

20. Niederdruck-Oligomerisation von Mono-Olefinen mit löslichen Nickel/Aluminium-Bimetallkatalysatoren Teil III

Reaktionskinetische Untersuchungen über die Dimerisation und Trimerisation des Äthylens

von **Olav-Torgeir Onsager, Hagbarth Wang** und **Ulf Blindheim**

Zentralinstitut für Industrielle Forschung, Oslo 3 – Blindern

(26. IV. 68)

Summary. The kinetics of the di- and trimerization of ethylen in organic solvents under the influence of a homogeneous catalyst containing π -tetramethylcyclobutadiene-nickeldichloride and a prereacted mixture of ethylaluminiumdichloride and tri-*n*-butylphosphine are reported. The primary reaction product is 1-butene, which is isomerized to 2-butene (*cis/trans*) during the reaction. The C_6 -Olefins are formed by the reaction of ethylene with 1-butene and with the 2-butenes. The following primary reaction products are obtained: 3-hexene (*cis/trans*), 1-hexene, 2-ethyl-1-butene, 3-methyl-1-pentene and 3-methyl-2-pentene (*cis/trans*).

The effect of other phosphines on the reaction was also studied. The relative composition of the reaction product is strongly dependent upon the amount and the LEWIS base strength of the phosphine present. The results are in accordance with a coordinative mechanism on nickel.

1. Einleitung. – Aus der relativen Bereitwilligkeit der Olefine Äthylen, Propen und Buten zur Dimerisation und der Struktur der dabei gebildeten Primärprodukte lassen sich wertvolle Erkenntnisse über die Wirkungsweise der verwendeten Katalysatorsysteme gewinnen. Im Anschluss an unsere Arbeit über die Dimerisation des Propens [1] wird hier über die Reaktionskinetik der Di- und Trimerisation des Äthylens unter dem katalytischen Einfluss einer Mischung von Tetramethylcyclobutadien-nickeldichlorid, [TMCB]NiCl₂, und einem vorreagierten Gemisch von Monoäthylaluminiumdichlorid und Tri-*n*-Butylphosphin berichtet. Versuche mit anderen Phosphinen sollen zu vertieftem Verständnis der aktivierenden und insbesondere der stereoregulierenden Wirkung der Phosphine im Katalysatorsystem beitragen.

2. Experimentelles. – Bezüglich Versuchsdurchführung, Apparatur und Katalysatoren sei auf frühere Arbeiten [1] verwiesen. Bei einigen Versuchen (Fig. 1) wurden noch zusätzlich während der Reaktion Proben (1 ml) dem Reaktionsgemisch entnommen; in diesen Fällen wurde bei der gas-chromatographischen quantitativen Bestimmung der einzelnen Reaktionsprodukte Pentan als innerer Standard verwendet. In den Tabellen 1a und 1b sind als Beispiele die Protokolle zweier Versuche wiedergegeben.

Tabelle 1a. Versuch 408:

Monomerdruck: 1 atm., Temperatur: 20°, Lösungsmittel: 25 ml Chlorbenzol
Katalysator: $1,5 \cdot 10^{-4} M$ [TMCB]NiCl₂ + $2 \cdot 10^{-2} M$ Al(C₂H₅)Cl₂/1/2 P(*n*-Bu)₃

Zeit Min.	2,5	4	5	7,5	10	15	20	30	60
Anemometer I	19,1	–	–	–	–	14,7	12,2	8,3	4,0
Anemometer II	–	8,7	8,5	6,9	5,8	–	–	–	–
Gasfluss [Nml C ₂ · Min ⁻¹]	200	262	257	217	188	162	138	96	48

Reaktionsprodukte nach 60 Min. (12 ml gebildet):

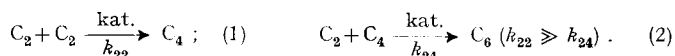
- 1) Nach 30 Min. 89,0% C₄-Olefine (davon sind 2,3% B1, 71,7% B2 *tr* und 26,0% B2 *cis*)
 10,5% C₆-Olefine (davon sind 2,1% 3MP1, 2,4% H3 *cis/tr*, 19,8% 2EB1, 10,0%
 H2 *tr*, 21,0% 3MP2 *tr*, 3,3% H2 *cis* und 41,4% 3MP2 *cis*)
 0,5% C₈- und höhere Olefine
- 2) Nach 60 Min. 79,5% C₄-Olefine (davon sind 2,5% B1, 71,0% B2 *tr* und 26,5% B2 *cis*)
 19,5% C₆-Olefine (davon sind 1,2% 3MP1, 2,5% H3 *cis/tr*, 18,6% 2EB1, 9,1%
 H2 *tr*, 21,8% 3MP2 *tr*, 3,0% H2 *cis* und 43,8% 3MP2 *cis*)
 1,0% C₈- und höhere Olefine

