

Ziegler-Nickel-Katalysatoren für den Wasserstoff-Transfer

Hubert Wehage, Horst Hintze und Albert Heesing*

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

Eingegangen am 22. März 1989

Key Words: Hydrogen transfer / Ziegler catalysis / Dihydroarenes

Der aus $\text{Ni}(\text{acac})_2$ und AlEt_3 dargestellte Katalysator zeigt eine hohe Aktivität beim H-Transfer zwischen Dihydroarenen, neben dem Isomerisierungen und H/D-Austausch kaum ablaufen. Die aktive Form entsteht erst in Gegenwart des Edukts. Kinetische Untersuchungen, vor allem zur Induktionsperiode und zur Hemmung, deuten auf einen komplexen Ablauf. Der Wasserstoff wird *cis*-selektiv abgespalten, primär bevorzugt aus der 2-Position.

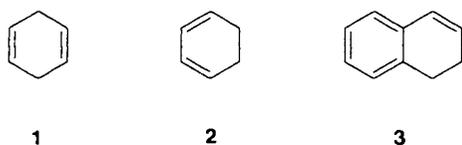
Ziegler Nickel Catalysts for Hydrogen Transfer Reactions

Catalysts prepared from $\text{Ni}(\text{acac})_2$ and AlEt_3 show high catalytic activity in the hydrogen transfer between dihydroarenes, but hardly any isomerisation and H/D scrambling is observed. The active form of the catalyst is produced only in the presence of the starting material. Kinetic experiments, especially those concerning the introduction periods and the inhibition, are indicative of a complex reaction mechanism. The first hydrogen is preferentially abstracted from the 2-position, the second with complete *cis* selectivity.

Ziegler-Katalysatoren werden bei sehr unterschiedlichen Reaktionstypen verwendet. Uns interessierte besonders ihre Anwendung als Hydrierungskatalysatoren²⁾, die auch für H-Transfer-Reaktionen eingesetzt werden. Limitierend ist dabei die oft große Gefahr der Isomerisierung und Polymerisierung der Edukte. Wir haben den Ablauf der Wasserstoff-Übertragung bei der Disproportionierung von Dihydroarenen näher untersucht.

1. Das katalytische System

In der Literatur sind Nickel- und Kobalt-Verbindungen als Katalysatoren für Disproportionierungen mehrfach beschrieben^{3,4)}. Als Edukte wählten wir 1,4-Cyclohexadien (1), 1,3-Cyclohexadien (2) und 1,2-Dihydronaphthalin (3).



Wir haben zunächst die aus verschiedenen Metall-Acetylacetonaten durch Reduktion mit Triethylaluminium gewonnenen Katalysatoren (vgl. Lit.⁵⁾) auf ihre Reaktivität sowie auf die Tendenz zur Umlagerung des Edukts untersucht. Dazu wurde 1 eingesetzt, da es sich sehr leicht in sein stabileres Isomeres 2 umlagert⁶⁾.

Wir fanden, daß die aus Mangan-, Molybdän- und Chrom-Verbindungen gebildeten Katalysatorlösungen für unsere Zwecke unbrauchbar sind, da sie die Isomerisierung mit vergleichbarer Geschwindigkeit induzieren. Bei den Kobalt- und Nickelverbindungen tritt diese Nebenreaktion dagegen kaum auf.

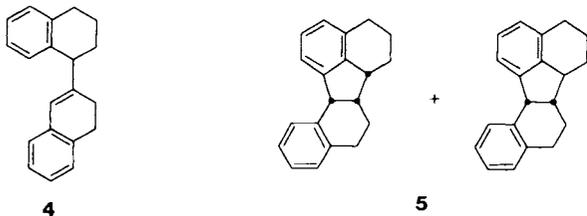
Dem deutlich reaktiveren Nickelkomplex haben wir für die mechanistischen Untersuchungen an 2 und 3 den Vorzug gegeben. Die Zusammensetzung des Katalysators ist von großem Einfluß auf Struktur und Reaktivität. Man gibt ihm zwar stets die Struktur eines Trialkylaluminium-stabilisierten Komplexes des Nickel(0), doch hängt die Art der Komplexe stark von den Reaktionsvariablen ab⁷⁾. Als optimal erwies sich ein Verhältnis der Komponenten von Ni:Al = 1:5. Die Details der Darstellung mußten sorgfältig optimiert werden, insbesondere ist auf strikten Ausschluß von Sauerstoff und Wasser zu achten. Erst dadurch ist die für kinetische Messungen notwendige hohe Reproduzierbarkeit erreichbar. Die Lösungen sind zudem nur einige Stunden haltbar, danach tritt langsam Koagulation zu einer kaum noch aktiven Fällung ein. In manchen Experimenten trat eine Induktionsperiode auf. Dies wird später diskutiert.

