

Wasserstoffübertragungen, 11¹⁾

Die Disproportionierung von 1,4-Cyclohexadien an kolloidalem Nickel

Horst Hintze und Albert Heesing*

Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster,
Orléansring 23, D-4400 Münster

Eingegangen am 14. Dezember 1987

Die Disproportionierung von 1,4-Cyclohexadien an kolloidalem Nickel läuft als mehrstufige Reaktion ab, bei der die Dehydrierung *cis*-selektiv erfolgt. Der Wasserstoff verliert vor der Addition seine molekulare Identität, so daß eine direkte H-Übertragung zwischen den Molekülen²⁾ ausgeschlossen ist.

Hydrogen Transfer Reactions, 11¹⁾. — The Disproportionation of 1,4-Cyclohexadiene by Colloidal Nickel

The disproportionation of 1,4-cyclohexadiene catalysed by colloidal nickel is a multistep reaction. The dehydrogenation occurs strictly *cis* selectively. Before the hydrogenation step, the hydrogen loses its molecular identity. Thus the direct H-transfer between two molecules of 1,4-cyclohexadiene²⁾ is excluded.

Während die Hydrierung — auch an sehr verschiedenen Katalysatoren — mechanistisch gut untersucht ist, liegen zum Dehydrierungsvorgang überwiegend präparative Arbeiten³⁾ vor. So ist die Dehydrierung wie die Disproportionierung von Hydroarenen an verschiedenen heterogenen Katalysatoren zwar oft beschrieben, aber mechanistisch kaum untersucht worden^{2,3,4)}. Dies liegt zum Teil an der häufig beobachteten Isomerisierung der Edukte während der Reaktion, zum Teil an dem Aufwand, der für Untersuchungen an indizierten Edukten erforderlich ist.

Vor kurzem zeigte Sakai⁵⁾, daß an kolloidalem Nickel zwar die Disproportionierung der beiden Cyclohexadiene (CHD) schnell abläuft, nicht aber deren Isomerisierung. Wir haben jetzt die Disproportionierung des 1,4-CHD an diesem Katalysator näher untersucht und dazu kinetische Messungen durchgeführt, die Stereochemie der Dehydrierung durch Tracer-Versuche ermittelt und Isotopeneffekte bestimmt.

1. Ablauf der Disproportionierung

Der Katalysator wurde nach Sakai⁵⁾ in Dimethylformamid aus NiBr₂ und Zink unter Stickstoff hergestellt. Er bewirkt eine schnelle Disproportionierung von 1,3-CHD bei 25°C; beim 1,4-CHD sind dazu ca. 60°C erforderlich.

Im Gegensatz dazu sind die konjugierten Dihydroarene (1,3-CHD, 1,2-Dihydronaphthalin) bei nicht-katalysierten Dehydrierungen, z. B. mit Chinonen, weniger reaktiv als die nicht-konjugierten Isomeren (1,4-CHD, 1,4-Dihydronaphthalin)¹⁾. Da die endotherme Abstraktion des ersten H zum selben Intermediären führt, zeigen die stabileren konjugierten Edukte nach dem Hammond-Prinzip die höhere Aktivierungsenergie. Es entstanden bei der Disproportionierung in Gegenwart des Sakai-Katalysators ganz überwiegend die beiden Disproportionierungsprodukte Benzol und Cyclohexen, aber im Verhältnis von ca. 1.1 zu 1, sowie sehr wenig (ca. 1%) Cyclohexan. Neben dem eingesetzten CHD wurde das Isomere nie beobachtet, auch nicht Dimere oder Reaktionsprodukte mit dem Lösungsmittel wie bei der Katalyse mit Metalloxiden⁶⁾.

Der Katalysator ist gegen Polymere, wie sie aus dem Sepetum der Apparatur langsam eluiert werden, empfindlich. Er fällt aus und verliert seine Aktivität fast ganz.

Bei Erhöhen der NiBr₂/Zn-Menge steigt die Reaktionsgeschwindigkeit (bestimmt als Umsatz bei sonst konstanten Bedingungen) zunächst linear an, erreicht dann aber ein Maximum. Als Gründe sind ein Grenzwert der Ni⁰-Konzentration zu diskutieren oder eine zunehmende Desaktivierung des Katalysators, z. B. durch Aggregation (vgl. Lit.²⁾).