Tabelle 1b. Versuch 406:

Monomerdruck: 1 atm., Temperatur: 20°, Lösungsmittel: 25 ml Chlorbenzol
 Katalysator: 7,5 · 10⁻⁹M [TMCB]NiCl₂ + 2,0 · 10⁻²M Al(C₂H₅)Cl₂/1/2 P(*n*-Bu)₃

Zeit Min.	2,5	4	5	7,5	10	15	20	25	30
Gasfluss (abgelesen)									
Anemometer I	11,5	12,6	12,4	9,9	7,6	5,6	4,7	4,1	3,7
Gasfluss (berechnet)									
[Nml C ₂ · Min ⁻¹]	131	142	140	115	89	67	57	50	45
Reaktionsprodukte nach 30 Min. (4 ml gebildet):									
	97,5% C ₄ -Olefine (davon sind 3,0% B1, 69,3% B2 <i>tr</i> und 27,7% B2 <i>cis</i>)								
	2,4% C ₆ -Olefine								
	~ 0,1% C ₈ -Olefine								

3. Ergebnisse. – Äthylen wird noch rascher als Propen bei Zimmertemperatur dimerisiert. Ein Teil der dabei gebildeten Butene wird aber durch Codimerisation mit Äthylen zu Hexenen und C₆-Olefinen mit 3-Methylpentanstruktur umgesetzt. Die Bildung höherer Olefine als C₆ verläuft dagegen sehr langsam. Der kinetischen Analyse werden dementsprechend die Reaktionsschemata (1) und (2) zu Grunde gelegt.



In Fig. 1 ist die Konzentration der gebildeten C₄- bzw. C₆-Olefine als Zeitfunktion zweier Versuche bei 0° und 20° dargestellt. Die Formen der Kurven bestätigen die oben angeführte Reaktionsfolge, indem die Bildungsgeschwindigkeit (gegeben durch die Neigung der Kurven) der C₆-Olefine – relativ zu der der C₄-Olefine – mit steigender Butenkonzentration ansteigt. Die totale Äthylenaufnahme, V_{br} , der gleichen Katalysatorlösung ist in Fig. 2 gezeigt.

3.1. *Die Dimerisation des Äthylens.* Zur Ermittlung der kinetischen Konstanten wurde die Reaktion mit dem Katalysatorsystem [TMCB]NiCl₂ und Al(C₂H₅)Cl₂/1/2 P(*n*-Bu)₃ in Chlorbenzol untersucht. Die Konzentration der Aluminiumverbindungen wurde dabei so gewählt, dass die Reaktionsgeschwindigkeit praktisch unabhängig von ihr war [1]: 2,0 · 10⁻²M Al(C₂H₅)Cl₂/1/2 P(*n*-Bu)₃.

Zu Beginn der Äthylenaufnahme überwiegt die Dimerisation (1) stark gegenüber der Codimerisation (2). Die Anfangsgeschwindigkeit der Aufnahme des Äthylens, V_{br} [Mol C₂ · l⁻¹ · min⁻¹], bietet deswegen ein Mass für die Dimerisationsreaktion des Äthylens; nach Abklingen der Induktionsperiode kann die Geschwindigkeit dieser Reaktion durch Gleichung (3) beschrieben werden.

$$V_{br} = d(C_2)/dt = 2 \cdot d[C_4]/dt = k_{22} \cdot f [(TMCB)NiCl_2] [C_2]^2; \quad (3)$$

