

# Oligomerisierung von Ethen zu $\alpha$ -Olefinen: Erfindung und Entwicklung des Shell-Higher-Olefin-Prozesses (SHOP)

Wilhelm Keim\*

Mehrphasenkatalyse · Olefine · Oligomerisierungen · Polymerchemie · SHOP

Professor Karl Ziegler und  
Professor Günther Wilke gewidmet

Die Ethenoligomerisierung zur Herstellung von  $\alpha$ -Olefinen ist eines der bedeutendsten Verfahren der homogenen Übergangsmetallkatalyse. Allein mit dem Shell-Higher-Olefin-Prozess (SHOP) werden heute pro Jahr über eine Million Tonnen  $\alpha$ -Olefine hergestellt. Der SHOP wurde 1968 in den Laboratorien der Shell Development Company in Emeryville, Kalifornien, gefunden, und auch 45 Jahre später hat dieser Prozess seine Bedeutung nicht verloren. Im Gegenteil, erst kürzlich teilte Shell mit, dass eine weitere Anlage von 200 000 Tonnen in Katar erstellt wird.

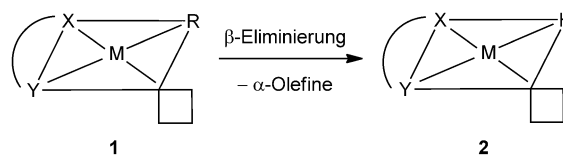
Als der Autor 1965 bei Shell Development in Emeryville anfang bestand folgendes wirtschaftliches Umfeld:

1. Shell Chemicals hatte gerade eine Hydroformylierungsanlage zur Herstellung von Fettalkoholen (Neodol) in Geismar, Louisiana, in Betrieb genommen. Wegen ökologischer Anforderungen zeichnete sich ein Wandel weg von „harten“ Waschmitteln mit verzweigten zu „weichen“ Waschmitteln mit linearen Fettalkoholen ab. Mangelnde biologische Abbaubarkeit der verzweigten Tenside hatte zu Schaumbergen auf Flüssen und Seen geführt. Die auf Neodol basierenden Waschmittel zeigten weiterhin gutes Waschverhalten in hartem Wasser und konnten bei niedrigeren Waschttemperaturen eingesetzt werden. Auch waren sie gut wirksam bei Formulierungen mit niedrigem Phosphatgehalt, was die Eutrophierung von Oberflächengewässern verringerte. Da waren die Fettalkohole der Shell sehr gefragt, und der Markt wies hohe Wachstumsraten auf.
2. Die in Geismar bei der Hydroformylierung eingesetzten Olefine wurden durch Halogenierung von Alkanen mit Chlor und Abspaltung von HCl gewonnen. Dieser Prozess wies erhebliche Nachteile auf, denn die so hergestellten Monoolefine beeinträchtigten die Lebensdauer des Cobalt-Phosphan-Katalysators.
3. Shell plante die Errichtung eines Mega-Gasölcrackers. Ein Teil des erzeugten Ethens suchte noch einen Markt.

Vor diesem Hintergrund bestand bei Shell Chemicals für die Hydroformylierung ein großer Bedarf an  $\alpha$ -Olefinen bzw. linearen Monoolefinen mit innenständiger Doppelbindung. Die Forschung der Shell Development Company wurde beauftragt, die Ethenoligomerisierung zu linearen  $\alpha$ -Olefinen bzw. zu linearen Monoolefinen zu bearbeiten. Zur damaligen Zeit wurden  $\alpha$ -Olefine im Wesentlichen durch Wachsspaltung und Aufbaureaktionen von Ethylen nach Ziegler hergestellt. Die Wachsspaltung und die Aufbauverfahren nach Ziegler sind sehr teuer bzw. ergeben Produkte, die für die Herstellung von Waschmitteln von geringer Qualität sind.

Als Chemiker, der seine Dissertation bei K. Ziegler und G. Wilke angefertigt hatte, war ich mit der übergangsmetallkatalysierten C-C-Verknüpfung von Olefinen wohlvertraut. Es waren zahlreiche homogene Übergangsmetallkatalysatoren mit einzähnigen Phosphanliganden beschrieben, mit denen die Richtung der C-C-Verknüpfung gesteuert werden konnte. Der Einsatz von mehrzähnigen phosphanhaltigen Liganden war kaum beschrieben, daher bot es sich an, zweizählige Phosphanliganden zu untersuchen. Den Überlegungen lag das in Abbildung 1 beschriebene Konzept zugrunde.

