersehbare Flut von Patenten und Publikationen gehören: Die konsequente Weiterverfolgung dieses Effektes führte nämlich zur Auffindung der Ziegler-Katalysatoren^[1b, 2]. Jahre später hat der „Nickel-Effekt“ eine weitere Entwicklung initiiert^[3], die als Chemie des „nackten Nickels“^[3b] bezeichnet werden kann. Diese wiederum führte zu den reinen π -Allyl-Übergangsmetall-Systemen^[4], deren Prototyp Bis(π -allyl)-nickel^[5] ist.

Im folgenden soll über neue Erkenntnisse aus dem Mülheimer Institut auf dem Gebiet der Nickelkomplexe berichtet werden. Es erscheint sinnvoll, zunächst nochmals die ursprüngliche Beobachtung – den „Nickel-Effekt“, wie er sich vor 20 Jahren darstellte – zu schildern und danach die Frage zu beantworten: Was wissen wir heute darüber?

Nach Ziegler und Gellert^[6, 1c] reagiert Triäthylaluminium bei 100 °C unter Druck mit Äthylen zu Trialkylaluminiumverbindungen, deren Ketten im Extremfall Molekulargewicht bis ca. 3000 erreichen können. Durch vielfache Addition der Al—C-Bindungen an die C=C-Bindungen der Äthylenmoleküle im Sinne einer Organometall-Synthese lassen sich also Trialkylaluminiumverbindungen gewinnen, die bei der Hydrolyse wachsartige n-Paraffine liefern. Das Molekulargewicht hängt vom Verhältnis des eingesetzten Triäthylaluminiums zu umgesetztem Äthylen ab.

Eine lange Reihe von Versuchen führte immer zum gleichen oder fast gleichen Ergebnis, bis unverhofft bei einem anscheinend in üblicher Weise angesetzten Experiment fast ausschließlich Buten erhalten wurde, d. h. eine Dimerisation des Äthylens stattgefunden hatte. Die systematische, anfangs mit Enttäuschungen verbundene Suche nach der diesen Effekt auslösenden Komponente ergab, daß Spuren von Nickelsalzen, dem Triäthylaluminium zugemischt, die zum Kettenabbruch nach jedem Aufbauschritt führende Cokatalyse vermittelten^[1]. Besonders geeignet ist Bis(2,4-pentandionato)nickel [Ni(acac)₂, „acac“ abgeleitet vom alten Namen „Acetylaceton“]. Beim ersten ungewöhnlich verlaufenden Versuch war ein V2A-Autoklav verwendet worden, in welchem Spuren von Nickelsalzen zurückgeblieben waren^[1b]!

In der Folge lernte man, den Cokatalysator zu höchster Wirksamkeit und Beständigkeit zu züchten. Rein empirisch wurde folgendes Rezept entwickelt^[7]:

Ni(acac)₂ wird in Xylol gelöst, mit Phenylacetylen (1:30) und danach möglichst vorsichtig mit (C₂H₅)₂AlOC₂H₅ versetzt. Die entstehende orange-rote Lösung setzt man dann dem eigentlichen Katalysator, dem Triäthylaluminium, zu. Bei der katalytischen Umsetzung von Äthylen erhält man Buten in Ausbeuten von über 90 %.

Zu dieser Zeit war von π -Komplexen praktisch noch nicht die Rede, so daß es nahelag anzunehmen, daß die orangefarbenen Lösungen durch Phenylacetylen stabilisiertes, kolloidales Nickel enthalten^[1, 7]. Im angegebenen Rezept steckt bereits das von uns später entwickelte Prinzip zur Synthese von Übergangsmetallkomplexen durch Reduktion von Übergangsmetallverbindungen mit Alkylmetallverbindungen in Gegenwart von als Liganden geeigneten Molekülen^[8]. Darüber hinaus ist es ein eigenartiger Zufall, daß die nach obigem Rezept erhaltene Cokatalysatormischung bereits selbst ein Katalysator ist, mit dem Butadien zu Cyclooctadien und Cyclododecatrien cyclooligomerisiert werden kann^[9]. Dies ist die Vorgeschichte.

[*] Dr. K. Fischer, Dr. K. Jonas, Dr. P. Misbach, Dr. R. Stabba und Prof. Dr. G. Wilke
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
433 Mülheim-Ruhr, Kaiser-Wilhelm-Platz 1

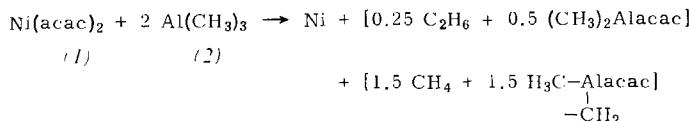
So bedeutende Folgen der „Nickel-Effekt“ auch hatte – dem Mechanismus der katalytischen Reaktion ist relativ wenig Aufmerksamkeit gewidmet worden. Selbst heute, nachdem bereits eine sehr weitgehende Organonickel-Chemie existiert, steht ein endgültiger Beweis für den Reaktionsablauf noch aus, wenn auch die im folgenden abzuhandelnden Beobachtungen entscheidend zur Klärung beitragen.

Auch diese Versuche lehren, daß H-Atome bevorzugt aus der Organoaluminium-Komponente abstrahiert werden. Enthält die Lewis-Säure keine H-Atome, resultiert hauptsächlich Dimerisation, die übrigens auch zu erzielen ist, wenn als chelatisierender Ligand 1,5-Cyclooctadien (COD) zugegen ist.

2. Zum Problem der Reduktion von Bis(pentan-dionato)nickel mit Trialkylaluminium^[10]

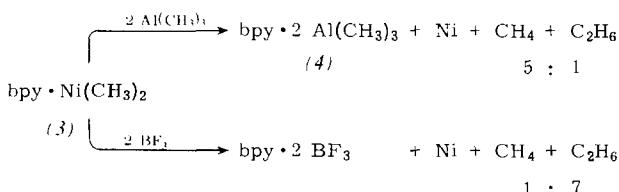
2.1. Reduktion mit Trimethylaluminium

Wird Bis(2,4-pentandionato)nickel [Ni(acac)₂] (1) in Toluol gelöst mit Al(CH₃)₃ (2) umgesetzt, so kommt es selbst unterhalb –100°C sehr schnell zur Ausscheidung von elementarem Nickel; außerdem entstehen Methan und Äthan. Eine Bilanz sieht etwa folgendermaßen aus:

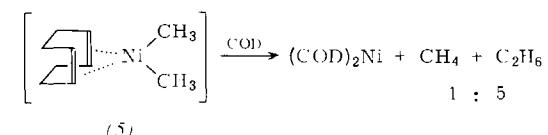


Versuche in D₈-Toluol zeigen, daß die beim Zerfall eines möglicherweise intermediär auftretenden Ni(CH₃)₂ freiwerdenden CH₃-Radikale ganz bevorzugt H-Atome des Al(CH₃)₃ abstrahieren, denn CH₃D fällt praktisch nicht an. Die Gruppierung Al—CH₂— konnte bisher nicht – wie z. B. bei Versuchen von Sinn et al.^[11] mit (C₅H₅)₂TiCl₂ und Al(CH₃)₃ – als Al—CH₂—Al nachgewiesen werden. Mit Al(CD₃)₃ in Toluol entstehen CD₃H und CD₄ im Verhältnis 1.5:1, was offensichtlich die Folge eines Isotopeneffektes ist, d. h. die H-Atome des Toluols werden etwas leichter als die D-Atome des Al(CD₃)₃ abstrahiert. Versuche in einer Durchflußküvette eines ESR-Spektrometers lassen erkennen, daß Radikale nicht in meßbaren Konzentrationen auftreten.

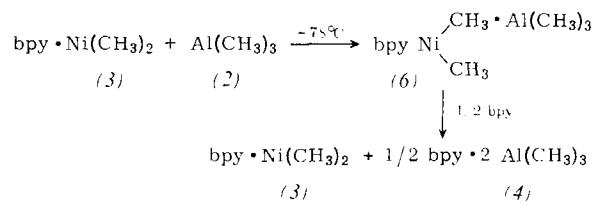
Ein Derivat des Dimethylnickels lässt sich isolieren, wenn man in Gegenwart von α,α' -Bipyridyl (bpy) arbeitet. Man erhält stabiles, aus siedendem Benzol umkristallisiertes bpy · Ni(CH₃)₂ (3)^[12], das sich seinerseits besonders gut eignet, den Zerfall des Ni(CH₃)₂ zu verfolgen, wenn Bipyridyl z. B. mit Lewis-Säuren bei Raumtemperatur wieder abgelöst wird.



Die Zusammensetzung der Gase hängt entscheidend von der Lewis-Säure ab. – Hier sind nur die beiden extremen Fälle angeführt. Aus einer Versuchsreihe mit $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$, $\text{Al}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$, AlCH_3Cl_2 , AlCl_3 und BF_3 ist eindeutig ein Gang vom Verhältnis $\text{CH}_4:\text{C}_2\text{H}_6 = 5:1$ zum Verhältnis $1:7$ abzulesen.

