

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] J. HALPERN, An. Rev. Phys. Chemistry 16, 103-124 (1965); J. P. COLLMAN, «Transition Metal Chemistry», Vol. 2, Kap. 1, Dekker, New York 1966; G. N. SCHRAUZER, Angew. Chem. 75, 28 (1964).
- [2] G. BIER, Ref. Makrom. Kolloq., Freiburg 1962, Angew. Chem. 74, 255 (1962).
- [3] F. PATAT & H. SINN, Angew. Chem. 70, 496 (1958); F. J. KAROL & W. L. CARRICK, J. Amer. chem. Soc. 83, 2654 (1961); P. COSSEE, J. Catalysis 3, 80 (1964); O. T. ONSAGER, Dissertation, T. H. München 1962.
- [4] O. T. ONSAGER *et al.*, Teil I dieser Reihe, Helv. 52, 187 (1969).
- [5] O. T. ONSAGER *et al.*, Teil II und III dieser Reihe, Helv. 52, 196, 215 (1969).
- [6] H. SINN & F. PATAT, Angew. Chem. 75, 805 (1963).
- [7] J. Res. Natl. Bur. Stand. 36, No. 6 (1946).
- [8] O. T. ONSAGER, unveröffentlicht.
- [9] K. ISSLEIB & J. BRUCHLOS, Z. anorg. allg. Chemie 316, 1 (1962); L. S. MERIWETHER & M. L. FEINE, J. Amer. chem. Soc. 81, 4200 (1959).

22. Über die Wirkungsweise löslicher Nickel-/Aluminium-Bimetallkatalysatoren auf der Basis von π -Cyclobutadien-Nickel-(II)-Verbindungen bei der Niederdruck-Oligomerisation von Mono-Olefinen

von **Olav T. Onsager, Hagbarth Wang** und **Ulf Blindheim**

Zentralinstitut für Industrielle Forschung, Oslo 3 - Blindern

(26. IV. 68)

Summary. Mixtures of π -cyclobutadiene-nickeldihalides and LEWIS acids such as $Al(R)_nCl_{3-n}$, $n = 1-2$, represent very active homogeneous catalysts for dimerization of mono-olefins. As active cocatalyst may be used LEWIS bases, in particular compounds containing three-coordinated phosphorous (PR_3). The effect of phosphines with different LEWIS-base-strength on the activity and selectivity of the catalytic system has been investigated. The kinetics of the dimerization-reaction is outlined.

The mechanisms of the olefin-dimerization is best characterized as a «double-*cis*-insertion-reaction». The main catalytic activity is thought to be connected either to free positively charged nickel cations or to bimetallic nickel-aluminium-complexes, depending on the conditions of reaction, in particular the amount and chemical nature of the cocatalyst.

1. Einleitung. - Auf der Grundlage einer MO-theoretischen Behandlung des Cyclobutadiens [1] machten LONGUET-HIGGINS & ORGEL 1956 die Voraussage [2], dass die diradikalische Form des Cyclobutadiens durch Komplexbildung mit Übergangsmetallverbindungen des Typs MeX_2 der Metalle Ni, Pd und Pt stabilisiert werden könnte. Drei Jahre später konnten dann drei Arbeitsgruppen, unabhängig voneinander, die ersten Cyclobutadien-Übergangsmetall-Komplexe isolieren, nachdem die Existenz solcher Verbindungen als Zwischenstufen verschiedener organischer Reaktionen schon früher vermutet worden war [3]. In der monomeren Form der π -Cyclobutadien $(R)_4$ -Nickeldihalogenide besitzt das Nickel formal eine 16-Elektronenstruktur. Hierdurch findet die Assoziierungstendenz der Verbindungen in Lösung [4], die dimere Molekelgestalt in der kristallisierten Form [5] (röntgenographisch bestimmt) und die Fähigkeit Triphenylphosphin koordinativ zu binden [6], ihre Erklärung.

Von der Tatsache ausgehend, dass das Nickel in Tetramethylcyclobutadien-nickel-(II)-dichlorid viele gemeinsame Eigenschaften mit dem Titan des Bis-cyclopentadienyl-titan(IV)-dichlorids der von NATTA [7] und BRESLOW [8] entdeckten Katalysatorsysteme aufweist, fanden wir die katalytischen Eigenschaften der π -Cyclobutadien-nickel(II)-Verbindungen [9]. Die Ergebnisse dieser Arbeit und die der reaktionskinetischen Arbeiten über ausgewählte Katalysatorkombinationen bei der Dimerisation von Propen [10], der Di- und Trimerisation von Äthylen [11] und der Codimerisation von Äthylen mit Propen [12] liegen der vorliegenden Arbeit zugrunde.

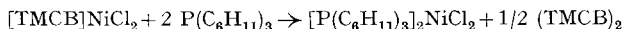
2. Experimentelles. – Für die Durchführung der Dimerisationsversuche, die Katalysatoren und die Aufnahme der Spektren siehe [9]–[12].

2.1. Reaktion zwischen [TMCB]NiCl₂ und vorreagierten Al(C₂H₅)Cl₂/1/2 P(n-Bu)₃-Mischungen. 0,5 mMol [TMCB]NiCl₂ und 2,5 mMol (bezogen auf Al) einer vorreagierten Mischung aus Al(C₂H₅)Cl₂/1/2 P(n-Bu)₃ wurden in 12,5 ml abs. Chlorbenzol in Argonatmosphäre unter Rühren bei 20° umgesetzt. Nach 30 Min. wurde der entstandenen rot-braunen homogenen Lösung eine Probe von 1 ml entnommen, die nach Spaltung der Komplexe durch Zusatz von 0,1 ml Methanol gaschromatographisch analysiert wurde: Es wurde nur Hydrolysegas (Äthan) und kein Reduktionsgas (Äthylen → Buten) gefunden. Die Reduktion der Ni^{II}-Verbindung verläuft unter diesen Reaktionsbedingungen offenbar sehr langsam.

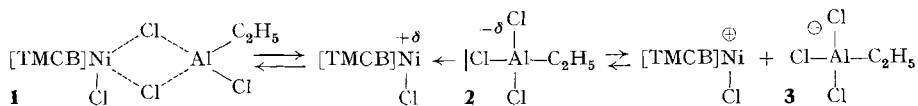
Der Rest der Lösung (11,5 ml) wurde mit 30 ml Heptan versetzt, wobei sich ein rotbraunes Öl abschied. Die überstehende rotbraune Lösung wurde abpipettiert. Der ölige Rückstand wurde zweimal mit Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Eine Analyse dieses Rückstandes ergab ein Ni-/Al-Verhältnis von 1/1.

Aus der abpipettierten Lösung wurde die Al-Verbindung durch Schütteln mit Wasser extrahiert. Die rot gefärbte organische Lösung wurde über CaCl₂ getrocknet und im Vakuum abgedampft. Der rote Rückstand wurde in Chlorbenzollösung spektroskopisch untersucht. Das Spektrum konnte eindeutig den Verbindungen [P(n-Bu)₃]₂NiCl₂ (Abs.-Max. bei 368 [nm]) und [TMCB]Ni[P(n-Bu)₃]Cl₂ (Abs.-Max. bei 480 [nm]) zugeordnet werden.

2.2. Reaktion zwischen [TMCB]NiCl₂ und P(Cyclohexyl)₃. 0,05 mMol [TMCB]NiCl₂ und 0,5 mMol P(C₆H₁₁)₃ wurden in 10 ml abs. Chlorbenzol bei 50° unter Rühren in Argonatmosphäre umgesetzt. Nach 30 und nach 60 Min. wurde dem Gemisch jeweils 1 ml entnommen. Diese Proben wurden sofort mit Chlorbenzol auf 20 ml verdünnt und spektroskopisch im Bereich von 600–330 nm in einer 1-cm-Quarzküvette gegen Chlorbenzol untersucht. Aus der Intensität der Absorptionsbande ($\lambda_{max} = 393$ nm), die für die Verbindung [P(C₆H₁₁)₃]₂NiCl₂ charakteristisch ist ($\epsilon = 5,1 \cdot 10^3$), wurden folgende Umsätze der Ni-Verbindungen gemäss nachstehender Gleichung berechnet: Nach 30 Min. 55%; nach 60 Min. 80%.



3. Reaktionsmechanismus. – 3.1. *Die Bildung des aktiven Katalysators.* – 3.1.1. *Ohne Cokatalysator.* Bei der Reaktion zwischen Tetramethylcyclobutadien-nickel-dichlorid, [TMCB]NiCl₂, und Äthyl-aluminium-dichlorid, Al(C₂H₅)Cl₂, bildet sich ein dunkelroter bimettallischer Komplex (Ni/Al = 1/1) (1), der teils polarisiert (2), teils ionisch (3) vorliegt [10] (vgl. dazu Schema 1).



Schema 1. Bimettallische Komplexe, gebildet aus [TMCB]NiCl₂ und Al(C₂H₅)Cl₂

Diese Komplexe besitzen nur eine geringe katalytische Aktivität bezüglich der Dimerisation von Olefinen (Fig. 1, Kurve 1). Wird aber solchen Systemen Al(C₂H₅)₂Cl zugesetzt, so steigt die katalytische Aktivität stark an. In Fig. 1, Kurve 2, ist die

katalytische Aktivität einer Mischung von $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$ und $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ (Molverhältnis = 1/1) gezeigt. Diese Ergebnisse konnten zunächst die Annahme wahrscheinlich machen, dass das $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$, das bekanntlich ein höheres Reduktionsvermögen als $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$ besitzt, für eine Reduktion des Ni^{II} zu Ni^0 notwendig ist [13] und dass die Aktivität auf die Existenz reiner Olefin- π -Komplexe des Ni^0 zurückzuführen ist. Beim Studium der katalytischen Aktivität der Katalysatorsysteme, die als Al-Komponente einzig $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ enthalten, wurde aber die aus der oben gemachten Annahme zu erwartende hohe Initialaktivität nicht gefunden (Fig. 1, Kurve 3).

