

*Journal of Organometallic Chemistry*, 399 (1990) 327–339  
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne  
 JOM 21067

## Komplekkatalyse

### XXXV \*. $\eta^3, \eta^2, \eta^2$ -Dodeca-2(*E*),6(*E*),10(*Z*)-trien-1-yl-nickel(II)-hexafluorophosphat und -hexafluoroantimonat als hoch aktive Katalysatoren für die 1,4-*cis*-Polymerisation des Butadiens

Rudolf Taube \*, Peter Böhme und Jörg-Peter Gehrke

*Technische Hochschule "Carl Schorlemmer" Sektion Chemie, Leuna-Merseburg, O-4200 Merseburg (Deutschland)*

(Eingegangen den 14. Mai 1990)

#### Abstract

By partial protolysis of  $\eta^3, \eta^2, \eta^3$ -dodeca-2(*Z*),6(*E*),10(*Z*)-trien-1,12-diylnickel(II) with hexafluorophosphoric and hexafluoroantimonic acid the complexes given in the title were prepared. Structure and coordination of the  $C_{12}$ -chain could be elucidated NMR-spectroscopically and a rapid *anti-syn* isomerization proceeding already at deep temperature could be proved. In agreement with the reaction mechanism for the allyl nickel complex catalyzed butadiene polymerization derived by us both complexes catalyse the 1,4-*cis*-polymerization with very high activity.

#### Zusammenfassung

Durch partielle Protolyse von  $\eta^3, \eta^2, \eta^3$ -Dodeca-2(*Z*),6(*E*),10(*Z*)-trien-1,12-diylnickel(II) mit Hexafluorophosphor- bzw. Hexafluoroantimonsäure wurden die im Titel genannten Komplexe dargestellt. Struktur und Koordination der  $C_{12}$ -Kette konnten NMR-spektroskopisch geklärt und eine bereits bei tiefer Temperatur eintretende schnelle *anti-syn*-Isomerisierung nachgewiesen werden. Beide Komplexe katalysieren in Übereinstimmung mit dem von uns für die allylnickelkomplekkatalysierte Butadienpolymerisation abgeleiteten Reaktionsmechanismus mit sehr hoher Aktivität die 1,4-*cis*-Polymerisation.

#### Einleitung

Nach dem von uns durch umfassende Untersuchung der katalytischen Struktur-Wirkungsbeziehung für die allylnickelkomplekkatalysierte Butadienpolymerisation

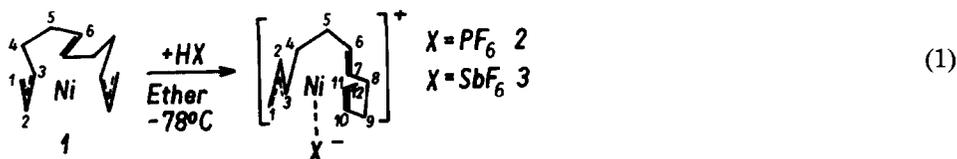
\* XXXIV. Mitteilung siehe Lit. [15].

abgeleiteten Reaktionsmodell [1,2] wird sowohl die katalytische Aktivität als auch die *cis*-Selektivität eines Allylnickel(II)-Komplexes  $[\text{C}_3\text{H}_5\text{NiL}_2]\text{X}$  entscheidend durch die vom Liganden L und dem Anion X abhängige Konzentration des äußerst reaktiven ligandfreien Katalysatorkomplexes  $[\text{RC}_3\text{H}_4\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_6)]\text{X}$  bestimmt. Für dessen Struktur ist in Analogie zu den bekannten Cycloocta-1,5-dien-Komplexen  $[\text{C}_3\text{H}_5\text{Ni}(\text{COD})]\text{X}$  [1,3,4] eine  $\eta^4$ -*cis*-Koordination des Butadiens in der Komplexebene und eine Bindung des Anions senkrecht dazu auf der z-Achse am Nickel(II) anzunehmen. Zur Erklärung der *cis*-Selektivität muß eine entsprechend größere Reaktivität dieses Komplexes in der *anti*-Form vorausgesetzt werden, die sich nach dem von uns erstmalig vorgeschlagenen  $\pi$ -Allyleinschubmechanismus [2,5] aus einer für die *anti*-Form resultierenden geringeren sterischen Behinderung der C–C-Bindungsbildung zwischen der  $\pi$ -gebundenen Allylgruppe und dem  $\eta^4$ -*cis*-koordinierten Butadien durch die wachsende Kette und das Anion ergibt. Dieses mechanistische Konzept konnte mit der Synthese und Charakterisierung des  $\eta^3, \eta^2, \eta^2$ -Dodeca-2(*E*),6(*E*),10(*Z*)-trien-1-ylnickel(II)-hexafluorophosphats und -hexafluoroantimonats, über die nachfolgend berichtet wird, experimentell weiter konkretisiert und gestützt werden. Erste Angaben über diesen neuen Komplex- und Katalysatortyp wurden von uns bereits publiziert [2,6].