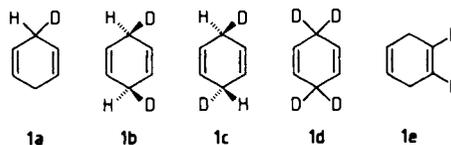
Ein auffälliger Unterschied zeigte sich bei der Ordnung bezüglich CHD: Das 1,3-CHD reagiert nach erster, das 1,4-CHD dagegen nach zweiter Ordnung an Edukt. Die Geschwindigkeitskonstanten (pseudo-erster bzw. -zweiter Ordnung; zur Ni⁰-Konzentration siehe Exp. Teil) sind: 1,3-CHD (bei 25°C): $2.8 \pm 0.6 \cdot 10^{-2} \text{ [s}^{-1}\text{]}$ 1,4-CHD (bei 60°C): $2.4 \pm 0.5 \cdot 10^{-1} \text{ [l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}\text{]}$

Beim 1,4-CHD ist eine primäre, geschwindigkeitsbestimmende Isomerisierung zum stabileren und viel reaktiveren 1,3-CHD mit dieser Reaktionsordnung nicht zu vereinbaren.

2. Umsetzungen mit deuterierten 1,4-CHD

2.1 Allgemeine Vorarbeiten

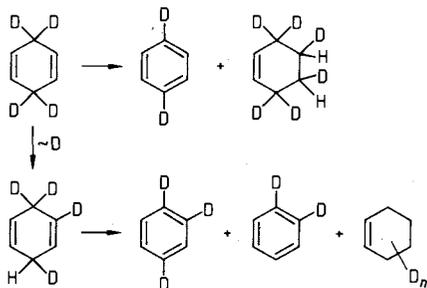
Die Darstellung der fünf Isotopomeren **1a**–**e** in der benötigten hohen Reinheit haben wir beschrieben⁷⁾.



Die Methoden zur massenspektrometrischen Bestimmung des Deuteriumgehaltes in den Edukten (über den Direkteinlaß) und der Produkte (durch die GC-MS-Technik) sind ebenfalls veröffentlicht⁷⁾.

In zwei Vorversuchen wurde geprüft, ob die Ergebnisse durch intra- oder intermolekularen H/D-Austausch als Nebenreaktion verfälscht werden können. Wir setzten dazu **1d** sowie **1e** um und analysierten jeweils die Molekülpeakgruppe des Benzols. Erwartet wurde in beiden Fällen ausschließlich [D₂]Benzol. Nur bei **1e** traf dies zu (innerhalb

der Fehlergrenze von $< 2\%$). Dagegen fanden wir bei **1d** auch noch ca. 4% $[D_3]$ Benzol. Es hat also ein intramolekulares H/D-Äquilibrieren stattgefunden:

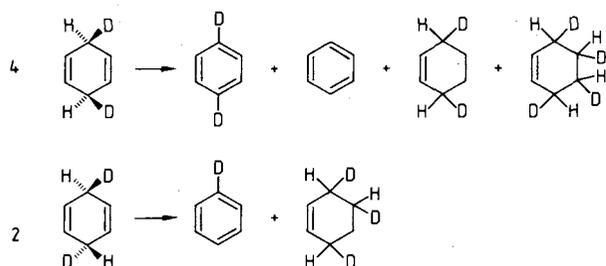


Allerdings ist das Ausmaß so gering, daß es die weiteren Versuche kaum stört.

In dem durch Deuterium-Addition an **1d** gebildeten Cyclohexen ist der Peak des $[D_3]$ -Isotopomeren der Basispeak, nicht wie erwartet der des $[D_6]$ -Isotopomeren. Dies beweist einen deutlichen Deuteriumverlust durch intermolekularen H/D-Austausch, der wohl nach der primären Dehydrierung (s. u.) mit dem Lösungsmittel stattfindet.

2.2. Tracer-Versuche zu Dehydrierung und Hydrierung

Durch Einsatz der beiden stereoselektiv indizierten Edukte **1b** und **1c** konnten wir die Stereochemie der Dehydrierung klären: zu $\geq 96\%$ entstehen die Benzol-Isotopomeren, die bei einer *cis*-Eliminierung zu erwarten sind:



Die Molekülpeak-Gruppen der aus **1b** bzw. **1c** durch Hydrierung gebildeten Cyclohexene ähnelten sich sehr. Bei einer *cis*-Dehydrierung mit anschließender direkter Übertragung des Wasserstoffes wären aber sehr unterschiedliche Isotopomeren-Gemische zu erwarten gewesen.