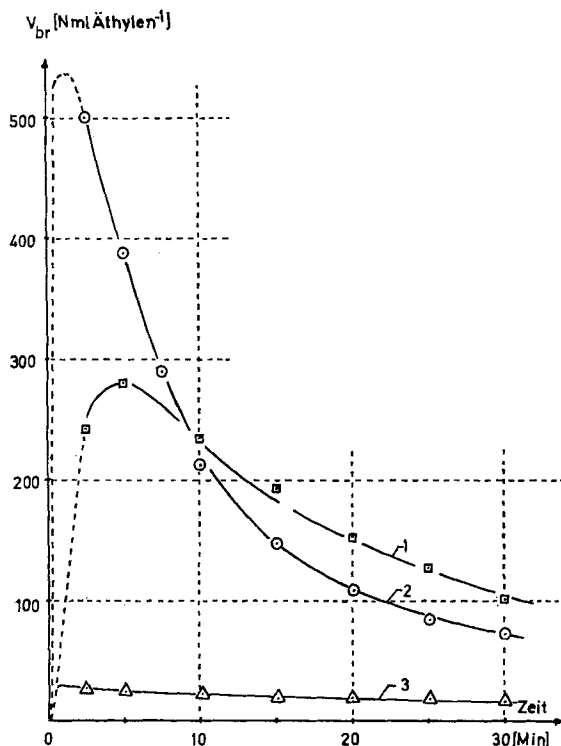


Fig. 1. Oligomerisation von Äthylen bei 20°/Normaldruck in Chlorbenzol

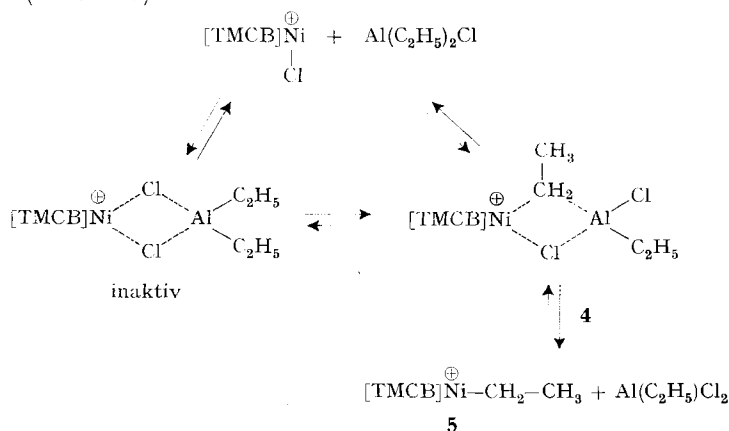
Kat.: Kurve 1: $1,5 \cdot 10^{-4}\text{M}$ $[\text{TMCB}]\text{NiCl}_2 + 2,0 \cdot 10^{-2}\text{M}$ $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$
 Kurve 2: $1,5 \cdot 10^{-4}\text{M}$ $[\text{TMCB}]\text{NiCl}_2 + 2,0 \cdot 10^{-2}\text{M}$ $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_{1,5}\text{Cl}_{1,5}$
 Kurve 3: $1,5 \cdot 10^{-4}\text{M}$ $[\text{TMCB}]\text{NiCl}_2 + 2,0 \cdot 10^{-2}\text{M}$ $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$

Charakteristisch für die Katalysatorsysteme mit hoher katalytischer Aktivität ist, dass sie neben $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ noch eine stärkere Lewis-Säure, wie $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$, enthalten. Die Erklärung dieser Tatsache scheint in der differenzierten Wirkungsweise der beiden Al-Verbindungen zu liegen:

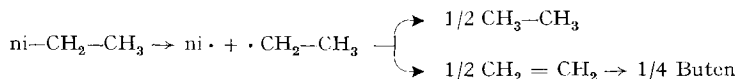
1. $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$ begünstigt auf Grund seiner starken anionsolvatisierenden Eigenschaften die Dissoziation der Nickel-Verbindung (Schema 1).
2. $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ alkyliert das bei der Dissoziation entstandene komplexe Nickel-Kation unter Bildung katalytisch startaktiver Spezies (Schema 2).

Als katalytisch startaktive Spezies sehen wir dementsprechend Verbindungen an, die positiv geladene Ni-Einheiten und Ni-C(Alkyl)-Bindungen enthalten.

Die Formulierung der aktivierenden Reaktionen mit positiv geladenen Ni-Einheiten wird durch die beobachteten Einflüsse von Lösungsmitteln verschiedener Polarität auf die Aktivität der Katalysatorsysteme wie auch auf die Dauer der Induktionsperiode gestützt. Die Existenz der Ni-C(Alkyl)-Bindungen wird durch die Beobachtung wahrscheinlich gemacht, dass Nickel(II)-Verbindungen mit $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ zu Nickel reduziert werden können, wobei Äthan und Äthylen als Reduktionsgase gebildet werden (Schema 3).



Schema 2. Hypothese für die Bildung der katalytisch startaktiven Spezies (4) und (5) durch Alkylierung des Nickelkomplexes

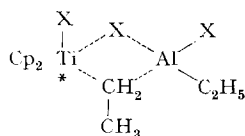


Schema 3. Reduktion des Nickels über eine Oxydationsstufe
ni: Nickeläquivalent; \cdot : ungepaartes Elektron

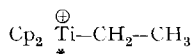
Infolge der katalytischen Eigenschaften der Ni-/Al-Systeme wird das gebildete Äthylen zu Butenen dimerisiert, die leicht nachweisbar sind.

Inwieweit nur die an freien Nickel-Kationen gebundenen Alkylgruppen (Verb. 5), oder auch die in der Brücke der bimetallichen Komplexe (Verb. 4), einen Beitrag zur katalytischen Aktivität leisten, soll später diskutiert werden.

An dieser Stelle sei auf die Arbeiten von PATAT & SINN [14] und ZEFIROVA & SHILOV [15] über die Wirkungsweise von löslichen Ti/Al-Systemen bei der Polymerisation von Äthylen hingewiesen, in denen folgende wachstumsaktive Spezies postuliert wurden:



PATAT & SINN [14]



ZEFIROVA & SHILOV [15]

X = Halogen, Cp = Cyclopentadienyl; * gibt eine freie Koordinationsstelle an.

3.1.2. *Mit Cokatalysator.* Als Konsequenz der Disproportionierungs-Reaktionen des $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$ mit Elektronen-Donatoren [10] und der Untersuchungen über das Reaktionsverhalten der Alkyl-aluminiumchloride unterschiedlichen Alkylierungs-grades im Katalysatorsystem (s. 3.1.1), findet die aktivierende Wirkung der Phosphine ihre Erklärung. Während die Aktivität der Katalysatorsysteme auf der Basis von Äthylaluminiumsesquichlorid oder Diäthylaluminiummonochlorid durch Cokatalysatoren nur wenig beeinflusst wird, bewirkt die Anwesenheit der Phosphine in den

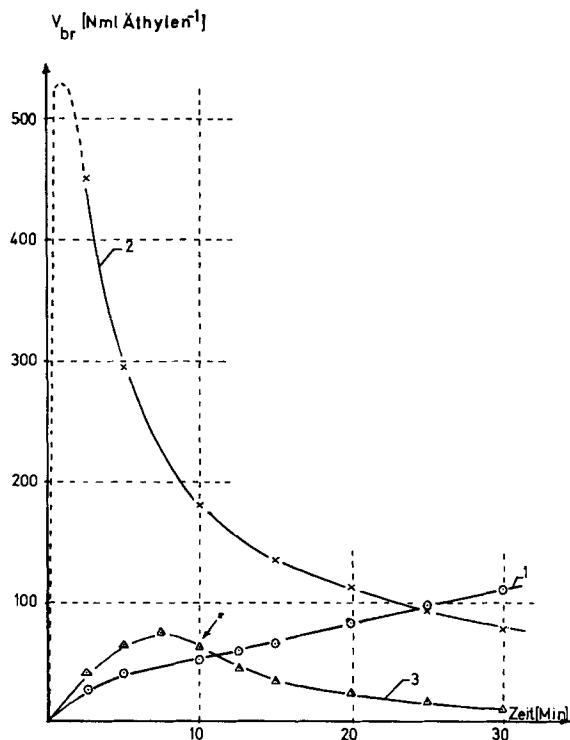


Fig. 2. Oligomerisation von Äthylen bei 20°/Normaldruck in Chlorbenzol

Kat.: Kurve 1: $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ M } [\text{TMCB}]\text{NiCl}_2 + 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ M } \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2/1/2 \text{ P}(n\text{-Bu})_3$
 Kurve 2: $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ M } [\text{TMCB}]\text{NiCl}_2 + 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ M } \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_{1,5}\text{Cl}_{1,5}/1/2 \text{ P}(n\text{-Bu})_3$
 Kurve 3: $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ M } (\text{TMCB})\text{NiCl}_2 + 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ M } \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}/1/2 \text{ P}(n\text{-Bu})_3$

Monoäthylaluminiumdichlorid-Systemen eine erhebliche Erhöhung der Aktivität (s. Fig. 1 und 2).

Das Studium der Selektivität der Katalysatorsysteme in Abhängigkeit von der chemischen Natur und der Menge der zugesetzten Phosphine [10]–[12] zeigt aber eindeutig, dass neben der Al-/Donator-Reaktion auch eine Ni-/Donator-Reaktion stattfindet. Um zu vertieftem Verständnis der letztgenannten Reaktion zu gelangen, wurden spektroskopische Untersuchungen im UV. und im Sichtbaren durchgeführt. In Fig. 3 sind die Spektren von Tetramethylcyclobutadien-nickel-dichlorid und dessen Komplexen mit verschiedenen Phosphinen in Chlorbenzol bei 20° gezeigt. Die hohen molaren Extinktionskoeffizienten lassen auf eine durch die Ni-P-Bindungen

hervorgerufene Charge-Transfer-Absorption schliessen. Die Bildung der fñnfach koordinierten Phosphin-Nickel-Komplexe ist in Gleichung (1) gezeigt.