Der zweizählige Chelatligand XY sollte folgende Eigenschaften aufweisen: er sollte eine quadratisch-planare Anordnung um Nickel erzwingen, und als Donorligand sollte er eine stereochemische Unterscheidung der *trans*- (elektronischer Faktor) und *cis*-Position (sterischer Faktor) möglich machen; der Ligand sollte hemilabil sein. Als Metall wurde Nickel gewählt, da ich in meiner Dissertation „ $\pi$ -Allylkom-



R = wachsende, lineare, ethylenstämmige Kohlenstoffkette

M = Nickel

X—Y = zweizähliger Chelatligand

Y = P; X = O, N, S etc., □ = Ethen-Koordinationsstelle

Abbildung 1. Modellvorstellung der Ethenoligomerisierung.

[\*] Prof. Dr. W. Keim  
Institut für Technische und Makromolekulare Chemie  
RWTH Aachen University  
Worringerweg 1, Aachen (Deutschland)  
E-Mail: wrkeim@t-online.de

plexe des Nickels, Palladiums und Platins“ erhebliche Erfahrungen mit metallorganischen Nickelverbindungen zur C-C-Verknüpfung von Olefinen hatte. Ethen sollte gemäß Abbildung 1 am Komplex **1** koordinieren und in einem Folgeschritt in die Nickel-Kohlenstoff-Bindung M-R inserieren (Wachstum). Eine sich anschließende  $\beta$ -Eliminierung sollte  $\alpha$ -Olefine unter Bildung des Nickel-Hydrid-Komplexes **2** freisetzen. Letzterer koordiniert und inseriert wiederum Ethen, sodass wieder **1** entsteht. So entsteht ein Katalysekreislauf, in dem sich wiederholende Schritte der Ethenkoodination und Insertion die Grundlage des Kettenaufbaus bilden.

Viele Nickelkomplexe mit zweizähligen Chelatliganden mit Heteroatomen P, N, O, S und As wurden synthetisiert und mit wenig Erfolg mit Ethen in homogener Phase umgesetzt.

Zur gleichen Zeit verfolgte T. Shryne in unserer Gruppe die Rhodium-katalysierte Hydrierung von Sulfolen zu Sulfolan. Er synthetisierte einen von K. Issleib erstmals hergestellten Liganden  $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{COOH}$ . Letzterer erschien mir auch für meine Arbeiten zur Ethenoligomerisierung von Interesse. Waren es die richtigen Modellvorstellungen der Abbildung 1, war es ein Glücksfall („serendipity in research“)? Am 14.4.1968 ergab die Umsetzung von  $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{COOH}$  mit  $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$  (cod = 1,5-Cyclooctadien) eine rote Lösung, die Ethen zu linearen  $\alpha$ -Olefinen mit einer Schulz-Flory-Verteilung (geometrische Reihe (Abbildung 2) oligomerisierte. Die Abbildung 3 zeigt die erste GC-Analyse der gebildeten Olefine.

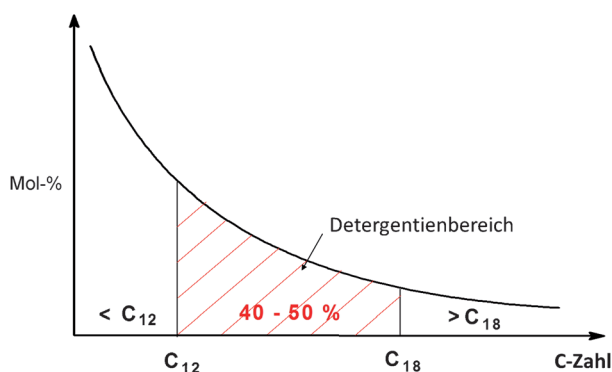


Abbildung 2. Schulz-Flory-Verteilung der  $\alpha$ -Olefine.