### Synthese und Eigenschaften des $\eta^3, \eta^2, \eta^2$ -Dodeca-2(*E*),6(*E*),10(*Z*)-trien-1-ylnickel(II)-hexafluorophosphats und -hexafluoroantimonats

Nach Wilke und Mitarbeiter [7] reagiert das aus Bis(cycloocta-1,5-dien)nickel(0) und Butadien zugängliche  $\eta^3, \eta^2, \eta^3$ -Dodeca-2(*Z*),6(*E*),10(*Z*)-trien-1,12-diyl-nickel(II) **1** in Pentan bei  $-20^\circ\text{C}$  mit HCl unter Protolyse einer Allylgruppe zu einem dimer aufgebauten  $\text{C}_{12}$ -Allylnickel(II)-chlorid, in dem die beiden Doppelbindungen in 6- und 10-Stellung nicht am Nickel koordiniert sind.

Wie wir fanden, gelingt die partielle Protolyse auch mit Brönsted-Säuren schwächer koordinierender Anionen, gemäß Reaktionsgleichung 1, wobei die beiden Doppelbindungen am Allylnickel(II)-Kation koordinativ gebunden werden.



Versetzt man eine Suspension des  $\text{C}_{12}$ -Diallylnickel(II)-Komplexes  $[\text{Ni}(\eta^3, \eta^2, \eta^3\text{-C}_{12}\text{H}_{18})]$  **1** in Ether bei  $-78^\circ\text{C}$  mit der entsprechenden Menge 75%iger wäßriger Hexafluorophosphorsäure, so ändert sich die Lösungsfarbe von orangerot rasch nach dunkelrot, und der Ausgangskomplex löst sich vollständig auf. Durch Zugabe von Pentan bei  $-78^\circ\text{C}$  wird das Reaktionsprodukt zunächst als dunkelrotes Öl abgeschieden. Wiederholtes Umfällen mit Ether aus einer Lösung in Methylenchlorid bei  $-78^\circ\text{C}$  nach Filtration über trockenes  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zur Entfernung der letzten Wasserspuren führt zu einer organgebraunen kristallinen Verbindung, deren Elementaranalyse für das Vorliegen des nach Gl. 1 gebildeten  $\text{C}_{12}$ -Allylnickel(II)-hexafluorophosphats **2** spricht, vgl. die Angaben in Tab. 1. Völlig analog läßt sich

Tabelle 1

Eigenschaften der  $[\text{Ni}(\eta^3, \eta^2, \eta^2\text{-C}_{12}\text{H}_{19})]\text{X}$ -Komplexe **2** und **3** Kristallfarbe, Ausbeute und Ergebnisse der Elementaranalyse

Komplex Nr. (Anion X)	Kristallfarbe	Ausbeute (% d. Th.)	Analysergebnisse gef. (ber.) (%)		
			Ni	C	H
2/(PF <sub>6</sub> )	orangebraun <sup>a</sup>	45	16,20 (16,08)	38,91 (39,24)	6,10 (5,18)
3/(SbF <sub>6</sub> )	orangebraun	35	12,94 (12,88)	32,82 (31,44)	4,30 (4,15)

<sup>a</sup> Bei feiner Verteilung bräunlichgelb.

auch das entsprechende Hexafluoroantimonat  $[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{19})]\text{SbF}_6$  **3** gewinnen. Bei Zugabe der in Ether gelösten Hexafluoroantimonsäure zu einer Lösung des C<sub>12</sub>-Diallylnickel(II)-Komplexes **1** im gleichen Lösungsmittel bei  $-50^\circ\text{C}$  scheidet sich sofort ein dunkelrotes Öl ab, das in der für das Hexafluorophosphat **2** angegebenen Weise durch Umfällen gereinigt und in kristalliner Form analysenrein erhalten werden kann, vgl. Tab. 1. Beide Komplexe **2** und **3** sind in Methylenchlorid sehr gut, in Chloroform und Chlorbenzen gut, in Benzen und Toluol nur sehr wenig und in Ether und Pentan nicht löslich. Die kristallinen Verbindungen können unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß bei Raumtemperatur unzersetzt gehandhabt werden, sind aber um eine thermische Zersetzung über längere Zeit zu vermeiden, wenigstens bei  $-20^\circ\text{C}$  aufzubewahren. Die Lösungen z.B. in Methylenchlorid bleiben unter  $5^\circ\text{C}$  einige Stunden beständig, dann erfolgt langsam Zersetzung, erkenntlich an einer Schwarzfärbung.