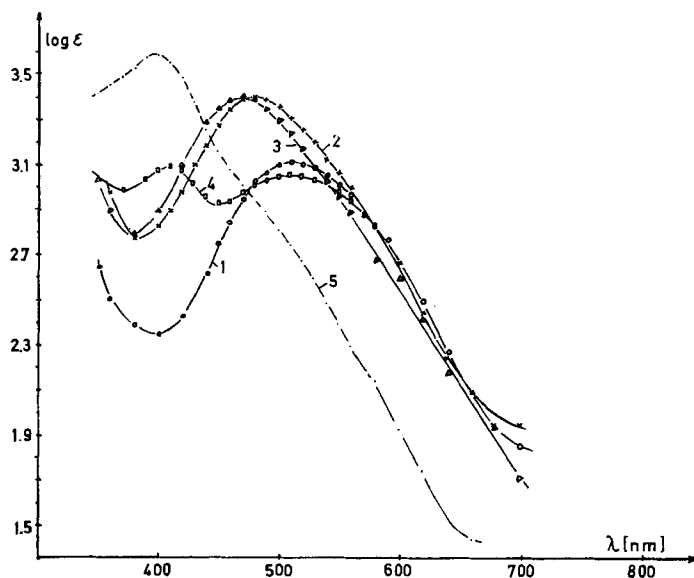
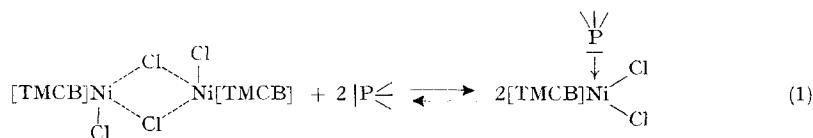


Fig. 3. Spektroskopische Untersuchungen über die Reaktion zwischen $[\text{TMCB}]\text{NiCl}_2$ und verschiedenen Phosphinen bei 20° in Chlorbenzol ($d = 1 \text{ cm}$)

Kurve 1: $5,0 \cdot 10^{-4} \text{ M } [\text{TMCB}]\text{NiCl}_2$

Kurve 2: $5,0 \cdot 10^{-4} \text{ M } [\text{TMCB}]\text{NiCl}_2 + 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ M P(Phenyl)}_3$

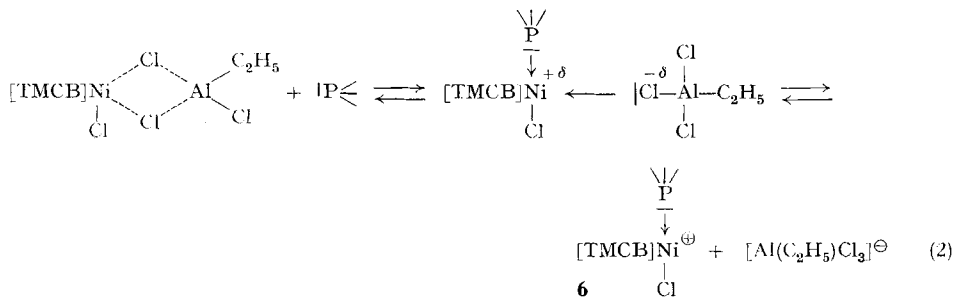
Kurve 3: $5,0 \cdot 10^{-4} \text{ M } [\text{TMCB}]\text{NiCl}_2 + 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ M P}(n\text{-Bu})_3$

Kurve 4: $5,0 \cdot 10^{-4} \text{ M } [\text{TMCB}]\text{NiCl}_2 + 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ M P(Cyclohexyl)}_3$

Kurve 5: $5,0 \cdot 10^{-4} \text{ M } [\text{TMCB}]\text{NiCl}_2 + 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ M P(N}(n\text{-Bu)}_2)_3$

Auch die Reaktion zwischen den bimetalischen Komplexen – gebildet aus $[\text{TMCB}]\text{NiCl}_2$ und $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$ – und $\text{P}(n\text{-Bu})_3$ wurde spektroskopisch verfolgt (Fig. 4).

Parallel mit der direkten Komplexbildung entsprechend Gleichung (2) verläuft



6

wahrscheinlich auch eine Austauschreaktion des $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ in den Komplexen mit anderen Aluminium-Verbindungen, die durch die Disproportionierungsreaktion des Monoalkyls entstanden sind. Im Endzustand (nach 360 Min.) zeigen die Systeme I, II und III sehr ähnliche Spektren:

- I $[\text{TMCB}]\text{NiCl}_2/\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ (5 Min. vorreagiert) + $\text{P}(n\text{-Bu})_3$ (Fig. 4, Kurve 6),
 II $[\text{TMCB}]\text{NiCl}_2 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2/\text{P}(n\text{-Bu})_3$ (20 Std. vorreagiert) (Fig. 5, Kurve 1)

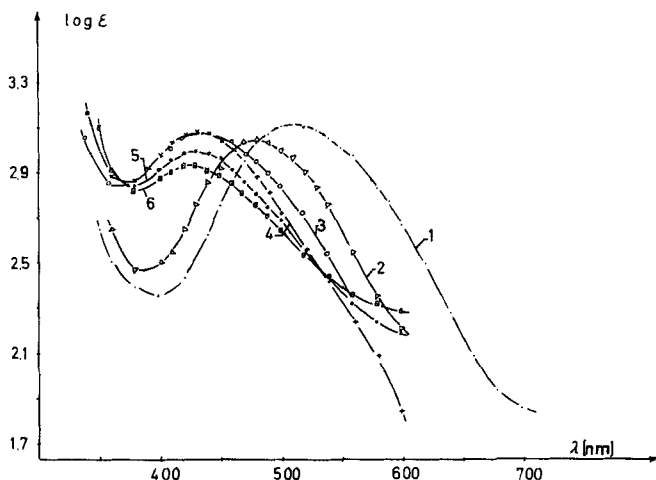


Fig. 4. Spektroskopische Untersuchungen über die Reaktion zwischen $[\text{TMCB}]\text{NiCl}_2$, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ und $\text{P}(n\text{-Bu})_3$ bei 20° in Chlorbenzol ($d = 1 \text{ cm}$)

- Kurve 1: $5,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ $[\text{TMCB}]\text{NiCl}_2$
 Kurve 2: $5,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ $[\text{TMCB}]\text{NiCl}_2 + 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$
 Kurve 3: $5,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ $[\text{TMCB}]\text{NiCl}_2 + 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2 + 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ $\text{P}(n\text{-Bu})_3$
 5 Min. nach der Phosphinzugabe
 Kurve 4: *Id.*, 60 Min. nach der Phosphinzugabe
 Kurve 5: *Id.*, 240 Min. nach der Phosphinzugabe
 Kurve 6: *Id.*, 360 Min. nach der Phosphinzugabe

und

III $[\text{TMCB}]\text{NiCl}_2/\text{AlCl}_3 \cdot \text{P}(n\text{-Bu})_3$ (5 Min. vorreagiert) + $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ (Fig. 5, Kurve 2).

Tabelle 1. Oligomerisation von Äthylen bei 20° | Normaldruck in Chlorbenzol

$\text{Vol}_0 = 25 \text{ ml}$; Reaktionszeit = 30 Min.

Kat.: $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ $[\text{TMCB}]\text{NiCl}_2 + \text{Al-Verbindung}$ und Phosphin wie in der Tabelle angegeben

Versuch Nr.	Al-Verb./Phosphin, $[\text{Al}]$ $[\text{mMol} \cdot \text{l}^{-1}]$	Prod. [ml]	C_4 [%]	C_6 [%]	C_8 [%]	% d. C_6 -Olefine		
						ΣH	$\Sigma 3\text{MP}$	
408	$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2/1/2 \text{ P}(n\text{-Bu})_3$	20	9	89,0	10,5	0,5	15,7	84,3
650	$\text{AlCl}_3 \cdot \text{P}(n\text{-Bu})_3 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$	10	10	83,0	16,5	0,5	15,8	84,2
		10						

Daraus geht zunächst hervor, dass im Katalysatorsystem II, das bei den reaktionskinetischen Untersuchungen verwendet wurde [10]–[12], neben den Komplexen, die in der Gleichgewichtsreaktion (2) angegeben sind, auch solche der Gleichgewichtsreaktion (3) in Betracht gezogen werden müssen:

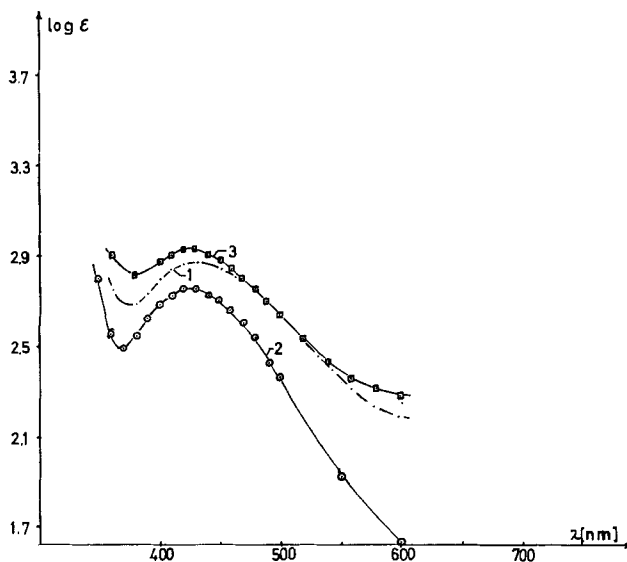
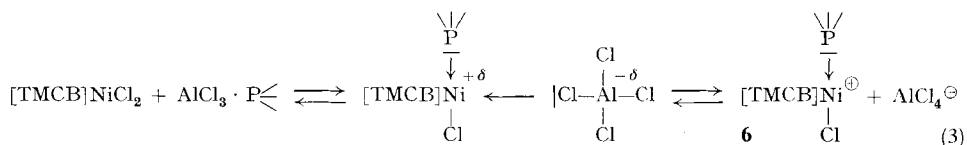


Fig. 5. Spektroskopische Untersuchungen verschiedener $[\text{TMCB}]\text{NiCl}_2/\text{Al}/\text{Phosphin}$ -Systeme bei 20° in Chlorbenzol ($d = 1 \text{ cm}$)

Kurve 1: $5,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ $[\text{TMCB}]\text{NiCl}_2 + 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ (bezogen auf Al) einer bei 20° 20 Std. vorreagierten Mischung von $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2/1/2 \text{ P}(n\text{-Bu})_3$.

Aufnahme des Spektrums 5 Min. nach Mischung der Komponenten.

Kurve 2: $5,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ $[\text{TMCB}]\text{NiCl}_2 + 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ $\text{AlCl}_3 \cdot \text{P}(n\text{-Bu})_3$ wurden 5 Min. unter Rühren zur Reaktion gebracht, dann wurde dem Reaktionsgemisch $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ zugesetzt.

Aufnahme des Spektrums 5 Min. nach der $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ -Zugabe.