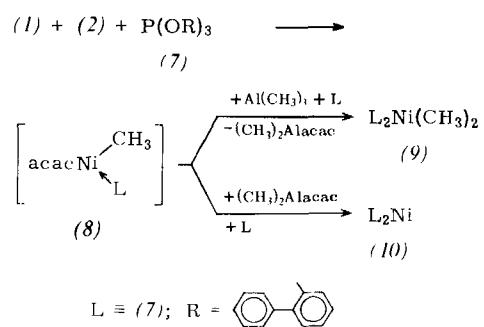


Im nicht isolierbaren Komplex (5) bleiben die CH₃-Gruppen offenbar in *cis*-Stellung fixiert, so daß die Homolyse der Ni—C-Bindungen bevorzugt zur Kupplung führt, was den Schluß nahelegt, daß die CH₃-Radikale, welche die H-Atome abstrahieren, aus einem linearen Ni(CH₃)₂ stammen könnten. Bei tiefen Temperaturen läßt sich ein kristallines Vorprodukt (6) der Zersetzung von (3) mit (2) abfangen.



(6) zersetzt sich bei höheren Temperaturen in üblicher Weise, liefert aber mit überschüssigem Bipyridyl (3) zurück.

Bemerkenswert ist der unterschiedliche Verlauf einer ähnlichen Umsetzung von (1) mit (2) in Gegenwart von Tris(2-biphenylyl)phosphit (7) (L) in Abhängigkeit von der Menge an (2)^[12, 13a].

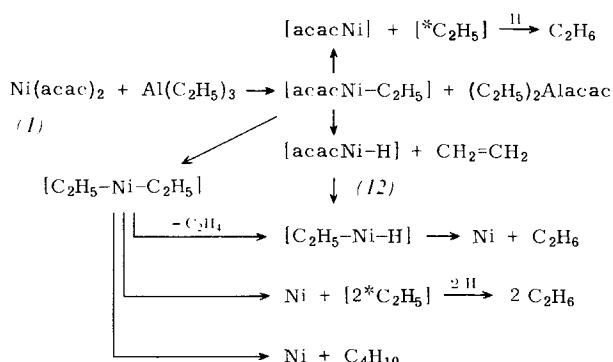


Das Zwischenprodukt (8) reagiert mit überschüssigem (2) und liefert stabiles (9), während bei einem anfänglichen Verhältnis von (1):(2)=1:1 nur (10) gebildet wird, wobei offenbar eine Wechselwirkung von (8) mit dem Pentandionatrest von $(\text{CH}_3)_2\text{Alacac}$ eine entscheidende Rolle spielt. (8) mit L=Tricyclohexylphosphan konnte in kristalliner Form hergestellt^[13b] und seine Struktur röntgenographisch ermittelt werden^[13c].

Die Reduktion des Nickels in (1) mit $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ beruht demnach im allgemeinen auf einer Homolyse der Ni—C-Bindungen eines intermediär gebildeten Dimethylnickels. Unter besonderen Bedingungen können die CH_3 -Gruppen auch bevorzugt zu Äthan verknüpft werden.

2.2. Reduktion mit Triäthyl- oder Triisobutylaluminium

Etwas andere Verhältnisse liegen vor, wenn zur Reduktion von $\text{Ni}(\text{acac})_2$ Alkyaluminiumverbindungen eingesetzt werden, deren Alkylreste in β -Stellung zum Al-Atom H-Atome besitzen: Zur Homolyse zum Alkylradikal, welches H-Atome abstrahiert, und zur Dimerisation von Alkylgruppen kommt noch eine β -H-Eliminierung zu einer Ni—H-Spezies und einem Olefin. Bei entsprechender Versuchsführung werden Gasausbeuten von 85–100% erzielt.



Das Ausmaß, in dem die im Formelschema angegebenen Produkte entstehen, hängt von den äußeren Bedingungen (Reinheit des Ni(acac)₂, Hydidgehalt des Al(C₂H₅)₃, Lösungsmittel, Temperatur, Anwesenheit von Liganden) ab. Typische Verhältnisse sind folgende:

3 mmol Ni(acac)₂ in 10 ml Toluol gelöst und bei -78°C mit 6 mmol hydridfreiem Al(C₂H₅)₃ versetzt, liefern beim Aufauen auf 20°C: 2.5 mmol Äthan, 0.4 mmol Äthylen, 1.5 mmol Butan, 0.1 mmol Buten. Die bei der Reduktion des Ni(acac)₂ umgesetzten 6 mmol Äthylgruppen findet man somit praktisch quantitativ in Form dieser Gase wieder.

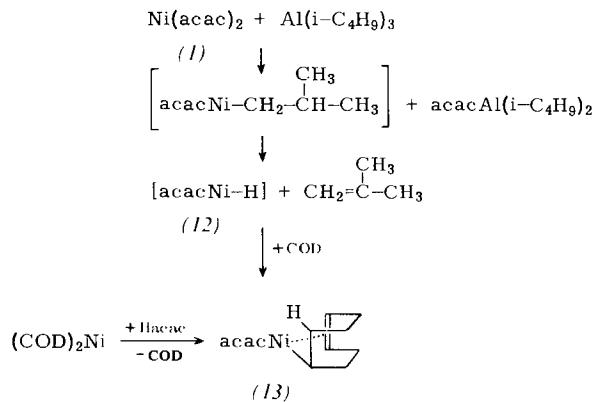
Hauptreaktionen sind wiederum die H-Abstraktion (Äthan) sowie die Dimerisation (Butan); die β -H-Eliminierung (Äthylen) ist als untergeordnete Reaktion zu beobachten.

Ganz eindeutig im Sinne einer β -H-Eliminierung ohne Verknüpfung und ohne radikalische H-Abstraktion verläuft die Umsetzung von (1) mit $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$. Es entstehen Isobutan und Isobuten (ca. 1:1) in einer Ausbeute von 90 %.

2.3. Pentandionatonickelhydrid, ein abfangbares Zwischenprodukt

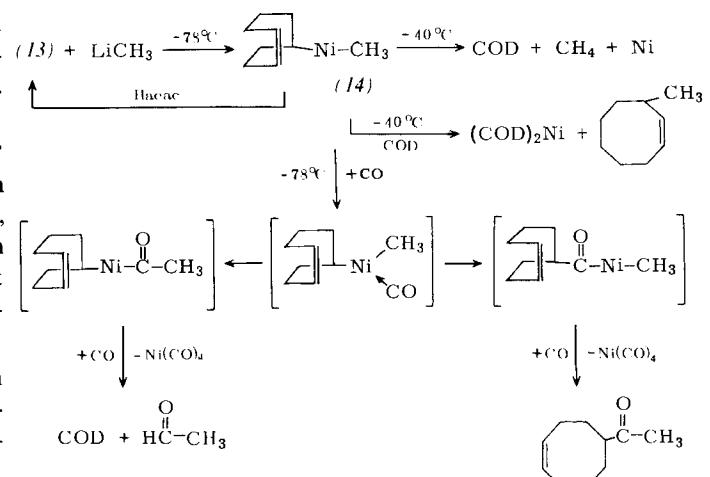
Pentandionatonickelhydrid (12) wurde im Reaktionsschema in Abschnitt 2.2 als mögliches Zwischenprodukt formuliert. Sein Auftreten lässt sich wahrscheinlich machen, wenn

man mit Triisobutylaluminium in Gegenwart von 1,5-Cyclooctadien (COD) arbeitet.

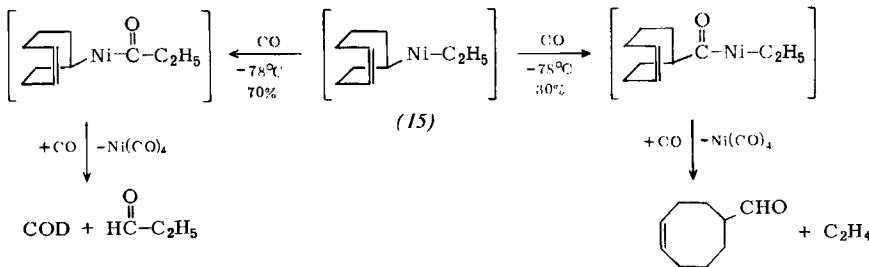


Durch Addition der Ni—H-Bindung an eine C=C-Bindung des 1,5-Cyclooctadiens entsteht 4-Cyclooctenyl-(pentandionato)nickel (13), das in kristalliner Form isoliert werden kann. (13) haben wir vor längerem bereits aus $(\text{COD})_2\text{Ni}$ und 2,4-Pentandion gewonnen^[8], und seine Struktur ist durch Röntgen-Strukturanalyse^[14] aufgeklärt. Es ist leicht einzusehen, daß (13) mit $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ nicht gebildet werden kann.