### NMR-spektroskopische Strukturuntersuchungen

Die Struktur und Koordination der C<sub>12</sub>-Kette in den Komplexen **2** und **3** konnte <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopisch weitgehend geklärt werden. Die in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei  $0^\circ\text{C}$  aufgenommenen Spektren zeigen jeweils zwölf Signale, deren chemische Verschiebung und Zuordnung in Tab. 2 angegeben ist. Zum Vergleich sind die der Literatur entnommenen chemischen Verschiebungen für die sechs verschiedenen C-Atome des strukturell gesicherten C<sub>12</sub>-Diallylnickel(II) mit angeführt [8].

In den Komplexen **2** und **3** liegen die Signale der Allylgruppe C(1,2,3) und der nächsten Doppelbindung C(6,7) verglichen mit **1** bei deutlich tieferem Feld. Das steht in Einklang mit der durch die kationische Struktur der Komplexe – vgl. die Strukturformel in Gl. 1 – bedingten stärkeren Elektronenakzeptorwirkung des Nickels.

Die Signale für die Methinkohlenstoffatome einer freien olefinischen Doppelbindung sind bei ca. 130 ppm zu erwarten. Aus der demgegenüber gegebenen Hochfeldverschiebung für C(6,7) von 12–13 ppm und für C(10,11) von 17 bzw. 24 ppm folgt eindeutig die  $\pi$ -Koordination beider Doppelbindungen am Nickel [8].

Bei der Signalzuordnung der koordinierten Doppelbindungen wurde davon ausgegangen, daß die Differenz der chemischen Verschiebungen der Atome C(6,7) in der *E*-Doppelbindung wegen des kleineren Unterschieds zwischen den Substituenten sehr gering sein sollte. In Übereinstimmung damit zeigt der PF<sub>6</sub>-Komplex

Tabelle 2

Chemische Verschiebung der Signale für die Kohlenstoffatome C(*i*) in ppm aus den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der  $\text{C}_{12}$ -Allylnickel(II)-Komplexe  $[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{19})]\text{X}$  ( $\text{X} = \text{PF}_6, \text{SbF}_6$ ) **2**, **3** in  $\text{D}_2\text{CCl}_2$  bei  $0^\circ\text{C}$  und vom  $\text{C}_{12}$ -Diallylnickel(II) $[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{18})]$  **1** in Toluol- $d_8$  (A) bei  $0^\circ\text{C}$  und THF- $d_8$  (B) bei  $-60^\circ\text{C}$  nach Literaturangaben [8] zum Vergleich

<i>i</i> <sup>a</sup>	<b>2</b> ( $\text{PF}_6$ )	<b>3</b> ( $\text{SbF}_6$ )	<b>1</b> (A)	<b>1</b> (B)
1	77.5	77.8	45.0	46.5
2	121.5	120.9	106.2	105.3
3	102.8	102.6	69.1	73.7
4	34.3	34.3	31.7	29.0
5	32.7	33.3	40.5	33.9
6	117.2	118.0	105.1	103.3
7	117.2	116.9	–	–
8	25.4	25.4	–	–
9	23.0	23.0	–	–
10	112.6	112.7	–	–
11	106.4	106.1	–	–
12	13.9	14.1	–	–

<sup>a</sup> Numerierung der C-Atome vgl. Formelbilder in Gl. 1.

**2** nur ein nicht aufgelöstes Signal bei 117.2 ppm, während im  $\text{SbF}_6$ -Komplex **3**, möglicherweise infolge einer etwas stärkeren Koordination des Anions am Nickel(II) entsprechend dem Formelbild in Gl. 1, getrennte Signale für die Atome C(6,7) auftreten.

Danach sind die Signale bei 112.6 und 106.4 ppm den Atomen der Z-Doppelbindung C(10,11) zuzuordnen, wobei die chemische Verschiebung der Z-Doppelbindung im Cycloocta-1,5-dien des Komplexes  $[\text{C}_8\text{H}_8\text{Ni}(\text{COD})]\text{PF}_6$  von 113.9 ppm [9] ein geeigneter Vergleichswert ist.

