

Nickel: Ein Element mit vielfältigen Eigenschaften in der technisch-homogenen Katalyse

Von Wilhelm Keim *

Professor Günther Wilke zum 65. Geburtstag gewidmet

Der Stand und die Leistungsfähigkeit der Chemischen Industrie sind eng mit der Entwicklung der Katalyse verknüpft; es gibt Schätzungen, daß 60 bis 70% aller Industrie-Chemikalien zu irgendeinem Zeitpunkt mit Katalysatoren in Kontakt kommen. In den vergangenen zwei Jahrzehnten ist der Marktanteil der homogenen Übergangsmetallkatalyse auf 10–15% gestiegen. Neben Cobalt, das vorzugsweise in der Hydroformylierung verwendet wird, ist Nickel das wohl am häufigsten technisch genutzte Metall. Vor allem Kohlenstoff-Kohlenstoff-Verknüpfungen können nickelkatalysiert mit hoher Selektivität durchgeführt werden. Hierzu zählen: Carbonylierungen; Ringsynthesen aus 1,3-Dienen; Dimerisierungen, Oligomerisierungen, Polymerisierungen und Funktionalisierungen von Monoolefinen und Polyolefinen. Es ist das große Verdienst von *Reppe* und von *Wilke*, durch ihre Pionierarbeiten die homogene Nickelkatalyse in wesentlichen Bereichen erschlossen zu haben. Aber auch die Organonickel-Chemie hat durch *Wilke* und seine Schule wichtige Impulse erfahren. Die Forschungen auf diesem Gebiet haben grundlegend zum Verständnis der während der Katalyse ablaufenden Reaktionen beigetragen. Nickelkatalysierte Reaktionen, die technisch durchgeführt werden oder von industriellem Interesse sind, stehen im Mittelpunkt dieses Beitrags; dabei wird auch auf mechanistische Aspekte eingegangen.

1. Einleitung

Als Bergleute im 16. Jahrhundert in Sachsen in der Gegend von Annaberg versuchten, aus einem rötlichen, nur aus Nickel und Arsen bestehendem Erz Kupfer zu gewinnen, ahnten sie nicht, daß ihr verhextes Kupfer, das Kupfernickel, ein neues Element enthielt, das später in der technischen Katalyse eine bedeutende Rolle spielen sollte. Nickel, das soviel wie böser Gesell heißt, wurde dann 1754 von *Cronstedt* aus dem „Hexenerz“ in reiner Form gewonnen. Es dauerte noch über 100 Jahre, bis $\text{Ni}(\text{CO})_4$, die erste Carbonylmetall-Verbindung, von *Mond* entdeckt wurde (1888). Mit der Isolierung von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ setzte eine stürmische Entwicklung ein. Ein Metall, das in der Gasphase existierte, das sogar auf diesem Weg in reiner Form gewonnen werden konnte, faszinierte die Zeitgenossen, von denen einer sogar schrieb: „Mond gave wings to a metal“.

1906 beschrieb *Sabatier* die nickelkatalysierte Hydrierung von Kohlenmonoxid zu Methan, eine Reaktion, die noch heute großtechnisch verwendet wird, um Kohlenmonoxid aus einem Wasserstoffstrom zu entfernen, z. B. bei der Ammoniakherstellung. Auch die umgekehrte Reaktion, die Spaltung von Methan (Steamreforming), verläuft nickelkatalysiert. Es ist das große Verdienst von *Sabatier*, in seinen grundlegenden Arbeiten zur Katalyse die Hydrier-eigenschaften von Nickel erkannt zu haben. Zu den ältesten Hydrierkatalysatoren gehört Raney-Nickel, das um 1925 erstmals technisch eingesetzt wurde, und sich anschließend sehr bewährte. Unzufriedenheit mit dem pyrophoren Charakter führte jedoch in neuerer Zeit zur Entwicklung von Ziegler-Systemen^[1], in denen z. B. Nickelsalze mit Alkyaluminium-Verbindungen reduziert werden. Die Natur dieser Katalysatoren ist bisher wenig erforscht, und die nach der Reduktion

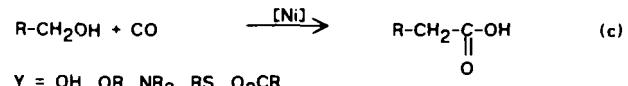
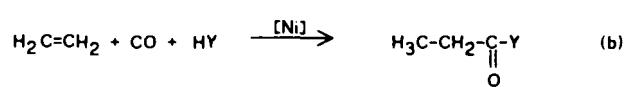
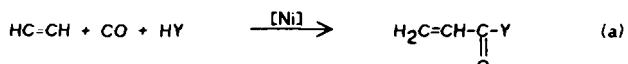
erhaltenen „Lösungen“ erscheinen dem Auge sogar homogen. Ein von Rhône-Poulenc mit diesen Katalysatoren ausgearbeitetes Verfahren zur Hydrierung von Benzol zu Cyclohexan wird im großtechnischen Maßstab von mehreren Firmen betrieben.

Viele der inhärenten Nachteile der hochdispernen Nickelkatalysatoren lassen sich vermeiden, wenn man Nickelsalze auf Trägermaterialien bringt. Hier seien die Nickelkatalysatoren zur Fetthärtung sowie die $\text{Ni} \cdot \text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ - und $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kontakte, die in großem Maßstab in der Erdölverarbeitung verwendet werden, besonders erwähnt. Neben der Hydrierung von CC-Doppelbindungen nehmen die Hydrierung von Carbonylverbindungen den zweiten und die Hydrierung von Stickstoffverbindungen den dritten Platz bezogen auf das Marktvolumen heterogener Nickelkontakte ein.

Die Entwicklung homogener Nickelkatalysatoren geht auf die dreißiger Jahre zurück und steht dort synonym mit dem Namen *Reppe*.

2. Nickel in der Reppe-Chemie

Auf der Suche nach Verwendungsmöglichkeiten für das bei der Acetylenherstellung anfallende Kohlenmonoxid stieß *Reppe* auf eine Palette von homogenkatalytischen Reaktionen [Gl. (a)–(c)], die als Carbonylierungen bezeichnet werden^[2–5].



$\text{Y} = \text{OH}, \text{OR}, \text{NR}_2, \text{RS}, \text{O}_2\text{CR}$

[*] Prof. Dr. W. Keim
Institut für Technische Chemie und Petrochemie
der Technischen Hochschule
Worringerweg 1, D-5100 Aachen

Reaktion (a) bildete bis zum Ende der sechziger Jahre die wichtigste Route zur technischen Gewinnung von Acrylsäure. Je nach Mengenanteil des eingesetzten Tetracarbonylnickels wurde unterschieden zwischen einer stöchiometrischen, einer modifizierten und einer katalytischen Variante, nach der die BASF noch heute arbeitet. Bei Neuanlagen zur Acrylsäuresynthese bevorzugt man jedoch den Weg der Pro-pen-Oxidation.

Der Einsatz von Ethen [Gl. (b)] führt zur Propionsäure; dieser Prozeß wird ebenfalls im 50 000-jato-Maßstab von der BASF betrieben.

Die technisch größte Bedeutung erlangte die Carbonylierung von Alkoholen, die ursprünglich nickelkatalysiert durchgeführt wurde [Gl. (c)]^[16]. In der ersten technischen Anlage der BASF wurde jedoch cobaltkatalysiert gearbeitet. Als technisch überlegen erwies sich dann das rhodiumkatalysierte Monsanto-Verfahren, das einen Siegeszug um die Welt angetreten hat. Die Carbonylierung von Estern ergibt Säure-anhydride, eine Reaktion, die von Tennessee Eastman zur Herstellung von Essigsäureanhydrid betrieben wird^[7, 8]. Auch in diesem homogenkatalytischen Verfahren werden Rhodiumkatalysatoren verwendet. Es gibt jedoch zahlreiche industrielle Bemühungen, Rhodium durch das preiswertere Nickel zu ersetzen, und diese Bemühungen sehen vielversprechend aus.

Das Spektrum der Anwendungsmöglichkeiten von Gleichung (a)–(c) ist immens, die Bausteine sind kostengünstig, und die Verfahrenstechnik ist ausgearbeitet. Auch die Zukunft dürfte viele weitere Anwendungen von Carbonylierungen sehen, vor allem, wenn die erwartete Rohstoffveränderung zu Kohle, Erdgas oder Biomasse über Synthesegas verlaufen sollte^[9]. So sind z. B. Verfahren bekannt, Ethen via Hydrierung und Dehydratisierung von Essigsäure, die letztlich aus Synthesegas stammt, herzustellen^[9].

Eine der beeindruckendsten Reaktionen ist die ebenfalls von Reppe aufgefundene Tetramerisierung von Acetylen zu Cyclooctatetraen^[10]. Obwohl diese Umsetzung bisher nicht kommerziell angewendet wird, hat sie ihren festen Platz in der Entwicklung der Theoretischen Chemie. Das planare Dianion $C_8H_8^{2-}$ mit seinen 10 π -Elektronen und seine zahlreichen Komplexe haben eine Fülle grundlegender theoretischer Arbeiten stimuliert^[11].