(13) selbst kann wiederum als Zwischenstufe angesehen werden, denn bei weiterer Reduktion in Gegenwart von COD entsteht Bis(cyclooctadien)nickel, wobei Alkyl(4-cyclooctenyl)nickel-Verbindungen durchlaufen werden. Isolieren lässt sich das Methylderivat (14) in Form roter Kristalle.



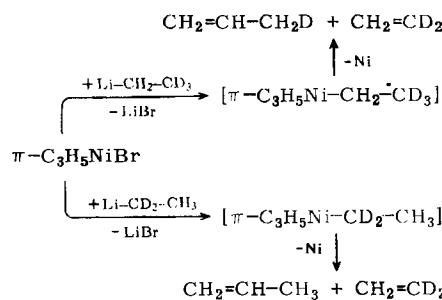
Beim Zerfall von (14) tritt β -H-Eliminierung ein, und es werden COD und CH_4 gebildet, während der Zerfall in Gegenwart von COD nahezu ausschließlich zur Verknüpfung [siehe $\text{byp} \cdot \text{Ni}(\text{CH}_3)_2$] führt, wobei eine Isomerisierung eintritt, denn 3-Methylcycloocten und nicht 5-Methylcycloocten fällt an. Selbst beim Carbonylierungsprodukt findet man einerseits β -H-Eliminierung und andererseits Verknüpfung. Die zu (14) homologe Äthylverbindung (15) kann nicht isoliert, sondern nur indirekt durch unmittelbare Carbonylierung und Isolierung der Folgeprodukte nachgewiesen werden.



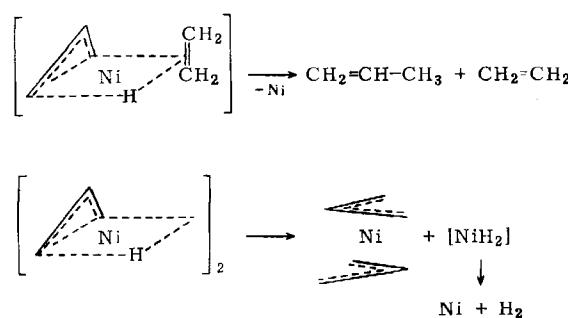
Die aus (15) erhaltenen Acylderivate reagieren ausschließlich unter β -H-Eliminierung.

2.4. Eine Modellreaktion für die β -H-Eliminierung^[15]

Ein besonders eindrucksvolles Beispiel einer unter β -H-Eliminierung ablaufenden Reaktion haben wir bei der Umsetzung von π -Allylnickelbromid mit Äthyllithium, dessen α - oder β -Positionen deuteriert waren, beobachtet. Bei -70°C wird die Äthylgruppe auf das Nickel übertragen, und das entstehende π -Allyl(äthyl)nickel unterliegt sofort einer β -H-Eliminierung, wobei Äthylen und instabiles π -Allylnickelhydrid gebildet werden. Der Hydridwasserstoff geht auf die Allylgruppe über, und als weitere Produkte fallen Propen und Nickel an. – Die gasförmigen Reaktionsprodukte (Ausbeuten >95%) bestehen also entweder aus 3-Deutério-Propen und 1,1-Dideutérioäthylen oder aus Propen und 1,1-Dideutérioäthylen je nach der Deuterierung des eingesetzten Äthyllithiums.



Der Ablauf der Reaktion wird offensichtlich durch das entstehende Äthylen entscheidend beeinflußt, denn nur unter den angegebenen Bedingungen zerfällt das intermediär auftretende π -Allylnickelhydrid in Propen und Nickel.



während die Umsetzung von π -Allylnickelbromid mit $\text{NaH}\cdot\text{B}(\text{CH}_3)_3$ ^[24] unter Disproportionierung des π -Allylnickelhydrids zu praktisch reinem *trans*-Bis(π -allyl)nickel^[16] und instabilem NiH_2 verläuft. Letzteres zerfällt in Nickel und Wasserstoff. Aufgrund dieser Befunde kann

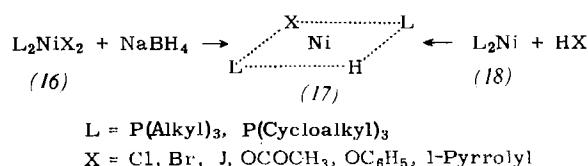
man schließen, daß die zu Propen führende Verknüpfung durch komplex gebundenes Äthylen gesteuert wird, während ohne Äthylen vermutlich in einem dimeren π -Allylnickelhydrid Disproportionierung eintritt.

Die in den Abschnitten 2.1 bis 2.4 geschilderten Befunde haben nicht nur für den „Nickel-Effekt“ Bedeutung, sondern sie sind allgemein von Interesse, da die gleichen Vorgänge bei der erwähnten Synthese von Übergangsmetallkomplexen und vor allem auch bei der Synthese von Katalysatoren für Olefinoligomerisationen sowie bei der Katalyse selbst^[17] auftreten (s. a.^[40]).

3. Isolierbare Nickelhydride

Im Zusammenhang mit katalytischen Hydrierungen an Nickelkatalysatoren interessierte man sich schon sehr frühzeitig für ein NiH_2 , doch alle Berichte – seit dem ersten aus dem Jahre 1923^[18] – über NiH_2 hielten der kritischen Überprüfung in jüngster Zeit^[19] nicht stand. Seit 1953 ist eine Reihe von Carbynylnickelhydriden bekannt geworden, in denen jeweils mehrere Nickelatome durch CO-Moleküle verbrückt sind. Im vorliegenden Zusammenhang spielen diese Komplexe keine Rolle.

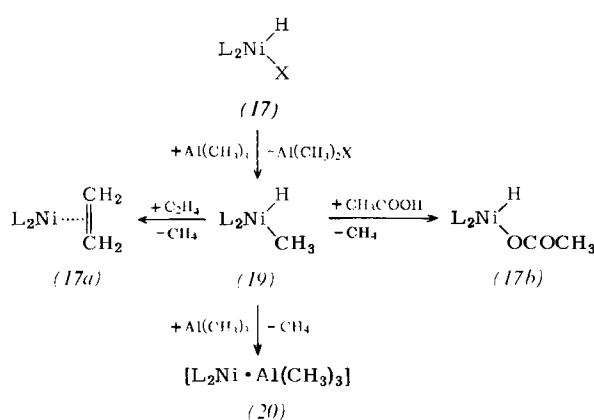
Erste Hinweise auf die Existenz von Phosphannickelhalogenidhydriden stammen aus den Jahren 1959/1960^[20]. In Reaktionsmischungen von $(R_3P)_2NiCl_2$ (16) und $NaBH_4$ in THF ließ sich ein 1H -NMR-Signal bei hoher Feldstärke nachweisen; eine definierte Verbindung wurde jedoch nicht isoliert. Erst zehn Jahre später beschrieben Green^[21] und wir^[22] praktisch gleichzeitig, aber auf ganz verschiedenen Wegen hergestellte Komplexe des Typs $(R_3P)_2NiHX$ (17). Während Green und Saito die Bis(phosphan)nickelhalogenidhydride (17) durch Umsetzung von (16) mit $NaBH_4$ herstellten, gelangten wir durch eine oxidative Addition von HX an L_2Ni -Systeme (18) zu (17).



Die Verbindungen des Typs (17) sind höchstwahrscheinlich alle planar mit den beiden Phosphanliganden in *trans*-Stellung^[*] [L = P(c-C₆H₁₁)₃, X = Cl, τ = 34.6 (t, H_{NH})]

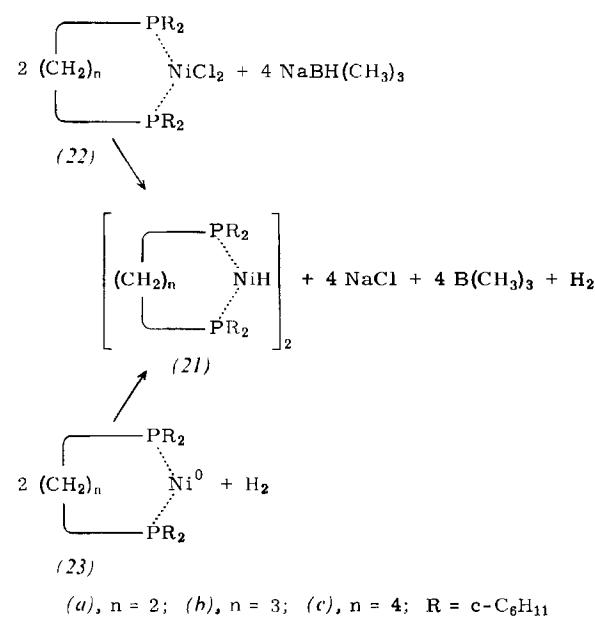
[*] [(i-C₃H₇)₃P]₂NiHCl hat laut Röntgen-Analyse diese Struktur. Persönliche Mitteilung von U. A. Gregery u. B. T. Kelbourn, zitiert von B. A. Frenz u. U. A. Ibers in: Transition Metal Hydrides. Dekker, New York 1971, S. 45.