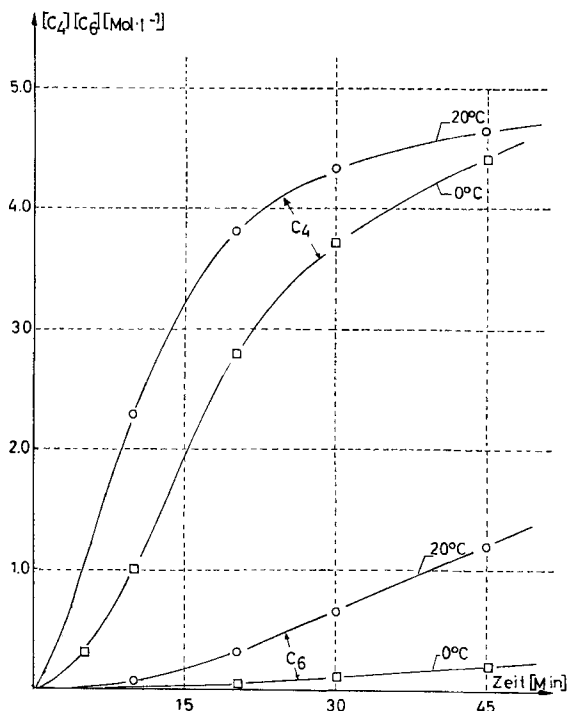


Fig. 1. Oligomerisation von Äthylen bei 0° bzw. 20° [Normaldruck in Chlorbenzol
 Kat.: $1,5 \cdot 10^{-4} \text{M}$ [TMCB]NiCl₂ + $2 \cdot 10^{-2} \text{M}$ Al(C₂H₅)Cl₂/1/2 P(n-Bu)₃

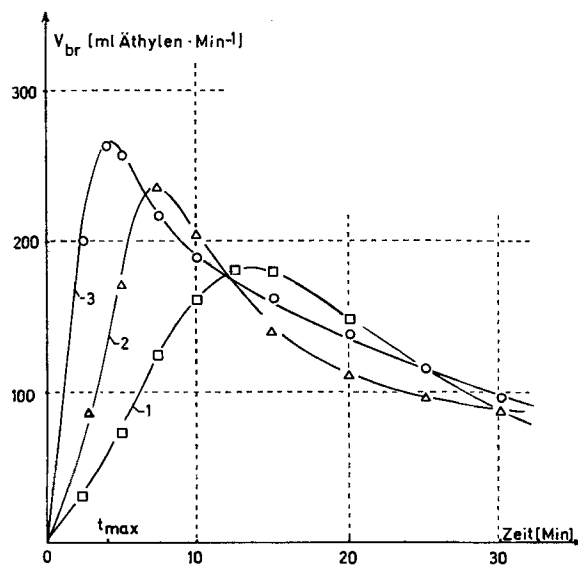


Fig. 2. Oligomerisation von Äthylen in Chlorbenzol unter Normaldruck bei 0° (1), 10° (2) und 20° (3)
 Kat.: $1,5 \cdot 10^{-4} \text{M}$ [TMCB]NiCl₂ + $2 \cdot 10^{-2} \text{M}$ Al(C₂H₅)Cl₂/1/2 P(n-Bu)₃

k_{22} ist die Geschwindigkeitskonstante und f gibt den Anteil katalytisch aktiver Ni-Einheiten, $[\text{Ni}^*]$, an (s. Gleichung (4)).

$$[\text{Ni}^*] = f \cdot [(\text{TMCB})\text{NiCl}_2]. \quad (4)$$

Als Grundlage für die Gleichung (3) dient die beobachtete Abhängigkeit der maximalen Geschwindigkeit und der Aktivität A von der Konzentration des $[(\text{TMCB})\text{NiCl}_2]$ bzw. dem Partialdruck des Monomeren (Fig. 3 und 4). Bei der Messung der Druck-

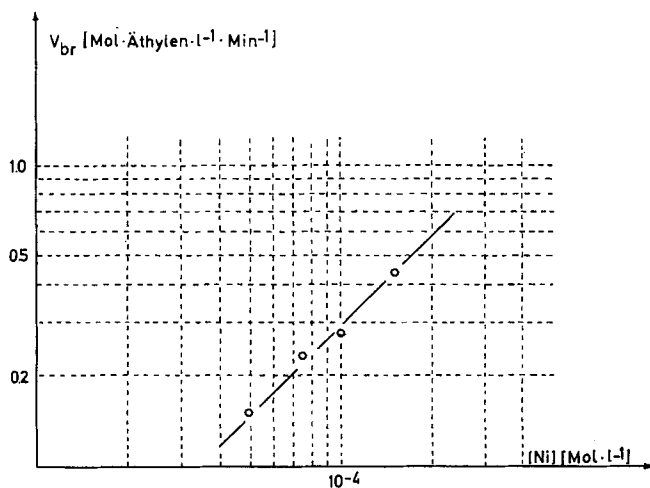


Fig. 3. Dimerisation von Äthylen bei 20°/Normaldruck in Chlorbenzol
Kat.: $[(\text{TMCB})\text{NiCl}_2]$ (Konzentration wechselnd) + $2 \cdot 10^{-2} \text{ M Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2/1/2 \text{ P}(n\text{-Bu})_3$