Wilhelm Keim studierte Chemie an den Universitäten Münster und Saarbrücken (Diplom) und promovierte 1963 am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim. Anschließend absolvierte er ein einjähriges Postdoktorat an der Columbia University in New York (1964–1965) und arbeitete von 1965 bis 1973 als Chemiker, Gruppenleiter, Abteilungsleiter und Manager für Shell Development, USA. Von 1973–2000 hatte er den Lehrstuhl für Technische Chemie und Petrochemie an der RWTH Aachen inne. Er hat viele angesehene Auszeichnungen erhalten.

Wirtschaftliche Betrachtungen ergaben Umwelt- und Kostenvorteile im Vergleich zur Wachsspaltung und zum Ziegler-Aufbauverfahren. Die Vermarktung aller  $\text{C}_4$ – $\text{C}_{20}$ - $\alpha$ -Olefine erwies sich jedoch zur damaligen Zeit als nicht machbar. Noch gab es nur einen bescheidenen Markt für  $\text{C}_4$ – $\text{C}_8$ - $\alpha$ -Olefine für die Copolymerisation von Ethen, noch steckte der Markt für 1-Decen als Schmieröle (SHC-Öle) in den Kinderschuhen. Selbst bei einer optimalen mathematischen Verteilung liegt der  $\text{C}_{12}$ – $\text{C}_{18}$ -Anteil für den Detergentienmarkt nur bei 40–50 % (Abbildung 2). Daher stellte sich die Frage „Wohin mit den  $< \text{C}_{12}$ - und  $> \text{C}_{18}$ -Olefinen?“

Innerhalb unserer Forschergruppe gab es viele Überlegungen, wie das Problem der Produktverteilung zu lösen sei. Hier kommen F. Mango, der sich mit der Olefinmetathese befasste, größte Verdienste zu. Wenn man z. B. die Olefine der  $< \text{C}_{12}$ -Fraktion und der  $> \text{C}_{18}$ -Fraktion isomerisiert und dann metathetisch umsetzt, dann entstehen interne, lineare Monoolefine im gewünschten  $\text{C}_{12}$ – $\text{C}_{18}$ -Bereich. Dies ist beispielhaft für 1-Octen und 1-Eicosen in Abbildung 4 dargestellt.

Auf diesem Weg sollte es möglich sein, alle nicht direkt vermarktbaren  $< \text{C}_{12}$ - und  $> \text{C}_{18}$ -Olefine in den Waschmittelbereich zu bringen. Die so erhaltenen innenständigen, linearen  $\text{C}_{12}$ – $\text{C}_{18}$ -Monoolefine wiederum könnten dann im Shell-Prozess durch Hydroformylierung, dem Schlüssel zum SHOP-Prozess, in endständige, lineare Alkohole im  $\text{C}_{12}$ – $\text{C}_{18}$ -Bereich überführt werden.

Für die Olefinmetathese ist die Reinheit der Einsatzolefine von größter Wichtigkeit. Vor allem verzweigte Monoolefine und Diene sind nicht geeignet, was Wachsspaltung und den katalytischen Ziegler-Prozess nach Gulf Oil ausschließen.

Für die Shell-Forschung stellte sich nun die Aufgabe, einen Prozess aus drei Einzelanlagen, nämlich Ethenoligomerisierung, Olefinisomerisierung und Olefin-Metathese, zu entwickeln. Jeder, der an einer Prozessentwicklung eines neuen Verfahrens beteiligt war, weiß um die Schwierigkeiten, die auftreten können. Hier sollten nun drei Prozesse entwickelt und integriert werden. Es wurde beschlossen, die Oligomerisierung in den USA zu bearbeiten und die Isomerisierung und Metathese in den Shell-Laboratorien in Amsterdam durchzuführen.