$J_{PH} = 73.5$ Hz]. Inzwischen sind wenigstens 20 weitere Komplexe des Typs (17) bekannt geworden. (17) dient als Modell für die oben erwähnten Katalysatoren^[17]. Seine Umsetzungen zu (17a), (17b) und (20) sind charakteristisch.



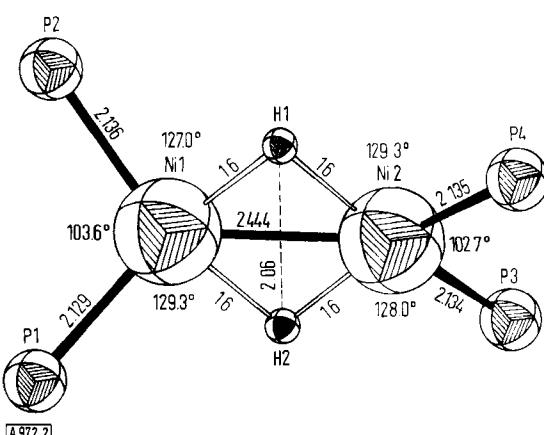
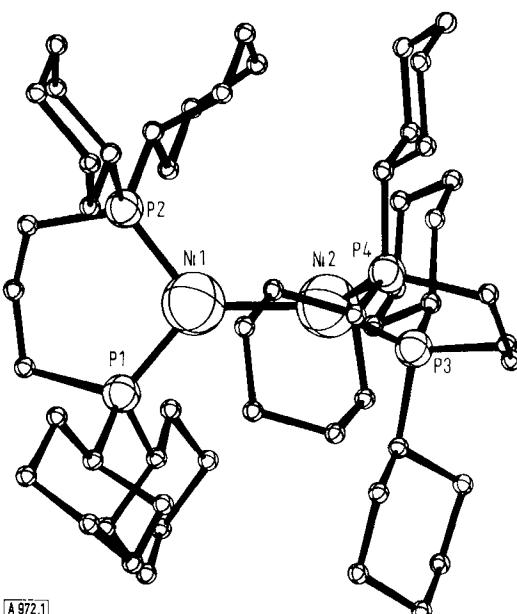
Das aus (17) mit $Al(CH_3)_3$ entstehende (19) ist bei Raumtemperatur stabil^[22]. Mit Eisessig liefert (19) unter Protolyse Methan und (17b), während sich bei der Einwirkung von Äthylen unter Verknüpfung Methan und ein Äthylenkomplex (17a) bilden. Mit $Al(CH_3)_3$ liefert (19) ebenfalls Methan und außerdem ein wenig definiertes Produkt (20). (Auf diesen Verbindungstyp wird in Abschnitt 4 eingegangen.)

Hydride des Nickels mit der bemerkenswerten Struktur (21)^[23] entstehen, wenn Nickelchlorid, das an ein Oligomethylenbis(phosphan) gebunden ist (22), mit dem in Toluol löslichen $NaBH(CH_3)_3$ ^[24] umgesetzt wird.

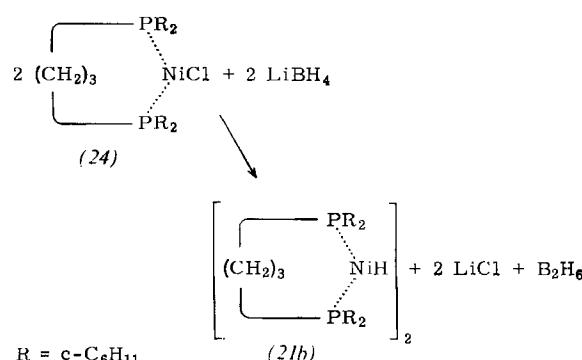


Die Komplexe (21) sind diamagnetisch und erstaunlich stabil; (21a) zersetzt sich erst oberhalb 150°C. Die Struktur von (21b) ist röntgenographisch ermittelt worden^[25] (Abb. 1).

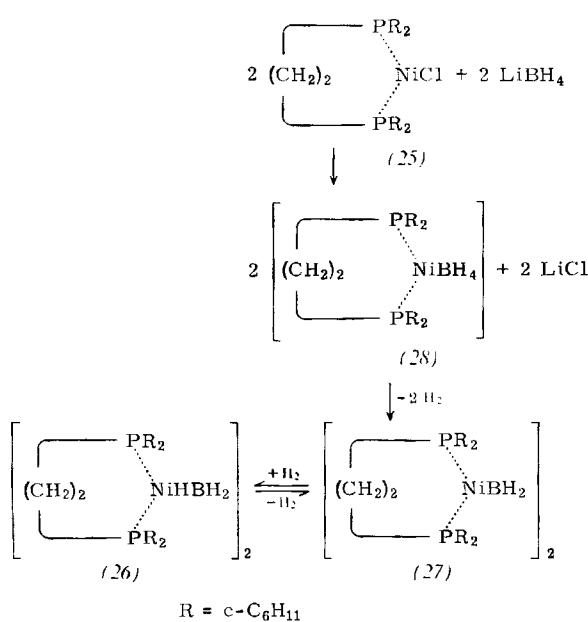
Die Brücken-H-Atome von (21b) konnten lokalisiert werden (Abb. 2). Das ¹H-NMR-Spektrum steht mit dieser



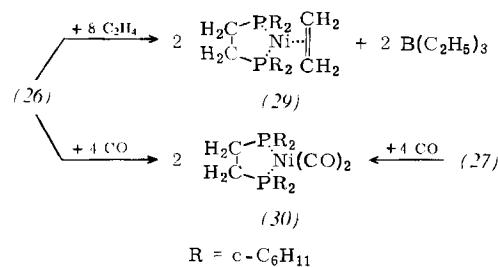
Struktur im Einklang (H_{NiHNi} , $\tau = 21.4$, Quintett, $J_{PH} = 23.5$ Hz). Aufgrund der Ni—Ni-Bindung ist das Nickel(I)-hydrid (21b) diamagnetisch. — (21a) erhält man auch, wenn das Bis(phosphan)nickel(0)-System (23a) mit molekularem Wasserstoff behandelt wird. Man hat damit ein eindrucksvolles Modell für die bei katalytischen Hydrierungen an Nickeloberflächen stattfindende Spaltung des H_2 -Moleküls. (21b) bildet sich auch aus dem Nickel(I)-Komplex (24) und $LiBH_4$.



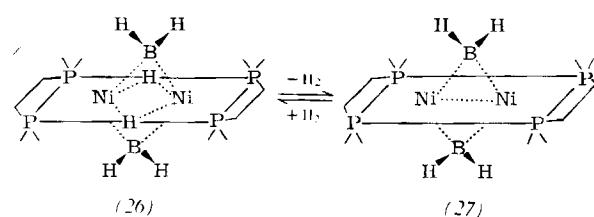
Besteht die Brücke zwischen den Phosphoratomen dagegen nur aus zwei CH₂-Gruppen (25), so kann nach Umsetzung mit LiBH₄ ein Komplex (26) isoliert werden^[26].



Im ersten Schritt könnte aus (25) ein instabiles NiBH₄-System (28)^[*] entstehen, das unter H₂-Abspaltung in eine Nickel-Bor-Verbindung (27) übergeht, welche wiederum Wasserstoff absorbiert und (26) liefert. Isoliertes (26) verliert Wasserstoff; das Produkt (27) kann man ebenfalls isolieren. Der Vorgang ist reversibel, allerdings nicht häufig wiederholbar, da langsam Zersetzung eintritt. (26) geht mit Äthylen glatt in (29) und B(C₂H₅)₃ über. Mit CO



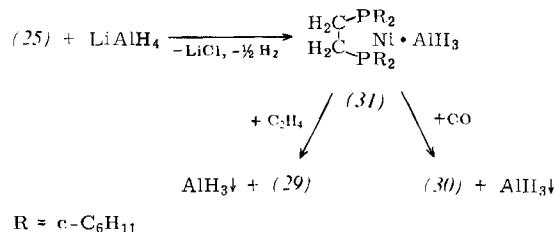
reagieren (26) und (27) zu (30), jedoch lassen sich in diesem Fall keine definierten Folgeprodukte der BH₃- und BH₂-Gruppen fassen.



[*] M. L. H. Green, H. Munakata und T. Saito haben ein stabiles $\text{L}_2\text{Ni} \begin{array}{c} \text{H} & \text{H} \\ | & | \\ \text{B} & \text{H} \\ || & | \\ \text{H} & \text{H} \end{array}$ beschrieben; J. Chem. Soc. A 1971, 469.

(26) und (27) sind diamagnetisch und könnten in Analogie zu (21b) als Dimere formuliert werden. Das IR-Spektrum von (26) zeigt Banden sowohl von endständigen als auch von Brücken-H-Atomen.

In dieselbe Gruppe von Verbindungen gehört vermutlich auch das AlH₃-Derivat (31), das analog aus (25) und LiAlH₄ herstellbar ist.