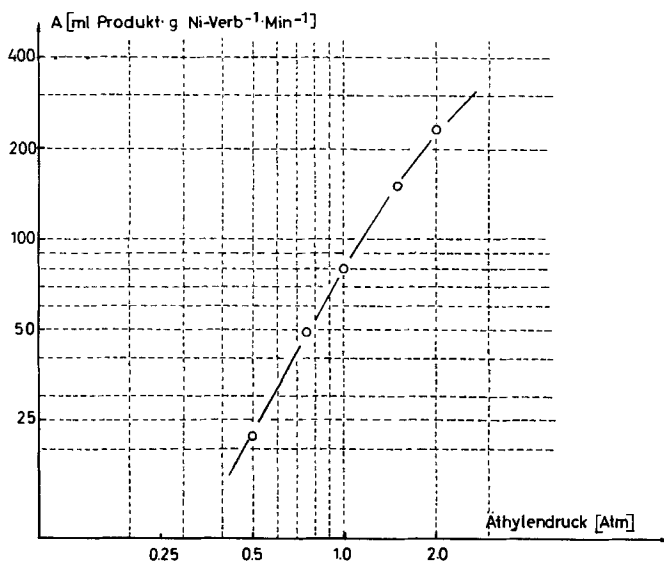


Fig. 4. Oligomerisation von Äthylen in Chlorbenzol
Kat.: $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ M } [(\text{TMCB})\text{NiCl}_2] + 2 \cdot 10^{-2} \text{ M Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2/1/2 \text{ P}(n\text{-Bu})_3$

abhängigkeit wurde die Reaktion nach 30 Min. unterbrochen und die mittlere Aktivität aus der gebildeten Menge Produkt berechnet. Die Abweichung von der quadratischen Abhängigkeit bei Monomerdrücken über 1,0 atm. ist teilweise dadurch bedingt, dass die Reaktion zu einem Umsatzgrad gelangt ist, bei dem sich auch die Codimerisation (2) bemerkbar macht. Beim Versuch mit 2,0 atm. Äthylen Druck wurden 15% C₆-Olefine gefunden.

Zur Überprüfung der Unabhängigkeit des Produktes $k_{22} \cdot f$ von der [TMCB]NiCl₂-Konzentration wurde es entsprechend Gleichung (3) für verschiedene Ni-Konzentrationen (bei 20°) berechnet. In Tabelle 2 sind diese Werte mit den dazugehörigen reaktionskinetischen Daten sowie die auf der Grundlage der Messungen bei 0° und 10° berechneten Werte für $k_{22} \cdot f$ wiedergegeben.

$$k_{22} \cdot f = A \cdot e^{-E_A/RT} \quad (5)$$

Die experimentelle Aktivierungsenergie, E_A , wurde nach der ARRHENIUS-Gleichung (5) zu

$$E_A = 7,1 \pm 0,2 \text{ kcal/Mol}$$

bestimmt (s. dazu das ARRHENIUS-Diagramm in Fig. 5). Gleichung (4) bietet auch die Möglichkeit zur Berechnung des Häufigkeitsfaktors der Dimerisation des Äthylens:

$$A = 0,6 \cdot 10^9 \text{ (Einheiten: Mol, l, cal, s und } ^\circ\text{K)}$$

Auf der Grundlage der Theorie des Übergangszustandes von EYRING wurde die

$$k_{\text{exp.}} = k_{22} \cdot f = \frac{kT}{h} \cdot e^{-\Delta H^\ddagger/RT} \cdot e^{\Delta S^\ddagger/R} \quad (5a)$$