Der übliche Test auf das Vorliegen eines kolloidalen Metalls durch Desaktivieren mit Quecksilber⁸⁾ mißlingt, da dies eine Fällung bewirkt. Der Katalysator wird bereits durch weit unter-stöchiometrische Mengen an Triphenylphosphan vergiftet; bei einem Molverhältnis von P/Ni = 0.1 findet man nur noch ca. 10% der Aktivität. Für ähnliche Katalysatoren ist eine Hemmung der Hydrierung durch äquimolare Mengen an Triphenylphosphan beschrieben⁴⁾.

Wir haben auch den aus $\text{Ni}(\text{acac})_2$, Triphenylphosphan und $\text{Al}_2\text{Cl}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ hergestellten Hydrierungskatalysator nach Sakai⁹⁾ eingesetzt. Dieser wirkt gegenüber 3 jedoch weitgehend als Lewis-Säure: Neben wenig Disproportionierung fanden wir Dimerisierung zum Binaphthyl-Derivat 4, das auch bei der Behandlung von 3 mit anderen Lewis-Säuren¹⁰⁾ entsteht.

Arbeitet man mit einem Katalysator, der nur aus $\text{Ni}(\text{acac})_2$ und $\text{Al}_2\text{Cl}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ besteht, oder setzt man ausschließlich letz-

teres ein, so tritt wiederum überwiegend säurekatalysierte Dimerisierung ein, jetzt aber zum Gemisch zweier diastereomerer Fluoranthene^{10,11} **5**.



2. Edukte, Produkte

Die Disproportionierungsgeschwindigkeit der drei Dihydroarene sinkt in der Reihenfolge **1** > **2** > **3** deutlich ab. Die Reaktionen verlaufen fast stöchiometrisch. Bei **2** wie **3** findet man nur einen geringfügigen Wasserstoff-Verlust: Das Verhältnis Cyclohexen zu Benzol bzw. von Tetralin zu Naphthalin sinkt im Lauf der Reaktion von 1.00 auf ca. 0.94. Als Nebenreaktion wird bei den Cyclohexadienen in geringer Menge eine Weiterreduktion (ca. 1% Cyclohexan) beobachtet.

Unsere Versuche, anstelle eines zweiten Eduktmoleküls einen anderen Wasserstoff-Akzeptor einzusetzen, scheiterten. Viele Substanzen, die bei anderen H-Transfer-Reaktionen mit Erfolg eingesetzt werden¹², erweisen sich bei der Disproportionierung von **3** als unreaktiv [(*E*)-3,3-Dimethyl-2-penten, (*E*)-Stilben, Cyclohexen und (*E*)-2-Octen]. Andere hemmen die Disproportionierung vollständig (Diethylmaleinat, Norbornadien) oder weitgehend (1,5-Cyclooctadien).

3. Kinetische Untersuchungen

Um den Ablauf der Reaktion zu verfolgen, wurden Proben entnommen, durch Zusatz von verdünnter Salzsäure gestoppt und dann gaschromatographisch untersucht (Experimenteller Teil, Kap. 2.3. und 2.4.).

Der Ablauf der Reaktion erweist sich als extrem abhängig von Edukt, Lösungsmittel und katalytischem System. Dies

Tab. 1. Ergebnis der kinetischen Untersuchungen

Edukt	Lösungsmittel ^{a)}	Katalysator ^{b)}	Ordnung an Edukt	Reaktionstemperatur ^{c)}	Induktionsperiode ^{d)}
1	T		^{e)}	25	10
1	D		^{e)}	25	10
2	T		1.	25	—
2	D		0.	25	—
3	T	10:1	1. ^{f)}	55	25
3	T		1.	55	1
3	D		1.	70	1
3	C		1. ^{f)}	50	10
3	C	^{g)}	1.	50	—

^{a)} T = Toluol; D = Dioxan; C = Cyclohexan. — ^{b)} Verhältnis Al/Ni, falls dieses von der Standardzusammensetzung (5:1) abweicht. — ^{c)} Bei vergleichbaren k_1 -Werten; [°C]. — ^{d)} Stark schwankende Werte, [min]. — ^{e)} Komplexer Verlauf, der einer Autokatalyse entspricht. — ^{f)} Nach Ende der Induktionsperiode. — ^{g)} Das AlEt₃ wird erst nach dem Edukt zugegeben. Die Geschwindigkeit bleibt konstant.

gilt für Reaktionsgeschwindigkeit und -ordnung wie für das Auftreten einer Induktionsperiode (Tab. 1).

Erstauslich ist die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung von der Startkonzentration an Edukt: Bei Erhöhung des Zusatzes an **3** sinkt k_1 stark, aber nicht linear, obwohl der Reaktionsablauf bei den einzelnen Versuchen stets strikt einem Zeitgesetz erster Ordnung folgt (zur Deutung siehe Abschnitt 5.).

Dioxan als Lösungsmittel spielt eine Sonderrolle: die Disproportionierung von **2** wie **3** läuft darin deutlich langsamer ab als in Toluol oder Cyclohexan, vor allem aber ändert es bei **2** die Reaktionsordnung.

Wir haben dann den Effekt von Zusätzen überprüft. Die Hemmung durch Triphenylphosphan und Diene etc. ist schon erwähnt (Kap. 1. und 2.).