Der aus den CHD abgespaltene Wasserstoff hat somit vor der Addition an das zweite Molekül CHD seine molekulare Identität verloren⁸⁾, wie es von mehreren, aber nicht allen Katalysatoren bekannt ist^{6,10,11)}. Die geringfügig unterschiedlichen Anteile der Isotopomeren werden durch Isotopeneffekte bei Eliminierung und Addition verursacht.

2.3. Isotopeneffekte (IE)

Bei der Dehydrierung von Isotopomeren, die in 3- und/oder 6-Stellung jeweils nur ein Deuterium tragen, tritt intramolekulare Konkurrenz auf, da primär ein H oder aber ein D abgespalten werden kann. Wir bestimmten die Gesamt-Produkt-IE bei Einsatz von **1a** und **1b** und ermittelten

folgende Verteilung der Benzol-Isotopomeren: Bei **1a**: $[D_1]/[D_0] = 1.49$; bei **1b**: $[D_2]/[D_0] = 2.20$.

Aus diesen Werten kann man die primären Produkt-IE der Wasserstoff-Abspaltung allerdings nur berechnen, wenn man den Mechanismus vorgibt; siehe dazu Kap. 3.

Zusätzlich wurden Konkurrenzversuche zwischen 1,4-CHD und **1a** sowie **1d** durchgeführt. Wiederum wurde das Verhältnis der Benzol-Isotopomeren bestimmt. Während der Wert für **1d** nach Korrektur mit Hilfe der Bigeleisen-Gleichung¹²⁾ direkt die relative Geschwindigkeit von 1,4-CHD/**1d** ergibt ($k_{HH}/k_{DD} = 2.5$), muß bei **1a** zusätzlich rechnerisch mit Hilfe des Produkt-IE von **1a** berücksichtigt werden, daß das $[D_0]$ Benzol aus 1,4-CHD wie **1a** entstehen kann (vgl. Kap. 3.).

3. Ablauf der Disproportionierung von 1,4-CHD an Ni^0

In der Literatur werden für den Metall-katalysierten Wasserstoff-Transfer unterschiedliche Mechanismen diskutiert^{2,4)}: Oft wird ein direkter Übergang des Wasserstoffs zwischen den beiden Molekülen vorgeschlagen, die an verschiedenen, aber eng benachbarten Atomen der Katalysatoroberfläche adsorbiert und dadurch beide aktiviert sind²⁾.

So postulierte Braude¹³⁾ für die Disproportionierung von Cyclohexen an Palladium eine trimolekulare, synchrone, stereospezifische Wasserstoff-Übertragung. Andere Autoren diskutierten einen direkten, aber mehrstufigen H-Transfer zwischen den Molekülen – und zwar bei der Hydrierung mit molekularem Wasserstoff¹⁴⁾, bei Hydrogenolyse und Hydrierung durch H-Transfer²⁾ sowie bei der Disproportionierung des Cyclohexens¹⁵⁾. Hiernach soll der erste Wasserstoff im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt unmittelbar zwischen zwei adsorbierten Molekülen übertragen werden und danach das Donator-Molekül als π -Allyl-Ligand vorliegen.

Dagegen steht die Ansicht, daß der abgespaltene Wasserstoff zunächst an das Metall gebunden wird, bei Palladium und Nickel evtl. als Hydrid²⁾. Beim 1,2-Dihydronaphthalin konnten wir diesen Ablauf der Disproportionierung an Palladium nachweisen¹⁰⁾. Sakai⁵⁾ hat einen ähnlichen Ablauf für die Disproportionierung des 1,3-CHD an Ni^0 postuliert.

Unsere Untersuchungen zur Kinetik, die Tracer-Experimente und die Isotopeneffekte geben jetzt für das System 1,4-CHD/ Ni^0 ein in sich konsistentes Bild, wenn man eine mehrstufige Reaktion annimmt.

Zunächst wird ein Molekül CHD an den Katalysator adsorbiert und gibt dann die beiden Wasserstoffe stufenweise an das Ni^0 ab. Ein weiteres Molekül Edukt verdrängt dann das Benzol und wird selbst hydriert.