Am Anfang der Reppe-Chemie stand die homogene Katalyse mit Nickel, wobei $Ni(CO)_4$ ein besonderer Stellenwert zukam. Reppe schreibt: „Es erwies sich im Laufe dieser Versuche als ein besonders glücklicher Umstand, daß gleich zu Anfang dieser Arbeiten Nickelcarbonyl als Reaktionsvermittler gewählt wurde“^[84].

3. Nickel in der Wilke-Chemie^[12 – 16]

Eine der folgenreichsten Entdeckungen in der Chemie unseres Jahrhunderts gelang Holzkamp 1952 am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung. Er beobachtete, daß Nickel-salze die durch AlR_3 katalysierte „Aufbaureaktion“ von Ethen zu α -Olefinen so umsteuern können, daß nur noch Dimere (Butene) entstehen, ein Phänomen, das als „Nickel-Effekt“ in die Literatur Eingang fand^[16]. Die konsequente Verfolgung dieser Entdeckung führte zum Auffinden der Ziegler-Katalysatoren, deren wissenschaftliche und volkswirtschaftliche Bedeutung für die Herstellung von Polymeren kaum zu überschätzen ist.

Als Wilke 1959 versuchte, Ziegler-Katalysatoren aus Nickelacetyletonat und $AlEt_2OEt$ zur Polymerisation von Butadien einzusetzen, erhielt er Mischungen von (*E,E*)-1,5-Cyclooctadien (COD) (25 %), 4-Vinylcyclohexen (VCH) (10 %) und (*E,E,E*)-1,5,9-Cyclododecatrien (CDT) (65 %). Hätte Wilke nur das Ziegler-System $NiCl_2/Et_2AlCl$ eingesetzt, das Polybutadien liefert, so wäre ein aufregendes Kapitel Organonickel-Chemie unentdeckt geblieben. Ringsysteme stellten von jeher große Anforderungen an den präparativ arbeitenden Chemiker, und die Synthese acht- und zwölfgliedriger Ringe war sogar eine besondere Herausforderung. Dank Wilkes Entdeckung aber konnten diese Ringe in eleganten Verfahren kostengünstig hergestellt werden. Sehr schnell wurde auch erkannt (siehe Tabelle 1), daß das Verhältnis COD:CDT:VCH durch Zugabe von Liganden R_3P in weiten Bereichen steuerbar ist^[16].

Tabelle 1. Umsetzung von Butadien mit Nickelacetyletonat und $AlEt_2OEt$; Steuerung des Oligomerenverhältnisses durch Liganden R_3P . Bedingungen: 30 °C, 5 bar.

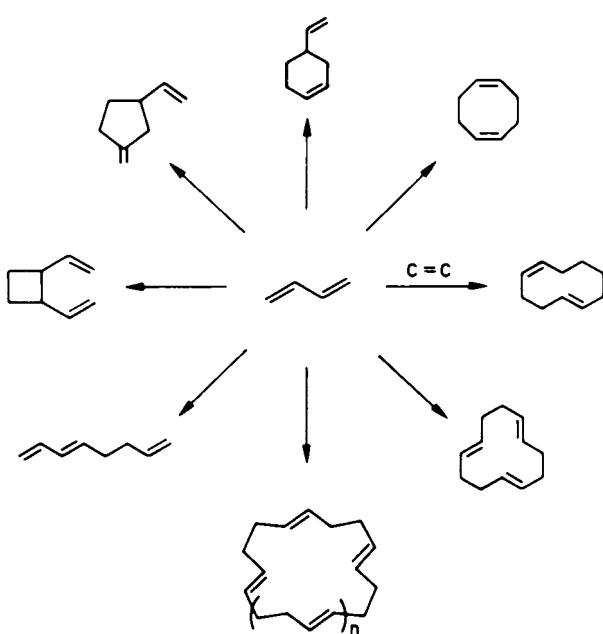
Produkt	$(c-C_6H_{11})_3P$ [%]	$(o-Ph-C_6H_4O)_3P$ [%]	ohne [%]
4-Vinylcyclohexen (VCH)	39.6	3.1	10
1,5-Cyclooctadien (COD)	41.2	96.5	25
1,5,9-Cyclododecatrien (CDT)	14.4	0.2	65
höhere Oligomere	4.8	0.2	–

Es ist das große Verdienst von Wilke, den Weg der Steuerung durch Zugabe von Liganden erstmals erkannt zu haben. Heute gehört die Ligandenvariation, das „ligand taylor-ring“, zum Repertoire eines jeden auf diesem Gebiet arbeitenden Wissenschaftlers. Oft werden die Liganden re-gelrecht auf das Verfahren abgestimmt. Zwei beachtenswerte



Wilhelm Keim wurde 1934 in Oberhausen geboren. Er studierte an den Universitäten Münster und Saarbrücken und promovierte 1963 bei G. Wilke am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim a.d. Ruhr. Nach einem Jahr als Postdoc bei T. Katz an der Columbia University, New York, trat er in die Shell Development Company in Emeryville, CA, ein. 1967 avancierte er dort zum Leiter der Forschungsgruppe Petrochemie, 1969 zum Leiter der Abteilung Petroleum Chemistry und 1972 schließlich zum Leiter der Grundlagenforschung. 1973 nahm er einen Ruf als Professor und Institutedirektor des Instituts für Technische Chemie und Petrolchemie der RWTH Aachen an; mehrere andere Berufungen hat er abgelehnt. Keim ist unter anderem Mitglied des Vorstandes der Gesellschaft Deutscher Chemiker, der Deutschen Gesellschaft für Mineralölwissenschaft und Kohlechemie und der Deutschen Gesellschaft für Chemisches Apparatewesen, Chemische Technik und Biotechnologie. Weiterhin gehört er dem Aufsichtsrat der Degussa AG an.

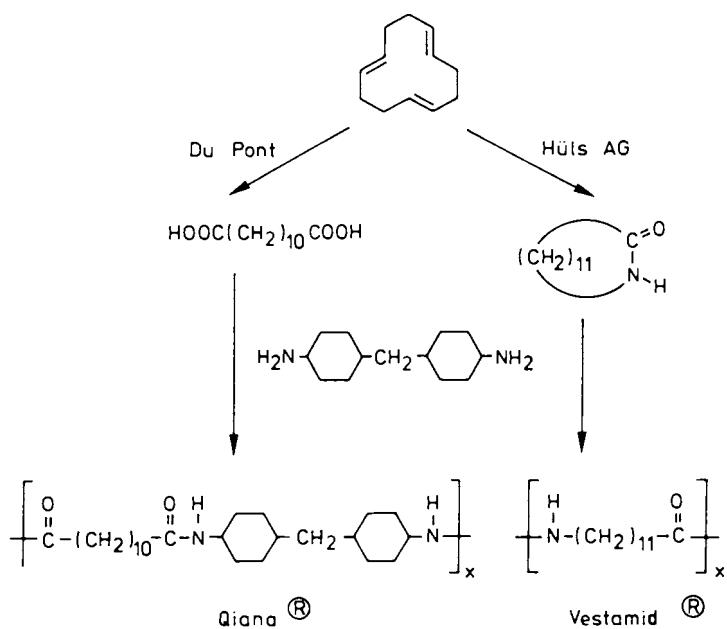
Beispiele großtechnischer Anwendung belegen dies: Shells Hydroformylierungsverfahren^[18] und Du Ponts Hydrocyaniierung von Butadien zu Adipodinitril (siehe hierzu Abschnitt 4.5). In Wilkes Arbeitskreis wurden im Laufe der Jahre obige Ringsynthesen intensiv erforscht. Schema 1 gibt



Schema 1. Ringsynthesen aus Butadien.

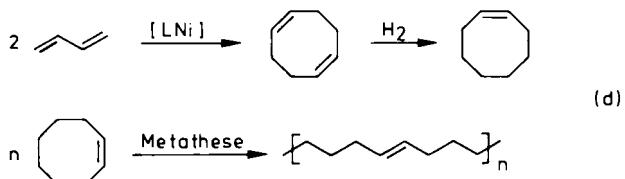
Beispiele der Synthesebreite. In Abhängigkeit von den gewählten Reaktionsbedingungen können lineare und/oder ringförmige Produkte entstehen, wobei Cyclooctadien und Cyclododecatrien von besonderem technischem Interesse sind. Grundlegende Untersuchungen zur Steuerung des Verhältnisses COD:CDT durch Liganden R_3P wurden von Heimbach durchgeführt^[17].

Cyclododecatrien wird zur Herstellung von Nylon-12 benutzt. Schema 2 zeigt die von der Hüls AG (18 000 jato) und von Du Pont praktizierten Wege dieser Synthese^[19].



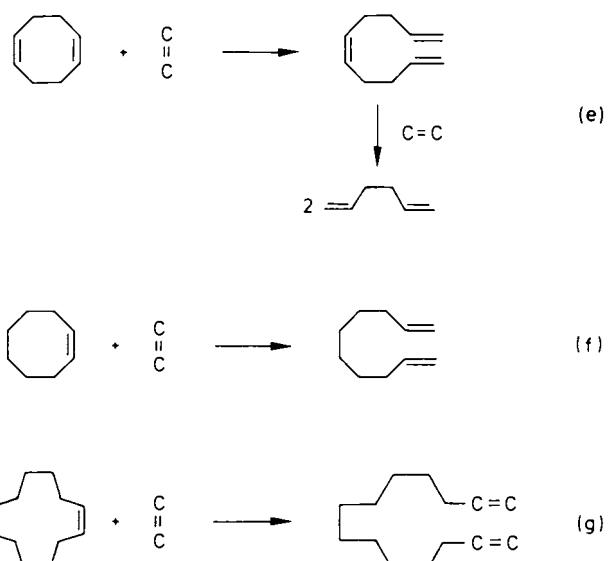
Schema 2. Nylon-12-Derivate aus Cyclododecatrien.