Die Produkte verringern die Reaktionsgeschwindigkeit bei **3** unterschiedlich: Tetralin nur wenig, Naphthalin dagegen stark. Ein analoges Ergebnis erhielten wir bei **2**.

Eine kompetitive Hemmung tritt beim Konkurrenzversuch zwischen **2** und dem viel reaktiveren 1,4-Isomeren **1** auf. **2** reagiert zu Anfang fast ausschließlich; erst wenn es weitgehend umgesetzt ist, wird auch die Disproportionierung von **1** katalysiert. Ähnliche Effekte sind für katalytische Hydrierungen bekannt¹³.

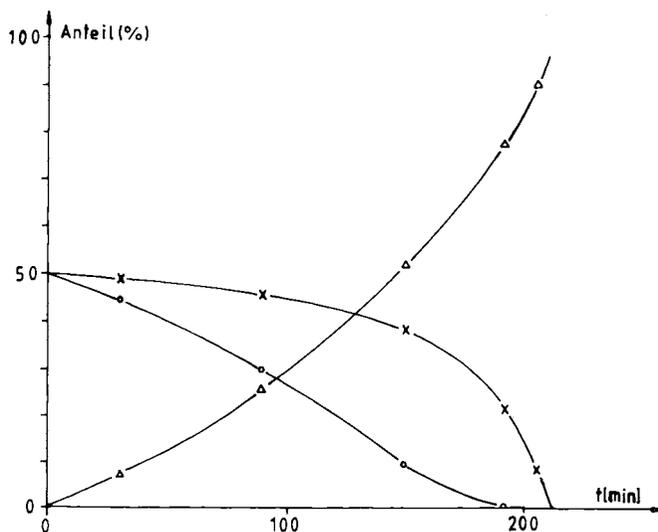
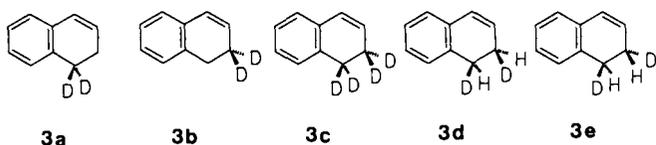


Abb. 1. Konkurrenzversuch zwischen 1,3- und 1,4-Cyclohexadien
 — Δ — Δ — 1,3-Cyclohexadien
 — \times — \times — 1,4-Cyclohexadien
 — \circ — \circ — Disproportionierung (Benzol + Cyclohexen)

Die Geschwindigkeit steigt bei **3** mit der Katalysatorkonzentration linear an. Vom Al/Ni-Verhältnis wird sie — wie auch die Länge der Induktionsperiode — in komplexer Weise beeinflusst (siehe Tab. 1 und Exp. Teil, Kap. 5.4.).

4. Untersuchungen an markierten Edukten

Wir setzten die aus früheren Arbeiten^{14,15} bekannten selektiv deuterierten 1,2-Dihydronaphthaline **3a** bis **3e** ein, die in hoher Reinheit synthetisiert wurden.



In allen Versuchen tritt ein H/D-Äquilibrieren während der Disproportionierung nur zu maximal 5% auf.

Zunächst ermittelten wir die Stereoselektivität der Wasserstoff-Abstraktion durch Einsatz der Isotopomeren **3c** und **3d**. Aus dem D_n -Gehalt im Naphthalin ergibt sich, daß das zweite Wasserstoff-Atom zu ca. 90% aus der *cis*-Stellung abstrahiert wird.

Die für die Klärung der Regioselektivität der primären H-Abstraktion wichtigen Gesamt-Isotopeneffekte bestimmten wir durch intermolekulare Konkurrenzreaktionen zwischen jeweils einem der Isotopomeren **3a**, **3b** oder **3e** und der nichtmarkierten Verbindung. Dies Verfahren ist bei diesem in seiner Aktivität schwer reproduzierbaren katalytischen System kinetischen Messungen vorzuziehen, da so beide Isotopomeren unter identischen Bedingungen umgesetzt werden.

Der Gesamt-Isotopeneffekt ist bei **3b** größer als bei **3a**, doch ist er auch bei **3a** ($k_H/k_D = 1.5$) noch deutlich größer, als man für sekundäre Isotopen-Effekte erwartet.

5. Zum Ablauf der Reaktion

a) *Das katalytische System*: Unsere Ergebnisse zeigen, daß die Reaktivität des Katalysators von vielen Variablen abhängt. Folgende Ergebnisse sind zu diskutieren: Der Anteil der Nickelatome, der sich am Reaktionsgeschehen beteiligt, liegt bei nur 10%, wie die Hemmung mit weit unterstöchiometrischen Mengen an Triphenylphosphan zeigt.