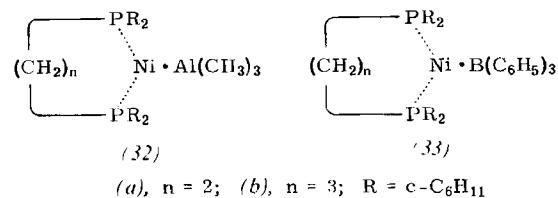


In (31) wird das normalerweise nicht monomer existierende AlH₃ durch das Bis(phosphan)nickelsystem komplex gebunden. Mit Äthylen oder CO lässt es sich unter gleichzeitiger Polymerisation verdrängen. Gegenüber Äthylen verhält sich (31) anders als (26); wohl entsteht (29), nicht aber Al(C₂H₅)₃ in Analogie zur Bildung des B(C₂H₅)₃.

4. Wechselwirkungen von Nickel(0) mit Organometallverbindungen und Lewis-Säuren

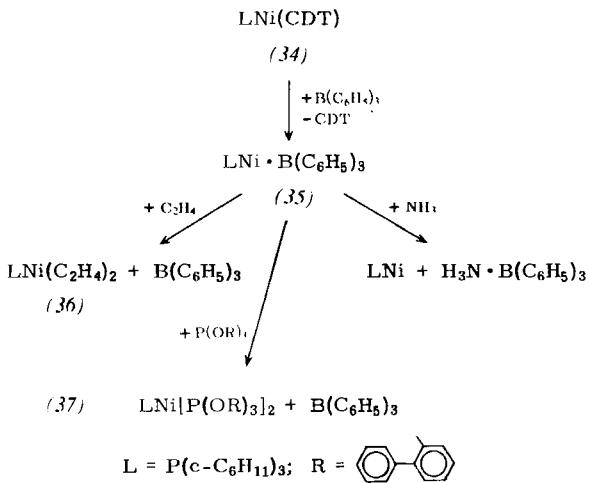
Ein immer wieder beobachtetes Phänomen ist die Stabilisierung von Lösungen, die Nickel(0) mit und ohne Donor-Liganden enthalten, durch Alkylaluminium. In den meisten Fällen lassen sich jedoch keine definierten Produkte fassen. Die Stabilisierung könnte eine Folge von Wechselwirkungen im Sinne von Komplexen zwischen Lewis-Säure und Lewis-Base sein, wobei Nickel(0) als Lewis-Base zu betrachten wäre. Weitaus größere Bedeutung scheint jedoch die Ausbildung von Mehrzentrenbindungen zwischen Nickel(0) und Alkylmetallverbindungen zu haben.

Die in Abschnitt 3 erwähnte, nicht eindeutig charakterisierte Verbindung (20) kann als ein Beispiel für derartige Wechselwirkungen angesehen werden. Isolierbar ist ein 1:1-Addukt (32) des Bis(phosphan)nickels(0) (23) mit Al(CH₃)₃. Zum gleichen Typ gehören auch die Komplexe (33a) und (33b).



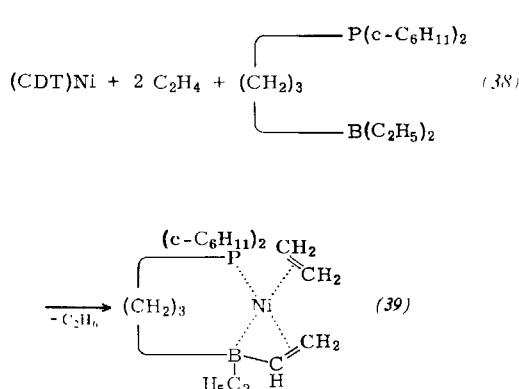
Für die Adduktbildung muß das Nickelatom nicht in jedem Fall an ein Bis(phosphan)-System gebunden sein. Bemerkenswerterweise läßt sich aus dem 1:1-Komplex (34) von Cyclododecatriennickel mit P(c-C₆H₁₁)₃ das 1,5,9-Cyclododecatrien (CDT) mit B(C₆H₅)₃ verdrängen. Dabei ent-

steht (35), ein Komplex aus Tricyclohexylphosphannickel und Triphenylboran.



(35) läßt sich sowohl durch vom Nickel(0) besonders bevorzugte Liganden als auch durch Lewis-Basen spalten. In diesem Sinn reagieren z. B. Äthylen, Tri(2-biphenylyl)-phosphit und NH_3 .

Die Komplexe (20), (21), (27), (31), (32) und (33) sind entweder wenig stabil oder lassen sich zumindest durch Liganden wie Phosphane oder Olefine leicht spalten. Stabilere Komplexe sollten entstehen, wenn die Lewis-Säure als Teil eines chelatisierenden Ligandensystems am Nickelkomplex gebunden werden könnte. Mit diesem Ziel wurden Borylphosphane des Typs (38) synthetisiert^[27] und mit (CDT)Ni und Äthylen umgesetzt. Das CDT wird verdrängt; an seine Stelle treten Äthylen sowie das Borylphosphan (38).



Die Röntgen-Strukturanalyse des kristallinen Komplexes (39)^[28] (Abb. 3) sowie das NMR-Spektrum zeigen, daß (38) durch die Komplexbildung entscheidend verändert worden ist. Eine Äthylgruppe ist gegen eine Vinylgruppe ausgetauscht worden, die am Nickel komplex gebunden vorliegt. Der B—Ni-Abstand beträgt $\approx 2.5 \text{ \AA}$, so daß nicht eindeutig zu entscheiden ist, ob eine bindende Wechselwirkung zwischen Nickel und Bor besteht oder nicht.

Bisher ist nicht klar, welche Zwischenstufen bei der Bildung des Komplexes und insbesondere der Vinylgruppe durch-

laufen werden. Sicher ist, daß zunächst das Äthylen das CDT verdrängt, denn ohne Äthylen reagiert (CDT)Ni nicht mit (38). Es entsteht Tris(äthylen)nickel(0) (40), das bei diesen Untersuchungen entdeckt wurde^[29], und anschlie-

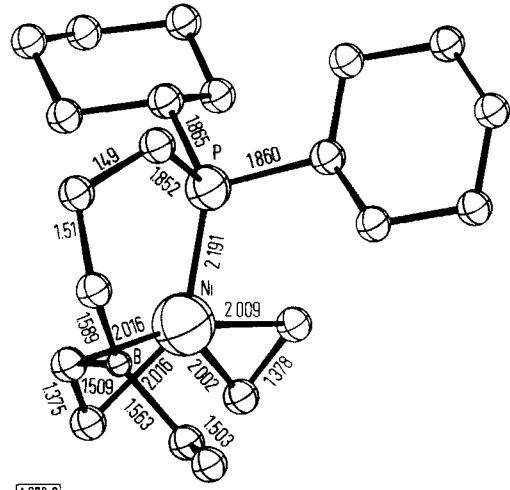
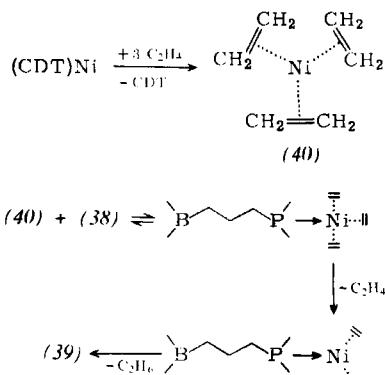
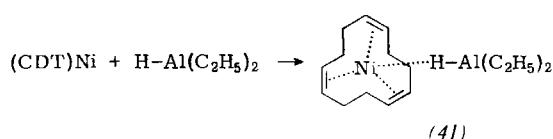


Abb. 3. Kristallstruktur von Äthylen[äthyl(vinyl)borylpropyl-dicyclohexylphosphoran]nickel(0) (39).

ßend kann im Sinne eines synchronen Ablaufs ein H-Atom eines komplex gebundenen Äthylenmoleküls auf eine *B*-Äthylgruppe übertragen werden, wobei Äthan frei wird und die *B*-Vinylgruppe entsteht.



Zu Beginn dieses Abschnitts wurde auf das Phänomen der Stabilisierung von nickel(0)-haltigen Lösungen durch Trialkylaluminium hingewiesen sowie auf die Tatsache, daß definierte Produkte im allgemeinen nicht zu isolieren sind. In diesem Zusammenhang interessiert eine kristalline Verbindung (41)^[27], die bei -78°C aus (CDT)Ni und Diäthylaluminiumhydrid (1:1) entsteht und sich oberhalb -60°C zersetzt, da sich dann die Al—H-Bindungen an

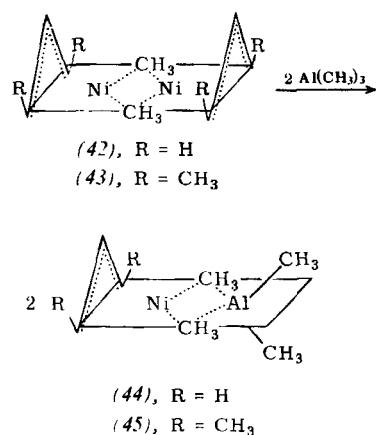


die C=C-Bindungen addieren, so daß bei der Protonolyse neben Cyclododecatrien (CDT) Cyclododecadien, Cyclododecen und Cyclododecan anfallen. Aufgrund des ^1H -

NMR-Spektrums von (41) kann man folgern, daß das Diäthylaluminiumhydrid über den Hydridwasserstoff an die vierte Koordinationsstelle des Nickels gebunden ist ($\text{Al}-\text{H}-\text{Ni}$, $\tau=15.2$, s; im freien $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlH}$ $\tau=7.36$).