Aus Qiana® werden hochwertige Textilien hergestellt. Vestamid® der Hüls AG findet aufgrund seiner Formstabilität und Korrosionsbeständigkeit sowie seines günstigen Tieftemperaturverhaltens vielfältige Anwendungen in z. B. Druckluftbremsleitungen in Nutzfahrzeugen, Kraftstoffleitungen, Sportschuhsohlen, Umhüllungen von Kabeln, Korrosionsschutzschichten (Beschichtung von Draht, Stahlrohr-Konstruktionselementen) und textilen Zwischenfuttereinlagen für Oberbekleidung. Aus Cyclooctadien wird bei der Hüls AG der Spezialkautschuk Vestenamer® hergestellt [Gl. (d)].



Charakteristisch für Vestenamer sind seine Teilkristallinität und sein relativ niedriges Molekulargewicht, wobei die Kristallinität vom Anteil an *trans*-Doppelbindungen abhängt. In Blends mit anderen Kautschuken verbessert Vestenamer die Fließfähigkeit und macht hierdurch komplizierte Produktionsverfahren beherrschbar, z. B. bei der Herstellung von Bremsschläuchen aus EPDM („Ethylene-propene-diene elastomer“), Faltenbalgen aus Polychloropren, Zahnränen aus Hartgummi und Druckwalzen aus Nitril-Kautschuk.

Auf der Basis von Cyclooctadien und Cyclododecatrien werden von der Shell im Feast-Prozeß eine Reihe technisch interessanter Olefine hergestellt [Gl. (e)–(g)]^[20].



Die erfolgreichen Reaktionen von nickelorganischen Komplexen mit Dienen legten es nahe, auch Monoene umzusetzen. Eines der eindrucksvollsten Beispiele der Ligand-Nickel-Steuerung, die Dimerisierung von Propen, wurde erstmals von Bogdanović und Wilke et al. beschrieben^[16, 21, 33]. Mit Trialkyl- oder -arylphosphoran-modifizierten Nickelsystemen ließen sich je nach Wahl des Substituen-

ten am Phosphor Hexene, 2-Methylpentene oder 2,3-Dimethylbutene erhalten (siehe Tabelle 2).

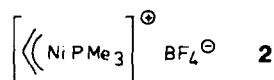
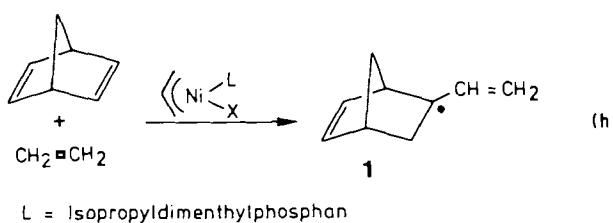


Tabelle 2. Dimerisierung von Propen mit $\text{C}_3\text{H}_5\text{NiCl}/\text{AlClEt}_2$. Einfluß des Liganden R_3P auf die Selektivität. Bedingungen: 25 °C, 10 bar.

R_3P	Hexene [%]	2-Methylpentene [%]	2,3-Dimethylbutene [%]
Ph_3P	21.6	73.9	4.5
Me_3P	9.9	80.3	9.8
$i\text{Pr}_2\text{tBuP}$	0.1	19.0	80.9
$i\text{Pr}^2\text{Bu}_2\text{P}$	1.0	81.5	17.5

Die Aktivität des Katalysators ist außerordentlich hoch, und selbst bei tiefen Temperaturen werden noch gute Umsätze erzielt, wobei anzumerken ist, daß die Selektivität zu 2,3-Dimethylbuten im Falle von *tert*-Butyldiisopropylphosphan bei -70 °C bis auf 96.4% gesteigert werden kann. Das Dimerengemisch weist gute Klopffestigkeit auf und wird im Dimersol-Prozeß (siehe Abschnitt 4.1.1) verwendet. Aber auch die 2,3-Dimethylbutene haben industrielle Aufmerksamkeit gefunden. Durch Dehydrierung ist ein Weg zum Polymerbaustein 2,3-Dimethylbutadien, durch Oxidation zum Pinacol vorgegeben.

Es kann nicht überraschen, daß die Beschäftigung mit den Steuermöglichkeiten von CC-Verknüpfungen via Nickel-Phosphan-Ligand-Systemen schon frühzeitig zu Untersuchungen von enantioselektiven Synthesen mit Organonickel-Komplexen führte^[22]. Die Katalysatoren bestanden aus 1:1-Addukten von η^3 -Allylnickelhalogeniden und optisch aktiven Phosphanen. Gemäß Gleichung (h) konnten ee-Werte von 80% für **1** erzielt werden.

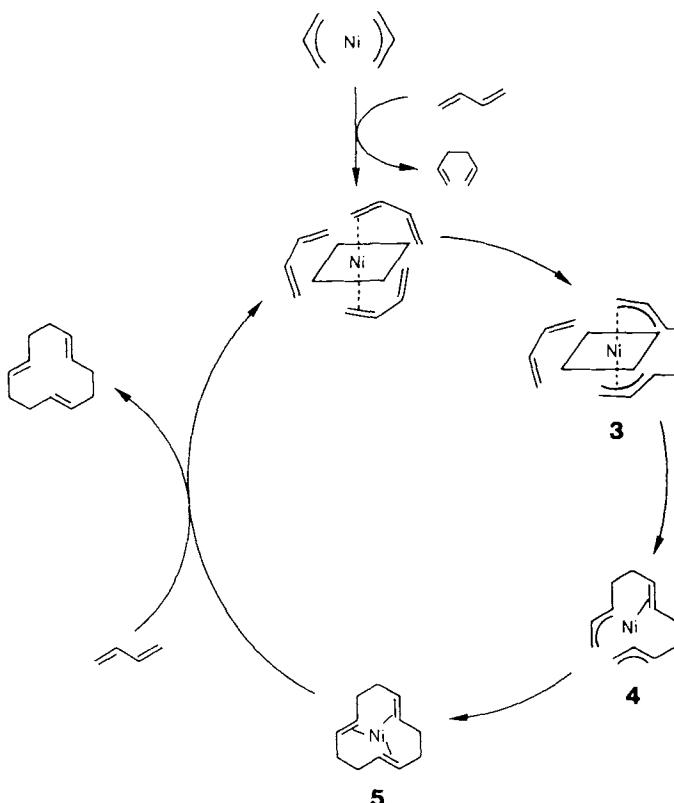


Racemisches **1** ist als dritte Komponente („Dien“) in EPDM von Interesse. Ein bemerkenswertes Beispiel von „ligand tailoring“ liegt bei der enantioselektiven Dimerisierung von Styrol mit Ethen vor; dabei wird (*R*)-(-)-3-Phenyl-1-butene mit ee > 95% gebildet^[16]. In diesem Zusammenhang sei auch auf die Arbeiten von *Pino* verwiesen, der sich mit der asymmetrischen Oligomerisierung von Propen befaßte^[23].

Bei den bisher beschriebenen CC-Verknüpfungen wurden nahezu ausschließlich reine, olefinische Kohlenwasserstoffe eingesetzt. Die Einbeziehung funktionalisierter Olefine würde die Anwendungsbreite der homogenen Nickelkatalyse erheblich erweitern. Es hat im Arbeitskreis von *Wilke* auch nicht an Versuchen gefehlt, funktionalisierte Olefine in katalytischen Reaktionen umzusetzen. In diesem Zusammenhang ist die lineare Dimerisierung von Acrylsäure zu Nylonvorprodukten erwähnenswert. Acrylsäuremethylester lässt sich mit **2** glatt zum einfach ungesättigten Adipinsäuredimethylester dimerisieren^[16].

Eine derartige Dimerisation funktionalisierter Olefine ist mit Ziegler-Katalysatoren schwierig, denn dort reagiert die Alkyl-Aluminium-Komponente mit der funktionellen Gruppe. Leider sind bisher die Cyclenzahlen zu niedrig für eine technische Synthese.