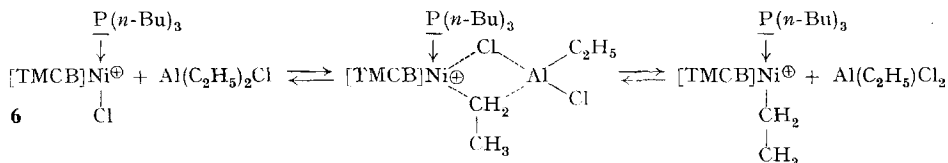
Kurve 3: Kurve 6 aus Fig. 4.

Die praktische Identität der Katalysatorsysteme II und III wurde ausserdem durch Messung ihrer katalytischen Aktivität (Fig. 6) und Selektivität (Tabelle 1) bestätigt.

Den möglichen Gleichgewichtsreaktionen (2) und (3) ist die Existenz des komplexen Nickel-Kations **6** gemeinsam (s. Schema 4).

Aus der Inaktivität des Systems $[\text{TMCB}]\text{NiCl}_2/\text{AlCl}_3 \cdot \text{P}(n\text{-Bu})_3$ darf aber geschlossen werden, dass das Kation **6** als solches katalytisch inaktiv ist. Setzt man diesem System eine alkylierte Aluminium-Verbindung zu, so wird eine hohe katalytische Aktivität erreicht (Fig. 6, Kurve 2).

Diese Ergebnisse und die früher mitgeteilten [9]–[12] unterstützen die Annahme, dass die aktivierende Reaktion in einer *Alkylierung* des Nickel-Kations **6** besteht. Im Schema 4 ist eine solche Alkylierung durch $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ formuliert.



Schema 4. *Wahrscheinliche Alkylierungsreaktion des Nickel-Kations 6*

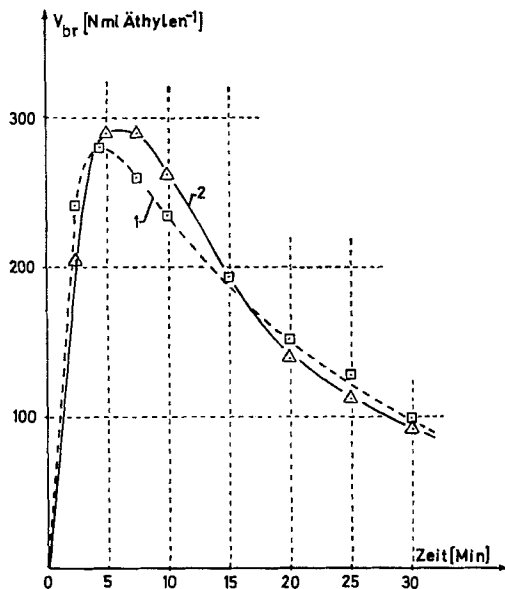


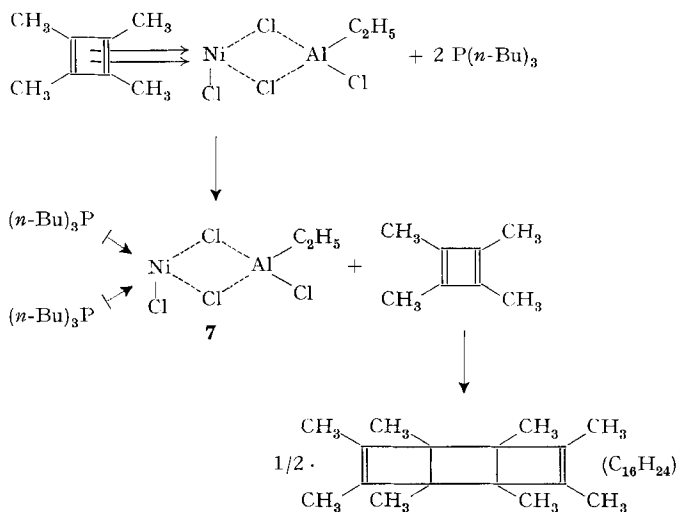
Fig. 6. *Oligomerisation von Äthylen bei 20°|Normaldruck in Chlorbenzol*
 $\text{Vol}_0 = 25 \text{ ml}$

Kat.: Kurve 1: $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ $[\text{TMCB}]\text{NiCl}_2 + 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2 / 1/2 \text{ P}(n\text{-Bu})_3$

Kurve 2: $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ $[\text{TMCB}]\text{NiCl}_2 + 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ $\text{AlCl}_3 \cdot \text{P}(n\text{-Bu})_3 + 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$

Charakteristisch für die katalytisch startaktiven Spezies, sowohl mit wie auch ohne Cokatalysator, wäre somit das Vorliegen von positiv geladenen Nickeleinheiten, die eine freie Koordinationsstelle haben und an die ausserdem ein Kohlenwasserstoffrest über σ -Bindungen gebunden ist. Auch die bei den cokatalsierten Reaktionen beobachtete Abhängigkeit der Dauer der Induktionsperiode und der totalen Aktivität der Katalysatorsysteme von der Polarität des Reaktionsmediums findet durch diese Annahme eine zwanglose Erklärung (vgl. dazu auch Fig. 7).

Werden in den Katalysatorsystemen Phosphine hoher Basizität als Cokatalysator verwendet, so erfolgt an der Nickel-Verbindung noch eine wichtige Nebenreaktion: Der Cyclobutadienring wird gegen zwei Phosphineinheiten ausgetauscht. Diese Austauschreaktion verläuft am leichtesten, wenn die Nickelverbindung mit einer Alkyl-Aluminium-Verbindung komplex gebunden ist. (Über analoge Feststellungen an lös-



Schema 5. Austausch π -komplexgebundener Olefin-Liganden am Nickel durch Phosphin

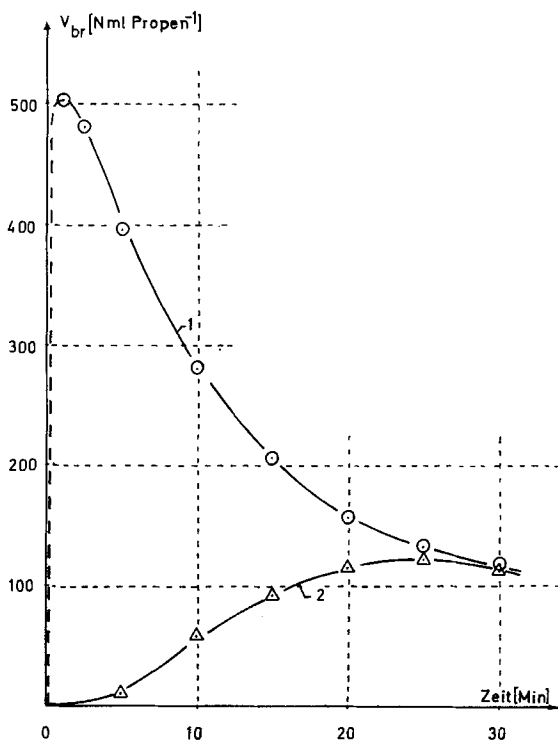
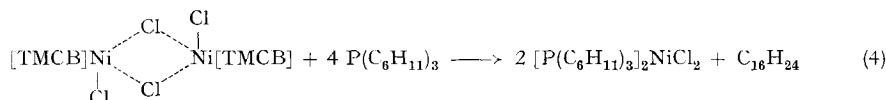


Fig. 7. Oligomerisation von Propen bei 20°/Normaldruck
 Kat.: $5,0 \cdot 10^{-4} \text{M}$ [TMCB]NiCl₂ + $2,0 \cdot 10^{-2}$ Al(C₂H₅)Cl₂/1/2 P(n-Bu)₃
 Reaktionsmedium: Kurve 1, Chlorbenzol; Kurve 2, Benzol

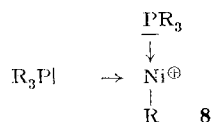
lichen Ti/Al-Systemen vergleiche OLIVÉ [16].) In Schema 5 ist diese Austauschreaktion an einem bimetalischen Komplex – gebildet aus $[\text{TMCB}]_2\text{NiCl}_2$ und $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ mit $\text{P}(n\text{-Bu})_3$ – formuliert.

Die Existenz des Komplexes **7** wurde indirekt nach hydrolytischer Spaltung der Reaktionsmischung durch Isolierung der Verbindung $[\text{P}(n\text{-Bu})_3]_2\text{NiCl}_2$ nachgewiesen. Der isolierte Kohlenwasserstoff, $\text{C}_{16}\text{H}_{24}$, war nach seinen Eigenschaften identisch mit dem bei der thermischen Zersetzung von $[\text{TMCB}]_2\text{NiCl}_2$ gebildeten Kohlenwasserstoff [3]. Mit dem stark basischen Phosphin $\text{P}(\text{Cyclohexyl})_3$ verläuft diese Austauschreaktion auch mit der reinen Nickelverbindung nach Reaktion (4) bei 50° in Chlorbenzol relativ rasch (vgl. dazu 2.2).



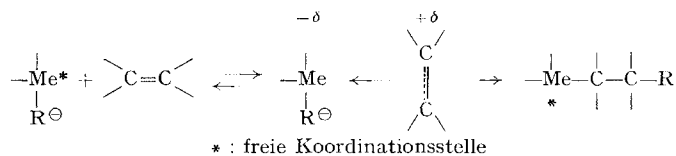
Wird in der Reaktion (4) $\text{P}(\text{Cyclohexyl})_3$ durch $\text{P}(\text{Phenyl})_3$ ersetzt, so erfolgt überwiegend Komplexbildung ohne Ligandenaustausch entsprechend Reaktion (1).

Als Konsequenz der Nebenreaktionen (Schema 5 und Reaktion (4)) wurden die katalytischen Eigenschaften der auf der Basis von $[\text{PR}_3]_2\text{NiX}_2$ aufgebauten Katalysatorsysteme für die Dimerisation von Olefinen entdeckt [17]. MILLER [18] und CHAMPETIER [19] haben inzwischen über analoge Katalysatorsysteme berichtet. Eigene kinetische und spektroskopische Untersuchungen dieser Systeme [20] bestätigen auch



hier die Formulierung von kationischen Nickel-Komplexen **8** als Träger der katalytischen Aktivität.