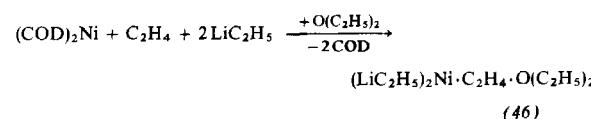
(41) bildet mit Äther ein 1:1-Addukt, was bei freiem, stark assoziiertem $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlH}$ nicht der Fall ist. Dieses Beispiel lehrt, daß bei der Diskussion von Wechselwirkungen zwischen Nickelkomplexen und Organoaluminiumverbindungen auch derartige Mehrzentrenbindungen in Betracht gezogen werden müssen.

Einwandfrei nachgewiesen sind Mehrzentrenbindungen im Sinne einer Eigenassoziation beim Nickel(I)-hydrid (21 b) sowie beim dimeren π -Allyl(methyl)nickel (42)^[30], das sogar im Massenspektrum die Molekül-Massenlinie des Dimeren zeigt, d.h. die $\text{Ni}-\text{CH}_3-\text{Ni}$ -Bindung ist relativ stabil. Noch stabiler ist offensichtlich eine $\text{Ni}-\text{CH}_3-\text{Al}$ -Bindung, denn (42) und (43) bilden unter Monomerisierung die 1:1-Addukte (44) bzw. (45) mit $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ (2).



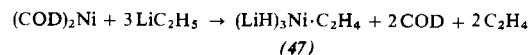
Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von (44) zeigt bei tiefen Temperaturen drei Signale (2:1:1) für die CH₃-Protonen. Das Signal der Intensität 2 stammt von den Protonen der Brücken-CH₃-Gruppen, die anderen beiden von denen der Außen-CH₃-Gruppen. Im Falle des stabileren (45) läßt sich anhand der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zeigen, daß bei höheren Temperaturen die Brücken-CH₃- und Außen-CH₃-Gruppen ihre Positionen schnell austauschen^[30b].

Die Ausbildung solcher Mehrzentrenbindungen ist nicht auf das System Nickel(0)-Aluminiumhydrid oder -Alkylaluminium beschränkt, denn neueste Untersuchungen^[31, 26] haben gezeigt, daß Nickel(0) auch Alkyl- und Arylgruppen von Organolithiumverbindungen binden kann. Phenyllithium liefert mit (CDT)Ni ein 1:1-Addukt, in dem der Phenylrest vermutlich die vierte Koordinationsstelle des Nickels besetzt, wobei sich eine Ni-C-Li-Brücke ausbilden könnte. Den exakten Nachweis für das Vorliegen einer solchen Brücke im Komplex $[(\text{LiC}_6\text{H}_5)_3\text{Ni}]_2\text{N}_2 \cdot 2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ mit π -gebundenem Stickstoff^[32] brachte die Röntgen-Strukturanalyse^[33].



Unter vollständiger Verdrängung des Olefins reagiert Bis(cyclooctadien)nickel(0) bei -30°C mit Äthyllithium und Äthylen. Bei tiefen Temperaturen läßt sich der Komplex (46) isolieren^[26], in dem offensichtlich die Äthylgruppen mit Nickel in Wechselwirkung stehen.

Wird die Reaktion bei 20°C und ohne überschüssiges Äthylen ausgeführt, so bildet sich praktisch quantitativ das Produkt (47)^[26].



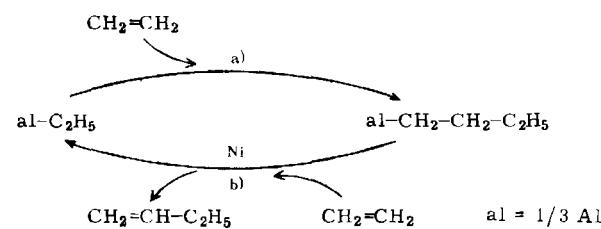
(47) hat eine gewisse Ähnlichkeit mit dem seit langem bekannten Nickel(0)-Komplex $\text{K}_4[\text{Ni}(\text{C}\equiv\text{CH})_4]$ ^[34], jedoch werden in (47) die vier Koordinationsstellen des Nickel(0) durch drei Hydrid-Ionen und ein Äthylenmoleköl besetzt.

Besonders hervorzuheben sind die Koordination des Äthyllithiums an Nickel(0) und dessen Spaltung in Lithiumhydrid und Äthylen, die unter dem Einfluß des Nickels bereits bei Raumtemperatur eintritt, während ohne Nickel wenigstens 100°C notwendig sind. Nickel fördert demnach im Sinne einer stöchiometrischen Reaktion die β -H-Eliminierung in einer Alkylverbindung eines Hauptgruppenmetalls ganz außerordentlich.

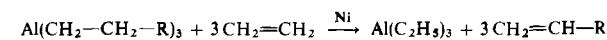
5. Mechanistische Betrachtungen zum „Nickel-Effekt“

5.1. Ältere Modellvorstellungen

Der „Nickel-Effekt“ wurde 1955 beim Studium der Aufbaureaktion von $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ mit Äthylen entdeckt (s. Abschnitt 1). Im Formelbild kann der Katalysezyklus der Äthylendimerisation, der sich in Aufbau- (a) und Verdrängungsschritt (b) gliedert, folgendermaßen wiedergegeben werden:



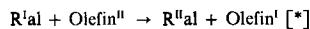
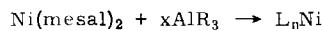
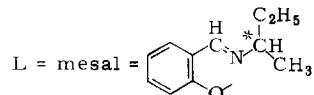
Nur Schritt b) steht unter dem Einfluß des Nickels und kann, ohne daß gleichzeitig eine Aufbaureaktion abläuft, mit beliebigen Trialkylaluminiumverbindungen ausgeführt werden:



Zum Mechanismus der nickelkatalysierten Verdrängungsreaktion haben im wesentlichen vier Autorengruppen Stellung genommen.

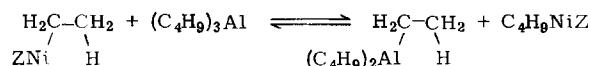
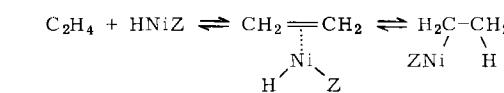
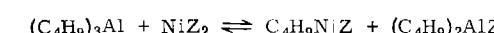
Ziegler et al. äußerten sich wie folgt, und es lohnt sich, wörtlich zu zitieren^[7]:

„Die Wirkungsweise des (kolloidalen) Nickels ist noch nicht geklärt. Es kann sein, daß es eine wirkliche Verdrängung (im Zweierstoß) im Sinne

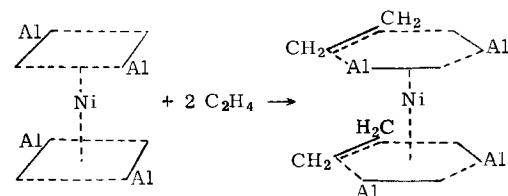


katalysiert, bei der also das Dialkylaluminiumhydrid nicht als Vermittler auftritt.“

Eisch und Foxton^[35] haben später, ohne die Reaktion selbst experimentell bearbeitet zu haben, folgendes Schema vorgeschlagen^[**]:



Lucas^[36] diskutierte einen π -Komplex folgender Art:



Experimentelle Hinweise auf die Existenz eines derartigen Komplexes wurden nicht angeführt.

Von Pino et al.^[37] stammen die ausführlichsten Untersuchungen. Es konnte gezeigt werden, daß im Zuge der Verdrängungsreaktion optische Aktivität induziert wird, wenn Nickel(II)-Verbindungen mit optisch aktiven Resten eingesetzt werden. Daraus zog man den Schluß, daß zumindest einer der optisch aktiven Reste am katalytisch aktiven Nickel gebunden bleibt. Dieser Schluß wird durch den Befund gestützt, daß die eingesetzte Nickelverbindung nach der Umsetzung mit Alkylaluminium durch Protonolyse zurückgewonnen werden kann^[***].