Zu den Pionierleistungen von *Wilke* und seiner Forschergruppe gehören aber auch die mechanistischen Untersuchungen zur Organonickel-Chemie, die unser Verständnis der Reaktionen, die während der Katalyse ablaufen, wesentlich verbessert hat. Eine Vielzahl von Komplexen konnte isoliert werden, die als reaktive Zwischenstufen anzusehen sind. Die Beschäftigung mit dem Mechanismus der Cyclo-trimerisation von Butadien führte zu der Erkenntnis, daß π -Komplexe und η^1, η^3 -Allylsystemen eine entscheidende Rolle im Reaktionsgeschehen zukommt. Schema 3 veran-

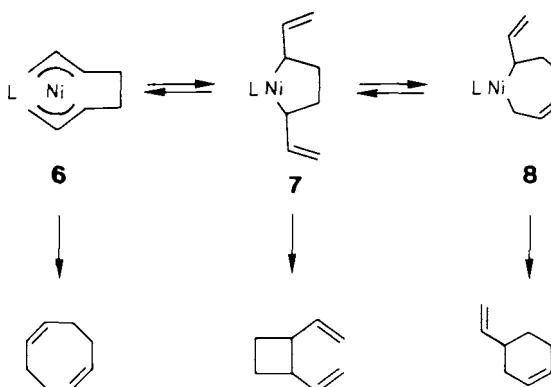


Schema 3. Mechanismus der Cyclo-dodecatriensynthese.

schaulicht dies am Beispiel der Herstellung von Cyclo-dodecatriens. Ausgehend von Bis(η^3 -allyl)nickel orientieren sich drei Moleküle Butadien unter Verdrängung von 1,5-Hexadien koordinativ um ein „nacktes“ Nickelatom. Letzteres kann bis zu sechs freie Koordinationsstellen haben, die im Sinne einer Matrize drei Butadienmoleküle räumlich zu orientieren vermögen, wobei η^4 - oder η^2 -Bindungssysteme vorliegen. Eine sich anschließende CC-Verknüpfung ergibt den Komplex **3**, in welchem eine C_8 -Kette mit zwei am Nickel gebundenen η^3 -Allylsystemen vorliegt. Eine zweite CC-Verknüpfung führt zum Komplex **4**, der eine C_{12} -Kette

enthält. Unter weiterer CC-Verknüpfung entsteht die Zwischenstufe **5**. Aus **5** wird das Nickelatom durch Butadien verdrängt, es bildet sich Cyclododecatrien, und es wird „nacktes“ Nickel freigesetzt, das wiederum mit Butadien reagiert. Die Komplexe **4** und **5** konnten isoliert und röntgenographisch vermessen werden^[12].

Setzt man dem System Phosphanliganden zu (siehe Tabelle 1), so werden Koordinationsstellen für Butadien blockiert, und es entstehen die Zwischenstufen **6–8**, in denen das Nickelatom so modifiziert ist, daß nur noch zwei miteinander verknüpfte Butadienmoleküle in die Koordinationssphäre des Nickels passen (siehe Schema 4).



Schema 4. Produktverteilung bei der Dimerisierung von Butadien in Abhängigkeit vom zugesetzten Phosphan; L = R₃P (siehe Tabelle 1).

Aus den Komplexen **6–8** läßt sich zwangsläufig die Bildung von Cyclooctadien, Divinylcyclobutan und Vinylcyclohexen herleiten.

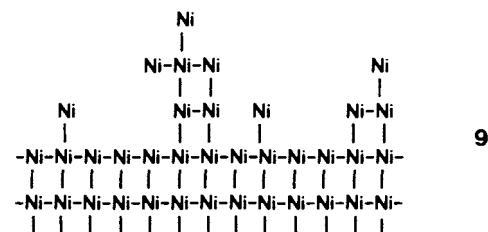
Der in Schema 3 beschriebene Katalysekreislauf weist mehrere wichtige Kriterien auf, die erstmals von Wilke erkannt oder postuliert worden sind:

- η^1 - und η^3 -Allylkomplexe sind reaktive Zwischenstufen, aus denen CC-Verknüpfungen abgeleitet werden können. Dabei kommt es zum ständigen Wechsel der formalen Wertigkeit durch oxidative Addition und reduktive Eliminierung.
- „Nackte“ Metallatome oder Ligand-Metall-Systeme ermöglichen eine Vororientierung der Reaktanten, die letztlich die Stereochemie (Selektivität) und Art der Produktbildung beeinflußt. Die erforderlichen freien Koordinationsstellen entstehen durch Ligandendissoziation bzw. durch η^1 - und η^3 -Allylgleichgewichte.
- Isolierte, wohlcharakterisierte metallorganische Komplexe können als Katalysatorvorstufen eingesetzt werden.

Die Komplexchemie der η^1 - und η^3 -Allylsysteme, wie wir sie heute kennen, geht im wesentlichen auf Arbeiten am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung zurück. Zahlreiche Allylsysteme konnten synthetisiert werden; ihr Verhalten in Folgereaktionen wurde eingehend untersucht^[24–26]. In diesem Zusammenhang muß besonders auf die zahlreichen Röntgenstrukturanalysen von Krüger verwiesen werden, die in beeindruckender Weise die mechanistischen Überlegungen stützen.

Den Begriff des „nackten“ Nickels führte Wilke ein, um eines der wichtigsten Prinzipien der Katalyse, nämlich das der Notwendigkeit freier Koordinationsstellen, anschaulich

zu beschreiben. Hier ist ein sehr enger Bezug zur heterogenen Katalyse gegeben, die freie Plätze für die Chemisorption erfordert – ein Phänomen, das schon frühzeitig von Taylor postuliert wurde und in **9** dargestellt ist^[27].



Nach Taylor sollen einzelne Nickelatome in unregelmäßiger Folge aus dem Metallverbund (Oberfläche) ragen und so die für die Chemisorption (Koordination) von Molekülen notwendigen freien Plätze bilden.

Die konsequente Weiterverfolgung der Beobachtungen im η^1 , η^3 -Allylsystem durch den Arbeitskreis von Wilke führte zu einer Vielzahl von „Einkomponenten-Katalysatoren“, die wesentlich einfacher als die Ziegler-Katalysatoren aufgebaut sind. Diese Arbeiten eröffneten ein neuartiges Forschungsgebiet mit dem Schwerpunkt Übergangsmetall-Komplexechemie in der homogenen Katalyse, in welchem bahnbrechende Erkenntnisse über neue Komplextypen und neuartige Reaktionen gewonnen werden konnten.

4. Weitere Beispiele homogener Nickelkatalysatoren für technische Anwendungen

4.1. Dimerisierung und Oligomerisierung von Monoolefinen^[28]

Mit Wilkes Entdeckungen begann eine neue Epoche in der Chemie, die geprägt ist durch Arbeiten zur metallorganischen Chemie, die heute das Rückgrat der homogenen Übergangsmetallkatalyse bildet. Da sind zunächst die Wilke-Schüler, die oft für einen raschen Technologietransfer sorgten. Da sind aber auch andere Forschungsgruppen, die, inspiriert durch Wilkes Veröffentlichungen, eigene Ideen und Vorstellungen entwickelten. Eine der frühesten Arbeiten zur Propendimerisierung geht auf Ewers zurück^[29].

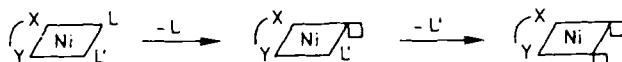
4.1.1. Dimersol-Prozeß

In Anlehnung an Arbeiten von Wilke (siehe Tabelle 2) entwickelte Chauvin vom Institut Français du Pétrole (IFP) kationische Nickelkatalysatoren ($\text{Ni}^{2+}/\text{AlEtCl}_2$), die Propen und/oder *n*-Butene weitgehend dimerisieren^[30–32]. Es handelt sich um hochaktive Systeme, die aufgrund ihrer Aktivität auf Katalysatorrückführung verzichten können. Die Propendimere werden vor allem in den USA zur Octanzahlverbesserung, die Heptene und Octene als Weichmacherolefine verwendet. Seit der Errichtung der ersten Anlage 1977 in den USA hat das IFP ca. 45 Lizizenzen vergeben, die folgende Varianten umfassen: Im Dimersol-G-Prozeß wird Propen, das beim katalytischen Cracken anfällt, zu C₆-Octanzahl-

verbesserern dimerisiert (ca. 20 Anlagen). Die Dimersol-X-Variante findet bei der Dimerisierung von Butenen oder der Codimerisierung von Propen/Buten zur Herstellung von Weichmacherolefinen Anwendung. Im Dimersol-E-Verfahren werden Octanzahlverbesserer aus FCC-stämmigen Olefinen hergestellt (FCC = Fluid-Catalytic-Cracking-Verfahren zur Aufarbeitung von Erdöl). In diesem Zusammenhang ist der Hüls-Octol-Prozeß erwähnenswert^[33]. Aus dem Raffinat II wird 1-Buten abgetrennt, und das verbleibende 2-Buten/*n*-Butan-Gemisch wird an einem quasi heterogenisierten Nickel-Ziegler-Katalysator zu Octenen umgesetzt, die bemerkenswert linear sind. Zwei kommerzielle Anlagen unterstreichen die Bedeutung dieses neuen Verfahrens, das direkt mit dem Dimersol-Prozeß konkurriert. Durch Einführung von S-Chelatliganden gelang es Cavell und Masters, hoch aktive Propendimerisierungskatalysatoren zu erhalten^[34].

4.1.2. „Shell Higher Olefin Process“ (SHOP)

Als ich 1965 in die Shell Oil Company in Emeryville eintrat, sah ich mich vor die Aufgabe gestellt, aus Ethen „value added“-Produkte herzustellen. Im Hinblick auf die Wilke-Chemie und ihre Steuerungsmöglichkeiten diente das in Schema 5 gezeigte Modell als Vorbild für CC-Verknüpfungen von Ethenen.



Schema 5. Modellvorstellung zur Bildung freier Koordinationsstellen (□).

Es sollte die Steuerung durch Chelatliganden $X\bar{Y}$ untersucht werden, denn diese begünstigen eine quadratisch-planare Anordnung, die für die Koordination von Olefinen günstige Voraussetzungen schafft^[35].