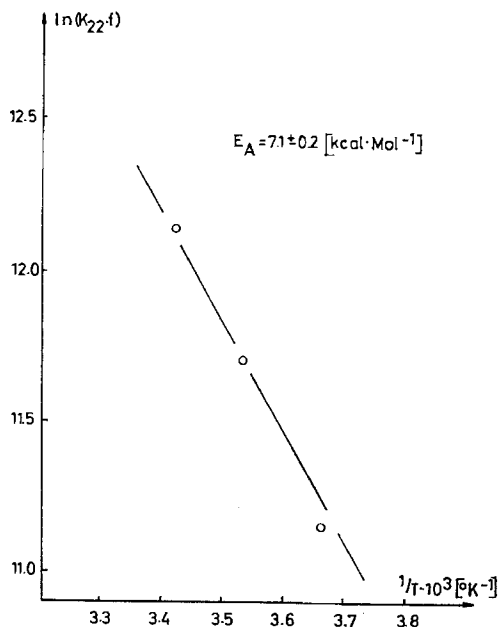


Fig. 5. «ARRHENIUS-Diagramm»
 $E_A = 7,1 \pm 0,2 \text{ [kcal} \cdot \text{Mol}^{-1}]$

Aktivierungsentropie $\Delta S_{\text{exp}}^{\ddagger}$, entsprechend Gleichung (5a) berechnet:

$$\Delta S_{\text{exp}}^{\ddagger} = -20,3 \text{ (e.u.) .}$$

Tabelle 2. Kinetische Daten für die Dimerisation von Äthylen in Chlorbenzol bei Normaldruck

Ver- such Nr.	[Ni] · [Mol · l ⁻¹]	V_{br} [MolC ₂ · l ⁻¹ · min ⁻¹]	[C ₂] ² [Mol] ² · l ⁻²]	$V_{br}/[C_2]^2$ · [l · Mol · min ⁻¹]	$k_{22} \cdot f$ [l ² · Mol ⁻² · min ⁻¹]	$\tilde{k}_{22} \cdot f$	Temp. [°C]
406a	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$1,50 \cdot 10^{-1}$	$1,56 \cdot 10^{-2}$	9,61	$19,2 \cdot 10^4$	} $18,8 \cdot 10^4$	20
406b	$7,5 \cdot 10^{-5}$	$2,32 \cdot 10^{-1}$	$1,56 \cdot 10^{-2}$	14,87	$19,8 \cdot 10^4$		
407	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$2,74 \cdot 10^{-1}$	$1,56 \cdot 10^{-2}$	17,55	$17,6 \cdot 10^4$		
408	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$4,37 \cdot 10^{-1}$	$1,56 \cdot 10^{-2}$	28,00	$18,7 \cdot 10^4$		
409	$3,0 \cdot 10^{-4}$	$6,82 \cdot 10^{-1}$	$1,56 \cdot 10^{-2}$	43,70	$(14,6 \cdot 10^4)$		
410	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$3,91 \cdot 10^{-1}$	$2,19 \cdot 10^{-2}$	17,80	$11,85 \cdot 10^4$	$11,85 \cdot 10^4$	10
411	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$3,08 \cdot 10^{-1}$	$3,01 \cdot 10^{-2}$	10,25	$6,85 \cdot 10^4$	$6,85 \cdot 10^4$	0

3.2. Die Trimerisation des Äthylens. Ausgehend von der oben angegebenen Reaktionsfolge ist die Geschwindigkeit der C₆-Olefin-Bildung durch Gleichung (6) gegeben.

$$d(C_2 + C_4)/dt = 2 \cdot d[C_6]/dt = k_{24} \cdot f [(TMCB)NiCl_2] \cdot [C_2] [C_4] . \quad (6)$$

Die kinetischen Grössen wurden auf Grund der Ergebnisse der in den Fig. 1 und 2 dargestellten Versuche berechnet. Eine direkte Bestimmung ist wegen der niedrigen Geschwindigkeit der Codimerisation bei t_{max} nicht möglich. Unter der Voraussetzung, dass die relative Reaktivität des Katalysatorsystems während der ganzen Reaktion konstant bleibt, wurde eine relative Bestimmungsmethode herangezogen: Für die Zeiten 15, 30 und 45 Min. wurden die experimentellen Bildungsgeschwindigkeiten der C₄-Olefine (aus dem Steigungsquotienten der Kurve), die durch Gleichung (7) gegeben sind, und der C₆-Olefine ermittelt.

$$2 d[C_4]_{\text{exp}}/dt = k_{22} \cdot f [(TMCB)NiCl_2] [C_2]^2 - 2 d[C_6]/dt . \quad (7)$$

Durch Division der Gleichung (7) durch (6) erhält man (8) als Bestimmungsgleichung für k_{22}/k_{24} :

$$\frac{k_{22}}{k_{24}} = \left(\frac{d[C_4]_{\text{exp}}/dt}{d[C_6]/dt} + 1 \right) \cdot \frac{[C_4]}{[C_2]} . \quad (8)$$