Nach der reversiblen Abstraktion des ersten Wasserstoffs liegt der Donator als σ -Komplex vor. Dies deutet:

- das Fehlen einer Isomerisierung und den weitgehenden Erhalt der Indizierung im Edukt. Nur zu einem geringen Teil tritt Umlagerung des σ - in einen π -Liganden ein, dessen reduktive Eliminierung partiell zu Isomerisierung und Veränderung der Indizierungsposition führen kann.
- die hohe Stereoselektivität der Dehydrierung, da der σ -Ligand fest gebunden bleibt, bis auch der zweite, *cis*-ständige Wasserstoff abgespalten ist.

Die intermediäre Bindung des Wasserstoffs an das Nickel schließlich erklärt folgende Befunde:

- den (kleinen) Wasserstoff-Verlust, der sich in einem Benzol-Überschuß zu erkennen gibt;
- den deutlichen H/D-Austausch mit dem Lösungsmittel;
- das vollständige Äquilibrieren des abgespaltenen Wasserstoffs vor der Hydrierung. Dieses ist nicht mit einer direkten (synchronen oder stufenweisen²⁾) Übertragung der beiden Wasserstoffe zwischen zwei CHD-Molekülen vereinbar.

Die Abspaltung des ersten Wasserstoffs kann nicht allein geschwindigkeitsbestimmend sein¹⁵⁾. Dies zeigen schon die unerwartet hohe Reaktivität des 1,3-CHD wie auch die unterschiedlichen Reaktionsordnungen für die beiden Isomeren CHD. Vielmehr ist die Kinetik der Reaktion sehr stark von Lage und Einstellungsgeschwindigkeit der Adsorptions-Gleichgewichte abhängig. Man findet sterische Effekte⁵⁾ sowie einen deutlichen Einfluß der Größe des π -Systems in den Komponenten: 1,3-CHD reagiert viel schneller als 1,4-CHD; die Reaktion wird durch Toluol (als Lösungsmittel) erheblich verlangsamt⁵⁾. Daraus – und aus der schnellen Einstellung der ersten Gleichgewichtsschritte, die zudem auf der linken Seite liegen – ergibt sich die unterschiedliche Reaktionsordnung für die beiden CHD: 1,4-CHD ist weit weniger als 1,3-CHD in der Lage, das Dehydrierungsprodukt Benzol zu verdrängen. Daher beeinflußt auch diese Koordinierung die Kinetik¹⁶⁾.

Die Isotopeneffekte passen zu diesem Ablauf: Bei **1a** und **1c** findet man ein konsistentes Bild für die Gesamt-Produkt-IE bei der Dehydrierung, wenn der Ablauf nicht ganz stereoselektiv ist (ca. 95% *cis*-Eliminierung) und der primäre Produkt-IE bei 2.5 liegt.

Die intermolekularen Konkurrenzversuche zeigen, daß die IE bei der Dehydrierung nur abgeschwächt in die Kinetik eingehen. Zwar kann man bei **1a** den Meßwert rechnerisch aus dem Produkt-IE von **1a** unter Berücksichtigung des Eduktverhältnisses simulieren: Gefunden wurde ein Verhältnis $[D_1]\text{Benzol}/\text{Benzol}$ von 0.46, berechnet wurde 0.48. Doch ist hier wegen der Konkurrenz von drei H mit einem D ohnehin nur ein kleiner Gesamt-IE zu erwarten und zudem die Fehlergrenze relativ hoch.

Dagegen ist beim Tetradeuterio-Derivat **1d** der kinetische Effekt kleiner, als man es für eine Wasserstoff-Abstraktion als langsamsten Schritt errechnet, wenn man dabei vom Produkt-IE und einem plausiblen Wert für den sekundären α -Effekt von 1.1^{2,6)} ausgeht. Die Reversibilität der ersten Schritte und die Adsorptionsgleichgewichte sind für diese Abweichung entscheidend.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

1. Allgemeine Angaben

Die Synthese der indizierten 1,4-Cyclohexadiene und ihre Isotopomerenreinheit haben wir veröffentlicht⁷⁾. – Die massenspektrometrische Deuterium-Analyse des Benzols ist beschrieben⁷⁾; die des Cyclohexens erfolgte nach demselben GC-MS-Verfahren, doch

liegt hier die Fehlergrenze deutlich höher (schwächere Peaks: 1–5%, stärkere: 5–10% absol.).