Die Atome X und Y sollten als Elektronendonor bzw. -acceptor fungieren. Schließlich sollten die Liganden L und L' so beschaffen sein, daß ein Ligandenaustausch mit Ethen möglich war. Dieses Konzept führte im Verlauf der Untersu-

chungen zum „Shell Higher Olefin Process“^[36–39], der mit nahezu einer Millionen Tonnen Kapazität im Jahre 1990 eine der größten Anwendungen der Homogenkatalyse durch Übergangsmetalle, insbesondere Nickel, ist.

Abbildung 1 zeigt die Struktur des Komplexes **10**, der alle Anforderungen von Schema 5 erfüllt^[40].

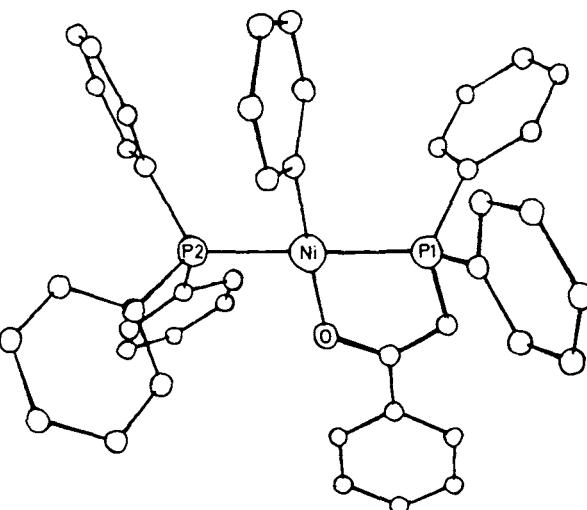
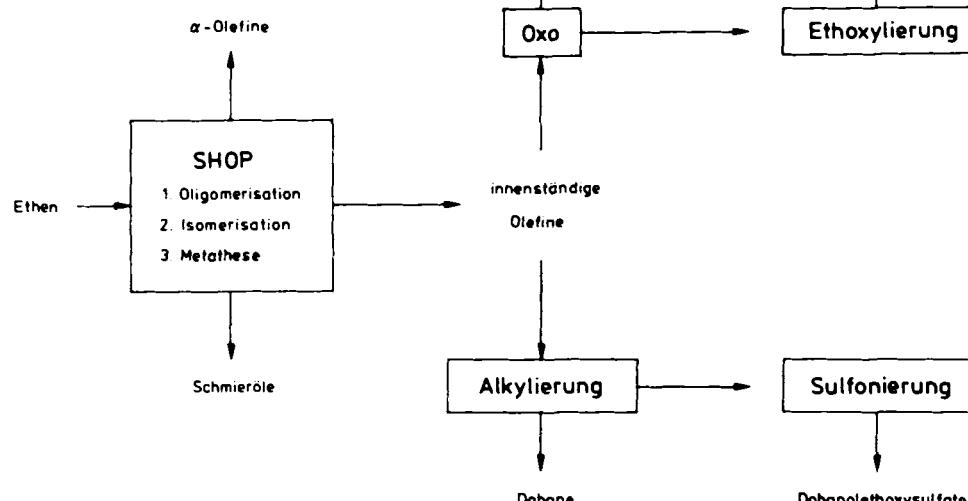


Abb. 1. Molekülstruktur des Komplexes **10** im Kristall [siehe Gl. (k)].

Die Umsetzung des in Toluol gelösten Komplexes **10** mit Ethen ergibt Olefine, die zu 99 % linear und zu 98 % α -Olefine sind. Die bis C_{30} gaschromatographisch erfaßten Olefine liegen in einer geometrischen Verteilung vor. Es werden Aktivitäten von 6000 mol Ethen pro mol **10** erreicht. Führt man die Umsetzungen von **10** mit Ethen jedoch in *n*-Hexan als Suspensionsmittel durch, so entsteht hochmolekulares, lineares Polyethylen.

Im „SHOP“ werden die im Oligomerisierungsteil erhaltenen und direkt vermarktbaren α -Olefine destillativ abgetrennt. Die verbleibenden α -Olefine werden isomerisiert und in einem dritten Schritt via Metathese in Verbindungen mit innenständigen Doppelbindungen überführt. Schema 6 gibt einen Überblick über die daraus von der Shell erzeugten



Schema 6. Produkte und Folgeprodukte des „Shell Higher Olefin Process“ (SHOP). Doban, Dobanol, Dobanolethoxylat und Dobanolethoxysulfat sind Warenzeichen der Shell für oberflächenaktive Produkte (Waschmittel).

Produkte. Durch Verknüpfung von Oligomerisierung, Isomerisierung und Metathese ist ein hoher Grad an Flexibilität gegeben, um lineare Olefine in jeglichem C-Zahl-Bereich nach Maß herzustellen.

Zum besseren Verständnis des Reaktionsmechanismus wurden in unserem Arbeitskreis eine Vielzahl von PO -Nickelkomplexen synthetisiert^[4,1] und als Katalysatorvorstufen eingesetzt. Alle Ergebnisse stehen im Einklang mit der Aussage, daß die im „SHOP“ aktiven Komplexe, die in Abbildung 2 in einer allgemeinen Form dargestellt sind, aus einem Chelatteil und einem Organoteil bestehen; der Organoteil trägt nur zur Komplexstabilität bei, während die Katalyse einzig durch den Chelatliganden gesteuert wird^[4,2,4,3].

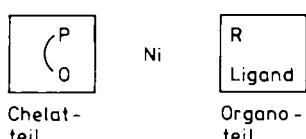
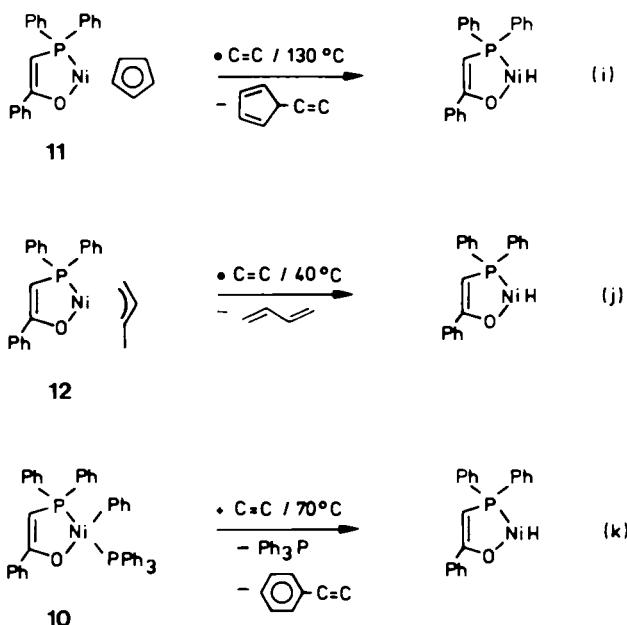


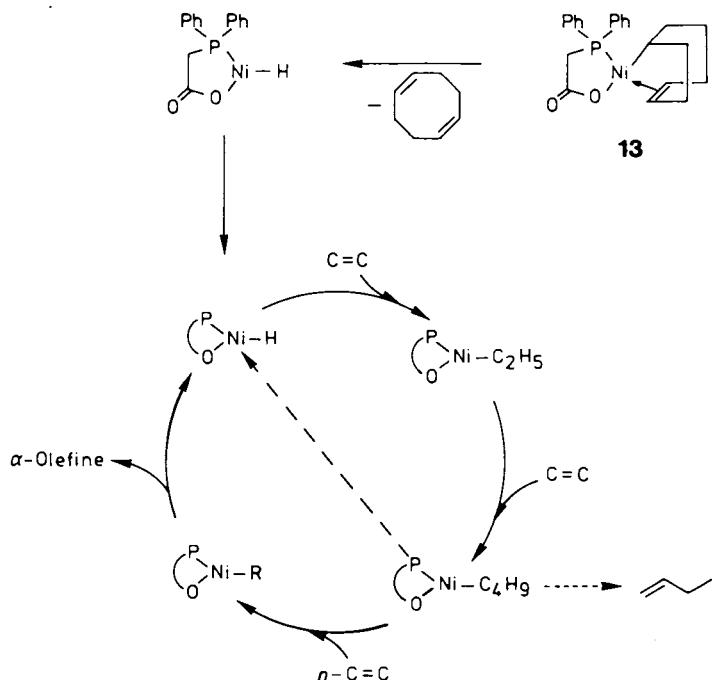
Abb. 2. Allgemeine Form der Katalysatorvorstufen.

Unter Annahme, daß Nickelhydridkomplexe die aktiven Katalysatoren sind, bieten die Reaktionen (i)–(k) eine plausible Erklärung für die Ni-H-Bildung, indem mit der Lage des Gleichgewichts [Gl. (j)] sowie der chemischen Reaktivität [Gl. (i, k)] argumentiert wird. So müssen im Falle des Komplexes **11** 130 °C zur Ethenoligomerisierung aufgewendet werden, während der Komplex **12** bereits bei 40 °C und der Komplex **10** bei 70 °C aktiv wird.



In Schema 7 ist der postulierte Mechanismus der Ethenoligomerisierung am Beispiel des Komplexes **13** dargestellt.