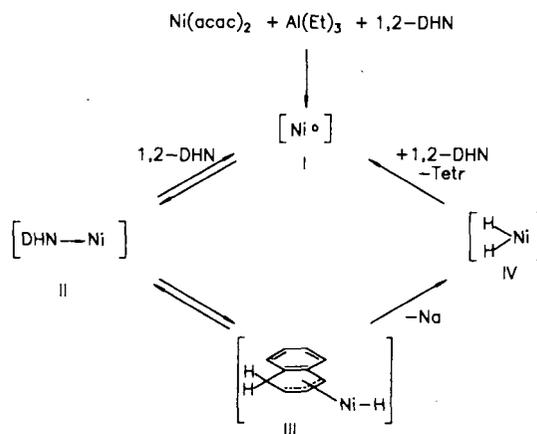
Die Komplex-Lösung, die sich aus $Ni(acac)_2$ und $AlEt_3$ bildet, erhält erst durch die Zugabe des Edukts die (volle) katalytische Aktivität. Diese hängt zudem von den experimentellen Variablen ab (vgl. Lit.⁷⁾). Drei Befunde sind hierfür typisch:

- Die Aktivität des Katalysators ist deutlich von der Edukt-Konzentration abhängig.
- Es treten Induktionsperioden auf, die je nach Edukt und Reaktionsbedingungen bis zu 25 min dauern können (vgl. Lit.¹⁶⁾).
- Bei **1** ist die Reaktionsordnung nicht feststellbar. Hier zieht sich die Induktionsperiode so lange hin, daß sie den zeitlichen Ablauf weitgehend beherrscht.

b) *Der Wasserstoff-Transfer*: Die Ergebnisse lassen sich deuten, wenn man einen mehrstufigen Ablauf über Gleichgewichtsschritte annimmt, wie sie für die Hydrierung mit ähnlichen Katalysatoren diskutiert werden^{13,17)}. Sie sind im Schema für die Reaktion von **3** (vereinfacht, ohne Liganden) wiedergegeben.

Durch die Reaktion zwischen $Ni(acac)_2$ und $AlEt_3$ sowie nachfolgend mit dem Edukt entsteht der aktive Komplex **I**, an den sich ein weiteres Molekül des Eduktes zum π -Komplex **II** anlagert. Entscheidend ist dann der Schritt der C–H-Aktivierung, bei dem der Komplex **III** mit η^3 -gebunde-

nem Liganden entsteht. Bei Einsatz von **2** ist die Reversibilität dieser ersten Schritte entscheidend für die (geringfügige) Isomerisierung zum **1**. Danach führen reduktive Eliminierung und Abspaltung von Naphthalin zum Dihydridokomplex **IV**, der dann ein zweites Molekül des Edukts in der üblichen Art^{12,15)} hydriert. Allerdings kann **IV** den Wasserstoff auch als Molekül abgeben (vgl. Lit.⁴⁾), wie der Überschuß an den Dehydrierungsprodukten Benzol oder Naphthalin zeigt.



1,2-DHN = 1,2-Dihydronaphthalin

Na = Naphthalin

Tetr = 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin

Die Anlagerung des Eduktes an **I** wird von vielen Substanzen (Produkte, Lösungsmittel und H-Akzeptoren) beeinträchtigt, vor allem von Molekülen mit ausgedehnten π -Systemen und/oder freien Elektronenpaaren. Dies erkennt man zunächst an der Hemmung der Reaktion:

- **2** verdrängt **1**, so daß das sonst unreaktivere **2** bevorzugt disproportioniert; es selbst wird aber von seinem Reaktionsprodukt Benzol partiell verdrängt.
- Die Disproportionierung von **3** wird durch Naphthalin, nicht aber Tetralin inhibiert.
- Einige der als Wasserstoff-Akzeptoren vorgesehenen Zusätze, die als starke Liganden bekannt sind (z. B. 1,5-Cyclooctadien), verhindern die Disproportionierung ganz oder weitgehend.

Auch der Wechsel in der Reaktionsordnung läßt sich so verstehen:

- Eine Reaktion erster Ordnung findet man beim **3**, bei dem die für die Reaktionsgeschwindigkeit entscheidende Bildung des Komplexes **II** weder von Toluol noch Dioxan gestört wird.
- Beim schlechter assoziierenden **2** gilt dies nur noch in Toluol. In Dioxan könnte bei **2** die Bildung des aktiven Komplexes sehr langsam und daher geschwindigkeitsbestimmend sein. Auch die Befunde an den markierten Edukten unterstützen diese Deutung:

– Das, wenn auch geringfügige, H/D-Äquilibrieren ergibt sich aus der schon oben angesprochenen Reversibilität der ersten Schritte.

– Der etwas größere Gesamt-Isotopeneffekt von **3b** gegenüber **3a** zeigt, daß die Abstraktion mäßig bevorzugt am C-2 erfolgt. Die geringe Größe der Werte (selbst beim Tetradeutero-Derivat **3e**), die typisch für ein Gleichgewichtssystem¹⁵⁾ ist, läßt weitergehende Deutungen nicht zu.