3.2. *Aktivierung der Olefine.* Die Bindungsverhältnisse in den Übergangsmetall-Olefin-Komplexen lassen sich mit Hilfe des Bindungsmodells von DEWAR [21] beschreiben. In den Komplexen, in denen das Übergangsmetall eine hohe Tendenz zur π -Rückgabe-Bindung besitzt, entwickelt sich ein stabiler Bindungstyp, in dem die Olefine nur wenig polarisiert sind. Befindet sich dagegen das Übergangsmetall in einem Zustand mit begrenzter Möglichkeit zur π -Bindung, erfolgt die Komplexbindung überwiegend unter Ausbildung von σ -Donator-Bindungen mit gleichzeitiger Positivierung und Aktivierung der Olefine. Die katalytische Wirkung der Übergangsmetalle auf Reaktionen, in denen eine nucleophile Addition an Olefin-Doppelbindungen geschwindigkeitsbestimmend ist [22], findet dadurch ihre Erklärung. Ist das nucleophile Agens (R^\ominus) in Nachbarstellung zum Olefin am gleichen Zentralatom ge-

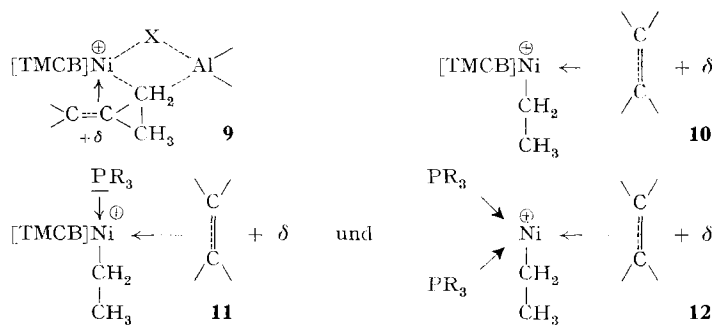


Schema 6. Häufig auftretende Teilreaktionen übergangsmetallkatalysierter Olefinreaktionen

bunden, darf ausserdem mit einer begünstigten Entropie der Reaktion gerechnet werden (s. Schema 6).

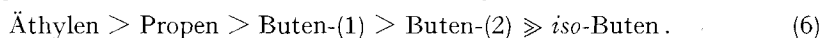
In den Olefinkomplexen der positiv geladenen Nickel(II)-Spezies (Schema 7), die als Träger der katalytischen Aktivität angesehen werden, sind Olefin-Metall-Bindungen mit überwiegendem σ -Donator-Charakter zu erwarten.

Dabei erfolgt eine Positivierung des komplexgebundenen Olefins, wodurch die Doppelbindung für einen nucleophilen Angriff aktiviert wird. Es sei an dieser Stelle auch daran erinnert, dass die Ladung eines Komplexes nicht in dem Zentralatom lokalisiert ist, sondern sich über den ganzen Komplex verteilt.



Schema 7. *Intermediäre π -Komplexe*

Ein direkter Nachweis der kationischen Nickel-Komplexe **9–12** ist uns wegen ihres niedrigen Anteils an der totalen Nickelkonzentration nicht gelungen. Die Möglichkeit ihrer Existenz steht aber mit allen bisher gemachten Erkenntnissen über die Selektivität und Aktivität der Katalysatorsysteme [9]–[12] sowie mit analogen Arbeiten von BOGDANOVIĆ & WILKE [23] und BESTIAN [24] in Übereinstimmung. Für die Richtigkeit der Formulierung der katalytischen Teilreaktionen über Olefin- π -Komplexe spricht ausserdem die gefundene Abstufung der Reaktivität der Olefine:



In der gleichen Abstufung sind die Olefine befähigt, anionisch koordinative Polymerisationsreaktionen einzugehen [25] und Palladium- π -Komplexe zu bilden [26].

Auch die Feststellung, dass die Reduktion des zweiwertigen Nickels mit $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ durch Anwesenheit olefinischer Verbindungen verzögert wird, stützt die Formulierung der π -Olefinkomplexe **9–12**.

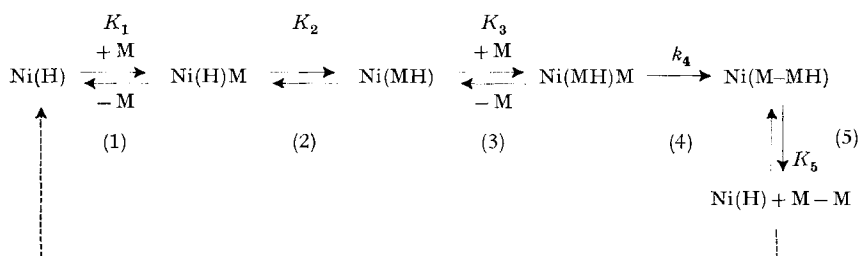
3.3. *Dimerisationsmechanismus.* – 3.3.1. *Reaktionskinetische Betrachtungen.* In den Startreaktionen entstehen katalytisch aktive Spezies, die eine sehr rasche Dimerisation der Olefine Äthylen, Propen und Buten auszulösen vermögen. Die Gesamtheit dieser Reaktion ist offenbar als eine geschlossene Reaktionsfolge zu betrachten, da sich innerhalb des Reaktionscyclus die startaktiven Spezies zurückbilden. In Tab. 2 sind die wichtigsten kinetischen Daten der untersuchten Reaktionen [10]–[12] zusammengestellt, bei denen ein Katalysatorsystem – gebildet aus $[\text{TMCB}]\text{NiCl}_2$ und einer vorreagierten Mischung von $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ und $\text{P}(n\text{-Bu})_3$ im Molverhältnis 2/1 – verwendet wurde.

Die kinetischen Daten allein erlauben keine Entscheidung zwischen mehreren möglichen Reaktionswegen. Die experimentellen Befunde der Selektivität der Reak-

Tabelle 2. *Kinetische Daten der Dimerisationsreaktion**k*: Geschwindigkeitskonstante; *f*: Anteil aktiver Nickeleinheiten

Reaktion	Experimentelle Geschwindigkeitsgleichung Einheiten: Mol, l, cal, s und °K	$k \cdot f_{(20^\circ)}$ [l ² · Mol ⁻² · min ⁻¹]	$-\Delta S_{exp}^\ddagger$ (e.u.)
$C_2 + C_2 \xrightarrow{k_{22}} C_4$	$d[C_2]/dt = 0,6 \cdot 10^9 \cdot e^{-7100/RT}$ [(TMCB)NiCl ₂] [C ₂] ²	$18,8 \cdot 10^4$	20,3
$C_2 + C_3 \xrightarrow{k_{23}} C_5$	$d[C_2 + C_3]/dt = 1,1 \cdot 10^9 \cdot e^{-8000/RT}$ [(TMCB)NiCl ₂] [C ₂] [C ₃]	$7,6 \cdot 10^4$	19,0
$C_3 + C_3 \xrightarrow{k_{33}} C_6$	$d[C_3]/dt = 1,1 \cdot 10^9 \cdot e^{-9600/RT}$ [(TMCB)NiCl ₂] [C ₃] ²	$5,1 \cdot 10^3$	18,9
$C_2 + C_4 \xrightarrow{k_{24}} C_6$	$d[C_2 + C_4]/dt = 0,85 \cdot 10^9 \cdot e^{-10600/RT}$ [(TMCB)NiCl ₂] [C ₂] [C ₄]	$6,5 \cdot 10^2$	19,6

tionen und ihre Abhängigkeit von der chemischen Natur und der Menge der im Katalysatorsystem anwesenden Phosphine und die früher entwickelten Vorstellungen über die Wirkungsweise verwandter Übergangsmetall-Katalysatoren, die Übergangsmetall-Hydrid- [27] oder Übergangsmetall-Alkyl-Bindungen [28] enthalten, veranlassen uns das Reaktionsschema 8 zu diskutieren.

Schema 8. *Schema des Ablaufs der Dimerisationsreaktionen*

K: Gleichgewichtskonstante, *k*: Geschwindigkeitskonstante, M: Monomeres, M-M: Dimeres, (MH): Alkylrest

Als wichtige Zwischenprodukte treten nach diesem Schema Ni-Hydrid[Ni(H)]- und Ni-Alkyl[Ni(MH)]-Verbindungen sowie ihre π -Olefin-Komplexe mit dem Monomeren M, [Ni(H)M] bzw. [Ni(MH)M], auf.

Unter der Annahme, dass die Reaktion (4) die langsamste Teilreaktion darstellt, ist die Geschwindigkeit der Reaktion durch Gleichung (7) gegeben.

$$2 \cdot \frac{d[M-M]}{dt} = \frac{d[M]}{dt} = k_4 [\text{Ni(MH)M}]. \quad (7)$$

Durch Betrachtung der vorgelagerten Gleichgewichte (1)–(3) lassen sich folgende Abhängigkeiten ableiten:

$$[\text{Ni(H)M}] = K_1 [\text{Ni(H)}] [M] \quad (8)$$

$$[\text{Ni(MH)}] = K_2 [\text{Ni(H)M}] = K_1 \cdot K_2 [\text{Ni(H)}] [M] \quad (9)$$

$$[\text{Ni(MH)M}] = K_3 [\text{Ni(MH)}] [M] = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 [\text{Ni(H)}] [M]^2. \quad (10)$$

Aus den Gleichungen (7) und (10) ergibt sich somit für die Reaktionsgeschwindigkeit:

$$2 \cdot \frac{d[M-M]}{dt} = \frac{d[M]}{dt} = k_4 \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 [\text{Ni(H)}] [M]^2. \quad (11)$$

Die Konzentration des aktiven Katalysators, $[\text{Ni}^*]$, ist auf folgende Spezies verteilt:

$$[\text{Ni}^*] = [\text{Ni(H)}] + [\text{Ni(H)M}] + [\text{Ni(MH)}] + [\text{Ni(MH)M}] + [\text{Ni(MMH)}] \quad (12)$$

Durch Einsetzen von (8), (9) und (10) in (12) erhält man unter Berücksichtigung des Gleichgewichtes (5) im Schema 8:

$$[\text{Ni(H)}] = \frac{[\text{Ni}^*]}{1 + K_1[M] + K_1 \cdot K_2 \cdot [M] + K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot [M]^2 + 1/K_5 [M-M]}. \quad (13)$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist somit gegeben durch (14).

$$2 \cdot \frac{d[M-M]}{dt} = \frac{d[M]}{dt} = k_4 \cdot \frac{K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot f \cdot [(\text{TMCB})\text{NiCl}_2] \cdot [M]^2}{1 + K_1[M] + K_1 \cdot K_2 \cdot [M] + K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 [M]^2 + 1/K_5 [M-M]}. \quad (14)$$

wobei f den Anteil katalytisch aktiver Ni-Einheiten angibt: $[\text{Ni}^*] = f \cdot [(\text{TMCB})\text{NiCl}_2]$.