Während im Falle des Komplexes **13** nur in-situ-NMR-Versuche Hinweise auf das Vorliegen eines Nickelhydrids geben^[4,4], konnten mit dem Liganden $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OH}$



Schema 7. Postulierter Mechanismus der Ethenoligomerisierung.

das Nickelhydrid **14** (Abb. 3) und ein durch Etheninsertion entstandener Ethylnickel-Komplex isoliert werden. Dieser spaltet beim Erwärmen Ethen ab, und das Ausgangshydrid **14** wird zurückgebildet^[4,5].

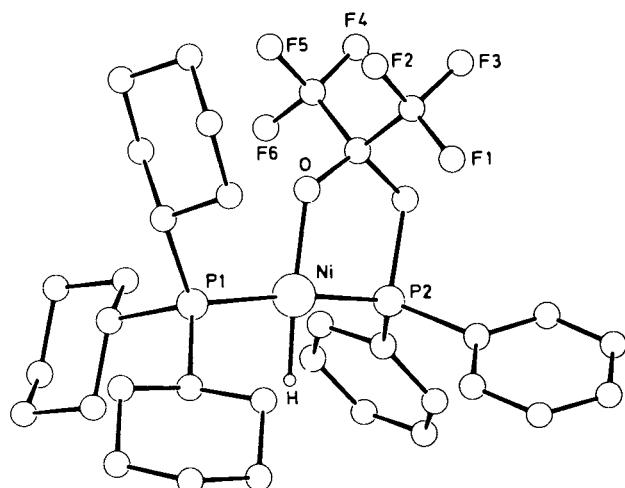
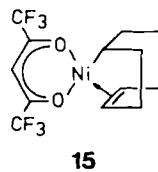
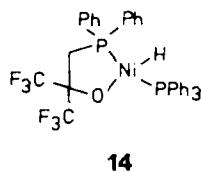


Abb. 3. Molekülstruktur des Ni-H-Komplexes **14** im Kristall.

Es sind bereits mehrere Nickelhydride beschrieben worden, die ebenfalls als Stütze für den vorgeschlagenen Mechanismus angesehen werden können^[1,5,16,46].

Die erfolgreichen Versuche mit PO -Chelatliganden legten es nahe, auch andere Liganden dieser Art in unsere Untersuchungen einzubeziehen. Der Chelat-Komplex **15** katalysiert die lineare Dimerisierung von α -Olefinen^[3,5,47].

Unseres Wissens ist dies der einzige Komplex (Katalysator), der weit überwiegend lineare Dimere (> 80%) liefert, aber leider sind bisher die Standzeiten (turnover numbers) zu gering für eine industrielle Anwendung^[48]. In diesem



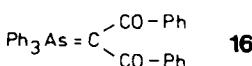
Zusammenhang sei auch auf die Arbeiten zur Olefinoligomerisierung von *Cavell* und *Masters*^[34] verwiesen.

4.2. Polymerisation von Monoolefinen

Die Bildung von Polyethylenen durch Nickelkatalysatoren wurde schon 1953 in einer Patentschrift beschrieben^[49]. Auch *Wilke* berichtet über die Bildung von Polyethylen beim Einsatz eines Katalysators $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiX}/\text{AlX}_3/\text{P}(\text{iC}_4\text{H}_9)_3$ ^[16]. In unseren Versuchen mit unterschiedlichen Chelatliganden, z. B. Derivaten von 1,3-Diphosphapropen^[50] oder $(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{PCH}_2\text{COOH}$ ^[51], beobachten wir häufig Polyethylenbildung, vor allem bei Verwendung bestimmter Lösungsmittel, in denen sich die Komplexe nicht lösen^[40]. Bisher sind keine allgemeinen Aussagen möglich, wann α -Olefine und wann Polyethylene entstehen. Generell kann angeführt werden, daß die in den Nickel-Aufbaureaktionen vorliegenden Nickelhydride Ethen einschieben (Wachstum) und daß die Aufbauprodukte durch β -Eliminierung (Kettenabbruch) freigesetzt werden (siehe Schema 7), wobei eine Schulz-Flory-Verteilung entsteht^[28]. Im Einklang mit diesem Befund kann die Verteilung weitgehend aus Dimeren oder aus höheren Oligomeren und Polymeren bestehen.

Auch *Klabunde* von Du Pont setzt Komplexe des in Abbildung 2 gezeigten Typs in Polymerisations- und Copolymerisationsreaktionen ein^[52, 53]. Wesentliches Ziel war die Verwendung von Einkomponentenkatalysatoren, die nicht mit funktionellen Gruppen reagieren. Auf diesem Weg sollten Copolymeren aus Ethen und funktionalisierten Olefinen (z. B. Acrylester) hergestellt werden.

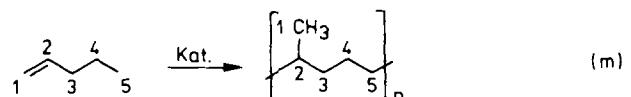
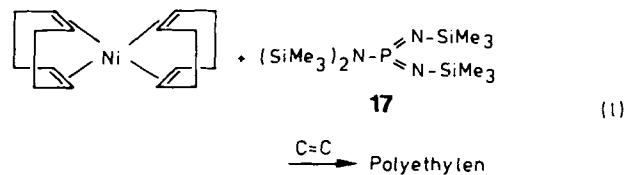
Hervorzuheben sind auch *Klabundes* Versuche zur Polymerisation von Ethen/Kohlenmonoxid mit dem Komplex **10** zu Polyketon^[54]. Bei Einsatz von **16** mit $(\text{cod})_2\text{Ni}$ konnten auch wir Polyketon erhalten^[55, 56].



Derartige Polyketone haben eine gute Chance, als neue Polymere technische Anwendung zu finden. In diesem Zusammenhang sei auf die Arbeiten von *Sen*^[57], *Nozaki*^[58] sowie *Drent*^[59] von der Shell verwiesen, die Palladium verwenden.

Ein System, das eine ungewöhnliche, neuartige Polymerisation (2, ω -Polymerisation) katalysiert, entsteht durch Umsetzung des persilylierten Amino-bis(imino)-phosphorans **17** mit $(\text{cod})_2\text{Ni}$ gemäß Gleichung (l)^[60].

Nach *Fink*, der dieses System eingehend bearbeitet und aufgeklärt hat^[61], entstehen Polymere mit regelmäßig angeordneten Methylverzweigungen [Gl. (m)].



Aus den C-1 der α -Olefine werden die Methylgruppen der Polymerkette. Zur Erklärung wird eine 1,2-Hydridverschiebung mit anschließender Wanderung des katalytisch aktiven Nickelatoms längs der Kohlenstoffkette angenommen. Es ist hervorzuheben, daß diese Polymerisation – anders als mit Ziegler-Katalysatoren – nur an einem Metall abläuft.

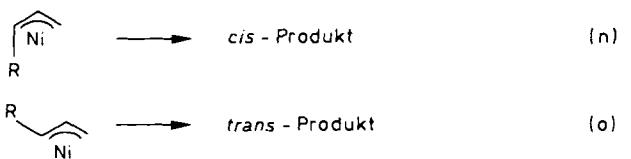
4.3. Dimerisierung und Oligomerisierung von Dienen

Der Erfolg der Trimerisierung von Butadien zu Cyclododecatrienen veranlaßte mehrere Forschergruppen, diese Reaktion auf weitere 1,3-Diene, z. B. Isopren, zu übertragen^[4, 13, 28]. Schlechte Selektivitäten haben jedoch bisher keinen größeren industriellen Einsatz ermöglicht. Ein Beispiel industrieller Anwendung ist die von Takasago Perfumery Co. beschriebene Trimerisierung von Isopren zu 1,5,9-Trimethyl-1,5,9-cyclododecatrienen^[62].

Sehr intensiv untersucht wurde auch die nickelkatalysierte Codimerisierung von Butadien mit Ethen, die zu dem für die EPDM-Herstellung notwendigen 1,4-Hexadien führt^[28, 63]. Hier erwies sich jedoch der Einsatz von Rhodiumkatalysatoren als technisch überlegen^[64].

4.4. Polymerisation von Dienen

Ein breites Spektrum von Nickelkomplexen ist für die Polymerisation von Butadien beschrieben worden^[16, 64, 65]. Je nach Natur der gewählten Ausgangsverbindung des Nickels werden *cis*-1,4-, *trans*-1,4- oder 1,2-Polybutadiene oder Mischungen erhalten. Eine Erklärung der Stereoselektivität ergibt sich aus der *syn*- oder *anti*-Form des η^3 -Allylsystems [Gl. (n, o)].



Hierbei spielt die Wahl des Anions eine entscheidende Rolle; z. B. wird mit η^3 -Allylnickeliodid 1,4-*trans*-Polybutadien erhalten. Arbeiten von *Teyssié* et al. trugen zum besseren Verständnis der gefundenen Selektivitäten bei^[65]. *Teyssié* konnte auch zeigen, daß die Aktivität bei Variation von

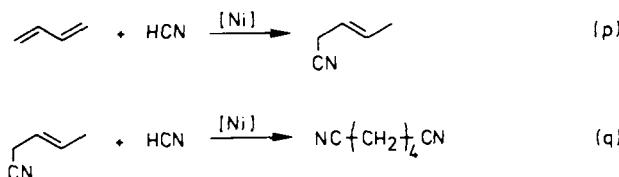
X in η^3 -Allyl-Nickel-X in der Reihe X = $\text{CH}_3\text{COO}^\ominus$ < $\text{CCl}_3\text{COO}^\ominus$ < $\text{CF}_3\text{COO}^\ominus$ drastisch zunimmt^[66].