– Schließlich erfolgt die Abstraktion des zweiten Wasserstoffs weitgehend *cis*-selektiv. Der geringe Anteil an nicht-selektiver Abstraktion spricht für die partielle Reversibilität auch dieser Reaktionschritte.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Förderung dieser Arbeiten.

Experimenteller Teil

1. *Allgemeine Angaben*: Die allgemeinen Verfahren und die Fehlergrenzen der Isotopomerenbestimmungen sind beschrieben^{11,15)}.

2. Allgemeine Vorschrift für die Disproportionierung

2.1. *Reaktion und Aufarbeitung*: Unter striktem Wasser- und Sauerstoff-Ausschluß legt man 10 ml einer Lösung des Acetylacetonats vor und temperiert sie auf die gewünschte Temperatur. Dann injiziert man 1.00 ml einer Lösung von Triethylaluminium (Schering) im selben Lösungsmittel. Die Lösung verfärbt sich schnell schwarz und ist ca. 5 h stabil. Die Bedingungen müssen genau eingehalten werden, um Lösungen gleicher katalytischer Reaktivität zu erhalten. – Danach setzt langsam Koagulation ein, die die katalytische Aktivität fast vollständig zerstört. – Eine Stunde nach Zugabe des Triethylaluminiums injiziert man das Edukt.

2.2. *Standardbedingungen*: Für Edukt und Reagentien ist ihr Gehalt in der Reaktionslösung angegeben.

Edukt	Lösungsmittel	Ni(acac) ₃ [mmol/l]	Al(C ₂ H ₅) ₃ [mmol/l]	Edukt [mmol/l]	Temp. [°C]
1	Toluol	2.1	10.5	100	25
1	Dioxan	4.2	20	200	25
2	Toluol	2.1	10.5	100	25
2	Dioxan	4.2	20	200	25
3	Toluol	4.2	21	100	55
3	Dioxan	8.4	42	100	70
3	Cyclohexan	4.2	21	100	50

Abweichungen von diesen Standardbedingungen sind bei späteren Versuchen jeweils angegeben.

2.3. *Analytik*: Zu verschiedenen Zeiten werden Proben von 0.20 ml entnommen, die Reaktion wird mit 0.4 ml 2 N HCl gestoppt und beim Arbeiten in Dioxan mit 0.15 ml Toluol extrahiert. Die organische Phase wird mit je 0.4 ml 2 N HCl und Wasser ausgeschüttelt und durch GC, bei indizierten Edukten zusätzlich durch GC-MS analysiert.

2.4. *Kinetische Messungen*: Die Reaktionen werden bis zu einem Umsatz von $\geq 85\%$ verfolgt. Pro Meßreihe werden mindestens 6 Proben entnommen und analysiert. Jede Meßreihe wird mindestens dreimal durchgeführt, die Werte sind gemittelt. Die Korrelationskoeffizienten der Reaktionen erster Ordnung sind stets ≥ 0.995 .

3. *Reaktivität und Selektivität beim Einsatz unterschiedlicher Metall-Acetylacetonate*: Die Disproportionierung von **1** wird bei 50°C in Toluol durchgeführt und nach 20 h abgebrochen. Ergebnis:

Acetylacetonat	Disproportionierung (%) (Benzol + Cyclohexen)	Umlagerung zu 2 (%)
Mn(acac) ₃	4.3	1.8
MoO ₂ (acac) ₂	15.3	15.8
Cr(acac) ₃	84.9	5.7
Co(acac) ₃ ^{a)}	100	0
Ni(acac) ₂ ^{b)}	100	0

^{a)} Nach 2 h waren die Werte: 6.8 und 1.6%. – ^{b)} Nach 0.5 h waren die Werte: 68 und 0%.

4. Disproportionierung von **1** und **2** am Nickel-Katalysator

4.1. *Produkte der Reaktion*: Bei Umsetzung von **1** (vgl. 3.) und von **2** entstehen die Disproportionierungsprodukte im Verhältnis Cyclohexen: Benzol = 0.94, daneben etwas (1–2%) Cyclohexan sowie bei **2** gegen Ende der Reaktion ca. 1% **1**.

4.2. *Einfluß der Produkte auf die Disproportionierung*: Bei der Reaktion in Dioxan werden vor der Zugabe von **1** Benzol oder Cyclohexen zugesetzt, so daß die Lösung daran 0.10 m ist. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird durch Benzol auf ca. die Hälfte, durch Cyclohexen nur geringfügig gesenkt.

4.3. Konkurrenzversuch zwischen **1** und **2**

Man setzt äquimolare Mengen der beiden Isomeren ein und untersucht die Reaktionslösung zu den angegebenen Zeiten.