Die Annahme, die Reaktion (4) in Schema 8 sei geschwindigkeitsbestimmend, scheint uns besonders aus zwei Gründen berechtigt:

- 1) Die Austauschreaktionen der Olefine in π -Komplexen dieser Art [Reaktionen (1) und (3) im Schema 8] verlaufen sehr rasch [29].
- 2) Die hohe Aktivität der Katalysatorsysteme bezüglich der Doppelbindungs-isomerisierung zeigt, dass die Gleichgewichtsreaktionen (2) und (5) im Schema 8, die offenbar an der Isomerisierung teilnehmen [27] [30], sehr rasch ablaufen müssen.

Bei der experimentellen Bestimmung der kinetischen Abhängigkeiten wurde für Monomerpartialdrucke unterhalb ~ 1 atm. eine 2. Ordnung in bezug auf die Monomerkonzentration gefunden. Wird dagegen bei höheren Partialdrucken gearbeitet, so nimmt die Reaktionsordnung mit steigendem Monomerdruck (Konzentration) ab.

$$(K_1[M] + K_1 \cdot K_2[M] + K_1 \cdot K_2 \cdot K_3[M]^2) \ll 1. \quad (15)$$

Diese Befunde stehen in Übereinstimmung mit Gleichung (14), da die Ungleichung (15) nur für kleine Monomerkonzentrationen Gültigkeit hat.

Bei sehr hohen Monomerkonzentrationen gilt (16), woraus eine Abhängigkeit nullter Ordnung resultiert.

$$(K_1 \cdot K_2 \cdot K_3[M]^2) \gg (1 + K_1[M] + K_1 \cdot K_2[M]) \quad (16)$$

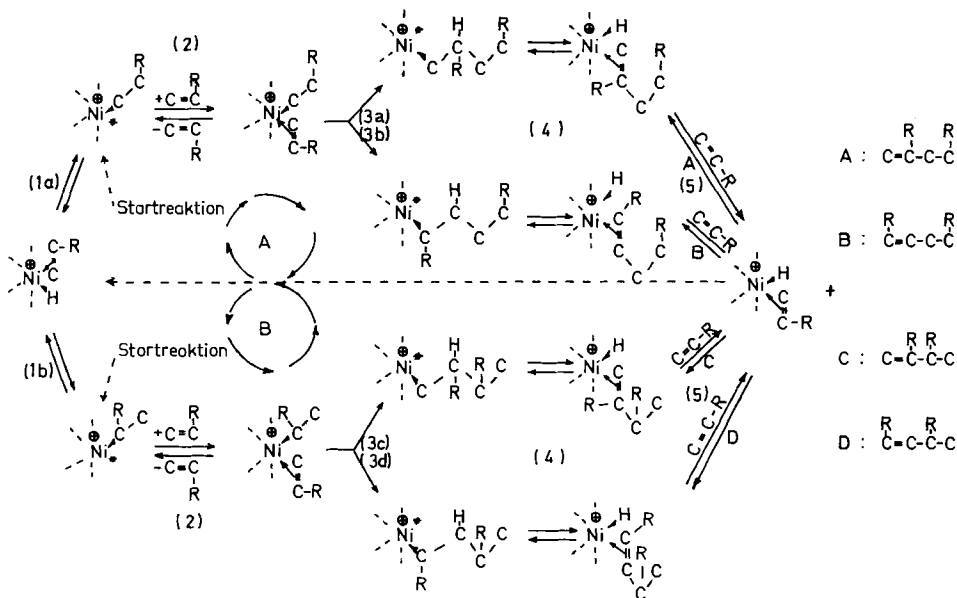
Bemerkenswert ist ausserdem die Abhängigkeit der Geschwindigkeit der Reaktion von der Konzentration der gebildeten Produkte M-M. Mit steigendem Umsatzgrad ist eine Verzögerung des Monomerumsatzes zu erwarten.

Obgleich die gemessene Kinetik, auf Grund des zusammengesetzten Charakters der experimentellen Konstanten und der Unkenntnis des Wertes von f , keine Aussage über die absolute Grösse der kinetischen Konstanten der einzelnen Teilreaktionen erlaubt, so trägt die Kenntnis der relativen Abhängigkeiten zum qualitativen Verständnis des Reaktionsmechanismus bei.

3.3.2. *Dimerisationsablauf.* Die wahrscheinlichste Hypothese für den Dimerisationsablauf ist nach unserer Auffassung in einem «zweistufigen-cis-Insertionstyp»-Mechanismus zu suchen. Schema 9 veranschaulicht die wichtigsten Teilvorgänge, die

bei der Dimerisation oder Codimerisation von α -Olefinen, $C_\alpha = C_\beta\text{-R}$ (R = Alkyl oder H), nach dieser Vorstellung ablaufen.

Als Zwischenstufen treten Nickelkomplexe mit Ni-H- und Ni-C(Alkyl)-Bindungen auf. Auf Grund der sehr hohen Reaktionsgeschwindigkeit, bis zu $\sim 10^4$ Monomereinheiten per Ni (aktiv) per Min. unter Normalbedingungen, sind sie hier als kurzlebige Zwischenprodukte zu betrachten.



Schema 9. Formale Betrachtungen zum Ablauf der Dimerisationsreaktion

1. Reaktion eines aktivierten Olefins mit einer Nickelhydrid-Bindung unter Bildung einer Nickelalkyl- σ -Bindung (1. *cis*-Insertion).
2. Aktivierung eines weiteren Olefins durch π -Komplexbildung.
3. Verknüpfung des zweiten Olefins mit einer Nickelalkyl- σ -Bindung unter Bildung eines verlängerten Alkylrestes am Nickel (2. *cis*-Insertion).
4. Zurückbildung der Nickelhydrid-Bindung durch reversible *cis*-Insertion.
5. Verdrängung des höheren Olefins, A, B, C oder D (Dimeres des Ausgangsolefins) aus dem Komplex durch bevorzugte π -Komplexbildung mit niederem Olefin (Monomerem) und Rückbildung des aktiven Spezies für Reaktion 1.

Aus der Literatur ist aber bekannt, dass sowohl Nickel-Hydridverbindungen, wie z. B. $[\text{P}(\text{R})_3]_2\text{Ni}(\text{H})\text{Cl}$ [31] wie auch Nickel-C(Alkyl)-Verbindungen des Typs $(\text{RNi}[\text{PR}_3]_2)\text{X}$, $\text{R}_2\text{Ni}[\text{PR}_3]_2$ und $\text{R}_2\text{Ni}[\text{PR}_3]_3$ [32] isoliert werden können. Auf die Bedeutung solcher komplexer Übergangsmetall-Hydride sowie von Verbindungen mit σ -gebundenen Alkylresten am Übergangsmetall als aktive Zwischenprodukte auch bei anderen homogenkatalysierten Reaktionstypen sei an dieser Stelle hingewiesen. Insbesondere treten bei den Polymerisationsreaktionen mit Ti/Al-Systemen nach COSSEE [33], den Oxosynthesen mit $\text{HCo}(\text{CO})_3$ nach STENBERG & WENDER [34] und den Hydrierungsreaktionen von Monoolefinen mit Ruthenium(II)-Verbindungen [35] Teilreaktionen auf, die den hier postulierten nahe verwandt sind.

3.3.3. *Zur Selektivität.* Verglichen mit den homologen Verbindungen NR_3 und AsR_3 beeinflussen die Phosphine, PR_3 , als Cokatalysator die Selektivität der Katalysatorsysteme weitaus am stärksten.

Unterschiedlich substituierte Phosphine greifen aber höchst spezifisch in die Verknüpfungsart bei den Dimerisationsreaktionen ein ([9]–[12], vgl. auch Tabelle 3). Diese Spezifität der Phosphine lässt sich am besten auf Grund ihrer Fähigkeit zu

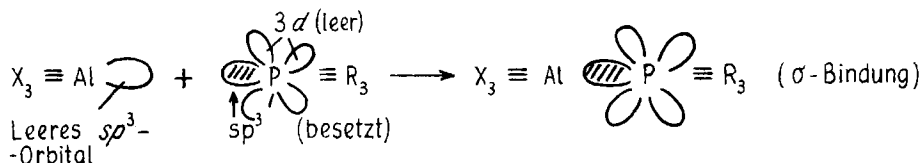
 Tabelle 3. *Dimerisationsprodukte*

Monomer	Primärprodukte	Isomerisierte Produkte
Äthylen	Buten-(1)	Buten-(2) (<i>cis/tr</i>)
Äthylen + Propen	2-Methylbuten-(1)	(*)
	Penten-(2) (<i>cis/tr</i>)	
	Penten-(1)	
	3-Methylbuten-(1)	
Propen	2,3-Dimethylbuten-(1)	(*)
	4-Methylpenten-(2) (<i>cis/tr</i>)	(*)
	2-Methylpenten-(1)	
	Hexen-(2) (<i>cis/tr</i>)	
	4-Methylpenten-(1)	
Äthylen + Buten-(1)	2-Äthylbuten-(1)	(*)
	Hexen-(3) (<i>cis/tr</i>)	
	Hexen-(1)	
Äthylen + Buten-(2)	3-Methylpenten-(2) (<i>cis/tr</i>)	
	3-Methylpenten-(1)	

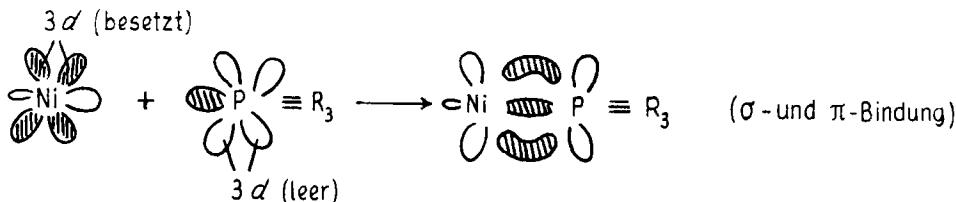
(*) Primärprodukte, die bevorzugt gebildet werden, wenn Phosphine hoher Basizität als Cokatalysator im Katalysatorsystem anwesend sind.

Metall-Komplexbildungen verstehen. Es sei deswegen kurz auf die Bindungsverhältnisse in den hier aktuellen Metall-Phosphin-Komplexen eingegangen.