Bei der Entwicklung des Prozesses gab es viele „valleys of death“. Hier seien nur zwei beschrieben:

1. Phillips Petroleum dominierte die Olefinmetathese mit vielen Patenten. Schwierige Lizenzverhandlungen ließen die Shell-Entwicklungsarbeiten fraglich werden. Hier war es wieder F. Mango, der in der Literatur ein 1957 Patent von Standard Oil of Indiana fand, in dem die Olefinmetathese 1960 erstmals beschrieben ist und somit die Nutzung der Metathese durch Shell patentrechtlich erlaubte.<sup>[1]</sup>
2. Die Katalysatorkosten der Oligomerisierung waren sehr hoch, sodass sich auch hier die Frage nach Beendigung der Entwicklungsarbeiten stellte. Wiederum was es „serendipity in research“, die zum Durchbruch verhalf. Bis dahin hatte ich für alle Katalyseversuche Toluol als Lösungsmittel genutzt. Eines Tages vertauschte mein Laborant A. Nabong die Flaschen der Lösungsmittel und verwendete Acetonitril statt Toluol. Bei der Öffnung des Autoklaven lagen zwei Phasen vor: eine weiße, die aus reinen  $\alpha$ -Ole-

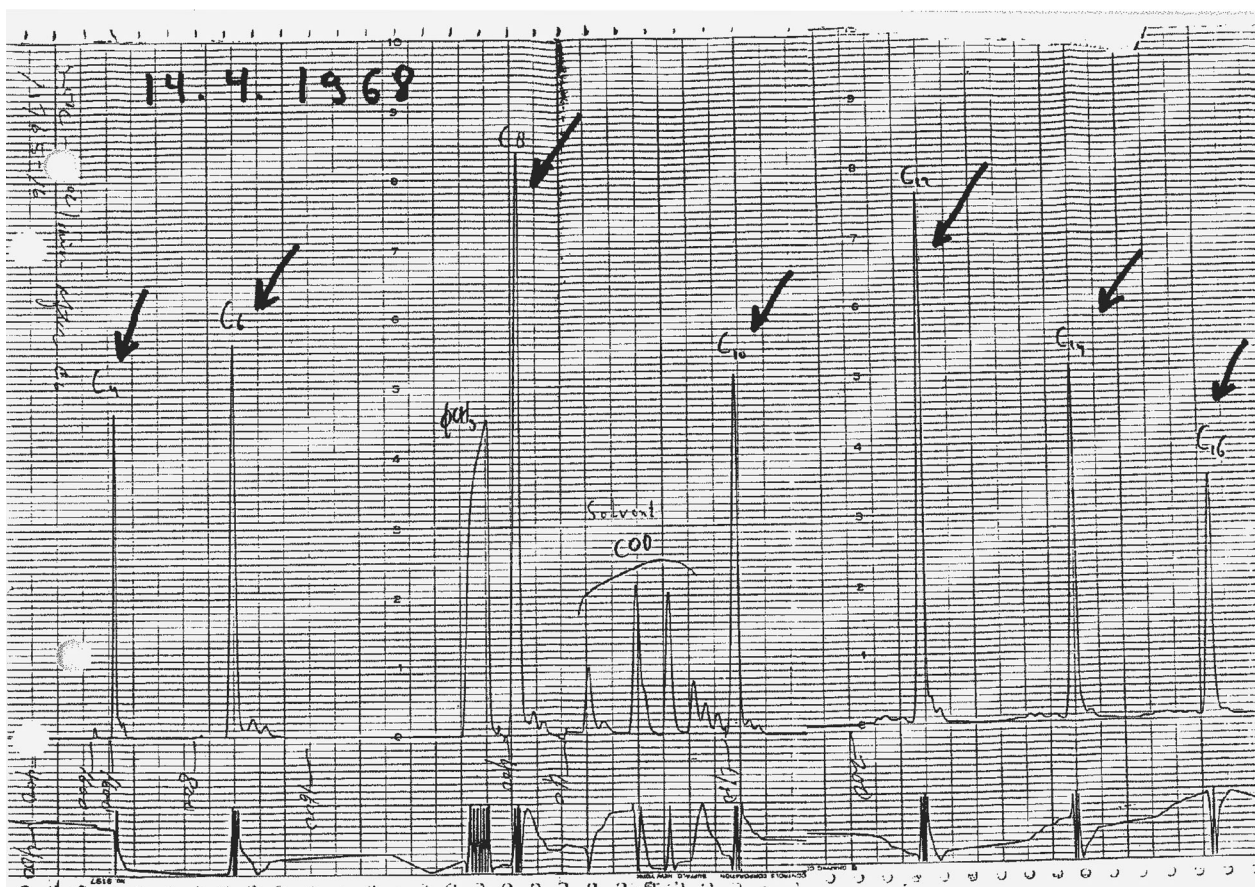


Abbildung 3. Erste GC-Analyse des ersten SHOP-Versuchs.