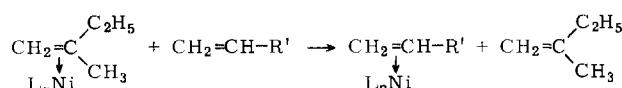
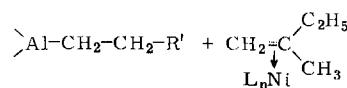
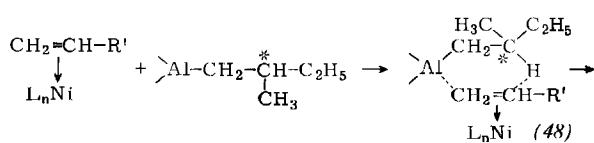
Das Auftreten von HNiZ-Zwischenstufen konnte im übrigen weitgehend ausgeschlossen werden. Die Verdrängungsreaktion wird zusammenfassend so dargestellt^[****]:

[*] al = 1/3 Al.

[**] Das ursprüngliche Schema ist hier vereinfacht auf den Fall Al(C₄H₉)₃ und Äthylen übertragen worden.

[***] Bei der Protonolyse in Gegenwart von Luftsauerstoff wird Nickel(II) zurückgebildet, das sofort mit einem freigewordenen Phenol, z. B. Hmesal, die ursprünglich eingesetzte Nickel(II)-Verbindung liefert.

[****] Originalschema.

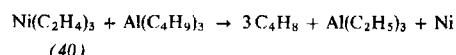


Als entscheidend wird der aus L_nNi, Olefin und Alkylaluminium gebildete Komplex (48) angesehen.

5.2. Neue experimentelle Befunde^[27]

Bevor auf die mechanistischen Vorstellungen eingegangen werden kann, sind neue experimentelle Befunde mitzuteilen, auf deren Basis die weitere Diskussion mit mehr Sicherheit geführt werden kann.

Das aus (CDT)Ni und Äthylen bei 0°C herstellbare, sehr empfindliche Tris(Äthylen)nickel (40)^[29] wird durch Al(C₂H₅)₃ merklich stabilisiert, ohne daß eine Reaktion zu beobachten ist. Mit perdeuteriertem Äthylen entsteht jedoch deuteriertes Triäthylaluminium. Setzt man statt Al(C₂H₅)₃ Al(C₄H₉)₃ im Verhältnis 1:1 ein, so tritt augenblicklich und praktisch quantitativ folgende Umsetzung ein:



Dies ist das erste Beispiel dafür, daß eine definierte Nickel(0)-Verbindung stöchiometrisch im Sinne einer Verdrängung mit einer Trialkylaluminiumverbindung zu reagieren vermag. Das verdrängende Äthylen ist dabei von vornherein an Nickel(0) komplex gebunden, was allerdings noch nicht beweist, daß das Äthylen tatsächlich im Komplex gebundenen Zustand abreagiert. Führt man die Umsetzung in Gegenwart von überschüssigem Äthylen und Al(C₄H₉)₃ aus, so verläuft die Reaktion katalytisch.

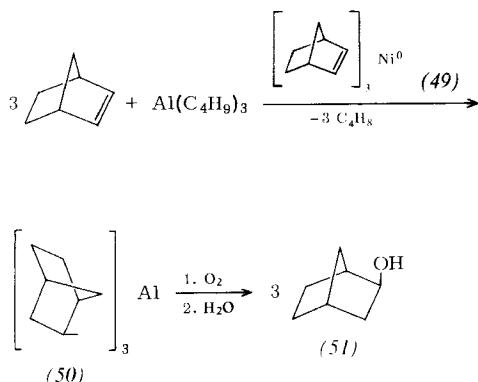
Analog wie (40) katalysieren die verschiedensten Nickel(0)-Komplexe die Umsetzung von Äthylen mit höheren Trial-

kylaluminiumverbindungen. Bei diesen Versuchen stellte sich heraus, daß immer dann hohe katalytische Aktivität beobachtet wird, wenn Nickel(0)-Komplexe eingesetzt werden, in denen das Nickelatom entweder nur durch olefinische Liganden oder höchstens durch einen Liganden wie z. B. ein Phosphan besetzt ist. Ist mehr als eine Koordinationsstelle durch Phosphanmoleküle blockiert, so sinkt die katalytische Aktivität scharf ab.

Ganz unerwartet verliert Nickel(0) seine katalytische Aktivität auch dann, wenn z. B. Tris(äthylen)nickel(0) (40) mit Diäthylaluminiumhydrid umgesetzt wird. Bisher ist nicht klar, was bei dieser Reaktion im einzelnen vorgeht.

Bei der Diskussion des „Nickel-Effektes“ sind im übrigen folgende Befunde zu beachten:

Bicyclohepten und $\text{Al}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$ reagieren bei 20 °C praktisch nicht miteinander. Setzt man der Mischung jedoch katalytische Mengen Tris(bicyclohepten)nickel(0) (49)^[38] zu, so entsteht unter Freiwerden von Buten eine Organoaluminiumverbindung (50), die bei der Oxidation^[41] mit Luft und anschließender Hydrolyse als Hauptprodukt *exo*-Norbornanol (51) liefert.



Aus der Röntgen-Strukturanalyse von (49)^[39] geht hervor, daß das Nickelatom in *exo*-Stellung an die Doppelbindungen der Bicycloheptenmoleküle gebunden ist (Abb. 4).

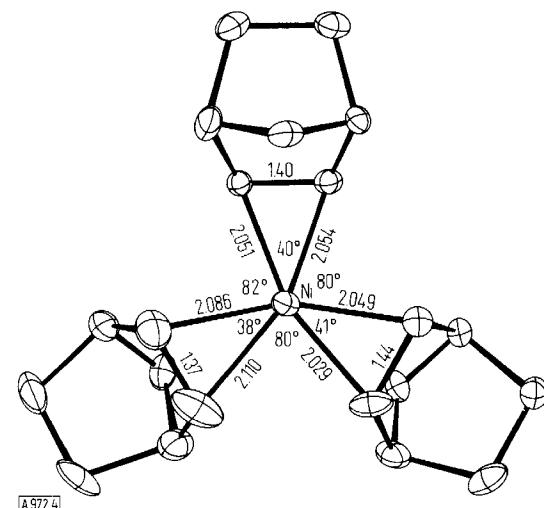
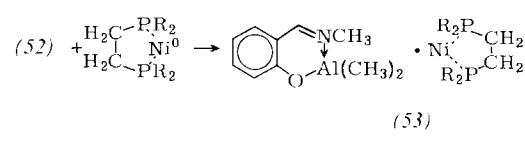
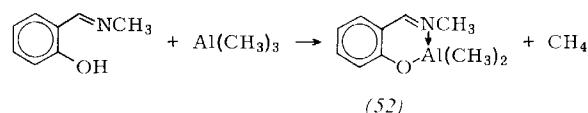


Abb. 4. Kristallstruktur von Tris(bicyclohepten)nickel(0) (49).

Schließlich ist es gelungen, die im Zusammenhang mit dem Pinoschen Mechanismus interessante Modellsubstanz (53) zu synthetisieren.



Kristallines (53) ist bis 100°C stabil. Seine Struktur ist bisher noch nicht eindeutig geklärt, jedoch kann man annehmen, daß die C=N-Bindung am Nickelatom koordiniert ist.

5.3. Diskussion des Mechanismus

Kolloidales Nickel kann zwar nicht vollkommen als katalytisch aktive Spezies ausgeschlossen werden, doch zeigen die Umsetzungen von $\text{Al}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$ mit Tris(äthylen)nickel(0) (40) und Tris(bicyclohepten)nickel(0) (49), daß definierte Komplexe des Nickels(0) eindeutig den „Nickel-Effekt“ ergeben. Diäthylaluminumhydrid kommt als Zwischenstufe kaum in Frage; es wirkt sogar als Katalysatorgift.

Bereits aufgrund der Untersuchungen von Pino et al. sind Zwischenstufen des Typs HNiZ (Z = beliebiger Ligand) als sehr unwahrscheinlich anzusehen. Im übrigen lehren alle Untersuchungen, daß in Gegenwart von überschüssigem Trialkylaluminium, insbesondere bei erhöhten Temperaturen, Nickelverbindungen quantitativ unter Bildung von Nickel(0) reduziert werden, d. h. die ursprünglich am Nickel gebundenen Anionen auf das Aluminium übergehen.

Mit diesem Befund ist die Annahme von Pino et al., daß L_nNi -Systeme ($L = mesal$) für die Induktion optischer Aktivität maßgebend sein sollen, nicht vereinbar. Der Modellkomplex (53) zeigt, daß Nickel(0) mit Dimethyl(2-methyl-iminomethylphenolato)aluminium (52) Komplexe zu bilden vermag. Die beobachtete, geringfügige Induktion optischer Aktivität kann daher auf derartige Komplexe zurückgeführt werden.

Die Formulierung von *Lucas* als π -Komplex ist auf keinerlei experimentelle Befunde begründet, jedoch kommt sie dem im folgenden vorgeschlagenen Mechanismus am nächsten, da sie eine Wechselwirkung des Nickels mit dem Olefin und dem Trialkylaluminium impliziert.