Eine befriedigende Erklärung der Bindungsverhältnisse in den Metallkomplexverbindungen mit aryl- oder alkylsubstituierten Phosphinen findet man in der Vorstellung, dass der Phosphor auf Grund seiner Elektronenstruktur (besetzte sp^3 -Orbitale und leere $3d$ -Orbitale) gleichzeitig zur Teilnahme an einer Elektronen-Donator- σ -Bindung und einer Elektronen-Acceptor- π -Bindung befähigt ist. Je nach der Elektronenstruktur des Komplexbildungspartners [36] und der Natur der am Phosphor gebundenen Reste [37] überwiegt die eine oder die andere Bindungsform. So entstehen in der Reaktion zwischen Al^{III} -Verbindungen und Phosphinen bevorzugt Komplexe mit σ -Bindungscharakter:

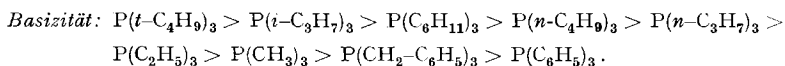


Für die Komplexbindung der Phosphine an Nickel besteht ausserdem noch die Möglichkeit der Ausbildung zusätzlicher $d_{\pi}-d_{\pi}$ -Rückgabebindungen von besetzten d -Orbitalen des Nickels in die leeren $3d$ -Orbitale des Phosphors:



Obleich die Ausbildung von π -Rückgabebindungen bevorzugt in Ni^0 -Komplexen stattfindet, scheint es uns erlaubt, auch die Ni^{II} -P-Bindung als eine Kombination von σ - und π -Bindung aufzufassen, wobei aber die σ -Donator-Bindung wahrscheinlich den grössten Beitrag zur Stabilität der Ni-P-Bindung leistet [37] [38].

Die σ -Bindungstendenz oder Basizität der Phosphine scheint mit der Summe der induktiven Effekte der am Phosphor gebundenen Reste verknüpft zu sein [37], so dass sich auf der Grundlage der Polaritätskonstanten organischer Reste [39] folgende Abstufung der Basizität (σ -Donator-Bindungstendenz) ableiten lässt:



Für die π -Acceptor-Bindungstendenz wurde dagegen eine umgekehrte Reihenfolge dieser Basizitätsabstufung abgeleitet [40].

Zum Unterschied von den Phosphinen können die Amine nicht an π -Acceptor-Bindungen teilnehmen, sie sind aber stärkere LEWIS-Basen und haben dementsprechend eine höhere σ -Donator-Bindungstendenz [41] als die Phosphine. Aus diesem Grund bilden sie bevorzugt Komplexe mit den Aluminiumverbindungen im Katalysatorsystem, die gegenüber den Nickelverbindungen einen stärkeren LEWIS-Säure-Charakter besitzen. Die geringe Beeinflussung der Selektivität der Reaktionen durch Amin-Cokatalysatoren steht somit in Einklang mit den komplextheoretischen Vorstellungen über die Bindungsverhältnisse der Metall-Amin-Komplexe.

Aus den experimentellen Untersuchungen über die spezifische Selektivitätseinwirkung verschiedener Phosphine [10]–[12] folgen drei wichtige Erkenntnisse:

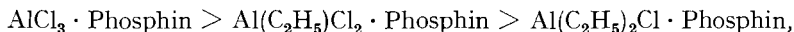
1) Die Anwesenheit von Phosphinen hoher Basizität (σ -Donator-Bindungsfähigkeit) begünstigt diejenigen Reaktionswege, bei denen die C/C-Verknüpfungsreaktionen nach der Regel von MARKOWNIKOW (C_{β} -Alkylierung) ablaufen (Reaktionswege (3a) und (3c) im Schema 9).

2) Unter den unter 1) angegebenen Bedingungen verschieben sich die vorgelagerten Gleichgewichte (1a) und (1b) im Schema 9 zugunsten der C_{β} -gebundenen Alkylreste ($\text{Ni-C}_{\beta}^{\text{R}}$ - C_{α}), wobei die Produktbildung entsprechend Reaktionscyclus B begünstigt wird.

3) Die unter 1) und 2) beschriebenen Effekte hängen stark von der Phosphinkonzentration ab. In den Katalysatorsystemen mit vorreagierten $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ /Phosphin-Mischungen tritt beim molekularen Verhältnis $[\text{Phosphin}]/[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2] \approx 1/2$ eine sprunghafte Änderung der Selektivität ein.

Mit diesen Feststellungen ist am besten die Vorstellung vereinbar, dass die Selektivitätsbeeinflussung der Phosphine auf ihrer Reaktion mit den aktiven Nickelspezies beruht. Dabei bilden sich neue aktive Spezies, die eine von der Basizität der verwendeten Phosphine abhängige Spezifität bezüglich ihrer katalytischen Eigenschaften bei der Olefin-Dimerisation besitzen.

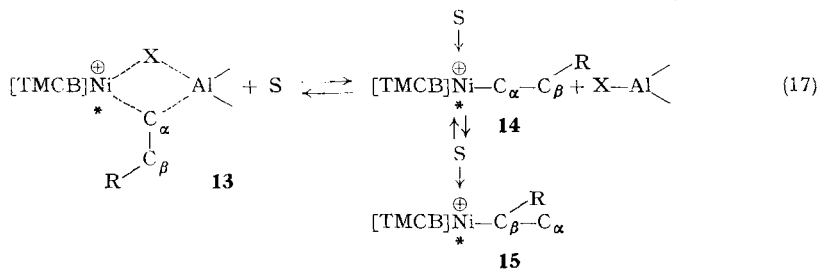
Der Anteil der phosphinkomplexierten aktiven Spezies wird von der totalen Phosphinmenge im Katalysatorsystem und den Stabilitätskonstanten aller vorhandenen Phosphin-Komplexe bestimmt. Unter Berücksichtigung der Disproportionierungsreaktionen des $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ mit Elektronendonatoren [10] und der Stabilitätsreihe der Aluminium-Phosphin-Komplexe:



lässt sich die Selektivitätsabhängigkeit der Katalysatorsysteme – gebildet aus $[\text{TMCB}]\text{NiCl}_2$ und $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ mit verschiedenen Mengen Phosphin – von der Phosphinkonzentration zwanglos erklären (vgl. Fig. 11 in [10]).

Das Studium der Selektivität gibt wichtige Hinweise auf die Struktur des aktiven Katalysators. Eine befriedigende Erklärung aller experimentellen Ergebnisse erreicht man auf der Grundlage eines zweistufigen *cis*-Insertionsmechanismus (Schema 9) unter der Annahme, dass derartige Reaktionsvorgänge sowohl an bimetallicen Komplexen mit brückegebundenen Hydrid- und Alkylresten als Zwischenstufen wie auch an freien Nickel-Kationen ablaufen können.

In den reinen Nickel/Aluminium-Systemen ohne Cokatalysator liegen die aktiven Spezies **13–15** im Gleichgewicht (17) vor.



S: Lösungsmittel; *: Freie Koordinationsstelle für π -Olefin-Komplexbildung

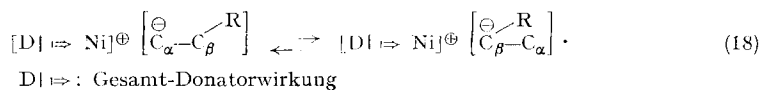
Bei der Bildung von Elektronenmangelbindungskomplexen mit Alkylbrücken (wie in **13**) sind primäre Alkylreste gegenüber sekundären stark bevorzugt. So liegt bekanntlich $\text{Al}(i\text{-Propyl})_3$ hauptsächlich monomer vor, während $\text{Al}(n\text{-Propyl})_3$ in Substanz und in Lösung stark assoziiert ist [41].

Die Teilnahme des bimetallicen Komplexes **13** an der Dimerisation sollte sich dementsprechend in einer Begünstigung des Reaktionsablaufes entsprechend Cyclus A, Schema 9, bemerkbar machen. Führt man die Dimerisation unter Bedingungen durch, die die Bildung der bimetallicen Komplexe begünstigen (Reaktionsmedium niedriger Polarität, ohne Cokatalysator), dann wird auch tatsächlich die erwartete Selektivitätsänderung beobachtet. Es scheint uns deshalb erlaubt, bimetallicen Komplexen des Typs **13** eine hohe katalytische Aktivität zuzuschreiben.

Werden dem Reaktionsgemisch Phosphine zugesetzt, so verschiebt sich das Gleichgewicht (17) nach rechts infolge bevorzugter Komplexbildung der freien Nickel-Kationen. In Abhängigkeit von der Basizität der Phosphine wird dabei dem Nickel eine grössere oder kleinere Menge negativer Ladung aufgezwingen.

Wird diese Ladung relativ gross, was nicht allein von der Basizität der Phosphine, sondern auch von der Anzahl der am Komplex teilnehmenden Phosphineinheiten bestimmt wird, so ist eine Polarisierung der Nickel-Alkyl-Bindung zu erwarten.

Bestimmend für die Selektivität in solchen Systemen wird somit die Lage des Gleichgewichtes (18) zwischen den primären und sekundären Carbeniat-Anionen.



Die Ergebnisse der Selektivitätsuntersuchungen bei Anwendung stark basischer Phosphine in hoher Konzentration deuten darauf hin, dass das Gleichgewicht (18) unter diesen Bedingungen weitgehend nach rechts verschoben ist. So bilden sich z. B. bei der Dimerisation des Propens bei Anwendung relativ hoher Konzentrationen von P(Cyclohexyl)₃, P(*i*-Propyl)₃ oder P(*t*-Butyl)₃ überwiegend dimerisierte Produkte entsprechend Reaktionscyclus B, Schema 9, (2,3-Dimethylbuten-(1) und 4-Methylpenten-(2)).

Auch die Abhängigkeit der Selektivität der C₅-Olefin-Bildung aus Äthylen und Propen und der C₆-Olefin-Bildung durch Trimerisation des Äthylens von der Menge und Basenstärke der verwendeten Phosphine lässt sich in gleicher Weise deuten. Für ein vollständiges Verständnis der Selektivität dieser Reaktionstypen muss man aber die relative Reaktivitätsabstufung der Olefine (6) in Betracht ziehen. Die letztgenannte Reaktion (Äthylen-Trimerisation) wird ausserdem noch dadurch kompliziert, dass sowohl das Buten-(1) wie auch das Buten-(2) an der Bildung der C₆-Olefine teilnehmen. Mitbestimmend für die Selektivität der C₆-Olefin-Bildung bei dieser Reaktion ist somit zusätzlich noch die unterschiedliche Fähigkeit der Katalysatorsysteme, das primär gebildete Buten-(1) zu Buten-(2) zu isomerisieren.