Für das Verhältnis k_{22}/k_{24} ergeben sich folgende Zahlen:

Reaktionszeit [Min.]:	15	30	45
bei 20 °C:	288	282	294
bei 0 °C:	400	390	410

und daraus nach ARRHENIUS für die Codimerisation eine experimentelle Aktivierungsenergie

$$E_A = 10,6 \pm 0,5 \text{ kcal/Mol}$$

und ein Häufigkeitsfaktor

$$A = 0,85 \cdot 10^9 \text{ (Einheiten: Mol, l, s, cal und °K) .}$$

Die Aktivierungsentropie wurde nach EYRING (Gleichung 5a) berechnet zu

$$\Delta S_{\text{exp}}^{\ddagger} = -19,6 \text{ (e.u.) .}$$

3.3. *Zur Selektivität.* Während sich die relative Produktzusammensetzung innerhalb der C₄- und C₆-Olefine als Funktion des Umsatzes nur sehr wenig ändert (Tabelle 1a), tritt bei Erhöhung der Temperatur von 0° bis 20° eine deutliche Änderung bei den C₆-Olefinen zugunsten verzweigter Verbindungen (3-Methylpentene, darunter auch 2-Äthylbuten-1) auf. Aus Tabelle 3 geht gleichfalls hervor, dass die Bildung von C₆-Olefinen und höherer Produkte bei erhöhter Temperatur begünstigt wird.

Eine entscheidende Rolle für sowohl die Aktivität wie auch die Selektivität spielt das molare Verhältnis zwischen Phosphin und organischer Aluminium-Verbindung (s. Tabelle 4). Bei einem Molverhältnis P/Al von etwa 1/4 durchläuft die Aktivität ein ausgeprägtes Maximum. Charakteristisch ist ebenfalls die ständige Abnahme des mittleren Molgewichtes der Reaktionsprodukte mit steigendem P/Al-Molverhältnis unter sonst identischen Bedingungen. Innerhalb der in Tabelle 4 angegebenen Versuchsreihe ändert sich die relative Zusammensetzung der Butene nur sehr wenig (B1 = 2,5 ± 1,0, B2 *tr* = 70,5 ± 2,0 und B2 *cis* = 27,0 ± 1,0). Die Zusammensetzung der C₆-Olefine dagegen ist von dem P/Al-Verhältnis stark abhängig. Bis zu P/Al = 1/2 steigt der Anteil der verzweigten Verbindungen, während bei P/Al > 1/2 eine schwache Rückänderung der Selektivität zugunsten der Hexene stattfindet.

Tabelle 3. *Oligomerisation von Äthylen bei Normaldruck in Chlorbenzol*
 Kat.: 1,5 · 10⁻⁴ M [TMCB]NiCl₂ + 2 · 10⁻² M Al(C₂H₅)Cl₂/1/2 P(*n*-Bu)₃
 Vol₀: 25 ml; Reaktionsdauer: 30 Min.

Versuch Nr.	Temp. [°C]	Prod. [ml]	C ₄ -Olefine			[%] der C ₆ -Olefine										
			C ₄ [%]	C ₆ [%]	> C ₆ [%]	B1	B2 <i>tr</i>	B2 <i>cis</i>	3MP1	2EB1	H3	H2 <i>tr</i>	3MP2 <i>tr</i>	H2 <i>cis</i>	3MP2 <i>cis</i>	H1
411	0	7	95,0	4,9	0,1	2,7	70,3	27,1	4,4	15,9	2,0	21,3	20,9	7,9	27,6	0
410	10	8	94,0	5,9	0,1	2,5	71,6	25,9	5,0	16,0	2,0	16,1	18,4	3,5	39,0	0
408	20	9	89,0	10,5	0,5	2,3	71,7	26,0	2,1	19,8	2,4	10,0	21,0	3,3	41,4	0

Tabelle 4. *Oligomerisation von Äthylen bei 20°/Normaldruck in Chlorbenzol*

Kat.: 1,5 · 10⁻⁴ M [TMCB]NiCl₂ + 2,0 · 10⁻² M Al(C₂H₅)Cl₂/1/*n* P(*n*-Bu)₃
 Vol₀ = 25 ml; die Reaktionsdauer wurde so gewählt, dass in allen Versuchen praktisch der gleiche Umsatzgrad (9 ml) erreicht wurde