Die Komplexbildung zwischen Nickel(0) und Olefinen ist durch eine Reihe von Beispielen definiert belegt und im Zusammenhang mit dem vorliegenden Problem vor allem anhand des Tris(äthylen)nickels(0) (40) und des Tris(bicyclohepten)nickels(0) (49) eindrucksvoll demonstriert worden. Die Wechselwirkung von Nickelatomen und Alkyl- oder Wasserstoffverbindungen der Hauptgruppenmetalle

im Sinne der Ausbildung von Mehrzentrenbindungen konnte neuerdings in einigen Fällen [z. B. (41), (44), (45), (46), $[(\text{LiC}_6\text{H}_5)_3\text{Ni}]_2\text{N}_2 \cdot 2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$] nachgewiesen werden.

Der stereochemische Ablauf der Umsetzung von Bicyclohepten und $\text{Al}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$ in Gegenwart von Tris(bicyclohepten)nickel(0) (49) beweist, daß Tributylaluminium die Doppelbindung des Olefins von der Seite her angreift, auf der auch das Nickelatom komplex gebunden ist. Da die Umsetzung ausbleibt, wenn kein Nickel zugegen ist, kann man folgern, daß die Komplexbildung eine notwendige Voraussetzung ist.

Auf der Basis dieser Befunde und Überlegungen schlagen wir für die nickelkatalysierte Verdrängungsreaktion, den „Nickel-Effekt“, folgenden Mechanismus vor:

Die als Katalysatorkomponente eingesetzten Nickel(II)-Verbindungen werden durch Trialkylaluminium reduziert, wobei Nickel(0) anfällt, das mit im Reaktionsgemisch vorhandenen Olefinen Komplexe wie Tris(äthylen)nickel(0) (40) ergibt. Zwischen Nickel(0)-Komplex und Trialkylaluminium bilden sich Mehrzentrenbindungen aus, in denen die α -C-Atome des Trialkylaluminiums die Nickel- und Aluminiumatome verbrücken. Am Moleküllmodell erkennt man, daß in einer derartigen Anordnung die C-Atome der komplexbundenen Doppelbindung des Olefins sowie ein β -H-Atom der Alkylgruppe und das Al-Atom einander so nahe sind, daß eine Umordnung der Bindungen im Sinne einer elektrocyclischen Reaktion möglich sein sollte (Abb. 5).

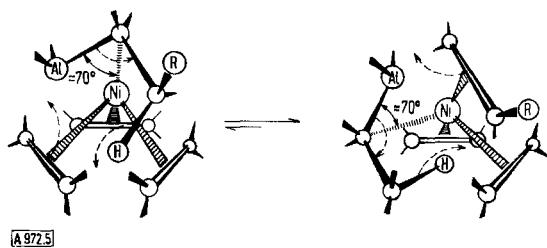


Abb. 5. Zur Reaktion von Tris(äthylen)nickel(0) (40) mit Tributylaluminium. R = C_2H_5 .

Das in Abbildung 5 wiedergegebene Gleichgewicht liegt erfahrungsgemäß weitgehend auf der rechten Seite, was u. a. durch die bereits erwähnte, praktisch quantitative Umsetzung von $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_3$ (40) mit $\text{Al}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$ belegt wird. Als treibende Kraft kann man die Bildung des energetisch gegenüber Äthylen bevorzugten Butens ansehen; die Differenz der Hydrierungswärmen beträgt rund 3 kcal/mol. Möglicherweise ist die Assoziationswärme des $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ geringfügig höher als die des $\text{Al}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$, so daß auch von dieser Seite die Reaktion gefördert wird.

Nach unserer derzeitigen Kenntnis wird demnach der „Nickel-Effekt“ entscheidend durch die Komplexbildung von Nickel(0) mit Äthylen sowie die gleichzeitige Ausbildung von Mehrzentrenbindungen zwischen Nickel(0) und Trialkylaluminium bestimmt.

Eingegangen am 10. September 1973 [A 972]

[1] a) K. Ziegler, Brennst.-Chem. 35, 321 (1954), und zwar S. 322; b) K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil u. 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 u. 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 u. W.-R. Kroll, ibid. 629, 172 (1960).

[2] K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil u. H. Martin, Angew. Chem. 67, 426 (1955).

[3] a) G. Wilke et al., Angew. Chem. 75, 10 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 105 (1963); b) siehe [3a], dort S. 15.

[4] G. Wilke et al., Angew. Chem. 78, 157 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 151 (1966).

[5] G. Wilke u. B. Bogdanović, Angew. Chem. 73, 756 (1961).

[6] a) K. Ziegler u. H.-G. Gellert, Liebigs Ann. Chem. 567, 195 (1950); b) K. Ziegler et al., Angew. Chem. 64, 323 (1952).

[7] Siehe [1d], dort S. 189.

[8] B. Bogdanović, M. Kröner u. G. Wilke, Liebigs Ann. Chem. 699, 1 (1966).

[9] W. Brenner, P. Heimbach, H. Hey, E. W. Müller u. G. Wilke, Liebigs Ann. Chem. 727, 161 (1969), und zwar S. 162.

[10] P. Misbach, Dissertation, Universität Bochum 1969.

[11] H. Sinn, H. Hinck, F. Bandermann u. H. F. Grützmacher, Angew. Chem. 80, 190 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 214 (1968).

[12] G. Wilke u. G. Herrmann, Angew. Chem. 78, 591 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 581 (1966).

[13] a) M. Englert, Dissertation, Universität Bochum 1971; b) P. W. Jolly, K. Jonas, C. Krüger u. Y.-H. Tsay, J. Organometal. Chem. 33, 109 (1971); c) B. Barnett u. C. Krüger, ibid. 42, 169 (1972).

[14] O. S. Mills u. E. F. Paulus, Chem. Commun. 1966, 738.

[15] H. Bönnemann, C. Grard, W. Kopp u. G. Wilke, Plenary Lecture, Special Lectures XXIII. Internat. Congr. Pure Appl. Chem., Boston 1971. Butterworths, London 1971, Bd. 6, S. 265.

[16] a) H. Bönnemann, B. Bogdanović u. G. Wilke, Angew. Chem. 79, 817 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 804 (1967); b) H. Bönnemann, Angew. Chem. 82, 699 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 736 (1970).

[17] B. Bogdanović u. G. Wilke, Brennst.-Chem. 49, 323 (1968).

[18] W. Schlenk u. T. Weichselbäcker, Ber. Deut. Chem. Ges. 56, 2230 (1923).

[19] B. Sarry u. W. Hanke, Z. Anorg. Allg. Chem. 296, 229 (1958).

[20] a) M. L. H. Green, C. N. Street u. G. Wilkinson, Z. Naturforsch. 14b, 738 (1959); b) M. L. H. Green, M. Nehmé u. G. Wilkinson, Chem. Ind. (London) 1960, 1136.

[21] M. L. H. Green u. T. Saito, Chem. Commun. 1969, 208.

[22] K. Jonas u. G. Wilke, Angew. Chem. 81, 534 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 519 (1969).

[23] K. Jonas u. G. Wilke, Angew. Chem. 82, 295 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 312 (1970).

[24] P. Binger, G. Benedikt, G. W. Rotermund u. R. Köster, Liebigs Ann. Chem. 717, 21 (1968).

[25] C. Krüger, Angew. Chem. 84, 412 (1972), und zwar S. 416; Angew. Chem. internat. Edit. 11, 387 (1972).

[26] R. Stahba, Dissertation, Universität Bochum 1971.

[27] K. Fischer, Dissertation, Universität Bochum 1973.

[28] B. Barnett u. C. Krüger, unveröffentlicht.

[29] K. Fischer, K. Jonas u. G. Wilke, Angew. Chem., im Druck.

[30] a) B. Bogdanović, H. Bönnemann u. G. Wilke, Angew. Chem. 78, 591 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 582 (1966); b) H. Schenkluhn, Dissertation, Universität Bochum 1971, und unveröffentlicht.

[31] K. Jonas, Angew. Chem., im Druck.

[32] K. Jonas, Angew. Chem., im Druck.

[33] C. Krüger u. Y.-H. Tsay, Angew. Chem., im Druck.

[34] R. Nast u. K. Vester, Z. Anorg. Allg. Chem. 279, 146 (1955).

[35] J. J. Eisch u. M. W. Foxton, J. Organometal. Chem. 12, P 33 (1968).

[36] G. Lucas, 142nd National Amer. Chem. Soc. Meeting, Sept. 9, 1962, Abstr. P69Q.

[37] L. Lardicci, G. P. Giacomelli, P. Salvadori u. P. Pino, J. Amer. Chem. Soc. 93, 5794 (1971).

[38] A. Yamamoto u. G. Wilke, unveröffentlicht; s. a. K. Jonas, Dissertation, Universität Bochum 1968.

[39] C. Krüger u. Y.-H. Tsay, unveröffentlicht.

[40] B. Bogdanović, B. Henc, A. Lösler, B. Meister, H. Pauling u. G. Wilke, Angew. Chem. 85, 1013 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 12, Nr. 12 (1973).

[41] R. Schimpf u. P. Heimbach, Chem. Ber. 103, 2122 (1970), und zwar S. 2129.