2. Durchführung der Disproportionierung und Produktanalyse

Der Nickel-Katalysator wurde nach dem Verfahren von Sakai⁹⁾ aus 44 mg (0.20 mmol) NiBr₂ und 65 mg (1.00 mmol) Zinkstaub (Merck, Korngröße < 60 μm) in 10 ml DMF unter striktem Ausschluß von Wasser und Sauerstoff dargestellt. Bei vollständigem Umsatz entspricht dies einer Lösung, die 20 mM an Ni⁰ ist. Dabei ist die Rührgeschwindigkeit sorgfältig zu optimieren. Die Aktivität des Katalysators ist dann auf $\pm 8\%$ reproduzierbar. Bei längeren Reaktionszeiten wird der Katalysator durch Polymere ausgeflockt, die aus dem Butylgummi-Septum eluiert werden (Nachweis durch Gelpermeabilitäts-Chromatographie).

Bei 60°C werden 0.40 ml (4.2 mmol) mit Stickstoff gesättigtes 1,4-Cyclohexadien injiziert, die Reaktion wird gaschromatographisch verfolgt¹⁾. In einer Probe bricht man die Reaktion mit 2 N HCl ab und extrahiert mit Toluol. Die Lösung wird mit wenig 2 N HCl und Wasser gewaschen. Nach 4.5 h war die Zusammensetzung: 9.1% 1,4-CHD, 47.3% Benzol, 43.6% Cyclohexen, 1.2% Cyclohexan, kein (< 0.1%) 1,3-CHD. Andere Verbindungen konnten gaschromatographisch nicht nachgewiesen werden.

3. Kinetische Untersuchungen

3.1. *Einfluß der Nickelbromid-Konzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit*: Es wurden Reaktionslösungen mit gleicher Konzentration an 1,4-Cyclohexadien (0.40 M) und zunehmender Menge an Katalysatorkomponenten, wie in Kap. 2. beschrieben, angesetzt. Das molare Verhältnis von Zink zu Nickelbromid betrug in allen Fällen 5.0 ± 0.1 . Nach 2 h bestimmte man den Umsatz gaschromatographisch und wertete nur Meßwerte für Katalysatoren optimaler Reaktivität aus. Der Umsatz betrug (mM Ni⁰/Umsatz in %): 2.8/12.7, 5.3/25.2, 8.7/40.8, 11/54.5, 13/63.5, 20/67.9, 26/77.0.

3.2. *Reaktionsordnung bezüglich 1,3- und 1,4-Cyclohexadien*: Die Edukte wurden wie in Kap. 2. beschrieben disproportioniert (1,3-CHD bei 25°C) und die Reaktion bis zu einem Umsatz von ca. 90% (jeweils 7 Werte) verfolgt. Die Lösungen waren 200 mM an Cyclohexadien und 10 mM an Ni⁰. Die Regressions-Koeffizienten (bei Auftragung von $\ln([\text{CHD}]_t/[\text{CHD}]_0)$ bzw. von $1/[\text{CHD}]_t$ gegen die Zeit) waren > 0.999. – Ergebnis: Siehe Hauptteil.

4. Versuche mit deuterierten Edukten

4.1. *Disproportionierung von [3-D₁]-, [cis-3,6-D₂]- und [trans-3,6-D₂]-1,4-Cyclohexadien (1a–c)*. (Zur Klärung der Stereochemie und als intramolekulare Konkurrenz-Versuche.): Die Durchführung erfolgte analog Kap. 2. Die Reaktionslösungen waren 200 mM an 1,4-CHD und 10 mM an Ni⁰. Nach einem Umsatz von ca. 70% wurden Proben, die in *n*-Pentan aufgenommen waren, mit der GC-MS-Kombination analysiert.

Ergebnisse:

1. Isotopomerenverteilung im Benzol (D₀/D₁/D₂ in %) bei **1a**: 40.2/59.8/< 0.3; bei **1b**: 28.6/9.2/62.3; bei **1c**: 3.4/84.0/12.6.

2. Molekülpeak-Gruppen des Cyclohexens (Intensitäten relativ zum stärksten Peak der Gruppe = 100; *m/z* = 77–87): bei 1,4-CHD: 13, 4, 17, 2, 28, 100, 7, –, –, –, –; bei **1a**: –, 9, 8, 15, 9, 31, 100, 40, 8, –, –; bei **1b**: –, –, –, 10, 13, 13, 39, 100, 67, 20, 2; bei **1c**: –, –, –, 11, 16, 14, 36, 100, 81, 24, 3.