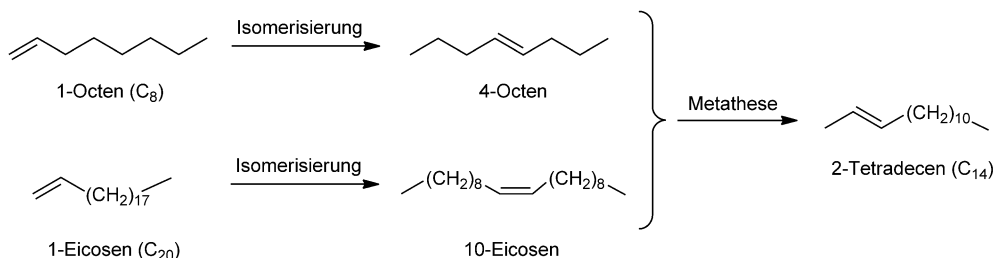


Abbildung 4. Metathese von 1-Octen und 1-Eicosen.

finen bestand, und eine rote, die den Katalysator in Acetonitril enthielt. Ein weiterer Glücksfall! Die Möglichkeit der Katalysatorrückführung in Zweiphasenarbeitsweise war geboren. Nun galt es, das optimale Lösungsmittel zu finden. Um diese Zeit war bei der Shell Development in Emeryville die Entwicklung des Sulfolan-Prozesses der Shell zur Extraktion von Aromaten und Dienen abgeschlossen. Die an der Entwicklung des Sulfolanprozesses beteiligten Chemieingenieure verfügten über erhebliches Wissen über Lösungsmittel, das folgende Eigenschaften aufweisen sollte: geeigneter Verteilungskoeffizient, gute Löslichkeit für Ethen, schlechte Löslichkeit für die gebildeten  $\alpha$ -Olefine, Katalysatorstabilität und guter Wärmeaustausch. 1,4-Butandiol erwies sich als ein geeignetes Lösungsmittel.

Als nächster Schritt mussten drei Pilotanlagen errichtet werden: eine für die Oligomerisierung in den USA und je eine für die Isomerisierung und die Metathese in Amsterdam. Wegen Schließung der Laboratorien in Emeryville wurde die weitere Prozessentwicklung der Ethenoligomerisierung in einer größeren Pilotanlage in Deer Park bei Houston betrieben. Schließlich, 1977, konnte die erste Großanlage in Geismar in Betrieb genommen werden, die in Abbildung 5 schematisch beschrieben ist.

Im ersten Schritt im Reaktor 1 wird die Oligomerisierung in einem polaren Lösungsmittel durchgeführt. In 2 erfolgt die Phasentrennung und Rückführung des Katalysators. In 3 werden die  $\alpha$ -Olefine (Neodene), die direkt vermarktbare sind, durch Destillation abgetrennt. Der nicht vermarktbare Anteil geht in die Olefinisomerisierung im Reaktor 4, gefolgt



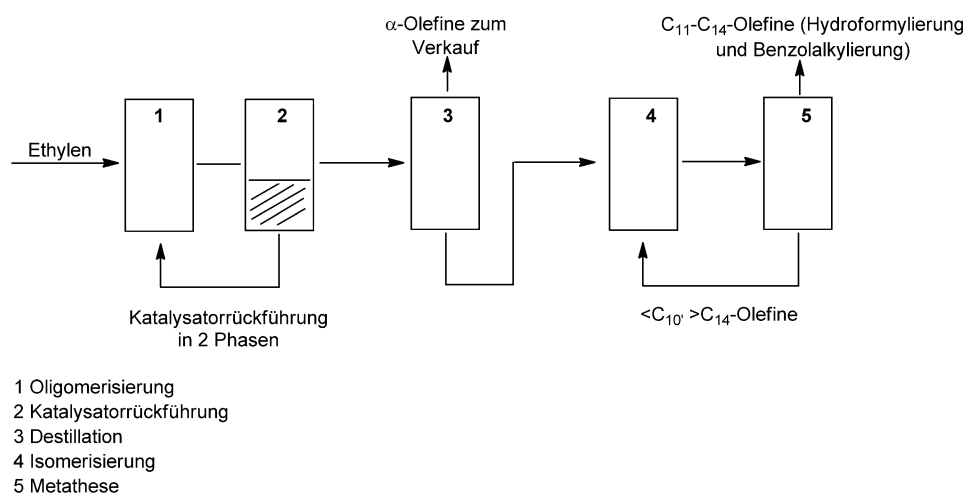


Abbildung 5. Fließbild der SHOP-Anlage.