Die Z-Konfiguration der Doppelbindung C(10,11) ergibt sich in Übereinstimmung mit der bekannten *anti-cis*- und *syn-trans*-Korrelation für die Reaktionen der C(3)-substituierten Allylgruppe [2,16,17] aus der *anti*-Struktur des Ausgangskomplexes **1** und wird durch die Lage des Signals für die durch Protonierung am C(12) gebildete Methylgruppe bei relativ tiefem Feld von ca. 14 ppm gestützt. Das Signal der Methylgruppe an einer koordinierten E-Doppelbindung liegt dagegen bei ca. 20 ppm [10–12]. Diese Verschiebungsdifferenz von ca. 5 ppm wird auch zwischen den Methylgruppen im freien Z- und E-But-2-en gefunden [13] und ist offenbar konfigurationsspezifisch.

Die bei der Protolyse von **1** nach Gl. 1 am Nickel(II) verbleibende Allylgruppe C(1,2,3) unterliegt der *anti-syn*-Isomerisierung. Ein Hinweis darauf ist die mit dem Übergang von **1** zu **2** und **3** verbundene Tieffeldverschiebung des C(4)-Signals um ca. 4 ppm. Eine entsprechende Verschiebungsdifferenz wurde von uns zwischen der *anti*- und der *syn*-Struktur eines kationischen Heptenylkomplexes  $[\eta^3\text{-C}_4\text{H}_9\text{C}_3\text{H}_4\text{Ni}(\text{P}(\text{O}^i\text{Ph})_3)_2]\text{PF}_6$  [5] und einer ganzen Reihe von Crotylnickel(II)-Komplexen [14] gefunden, vgl. dazu die in Tab. 3 für die COD-Komplexe angegebenen Werte. Eindeutig bewiesen wurde das Vorliegen der *syn*-Struktur durch das charakteristische AB- $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum nach Überführung von **2** in den Bis(triphenylphosphit)-Komplex. Dazu wurde die Lösung von **2** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bei  $-78^\circ\text{C}$

Tabelle 3

Chemische Verschiebungen der Signale für die Kohlenstoffatome der Crotyl-Gruppe in den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der COD-Komplexe *anti*- und *syn*- $[\text{C}_4\text{H}_7\text{Ni}(\text{COD})]\text{PF}_6$  in ppm [14]

	C(1)	C(2)	C(3)	C(4)
$[\textit{anti}\text{-C}_4\text{H}_7\text{Ni}(\text{COD})]\text{PF}_6$	67.5	119.6	90.6	14.8
$[\textit{syn}\text{-C}_4\text{H}_7\text{Ni}(\text{COD})]\text{PF}_6$	67.8	123.8	95.4	17

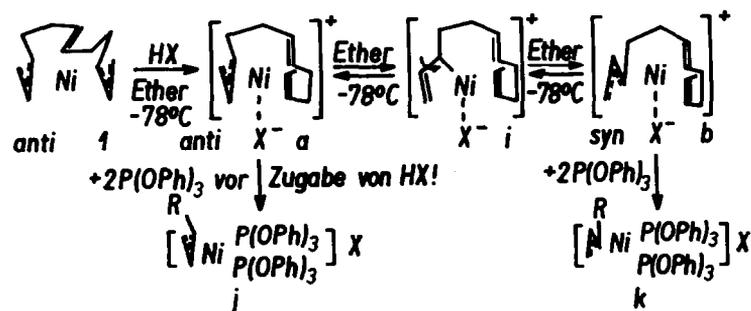
mit zwei Äquivalenten  $\text{P}(\text{OPh})_3$  versetzt. Das anschließend bei  $-90^\circ\text{C}$  aufgenommene Spektrum zeigt nur die Signale des *syn*-Komplexes [5,15].

Die primäre Bildung des  $\text{C}_{12}$ -Allylkomplexes  $[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{19})]\text{X}$  in der *anti*-Struktur bei der Protolyse von **1** konnten wir durch eine Abfangreaktion mit  $\text{P}(\text{OPh})_3$  in statu nascendi nachweisen, vgl. dazu das folgende Reaktionsschema 1.

Protolysiert man das  $\text{C}_{12}$ -Diallylnickel(II) **1** in Ether unter Zusatz von zwei Äquivalenten  $\text{P}(\text{OPh})_3$  bei  $-20^\circ\text{C}$  mit einem Äquivalent der 75%igen wäßrigen  $\text{HPF}_6$ , reinigt das sich abscheidende gelbe Öl durch mehrmaliges Lösen in  $\text{CHCl}_3$  und erneutes Fällen mit Ether, so zeigt das anschließend bei  $-70^\circ\text{C}$  in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  aufgenommene  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum im Intensitätsverhältnis von etwa 1:3 die Signale des AB-Spektrums für den *anti*- und den *syn*- $\text{C}_{12}$ -Allylbis(triphenylphosphit)nickel(II)-Komplex **j** bzw. **k** mit  $\text{X} = \text{PF}_6$ .