Versuch Nr.	1/ <i>n</i>	V _{br} max [mlC ₂ · Min ⁻¹]	[%] der C ₆ -Olefine											
			Prod. C ₄ [ml]	C ₆ [%]	C ₈ [%]	3MP1	H1	H3	2EB1	H2 <i>tr</i>	3MP2 <i>tr</i>	H2 <i>cis</i>	3MP2 <i>cis</i>	
431	1/8	230	9	69,2	19,7	11,1	2,8	1,2	24,2	1,0	52,5	1,0	13,1	4,2
430	1/4	318	9	78,4	19,3	2,3	2,3	0,6	11,0	4,1	33,5	9,0	11,2	28,3
408	1/2	280	9	89,0	10,5	0,5	2,1	—	2,4	19,8	10,0	21,0	3,3	41,4
429a	3/4	155	9	96,0	4,0	0	8,4	0,3	5,2	28,8	13,7	12,2	4,6	26,8
429b	1	0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

4. Primärprodukte. - Bei der Dimerisation des Äthylens bildet sich primär Buten-(1) (B1). Katalysatorsysteme mit P(*n*-Bu)₃ oder einer schwächeren LEWIS-Base wirken stark doppelbindungsisomerisierend; man erhält deshalb normalerweise

eine Butenzusammensetzung, die nahezu dem thermodynamischen Gleichgewicht entspricht. (Thermodynamische Werte bei 25° sind: B1 = 3,0, B2 *cis* = 21,8 und B2 *tr* = 75,2 [2].) Der experimentelle Nachweis der Primärprodukte gelingt mit Hilfe eines Katalysatorsystems niedriger Isomerisierungsaktivität. Dazu eignen sich besonders gut Katalysatorsysteme mit relativ hoher Konzentration an einer starken LEWIS-Base, wie z. B. P(Cyclohexyl)₃ (Versuch 419, Tabelle 5).

Die Bildung von B1 kann zwanglos durch Reaktionsschema 1 erklärt werden.

Unter der Annahme eines koordinativen Reaktionsmechanismus, wie in Reaktionsschema 1 angedeutet, stehen für die C₆-Olefin-Bildung folgende fünf Wege offen:

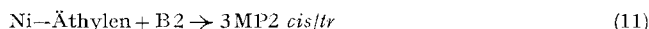
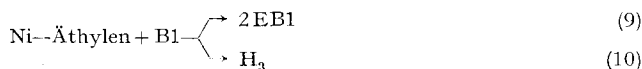


Tabelle 5. Oligomerisation von Äthylen bei 20°/Normaldruck in Chlorbenzol - Einfluss der LEWIS-Base, LB

Kat.: 1,5 · 10⁻⁴M [(TMCB)NiCl₂ + 2,0 · 10⁻²M Al(C₂H₅)Cl₂]/1/2 LB
Vol₀ = 25 ml; Reaktionsdauer: 30 Min.

Ver- such Nr.	LEWIS- Base LB	Pr. C ₄ [ml]	[%] der C ₆ -Olefine			[%] der C ₆ -Olefine										
			C ₆ [%]	C ₈ [%]	C ₈ [%]	B1	B2 <i>tr</i>	B2 <i>cis</i>	H1	H3	3MP1	2EB1	H2 <i>tr</i>	3MP2 <i>tr</i>	H2 <i>cis</i>	3MP2 <i>cis</i>
415	keine	4	76,1	16,7	7,2	7,3	69,5	23,2	1,5	27,7	3,4	-	51,4	-	14,4	1,6
417	P(Phenyl) ₃	13	72,0	24,9	2,1	2,3	71,5	26,2	0,3	3,4	0,8	15,1	14,6	19,0	4,9	41,9
408	P(<i>n</i> -Bu) ₃	9	89,0	10,5	0,5	2,3	71,7	26,0	-	2,4	2,1	19,8	10,0	21,0	3,3	41,4
419	P(Cyclohexyl) ₃	11	72,9	25,1	3,0	8,7	54,4	36,9	1,0	1,2	8,8	45,5	13,4	6,8	4,5	18,8

Durch den Vergleich der gefundenen und der aus der Thermodynamik gegebenen Isomerenverteilung [2], mit besonderer Rücksichtnahme auf die Isomerisierungsaktivität der Katalysatorsysteme [3], wurden folgende Primärprodukte identifiziert: 2EB1, H3, H1 und 3MP1. (Vgl. dazu besonders die Versuche 415 und 419). Darunter werden wieder 2EB1 und H3 als die Hauptkomponenten angesehen. In Reaktionsschema 2 ist die Bildung dieser beiden Verbindungen gezeigt.