von der Olefin-Metathese im Reaktor 5. Destillativ können beispielhaft alle  $C_{11}$ - $C_{14}$ -Monoolefine für Shells Hydroformylierungstechnologie bzw. Benzolalkylierung für Detergentien abgetrennt werden. Der  $<C_{10}$ - und  $>C_{14}$ -Anteil durchläuft erneut die Isomerisierung und Metathese und wird in innenständige  $C_{11}$ - $C_{14}$ -Monoolefine überführt. Der SHOP ist in der Literatur eingehend beschrieben.<sup>[2]</sup>

Shell startete 1977 die erste 300000 Tonnen-SHOP-Anlage in Geismar. In Stanlow, England, wurde 1982 eine SHOP-Anlage errichtet, gefolgt von einer Erweiterung 1987. Alle Anlagen zusammen erzeugen mehr als eine Million Tonnen  $\alpha$ -Olefine pro Jahr. Der SHOP zeichnet sich durch große Flexibilität aus. Eine Palette von linearen geradzahligen  $\alpha$ -Olefinen bzw. linearen, innenständigen Monoolefinen jeglicher C-Zahl, rein oder in Mischungen, kann durch Kombination von Olefin-Isomerisierung, Olefin-Metathese und Destillation hergestellt werden.

Von der Entdeckung bis zur ersten Inbetriebnahme vergingen nur neun Jahre. Eine große Anzahl von Mitarbeitern von Shell Chemical USA und S.I.R.M. Shell in Amsterdam waren beteiligt. Sie standen unter einem enormen Zeitdruck, denn auch andere Firmen verfolgten den Einsatz von Übergangsmetallen in der Ethenoligomerisierung. So hatte z.B. A. W. Langer bei Exxon ein auf Titan und Zirkonium basierendes Verfahren entwickelt.<sup>[3]</sup> 2009 wurde ein Zirkoniumkatalysator im 150000 Tonnen-Alpha-Sablin-Prozess, der gemeinsam von Linde und Sabic entwickelt worden war, in Saudi-Arabien in Betrieb genommen.<sup>[4]</sup> Mitsui Petrochemical entwickelten ein homogenkatalytisches Verfahren mit titanhaltigen Katalysatoren.<sup>[5]</sup>

Hervorzuheben ist, dass sich der Markt der 60er Jahre bis heute signifikant verändert hat. Der Bedarf an  $C_4$ - $C_8$ - $\alpha$ -Olefinen für Polyethylen (low-density polyethylene (LDPE) und high-density polyethylene (HDPE)) ist gewaltig gewachsen. Weiterhin entstand ein neuer Markt für 1-Decen für Schmieröle (SHC-Öle). Beide machen es heute möglich, mit der Schulz-Flory-Verteilung zu leben. In der neuen Shell-SHOP-Anlage in Katar wird auf den Teil der Isomerisierung und Metathese verzichtet.

Ich kehrte 1973 nach Deutschland zurück, um als Professor in der akademischen Forschung zu arbeiten. Am Institut für Technische Chemie an der RWTH Aachen ging ich der Frage nach: „Wie sieht der Mechanismus der Oligomerisierung aus? Waren die Modellvorstellungen zum Mechanismus (Abbildung 1), die zu einem roten Öl geführt hatten, das Ethen oligomerisierte, richtig?“ In einer Vielzahl von Dissertationen konnte durch Komplexisolierungen, Röntgenstrukturanalysen und In-situ-NMR-Spektroskopie der in Abbildung 6 aufgezeigte Mechanismus erhärtet werden.<sup>[6]</sup>