Zeit [min]	Gehalt (%) an:			
	1	2	Benzol	Cyclohexen
30	49.1	43.7	3.6	3.6
90	45.3	29.5	12.9	12.4
150	38.3	9.8	26.6	25.2
194	22.0	0.2	39.8	37.5
205	9.0	0.0	46.2	43.6

4.4. *Bestimmung der Reaktionsordnung*: Die Reaktion von **1** oder **2** wird unter Standard-Bedingungen bei 25.0°C in Toluol und Dioxan durchgeführt und gaschromatographisch verfolgt. Ergebnisse:

a) **1** reagiert ca. viermal schneller als das Isomere.

b) Bei **1** läßt sich weder in Toluol noch in Dioxan eine einfache Reaktionsordnung bestimmen; nach einer Induktionsperiode steigt die Geschwindigkeit mit dem Umsatz an.

c) Bei **2** läßt sich in Toluol wie in Dioxan keine Induktionsperiode feststellen. In Toluol findet man eine Reaktion strikt erster Ordnung an Edukt; k_1 (25°C) = $1.9 \pm 0.2 \cdot 10^{-2}$ [min⁻¹]. Die Reaktion in Dioxan ist deutlich langsamer und nullter Ordnung an Edukt.

5. Disproportionierung von **3** am Nickel-Katalysator

5.1. *Produkte der Reaktion*: Es entstehen nur Naphthalin und Tetralin, anfangs im Verhältnis 1:1, das sich zum Schluß nach 1:0.93 verschiebt. 1,4-Dihydronaphthalin oder andere Produkte lassen sich nicht nachweisen.

5.2. *Reaktionsordnung und Geschwindigkeitskonstanten*: Die Messungen erfolgen in Toluol, Dioxan und Cyclohexan analog 4.4. In allen Lösungsmitteln tritt zuerst eine Induktionsperiode auf, deren Länge zwischen ca. 1 (Toluol, Dioxan) und 10 min (Cyclohexan) schwankt. Danach verläuft die Reaktion nach erster Ordnung an Edukt mit den Geschwindigkeitskonstanten: Toluol (55°C): $k_1 = 3.5 \pm 0.8 \cdot 10^{-2}$ [min⁻¹], Dioxan (70°C): $k_1 = 1.5 \pm 0.2 \cdot 10^{-2}$ [min⁻¹], Cyclohexan (50°C): $k_1 = 1.7 \pm 0.2 \cdot 10^{-2}$ [min⁻¹]. Die Fehlergrenze beruht weitgehend auf der Schwierigkeit, Katalysatorlösungen genau gleicher Reaktivität zu erhalten.

5.3. Einfluß von anderen Variablen auf die Reaktionsgeschwindigkeit

5.3.1. *Einfluß der Eduktkonzentration:* Unter sonst gleichen Reaktionsbedingungen wird die Konzentration an **3** variiert. Ergebnis (Konzentration in mmol/l // k_1 -Wert $\cdot 10^3$ bei 50°C [min⁻¹]), in Toluol: 0.7 // 11.0, 1.4 // 3.9, 2.8 // 1.6; in Cyclohexan (k_1 -Wert $\cdot 10^2$ [min⁻¹): 0.5 // 2.3, 1.0 // 1.7, 1.5 // 1.2, 2.0 // 0.9, 3.0 // 0.6.

5.3.2. *Zur Hemmung der Reaktion durch die Produkte:* Bei Zusatz von Tetralin vor der Reaktion im Verhältnis 3/Produkt = 2 ändert sich die Geschwindigkeit kaum (<5%), während Naphthalin die Reaktion fast völlig inhibiert.

5.3.3. *Hemmung durch Quecksilber* (vgl. Lit.⁸⁾): a) Gibt man zu einer Katalysatorlösung, die in Cyclohexan hergestellt ist, 250 mg Quecksilber, so fällt der Katalysator innerhalb einer Stunde aus.

b) Zusatz von Quecksilber zu einer Reaktionslösung stoppt die Disproportionierung im gleichen Zeitraum ganz ab.

5.3.4. *Hemmung durch Triphenylphosphan:* Die Reaktion wird in Cyclohexan unter Standardbedingungen, aber nach Zusatz von Triphenylphosphan durchgeführt. Ergebnis (Verhältnis P/Ni // $k_1 \cdot 10^2$ [min⁻¹): 0.05 // 0.7, 0.1 // 0.2, ≥ 0.25 // –, ohne Phosphan-Zusatz: 1.7.

5.4. Einfluß von Katalysator-Zusammensetzung und -Konzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit

5.4.1. *In Toluol:* Die Reaktion wird in zwei Serien unter Variation der Ni(acac)₂- und der Al(C₂H₅)₃-Konzentration in Toluol bei 55°C durchgeführt.

Konzentration [mmol/l] Ni(acac) ₂	Verhältnis Al(C ₂ H ₅) ₃	Verhältnis Al/Ni	$k_1 \cdot 10^2$ [min ⁻¹]
Variation der Ni(acac) ₂ -Konzentration			
8.4	21.0	2.5	2.45
4.2	21.0	5.0	4.85
2.1	21.0	10.0	1.93 ^{a)}
Variation der Al(C ₂ H ₅) ₃ -Konzentration			
4.2	42.0	10.0	2.7 ^{a)}
4.2	21.0	5.0	4.0
4.2	10.5	2.5	1.3

^{a)} Deutliche Induktionsperiode.