Die Goodyear Tire & Rubber Company führte ein Nickel-BF₃-System zur Herstellung von 1,4-*cis*-Polybutadien in die Praxis ein [67].

Ein 1,4-*cis*-Butadienpolymer mit niedrigem Molekulargewicht, das nickelkatalysiert hergestellt wird und sich für Grundierungen sowie als Haftvermittler verwenden lässt, wird von den Bunawerken Hüls als Polyöl Hüls vertrieben.^[68]

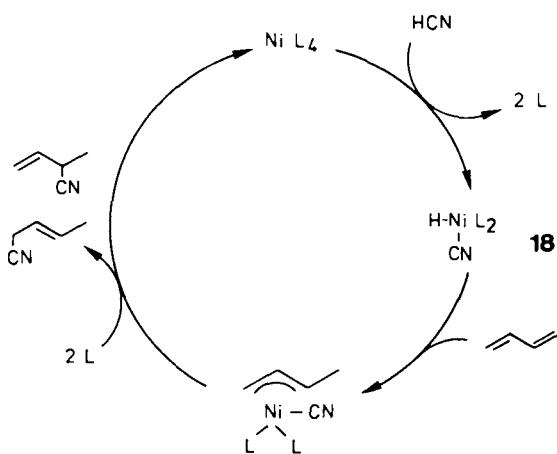
4.5. Hydrocyanierung

Die nickelkatalysierte Addition von Blausäure an Mono- und Diolefine ist eine elegante Methode zur Synthese von Alkannitrilen, die wichtige Ausgangssubstanzen zur Herstellung von Amiden, Aminen und Säuren sind. Erstmals von Taylor beschrieben^[6,9], wurde die Hydrocyanierung vor allem von Drinkard von Du Pont zur Umsetzung mit Butadien gemäß den Reaktionen (p) und (q) verwendet^[70, 71].



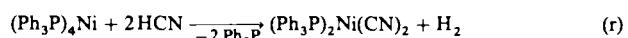
Diese Reaktion wird heute von Du Pont in drei Großanlagen zur Herstellung von Nylonvorstufen betrieben. Es kann vermutet werden, daß die von Du Pont angebotenen primären Amine ebenfalls auf dem Weg der Hydrocyanierung von α -Olefinen hergestellt werden. Für die Hydrocyanierung werden NiL_4 -Komplexe ($L = \text{Arylphosphit}$) als Katalysatoren eingesetzt. Auf Tolman, der diesen Prozeß mechanistisch eingehend untersucht hat, geht der in Schema 8 gezeigte Vorschlag zurück^[72 - 74].

HCN reagiert mit NiL_4 unter Dissoziation von Phosphit zu **18**. Tatsächlich konnte Tolman diesen Hydridkomplex **18** isolieren und so als aktive Zwischenstufe im Katalysekreis-



Schema 8. Vorgeschlagener Mechanismus der Butadienhydrocyanierung
 $L = P(OC_2H_5)_3$.

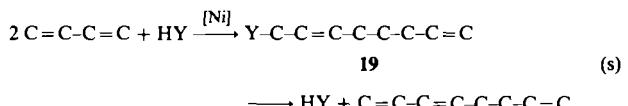
lauf wahrscheinlich machen^[73]. **18** reagiert mit Butadien zu einem η^3 -Nickelkomplex, aus dem im letzten Schritt des Katalysecycles durch reduktive Eliminierung Butencarbonitrile freigesetzt werden. Diese Reaktion ist ein weiteres Beispiel erfolgreicher Steuerung durch Liganden. Während bei Einsatz von Phosphiten Nickelhydride entstehen, führt die Umsetzung mit Phosphankomplexen, z. B. $(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Ni}$, gemäß Gleichung (r) zur Wasserstoffentwicklung.



Die Bildung von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{CN})_2$ leitet den Katalysatortod ein^[75].

4.6. Telomerisation [6, 13, 28, 76]

Eine sehr intensiv untersuchte Reaktion ist die Umsetzung von 1,3-Dienen mit Nucleophilen, die für Butadien in Gleichung (s) dargestellt ist.



Es können das Telomer **19** oder Octatriene entstehen. Obwohl diese Reaktion zu einer Palette von Produkten führt, ist eine größere technische Anwendung bisher nicht bekannt geworden.

5. Ausblick

Neben Cobalt, das vor allem in der Hydroformylierung verwendet wird, ist Nickel das in der homogenen, industriellen Übergangsmetallkatalyse wohl am meisten benutzte Metall. Dies ist sicherlich einmal durch den Preis bedingt^[77], zum anderen jedoch auf die Vielfalt der Reaktionsmöglichkeiten und auf die erzielbaren Selektivitäten zurückzuführen. In diesem Beitrag wurden schwerpunktmäßig nur größere, industrielle Anwendungen betrachtet. Mit einem Produktanteil von ca. 15% gehört die homogene Übergangsmetallkatalyse zu den bewährten Verfahren der chemischen Industrie; viele Produkte werden erst durch sie erreichbar. Das Metall Nickel spielt eine bedeutende Rolle, die auch in der Zukunft weiter bestehen wird. Generell kann erwartet werden, daß die homogene Übergangsmetallkatalyse in den Bemühungen der chemischen Industrie nach höherer Wertschöpfung steigendes Interesse finden wird^[78, 79]. Wenn man weiterhin den Bereich der Feinchemikalien betrachtet, so kann man auch hier viele Anwendungen für Nickelkatalysatoren sehen, denn gerade die nickelorganischen Komplexchemie zeichnet sich durch eine besondere Vielfalt aus^[12-15, 80-82]. Hier stellt sich folgende Frage: Sind all diese Anwendungen und Reaktionennickelspezifisch, oder sind sie lediglich eine Folge der intensiven Beschäftigung mit diesem Metall?

Standen am Anfang der Nickelkatalyse Arbeiten von *Reppe*, so ist es *Wilkes* großes Verdienst, die Organonickel-Chemie und ihre Anwendung in der homogenen Übergangsmetallkatalyse begründet zu haben. Mit der Isolierung von Modellverbindungen konnten Einblicke in mechanistische

Abläufe der homogenen Katalyse gewonnen und Katalysezyklen wahrscheinlich gemacht werden. Die homogene Übergangsmetallkatalyse und die nickelorganische Chemie verdanken *Reppe* und *Wilke* sehr viel. Dazu sei abschließend *Max Planck* zitiert^[83]:

„Im Laufe der stürmischen Entwicklung aller einzelnen Wissenschaftszweige hat sich die Erkenntnis immer mehr Bahn gebrochen, daß der eigentliche Fortschritt einer jeden Wissenschaft in erster Linie stets auf den Erfolgen der Einzelforschung beruht.“

Eingegangen am 14. September 1989 [A 751]