Aus einem Nickelsalz,  $NaBH_4$ , einem P-O-Liganden und Ethen entsteht der Katalysator **1**. Ethenkoordination und Insertion ergeben die Komplexe **2** und **3**, eine Ni-Butyl-Zwischenstufe, aus der sich durch  $\beta$ -Eliminierung 1-Buten und **1** zurückbildet. So wird der katalytische Kreis für die Bildung von 1-Buten geschlossen. Ein Teil der Zwischenstufe **3** reagiert weiter zu einer Ni-Hexyl-Spezies **4**. Mit diesem Mechanismus lässt sich die Bildung von  $\alpha$ -Olefinen, die einer geometrischen Reihe folgen, verstehen. Auch Wachse und Polyethylen können auf diesem Weg entstehen.

Bei jedem Forschungsvorhaben sollten am Anfang mechanistische Modellvorstellungen stehen. Diese müssen auf dem vorhandenen Wissensstand basieren und dürfen nicht zu spekulativ sein. Für „trial and error“ sollte heute in der Katalyseforschung wenig Raum gegeben sein.

Die zukünftigen Forschungsaktivitäten auf dem Gebiet der Ethenoligomerisierung werden auf enge Produktverteilungen bzw. auf die Herstellung einzelner  $\alpha$ -Olefine ausgerichtet sein. Die Dimerisierung zu 1-Buten und Trimerisierung zu 1-Hexen sind Stand der Technik. Der Arbeitsgruppe um J. T. Dixon, Sasol Technology South Africa, gelang es, Ethen recht selektiv zu 1-Octen zu tetramersieren. Zurzeit errichtet Sasol eine 100000 Tonnen-Anlage in den USA.<sup>[7]</sup> Hier muss ein anderer als der Ni-Hydrid-Mechanismus vorliegen, z.B. der Metallacyclus-Mechanismus.

Gelingt es in der Zukunft auch einzelne  $C_{10}$ - $C_{18}$ - $\alpha$ -Olefine gezielt herzustellen?

Am Ende der Aufzeichnung der SHOP-Geschichte stellt sich die Frage: „Wer ist der Erfinder des SHOP-Prozesses?“

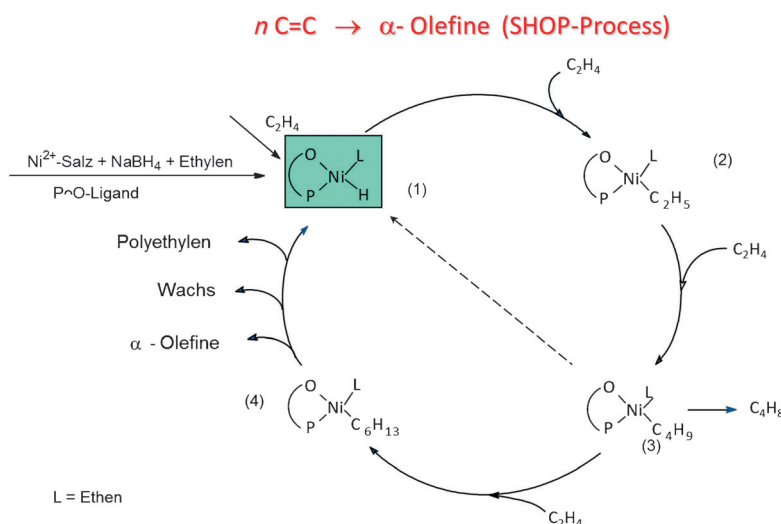


Abbildung 6. Mechanismus der Ethen-Oligomerisierung.

Ist es K. Issleib, der  $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{COOH}$  erstmals synthetisiert hatte? Ist es T. Shryne, der Issleibs P-O-Liganden bei Shell synthetisiert hatte? Ist es F. Mango, der wesentlich an der Olefin-Metathese beteiligt war? Ist es A. Nabong, der durch Zufall das „falsche“ Lösungsmittel wählte? In einem internen Shell-Bericht heißt es „Luck, green thumbs, and nine years of hard work on the part of hundreds of people. That’s what goes into a project like SHOP“.<sup>[8]</sup> Dies ist auch meine Meinung. Viele, sehr viele haben zum Erfolg von SHOP beigetragen.