5.4.2. *In Cyclohexan:* Unter Standardbedingungen wird – bei konstantem Al/Ni-Verhältnis = 5:1 – die Gesamtkonzentration an Katalysator erhöht. Die Geschwindigkeitskonstante steigt linear an [mmol/l Ni(acac)₂ // $k_1 \cdot 10^2$ (min⁻¹): 2.8 // 0.8, 4.2 // 1.7, 4.9 // 1.9, 5.6 // 2.4, 7.7 // 3.2.

5.4.3. *Effekt der Reihenfolge der Zugaben:* Wird bei Reaktion in Cyclohexan das Al(C₂H₅)₃ erst nach dem Edukt zugesetzt, so ändert sich die Reaktionsgeschwindigkeit nicht; es fehlt aber die Induktionsperiode.

5.5. *Einsatz anderer Wasserstoff-Akzeptoren:* Bei Zusatz von 100 mmol (*E*)-3,3-Dimethyl-2-penten, Cyclohexen, (*E*)-Stilben oder (*E*)-2-Octen zu Beginn einer Reaktion oder auch, wenn diese schon läuft, ist eine Wasserstoffübertragung auf diese Akzeptoren höchstens in Spuren nachzuweisen, während die Disproportionierung ungehindert abläuft. Diethylmaleinat und Norbornadien hemmen die Reaktion vollständig, 1,5-Cyclooctadien weitgehend.

5.6. Aktivität von Katalysatoren aus Ni(acac)₂, Al₂Et₃Cl₃ und Triphenylphosphan

a) *Aus allen drei Komponenten* (vgl. Lit.⁹⁾): Zur Lösung von 11.3 mg (0.044 mmol) Ni(acac)₂, 57.7 mg (0.22 mmol) Triphenyl-

phosphan und 0.10 ml (0.77 mmol) **3** in Cyclohexan gibt man unter Stickstoff 108 mg (0.44 mmol) Triethylaluminiumtrichlorid als Lösung in 1 ml desselben Lösungsmittels. Die Reaktionslösung färbt sich erst dunkel-violett, dann hellt sie sich auf. Nach 50 min ist das Edukt zu 90% umgesetzt (GC). Produkte: Naphthalin (5%), Tetralin (5%), 1,1,3,3',4,4'-Hexahydro-1,2'-binaphthyl (90%), nach dem Massenspektrum identisch mit dem in der Literatur beschriebenen Produkt¹⁰.

b) *Aus Ni(acac)₂ und Al₂Et₃Cl₃:* Die Reaktion wird wie unter a) durchgeführt; Umsatz 90%; Produkte: Naphthalin (5%), Tetralin (5%); Gemisch: (±)-*cis-syn*- und (±)-*cis-anti*-4,5,6,6a,6b,7,8,12b-Octahydrobenzo[*j*]fluoranthen (70%), nach dem Massenspektrum identisch mit dem in der Literatur beschriebenen Produkt¹⁰.

c) *Nur Al₂Cl₃Et₃:* Die Reaktion wird wie unter b) durchgeführt. Produkte: Neben den Produkten wie bei b) treten weitere Dimere und Dihydropolymere auf.

6. Versuche mit markierten Edukten:

6.1. *Darstellung und Analytik der Isotopomeren:* Die Darstellung der Isotopomeren des 1,2-Dihydronaphthalins und des Naphthalins haben wir beschrieben^{14,15}. Die Reinheit der Edukte beträgt $\geq 99\%$ (GC). Der Isotopomergehalt wird massenspektrometrisch (Schubstangentechnik) bestimmt.

Isotopomeres	Gehalt (%) an:				
	D ₀	D ₁	D ₂	D ₃	D ₄
1,2-Dihydronaphthaline (als Edukte)					
[1,1-D ₂] (3a)	0.4	0.6	99.0	–	–
[2,2-D ₂] (3b)	0.5	0.1	99.4	–	–
[<i>cis</i> -1,2-D ₂] (3c)	0.2	3.3	96.5	–	–
[<i>trans</i> -1,2-D ₂] (3d)	0.4	1.6	97.6	0.4	–
[1,1,2,2-D ₄] (3e)	0.6	–	0.4	1.7	97.3
Naphthaline (als Vergleichssubstanzen für die GC/MS-Analytik)					
[1-D ₁]	3.3	96.7	–	–	–
[2-D ₁]	2.8	97.2	–	–	–
[1,2-D ₂]	1.9	0.8	97.3	–	–

6.2. *Intramolekulare Konkurrenz:* Die Disproportionierung wird unter Standardbedingungen durchgeführt und abgebrochen, wenn der Umsatz ca. 75% beträgt. Durch GC/MS wird der Isotopomergehalt im Naphthalin bestimmt. Jedes Edukt wird in zwei Versuchen umgesetzt, die Ergebnisse sind gemittelt. Die Werte für den D₄-Gehalt sind ungenau.