- [1] S. J. Laporte, W. R. Schuett, *J. Org. Chem.* 28 (1963) 1947.
- [2] A. Mullen in J. Falbe (Hrsg.): *New Syntheses with Carbon Monoxide*, Springer, Berlin 1980, S. 243–308.
- [3] G. N. Schrauzer, *Adv. Organomet. Chem.* 2 (1964) 1–45.
- [4] a) G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel (Hrsg.): *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon Oxford 1982; b) P. W. Jolly in [4a], Vol. 8, S. 773–796.
- [5] T. Ohara, T. Sato, N. Shimizu in: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Vol. A1, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1985, S. 161–174.
- [6] a) A. Mortreux, F. Petit (Hrsg.): *Industrial Applications of Homogeneous Catalysis*, Reidel, Dordrecht 1988; b) M. Röper in [6a], S. 1–15.
- [7] S. W. Polichnowski, *J. Chem. Educ.* 63 (1986) 206.
- [8] W. Keim in D. R. Fahey (Hrsg.): *Industrial Chemicals via C₁-Processes, ACS Symp. Ser.* 328 (1987) 1–16.
- [9] W. Keim (Hrsg.): *Catalysis in C₁ Chemistry*, Reidel, Dordrecht 1983.
- [10] J. P. Collman, L. S. Hegedus, J. R. Norton, R. G. Finke: *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, Mill Valley 1987, S. 613–615.
- [11] M. A. Bennett, *Adv. Organomet. Chem.* 4 (1966) 375–384.
- [12] P. W. Jolly, G. Wilke: *The Organic Chemistry of Nickel*, Vol. 1, Academic Press, New York 1971.
- [13] P. W. Jolly, G. Wilke: *The Organic Chemistry of Nickel*, Vol. 2, Academic Press, New York 1975.
- [14] P. W. Jolly in [4a], Vol. 8, S. 615–709.
- [15] P. W. Jolly in [4a], Vol. 6, S. 3–223.
- [16] a) G. Wilke, *Angew. Chem.* 100 (1988) 190; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 185; b) G. Wilke in M. Tsutsui (Hrsg.): *Fundamental Research in Homogeneous Catalysis*, Vol. 3, Plenum, New York 1979, S. 1–24.
- [17] a) P. Heimbach, R. Traunmüller: *Metall-Olefin-Komplexe*, Verlag Chemie, Weinheim 1970; b) P. Heimbach, T. Bartik: *An Ordering Concept on the Basis of Alternative Principles in Chemistry*, Springer, Berlin 1989.
- [18] L. H. Slough, R. D. Mullineaux, US-Pat. 3239569 (1966), Shell Oil Comp.
- [19] K. Weissermel, H. J. Arpe: *Industrielle Organische Chemie*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1988, S. 94, 259–260, 279–282.
- [20] R. Streck, *J. Mol. Catal.* 46 (1988) 305.
- [21] B. Bogdanović, *Adv. Organomet. Chem.* 17 (1979) 105–137.
- [22] B. Bogdanović, B. Henc, B. Meister, H. Pauling, G. Wilke, *Angew. Chem.* 84 (1972) 1070; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 11 (1972) 1023.
- [23] P. Pino, P. Cioni, M. Galimberti, J. Wei, N. Piccolrovazzi in W. Kaminsky, H. Sinn (Hrsg.): *Olefin Polymerization*, Springer, Berlin 1988, S. 269–279.
- [24] G. Wilke, B. Bogdanović, P. Börner, H. Breit, P. Hardt, P. Heimbach, G. Hermann, H.-J. Kaminsky, W. Keim, M. Kröner, H. Müller, W. Oberkirch, E. W. Müller, J. Schneider, J. Stedefeder, K. Tanaka, K. Weyer, *Angew. Chem.* 75 (1963) 10; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2 (1963) 105.
- [25] G. Wilke, B. Bogdanović, P. Hardt, P. Heimbach, W. Keim, M. Körner, W. Oberkirch, K. Tanaka, E. Steinrücke, D. Walter, H. Zimmermann, *Angew. Chem.* 78 (1966) 157; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 5 (1966) 151.
- [26] G. Wilke, *J. Organomet. Chem.* 200 (1980) 349.
- [27] H. S. Taylor, *J. Phys. Chem.* 30 (1926) 150.
- [28] W. Keim, A. Behr, M. Röper in [4a], Vol. 8, S. 372–429.
- [29] J. Ewers, *Angew. Chem.* 78 (1966) 593; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 5 (1966) 584.
- [30] Y. Chauvin, J. F. Gaillard, D. V. Quang, J. W. Andrews, *Chem. Ind. (London)* 1974, 375.
- [31] a) Y. Chauvin, J. F. Gaillard, J. Leonard, P. Bonnifay, J. W. Andrews, *Hydrocarbon Process.* 1982, 110; b) J. Leonard, J. G. Gaillard, *ibid.* 1981, 99.
- [32] B. Bogdanović, B. Henc, H.-G. Karmann, H.-G. Nüssel, D. Walter, G. Wilke, *Ind. Eng. Chem.* 62 (1970) 34.
- [33] R. H. Friedlander, D. J. Ward, F. Obenaus, F. Nierlich, J. Neumeister, *Hydrocarbon Process.* 1986, 31.
- [34] a) K. J. Cavell, A. F. Masters, *J. Chem. Res. Synop.* 1983, 72; b) A. F. Masters, K. J. Cavell, US-Pat. 4533651 (1985), Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization; c) K. J. Cavell, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 36 (1988) 523–528.
- [35] W. Keim, B. Hoffmann, R. Lodewick, M. Peuckert, G. Schmitt, J. Fleischhauer, U. Meier, *J. Mol. Catal.* 6 (1979) 79.
- [36] M. Peuckert, W. Keim, *Organometallics* 2 (1983) 594.
- [37] W. Keim, *Chem.-Ing.-Tech.* 56 (1984) 850.
- [38] E. R. Freitas, C. R. Gum, *Chem. Eng. Prog.* 75 (1979) 73.
- [39] A. Behr, W. Keim, *Arabian J. Sci. Eng.* 10 (1984) 377.
- [40] W. Keim, F. H. Kowaldt, R. Goddard, C. Krüger, *Angew. Chem.* 90 (1978) 493; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 466.
- [41] W. Keim, A. Behr, B. Gruber, B. Hoffmann, F. H. Kowaldt, U. Kürschner, B. Limbäcker, F. P. Sistig, *Organometallics* 5 (1986) 2356.
- [42] W. Keim, *J. Mol. Catal.* 52 (1989) 19.
- [43] W. Keim, *New J. Chem.* 11 (1987) 531.
- [44] W. Keim in D. W. Slocum, W. R. Moser (Hrsg.): *Catalytic Transition Metal Hydrides*, Ann. N.Y. Acad. Sci. 415 (1983) 191.
- [45] U. Müller, W. Keim, C. Krüger, P. Betz, *Angew. Chem.* 101 (1989) 1066; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 1011.
- [46] D. M. Roundhill, *Adv. Organomet. Chem.* 13 (1975) 274–354.
- [47] W. Keim, A. Behr, G. Kraus, *J. Organomet. Chem.* 251 (1983) 377.
- [48] U. Freudenberg, W. Keim, *Chem.-Ing.-Tech.* 60 (1988) 1058.
- [49] E. F. Peters, A. Zietz, B. L. Evering, *Ind. Eng. Chem.* 49 (1957) 1879.
- [50] W. Keim, R. Appel, S. Gruppe, F. Knock, *Angew. Chem.* 99 (1987) 1042; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 1012.
- [51] W. Keim, S. Murata, unveröffentlicht.
- [52] U. Klabunde, S. D. Ittel, *J. Mol. Catal.* 41 (1987) 123.
- [53] U. Klabunde, R. Mulhaupt, T. Herskovitz, A. H. Janowicz, J. Calabrese, S. D. Ittel, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* 25 (1987) 1989.
- [54] U. Klabunde, T. H. Tulip, D. C. Roe, S. D. Ittel, *J. Organomet. Chem.* 334 (1987) 141.
- [55] W. Keim, A. Behr, B. Limbäcker, C. Krüger, *Angew. Chem.* 95 (1983) 505; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 503.
- [56] W. Keim, B. Drießen, unveröffentlicht.
- [57] A. Sen, *CHEMTECH* 1986, 48.
- [58] K. Nozaki, US-Pat. 3 689 460 (1972), Shell Oil Comp.
- [59] E. Drent, US-Pat. 4 740 625 (1988), Shell Oil Comp.
- [60] W. Keim, R. Appel, A. Storeck, C. Krüger, R. Goddard, *Angew. Chem.* 93 (1981) 91; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 116.
- [61] V. M. Möhring, G. Fink, *Angew. Chem.* 97 (1985) 982; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 1001.
- [62] Jpn. Pat. 7 531 138 (1975), Takasago Perfumery Co.; *Chem. Abstr.* 84 (1976) 164281; Shell-Katalog „Shell Fine Chemicals“ 1986, 39.
- [63] A. C. L. Su, *Adv. Organomet. Chem.* 17 (1979) 269.
- [64] G. W. Parshall: *Homogeneous Catalysis*, Wiley, New York 1980, S. 63.
- [65] M. Julémont, P. Teissié, *Aspects Homogeneous Catal.* 4 (1981) 99–141.
- [66] J. P. Durand, F. Dawans, P. Teissié, *J. Polym. Sci. Part A-1*, 8 (1970) 979.
- [67] M. C. Throckmorton, F. S. Farson, *Rubber Chem. Technol.* 45 (1972) 268.
- [68] R. Streck im GDCh-Kurs Organische Synthesen durch Metallkomplex-Katalyse, RWTH Aachen 1988; B. Schleimer, H. Weber, *Angew. Makromol. Chem.* 16/17 (1971) 253.
- [69] B. W. Taylor, H. E. Swift, *J. Catal.* 26 (1972) 74.
- [70] C. A. Tolman, *J. Chem. Educ.* 63 (1986) 199.
- [71] B. R. James in [4a], Vol. 8, S. 285–369.
- [72] J. C. Draliner, A. D. English, J. P. Jesson, P. Meakin, C. A. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 2156.
- [73] C. A. Tolman, *Chem. Rev.* 77 (1977) 313.
- [74] W. Keim, A. Behr, H.-O. Lühr, J. Weisser, *J. Catal.* 78 (1982) 209.
- [75] W. Keim, A. Behr, J. P. Biol, J. Weisser, *Erdöl Kohle, Erdgas, Petrochemie* 35 (1982) 436.
- [76] A. Behr, *Aspects Homogeneous Catal.* 5 (1984) 5–61.
- [77] G. W. Parshall, W. A. Nugent, *CHEMTECH* 1988, 314.
- [78] W. Keim in [6a], S. 335–349.
- [79] W. Keim in M. Graziani, M. Giorgio (Hrsg.): *Fundamental Research in Homogeneous Catalysis*, Vol. 4, Plenum, New York 1984, S. 131–141.
- [80] P. W. Jolly in [4a], Vol. 8, S. 713–772.
- [81] G. P. Chiusoli, G. Salerno, *Adv. Organomet. Chem.* 17 (1979) 195–243.
- [82] R. Baker, *Chem. Rev.* 73 (1973) 487.
- [83] Max Planck, Eröffnungsrede zur Hundertjahrfeier der Gesellschaft Deutscher Chemiker und Ärzte, Leipzig 1922.
- [84] W. Reppe: *Neue Entwicklungen auf dem Gebiet der Chemie des Acetylens und Kohlenoxyds*, Springer, Berlin 1949.