Natürlich stand am Anfang die Ethenoligomerisierung, ein technischer Durchbruch, ohne den es SHOP nicht gäbe. Die Ethenoligomerisierung zeigt deutlich die Handschrift von K. Ziegler und G. Wilke, bei denen ich promovierte. Ausbildung und Transfer von Forschung aus dem akademischen in den industriellen Bereich sind wesentliche Träger von Innovation und technischem Fortschritt. Dies kann auch am Beispiel der Tetramerisierung von Ethylen zu 1-Octen durch Sasol belegt werden. Das Institut für Technische Chemie an der RWTH Aachen hat über viele Jahre eine enge Kooperation mit Sasol gepflegt. Viele Sasol-Mitarbeiter wurden in Aachen ausgebildet. Der Einsatz von mehrzähligen Liganden war eine der Forschungsrichtungen.<sup>[9]</sup> Bei Sasol wurde dann die Tetramerisierung von Ethylen zu 1-Octen gefunden.

Die Ethenoligomerisierung ist somit auch ein sehr schönes Beispiel für den Wert von wissenschaftlichen Schulen und Tradition in der Forschung.

Eingegangen am 20. Juni 2013

Online veröffentlicht am 15. Oktober 2013

[1] H. S. Eleuterio, E. F. Peters, L. Evering, Standard Oil of Indiana, US-Pat. 2 963 447, 1960.

- [2] a) E. R. Freitas, C. R. Gum, *Chem. Eng. Prog.* **1979**, 73–76; b) E. L. T. M. Spitzer, *Seifen Oele Fette Wachse* **1981**, 6; c) W. Keim, A. Behr, M. Röper in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Bd. 5 (Hrsg.: G. Wilkinson), Pergamon, Oxford, **1982**, S. 371–462; d) W. Keim in *Proceedings of the International Symposium on Future Aspects of Olefin Polymerization*, Kodansha Ltd., Tokyo, **1986**, S. 201–213; e) W. Keim, *Chem. Ing. Tech.* **1984**, 56, 850–853; f) W. Keim, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 251–260; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 235–244; g) W. Keim, *New J. Chem.* **1994**, 18, 93–96; h) D. Vogt in *Applied Catalysis with Organometallic Compounds* (Hrsg.: B. Cornils, W. A. Herrmann), Wiley-VCH, Weinheim, **2002**, S. 240–253; i) A. Behr, P. Neubert in *Applied Homogeneous Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2012**, S. 303–307; j) E. F. Lutz, *J. Chem. Educ.* **1986**, 63, 202–203.
- [3] A. W. Langer, *J. Macromol. Sci. Part A* **1970**, 4, 775–780.
- [4] A. Meiswinkel, A. Wöll, W. Müller, H. V. Bölt, F. M. Mosa, A. Al-Hazmi, *Oil Gas Eur. Mag.* **2012**, 2, 103–106.
- [5] H. Olivier-Bourbigou, A. Forestiere, L. Saussine, L. Magna, F. Favre, F. Hugues, *Oil Gas Eur. Mag.* **2010**, 2, 97–102.
- [6] a) W. Keim, F. H. Kowaldt, R. Goddard, C. Krüger, *Angew. Chem.* **1978**, 90, 493; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, 17, 466–467; b) M. Peuckert, W. Keim, *Organometallics* **1983**, 2, 594–597; c) W. Keim, *J. Mol. Catal.* **1989**, 52, 19–25; d) V. Müller, W. Keim, C. Krüger, P. Betz, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1066–1067; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1011–1013; e) K. Hirose, W. Keim, *J. Mol. Catal.* **1992**, 73, 271–276; f) W. Keim, R. P. Schulz, *J. Mol. Catal.* **1994**, 92, 21–33.
- [7] <http://www.yourpetrochemicalsnews.com/sasol+commences+basic+engineering+for+tetramerization+technology41743.html>.
- [8] „Quest“ Shell Brochure published by Shell Oil Company for employees, **1974**, 3, 8.
- [9] a) D. McGuinness, P. Wasserscheid, W. Keim, C. Hu, U. Englert, J. T. Dixon, C. Grove, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1715–1716; b) D. McGuinness, P. Wasserscheid, W. Keim, D. Morgan, J. T. Dixon, A. Bollmann, H. Maumela, F. Hess, U. Englert, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 5273–5280.