Edukt	Gehalt an:				
	D ₀	D ₁	D ₂	D ₃	D ₄
3c	29.6	10.3	59.8	1.2	0.2
3d	2.9	89.0	5.5	1.3	1.3

6.3. *Intermolekulare Konkurrenz:* Mischungen der einzelnen Isotopomeren mit nichtindiziertem **3** werden unter Standardbedingungen umgesetzt. Die Reaktion wird abgebrochen, wenn der Umsatz bei ca. 30% liegt. Anschließend wird das Naphthalin durch GC/MS analysiert. Jede Mischung wird dreimal umgesetzt, die Werte für je eine Meßreihe sind angegeben. Die Werte für den D₄-Gehalt sind ungenau.

Aus den Werten für die je dreimal durchgeführten Reaktionen errechnet man (nach Korrektur nach Bigeleisen¹⁸) für die Höhe des Umsatzes folgende Gesamt-Isotopeneffekte: **3a**: 1.5, **3b**: 2.1, **3c**: 3.0. Der Fehler liegt bei ca. ± 0.15 .

Isotopomer	Verhältnis Isotopomer/1,2-DHN	Umsatz (%)	Gehalt an:				
			D ₀	D ₁	D ₂	D ₃	D ₄
3a	1.34	32.4	48.9	47.9	1.6	0.7	1.2
3b	1.40	31.9	54.5	42.4	1.6	0.7	0.8
3e	1.34	25.3	62.9	3.1	32.2	0.9	0.9

CAS-Registry-Nummern

1: 628-41-1 / 2: 592-57-4 / 3: 447-53-0 / 4: 120789-31-3 / (\pm)-5 (Isomer 1): 74983-82-7 / (\pm)-5 (Isomer 2): 74983-81-6 / Ni(acac)₂: 3264-82-2 / Al₂Et₃Cl₃: 12075-68-2 / AlEt₃: 97-93-8 / Mn(acac)₃: 14284-89-0 / MoO₂(acac)₂: 17524-05-9 / Cr(acac)₃: 21679-31-2 / Co(acac)₂: 14024-48-7 / D₂: 7782-39-0

¹¹ 11. Mitteilung: H. Hintze, A. Heesing, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1133.

²⁾ M. Sakai, F. Harada, Y. Sakakibara, N. Uchino, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **55** (1982) 343; M. E. Vol'pin, I. S. Akhrem, S. V. Reznichenko, V. V. Grushin, *J. Organomet. Chem.* **334** (1987) 109.

³⁾ C. B. Hanson, *Tetrahedron Lett.* **21** (1980) 1581; M. Sakai, T. Kumura, T. Nakaoka, Y. Sakakibara, N. Uchino, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **58** (1985) 505.

⁴⁾ J. L. Costa, A. F. Noels, A. J. Hubert, P. Teissie, *Tetrahedron Lett.* **25** (1984) 649.

⁵⁾ M. F. Sloan, A. S. Matlack, D. S. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* **85** (1963) 4014.

⁶⁾ M. Green, T. A. Kuc, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 832.

⁷⁾ F. Schmidt, G. V. Ratovskii, T. V. Dimitrieva, *J. Organomet. Chem.* **256** (1983) 309; J. G. van Ommen, P. Mars, P. J. Gellings, *J. Mol. Catal.* **6** (1979) 145; J. G. van Ommen, J. G. M. van Rens, P. J. Gellings, *J. Mol. Catal.* **13** (1981) 313.

⁸⁾ D. R. Anton, R. H. Crabtree, *Organometallics* **2** (1983) 855.

⁹⁾ M. Sakai, N. Hirano, F. Harada, Y. Sakakibara, N. Uchino, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **60** (1987) 2923.

¹⁰⁾ T. K. Dobbs, D. V. Hertzler, G. W. Keen, E. J. Eisenbraun, R. Fink, M. B. Hossain, D. van der Helm, *J. Org. Chem.* **45** (1980) 4769; R. R. Beishline, B. Gould, E. B. Walker, D. K. Stuart, J. Schultzki, J. K. Shigley, K. Calvert, *J. Org. Chem.* **47** (1982) 1668.

¹¹⁾ A. Heesing, H. J. Laue, *Chem. Ber.* **117** (1984) 1263.

¹²⁾ R. A. W. Johnstone, A. H. Hilby, J. D. Entwistle, *Chem. Rev.* **85** (1985) 129.

¹³⁾ J. Blum, I. Amer, *J. Org. Chem.* **52** (1987) 2804.

¹⁴⁾ A. Heesing, W. Müllers, *Chem. Ber.* **113** (1980) 9.

¹⁵⁾ U. Gessner, A. Heesing, *Chem. Ber.* **118** (1985) 2593.

¹⁶⁾ M. Iglesias, C. D. Pino, A. Corma, S. Garcia-Blanco, S. M. Carrera, *Inorg. Chim. Acta* **127** (1987) 215.

¹⁷⁾ J. R. Bleeke, E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 556.

¹⁸⁾ J. Bigeleisen, M. Wolfsbert, *Adv. Chem. Phys.* **1** (1958) 15.

[97/89]