4.2. *Disproportionierung von [3,3,6,6-D₄]- und [1,2-D₂]-1,4-Cyclohexadien (1d + e)* (Zur Prüfung auf inter- und intramolekularen H/D-Austausch.): Durchführung, Probennahme und -aufbereitung sowie die Analytik erfolgten wie in Kap. 4.1. beschrieben. Bei **1d** betrug der Umsatz nur 29%.

Ergebnisse:

1. Isotopomerenverteilung im Benzol (%): bei **1d**: 95.2 D₂, 3.8 D₃, 0.9 D₄; bei **1e**: 0.5 D₀, 0.7 D₁, 98.9 D₂.

2. Molekülpeakgruppe im Cyclohexen (*m/z*, Intensitäten relativ zum stärksten Peak der Gruppe = 100): bei **1d** = 80/10, 81/13, 82/13, 83/24, 84/67, 85/100, 86, 98, 87/9. — Bei **1e**: 79/8, 80/8, 81/11, 82/6, 83/26, 84/100, 85/7.

4.3. Kinetische Gesamt-Isotopeneffekte durch intermolekulare Konkurrenz bei [3,3,6,6-D₄]- und [3-D₁]-1,4-Cyclohexadien (**1d** + **a**): Die intermolekularen Konkurrenzversuche wurden wie in Kap. 4.2. beschrieben durchgeführt. Vermessen wurden die Molekülpeak-Gruppen des Benzols. Die Meßwerte wurden nach bekannten Verfahren¹⁾ ausgewertet; zum Ergebnis bei **1a** vgl. Hauptteil.

4.3.1. Konkurrenz zwischen 1,4-Cyclohexadien und **1d**: Verhältnis **1d**/1,4-CHD = 1.66; Gesamtumsatz 24.7%; Meßergebnis: [D₂]Benzol/Benzol = 0.75; $k_{HH}/k_{DD} = 2.5_3 \pm 0.1$.

4.3.2. Konkurrenz zwischen 1,4-Cyclohexadien und **1a**: Verhältnis **1a**/1,4-CHD = 1.20; Gesamtumsatz 37.8%; [D₁]Benzol/Benzol = 0.46.

CAS-Registry-Nummern

Ni: 7440-02-0 / D₂: 7782-39-0 / H₂: 1333-74-0 / Benzol: 71-43-2 / 1,4-Cyclohexadien: 628-41-1 / 1,3-Cyclohexadien: 592-57-4 / Cyclohexen: 110-83-8 / Cyclohexan: 110-82-7

- ¹⁾ 10. Mitteilung: M. Brock, H. Hintze, A. Heesing, *Chem. Ber.* **119** (1986) 3727.
- ²⁾ R. A. W. Johnstone, A. H. Wilby, J. D. Entwistle, *Chem. Rev.* **85** (1985) 129.
- ³⁾ P. P. Fu, R. G. Harvey, *Chem. Rev.* **78** (1978) 317.
- ⁴⁾ G. Brieger, T. J. Nestrick, *Chem. Rev.* **74** (1974) 567.
- ⁵⁾ M. Sakai, T. Kimura, T. Nakaoka, Y. Sakakibara, N. Uchino, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **58** (1985) 505.
- ⁶⁾ A. Heesing, H.-J. Laue, *Chem. Ber.* **119** (1986) 1232.
- ⁷⁾ M. Brock, H. Hintze, A. Heesing, *Chem. Ber.* **119** (1986) 3718.
- ⁸⁾ Ein H/D-Äquilibrieren auf der Stufe des Cyclohexens kann nicht die Ursache sein; vgl. Lit.⁹⁾
- ⁹⁾ M. C. Tsai, C. M. Friend, E. L. Mutttert, *J. Chem. Soc.* **104** (1982) 2539.
- ¹⁰⁾ A. Heesing, W. Müllers, *Chem. Ber.* **113** (1980) 19.
- ¹¹⁾ T. Yamaguchi, J. W. Hightower, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 4201.
- ¹²⁾ L. Melander, W. H. Saunders, *Reaction Rates of Isotopic Molecules*, 2. Aufl., S. 95f., J. Wiley and Sons, New York 1980.
- ¹³⁾ E. A. Braude, R. P. Linstead, P. W. D. Mitchell, *J. Chem. Soc.* **1954**, 3578.
- ¹⁴⁾ S. J. Thomson, G. Webb, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 526.
- ¹⁵⁾ S. Carrá, V. Ragaini, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 1079.
- ¹⁶⁾ S. Carrá, P. Beltrame, V. Ragaini, *J. Catal.* **3** (1964) 353.

[347/87]