Auch die Feststellung, dass die 2. Insertion (Reaktionsstufe (3), Schema 9) – je nach den Reaktionsbedingungen – entweder als «MARKOWNIKOW»- oder als «anti-MARKOWNIKOW»-Reaktion ablaufen kann, lässt sich durch die Annahme eines koordinativen Reaktionsmechanismus erklären. Je nach der Ladung und den Bindungsverhältnissen am Nickel wird das π -komplexgebundene Olefin stärker oder schwächer polarisiert. In den Komplexen, in denen die Olefine durch die Komplexbindung stark polarisiert werden, wird die dirigierende Wirkung der am C _{β} -gebundenen organischen Reste (R) für die Selektivität von untergeordneter Bedeutung. Die «anti-MARKOWNIKOW»-Addition tritt deswegen am häufigsten bei Verwendung von Katalysatorsystemen auf, die entweder keine oder nur kleine Mengen Phosphine schwacher Basizität enthalten; denn in solchen Systemen ist die stärkste Polarisierung der Olefine durch die π -Komplexbildung zu erwarten.

3.4. *Schlussbemerkung.* Es zeigt sich also, dass die besprochenen Katalysatorsysteme – tetra-alkyl- oder tetra-aryl-substituierte π -Cyclobutadien-Ni-X₂-Verbindungen kombiniert mit organischen Aluminiumverbindungen – in die Familie der ZIEGLER-Katalysatoren gehören. Zum Unterschied von den Ti/Al-Systemen werden

mit den Ni/Al-Systemen keine hochmolekularen Verbindungen aufgebaut. Das Wachstum der Molekeln bricht normalerweise nach dem Verknüpfen zweier olefinischer Monomereinheiten ab. Die Ni/Al-Systeme zeichnen sich somit gegenüber den Ti/Al-Systemen durch eine wesentlich höhere Abbruchgeschwindigkeit im Verhältnis zur Wachstumsgeschwindigkeit aus. Dieser Befund steht mit der sehr hohen Isomerisierungsaktivität der Ni-Systeme in Übereinstimmung und findet in den relativen Stabilitäten der Ni-H-/Ni-C(Alkyl)- und Ti-H-/Ti-C(Alkyl)-Bindungen seine zwanglose Erklärung.

Von besonderem Interesse erscheint uns die Feststellung, dass Insertionsreaktionen sowohl mit brückegebundenen Alkylresten bimetallischer Komplexe wie auch mit freien Alkylresten, die an Dossziationsprodukte (Übergangsmetall-Anteil) der Komplexe gebunden sind, stattfinden können. Die Wirkungsweise der löslichen Ni/Al-Systeme bei der Oligomerisation von Olefinen lässt sich somit am besten durch eine Kombination der grundlegenden Vorstellungen von PATAT & SINN [14] und ZEFIROVA & SHILOV [15] über die Wirkungsweise der löslichen Ti-/Al-Systeme beschreiben. Abhängig von den Reaktionsbedingungen – besonders der Anwesenheit von Elektronendonatoren als Cokatalysator – überwiegt die eine oder die andere Reaktionsweise.

Die Autoren danken Herrn Dr. techn. N. BERGEM für zahlreiche anregende Diskussionen und das grosse Interesse, das er dieser Arbeit entgegengebracht hat. Der NORWEGISCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT (NTNF) sind wir für finanzielle Unterstützung zu Dank verpflichtet.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] D. P. CRAIG, *J. chem. Soc.* 1951, 3175.
- [2] H. C. LONGUET-HIGGINS & L. E. ORGEL, *J. chem. Soc.* 1956, 1969.
- [3] E. O. FISCHER & H. WERNER: «Metall- π -Komplexe mit di- und oligoolefinischen Liganden», S. 18–25 und dort zit. Lit., Verlag Chemie, Weinheim 1963.
- [4] R. CRIEGEE & G. SCHRÖDER, *Liebigs Ann. Chem.* 623, 1 (1959).
- [5] J. D. DUNITZ *et al.*, *Angew. Chem.* 72, 755 (1960).
- [6] J. D. DUNITZ *et al.*, *Helv.* 45, 647 (1962).
- [7] G. NATTA *et al.*, *Angew. Chem.* 69, 686 (1957).
- [8] D. S. BRESLOW & N. R. NEWBURG, *J. Amer. chem. Soc.* 79, 5072 (1957).
- [9]–[12] O. T. ONSAGER *et al.*, Teil I–IV, *Helv.* 52, 187, 196, 215, 224 (1969).
- [13] J. EWERS, *Angew. Chem.* 78, 593 (1966).
- [14] F. PATAT & H. SINN, *Angew. Chem.* 70, 496 (1958); 75, 805 (1963).
- [15] A. K. ZEFIROVA & A. E. SHILOV, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 136, 599 (1961).
- [16] G. HENRICI-OLIVÉ & S. OLIVÉ, *Angew. Chem.* 79, 764 (1967).
- [17] Belg. Pat. 696897, 15. 6. 67.
- [18] G. MILLER *et al.*, *J. Amer. chem. Soc.* 89, 3756 (1967).
- [19] G. CHAMPETIER *et al.*, *C.r. hebdom. Séances Acad. Sc.* 265, 396 (1967).
- [20] O. T. ONSAGER *et al.*, unveröffentlicht.
- [21] M. H. S. DEWAR, *Bull. Soc. chim. France* 18, C79 (1951).
- [22] J. P. COLLMAN in R. L. CARLIN (ed.): «Transition Metal Chemistry», Vol. 2, Kap. 1, Marcel Dekker Inc., New York 1966.
- [23] B. BOGDANOVIĆ & G. WILKE, Vortrag auf dem Weltkongress für Petrochemie, Mexico 1967.
- [24] H. BESTIAN & K. CLAUSS, *Angew. Chem.* 75, 1068 (1963).
- [25] L. REICH & A. SCHINDLER, *Polymer Revs.*, «Polymerization by organometallic compounds», S. 295, Interscience Publishers, 1966.
- [26] J. SMIDT *et al.*, *Angew. Chem.* 74, 93 (1962).
- [27] H. L. GREEN, *Endeavour* 26, 129 (1967).
- [28] J. A. OSBORN, *Endeavour* 26, 144 (1967).

- [29] F. BASOLO & R. G. PEARSON: «Mechanisms of Inorg. Reactions», 2nd edition, S. 577, Wiley, New York 1967.
- [30] Y. CHAUVIN *et al.*, Bull. Soc. chim. France 1966, 3223.
- [31] A. P. GINSBURG in R. L. CARLIN (Ed.): «Transition Metal Chemistry», Marcel Dekker Inc., New York 1965.
- [32] M. DUB (Ed.): «Organometallic Compounds», Vol. I, Sec. Ed. S. 631–635 und dort zit. Lit., Springer Verlag, Berlin 1966.
- [33] P. COSSEE, J. Catalysis 3, 80 (1964).
- [34] H. W. STERNBERG & I. WENDER, Chem. Soc. Spec. Publ. 13, 35 (1959).
- [35] J. HALPERN *et al.*, J. Amer. chem. Soc. 83, 753 (1961); 88, 5150 (1966).
- [36] S. AHRLAND, J. CHATT & N. R. DAVIES, Quart. Rev. 12, 265 (1958).
- [37] L. S. MERIWETHER & M. L. FEINE, J. Amer. chem. Soc. 81, 4200 (1959).
- [38] W. A. SPOFFARD *et al.*, Inorg. Chemistry 6, 1553 (1967).
- [39] R. W. TAFT in M. S. NEWMAN (Ed.): «Steric Effects in Organic Chemistry», Kap. 13, Wiley, New York 1956.
- [40] T. A. MANUEL in F. G. A. STONE & R. WEST (Ed.): «Adv. organomet. Chemistry», Vol. 3, S. 191 und 250, Academic Press, New York, London 1965.
- [41] K. ZIEGLER in H. ZEISS (Ed.): «Organometallic Chemistry», S. 202 und 208, Reinhold, New York 1960.

23. Recherches sur la formation et la transformation des esters LXXXI [1]

Sur la réaction d'isothiocyanates avec l'acide hydrazinoéthylphosphorique, et de l'isocyanate de phényle avec l'acide colaminephosphoreux

par Joseph Rabinowitz¹⁾, Sherwood Chang et Norine Capurro

Exobiology Division, Ames Research Center, NASA,
Moffett Field, California 94035

(9 VII 68)

Summary. Hydrazinoethyl phosphoric monoester has been prepared by reacting hydrazinoethanol with polyphosphoric acid, and isolated as di-sodium salt.

Sodium hydrazinoethyl phosphate reacts with phenylisothiocyanate (in H₂O + ethanol) to yield mainly the derivative thiocarbamoylated at the *substituted* nitrogen atom. This derivative, heated for one night at 100° in 0.5N HCl, is cyclized to 3-amino-2-phenylimino-thiazolidine in 62% yield. Sodium hydrazinoethyl phosphate reacts with *o*-methoxycarbonylphenyl isothiocyanate (in H₂O + dioxane) at the *unsubstituted* nitrogen atom to yield mainly the corresponding quinazoline derivative (IV, X = OPO₃Na₂). This derivative, heated for one night at 100° in 0.5N HCl, is cyclized to 2-*o*-carboxyphenylamino-dihydro-2¹-, 3, 4-thiadiazine (Va) in 55% yield (hydrolysis of the lactamic function as well).

Aminoethyl phosphorous monoester (colaminephosphorous acid) reacted with phenylisocyanate (in H₂O + dioxane) in slightly alkaline medium (one equivalent of NaOH) yields sodium N-phenylcarbamoylaminoethyl phosphite. Refluxed for 20 minutes in 1N NaOH, this carbamoyl derivative is not cyclized but only hydrolyzed to the open-chained N-phenyl-N'-hydroxyethyl-urea (VII).

A. *Acide hydrazinoéthylphosphorique et isothiocyanates.* Dans notre précédent mémoire [1], nous avons montré qu'en faisant réagir l'hydrazinoéthanol ou son mono-

¹⁾ Senior Research Associate de la National Academy of Sciences, Washington, D.C.