5. Diskussion. - a) Der Di- und Trimerisation des Äthylens liegt folgende Reaktionsfolge zugrunde:



b) Die Geschwindigkeit der Dimerisation in Chlorbenzol kann durch Gleichung (16) beschrieben werden, wenn die Al(C₂H₅)Cl₂/1/2 P(*n*-Bu)₃-Konzentration in der Grössenordnung 2 · 10⁻²M gewählt wird.

$$V_{br} = d(\text{C}_2)/dt = 0,6 \cdot 10^9 \cdot e^{-7100/RT} [(\text{TMCB})\text{NiCl}_2] [\text{C}_2]^2. \quad (16)$$

c) Die Geschwindigkeit der Trimerisation (Codimerisation des Äthylens mit Buten) ist unter den gleichen Reaktionsbedingungen durch Gleichung (17) gegeben.

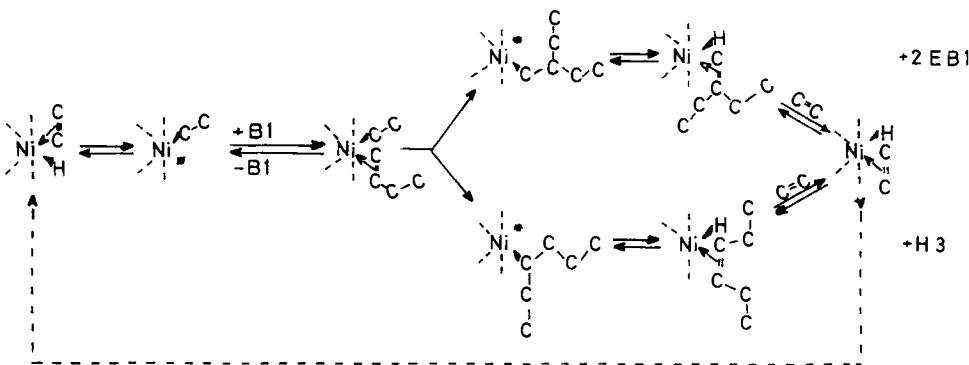
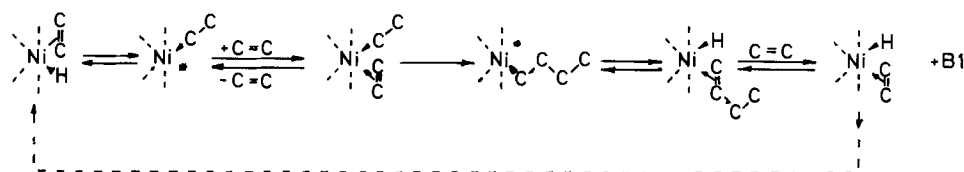
$$V_{br} = d(C_2 + C_4)/dt = 0,85 \cdot 10^9 \cdot e^{-10600/RT} [(TMCB)NiCl_2] [C_2] [C_4] \quad (17)$$

Einheiten: Mol, l, cal, s und °K.

d) Aus der Zusammensetzung der gebildeten C_6 -Olefine darf geschlossen werden, dass sowohl das Buten-1 wie auch die Buten-2-Verbindungen an der Codimerisationsreaktion teilnehmen können. Die Bereitwilligkeit der Isomeren zur Reaktion ist dabei durch folgende Abstufung, $B1 \gg B2$ *cis/tr*, gegeben.

e) Bei der Hauptreaktion der C_6 -Olefin-Bildung (Schema 2) findet eine nucleophile Additionsreaktion eines Äthylrestes mit einer am gleichen Ni-Atom über π -Komplexbindung aktivierten B1-Molekel statt. Die Addition des Äthylrestes erfolgt dabei sowohl am C_β (nach der Regel von MARKOWNIKOW) wie auch am C_α («anti-MARKOWNIKOW») der B1-Molekel.

f) Durch die Anwesenheit von Phosphinverbindungen werden die Additionsreaktionen, die entsprechend der Regel von MARKOWNIKOW ablaufen, stark begünstigt.



LITERATURVERZEICHNIS

- [1] O. T. ONSAGER *et al.*, Teil I und II dieser Reihe, *Helv.* 52, 187, 196 (1969).
- [2] *J. Res. Natl. Bur. Stand.* 36, No 6 (1946).
- [3] O. T. ONSAGER, unveröffentlicht.