Um die bei  $-20^\circ\text{C}$  offenbar bereits relativ rasch eintretende *anti*-*syn*-Isomerisierung zu verhindern, wurde das  $\text{C}_{12}$ -Diallylnickel(II) **1** unter Zusatz von zwei Äquivalenten  $\text{P}(\text{OPh})_3$  in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bei  $-78^\circ\text{C}$  mit einem Äquivalent  $\text{HBF}_4 \cdot \text{OEt}_2$  als Säure protolysiert. Das sich abscheidende gelbe Öl ergab in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  gelöst bei  $-80^\circ\text{C}$  nur das charakteristische AB- $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum des *anti*- $\text{C}_{12}$ -Allylbis(triphenylphosphit)nickel(II)-Komplexes **j** mit  $\text{X} = \text{BF}_4$ . Damit konnte die Bildung des *anti*- $\text{C}_{12}$ -Allylnickel(II)-Komplexes als Primärprodukt der partiellen Protolyse von **1** eindeutig nachgewiesen werden.

Die Umwandlung in den thermodynamisch stabileren *syn*-Komplex erfolgt jedoch gemäß Reaktionsschema 1 selbst bei  $-78^\circ\text{C}$  außerordentlich leicht. Dafür spricht auch, daß der bei  $-78^\circ\text{C}$  in Ether sich unmittelbar in fester Form abscheidende  $\text{C}_{12}$ -Allylnickel(II)-tetrafluorborat-Komplex  $[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{19})]\text{BF}_4$  bereits vollständig in



Schema 1. Reaktionsablauf der partiellen Protolyse des  $\text{C}_{12}$ -Diallylnickel(II) **1** unter Berücksichtigung der *anti*-*syn*-Isomerisierung und Nachweis der *anti*- oder *syn*-Konfiguration im  $\text{C}_{12}$ -Allylnickel(II)-Komplex **a** bzw. **b** durch Überführung in den Bis(triphenylphosphit)-Komplex **j** bzw. **k**.

Tabelle 4

Katalytische Aktivität und Selektivität der  $C_{12}$ -Allylnickel(II)-Komplexe  $[Ni(C_{12}H_{19})]X$  **2** und **3** für verschiedene Reaktionsbedingungen und Lösungsmittel ( $[Ni] = 2 \cdot 10^{-3}$  u.  $2 \cdot 10^{-4}$  M,  $[BD]_0 = 2$  M in 50–100 ml Lösungsmittel)  $t$  = Reaktionszeit,  $A$  = Ausbeute,  $U$  = Umsatzzahl in mol Butadien (BD)/mol  $\cdot Ni \cdot h$  und Mikrostruktur der Polymeren (%) 1,4-*cis*-, 1,4-*trans*- und 1,2-Polybutadien

Komplex (Anion X)	BD:Ni	Lösungs- mittel	$T$ (°C)	$t$ (h)	$A$ (%)	$U$	<i>cis</i>	<i>trans</i>	1,2
<b>2</b> ( $PF_6^-$ )	$10^3$	Toluol	0	2	75	750	91	8	1
	$10^4$	Toluol	25	1	97 <sup>a</sup>	$10^4$	93	6	1
	$10^4$	CHCl <sub>3</sub>	25	1	96	$10^4$	93	6	1
	$10^4$	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	25	1	97	$10^4$	93	6	1
<b>3</b> ( $SbF_6^-$ )	$10^3$	Toluol	0	2	45 <sup>b</sup>	230	91	8	1
	$10^4$	Toluol	0	18	44 <sup>b</sup>	240	91	8	1
	$10^4$	Toluol	25	0,5	55	$10^4$	93	5	2
	$10^4$	Toluol	25	1	96	$10^4$	93	5	2

Viskosimetrische Molmassenbestimmung in Toluol: <sup>a</sup> bei 25°C;  $\eta = 0,5$ ,  $\bar{M}_\eta = 27000$ ; <sup>b</sup> bei 30°C;  $\eta = 1,9$ ;  $\bar{m}_\eta \approx 200000$ .

der *syn* Form vorliegt, wie durch Überführung in den Bis(triphenylphosphit)-Komplex gezeigt werden konnte [18].

### Katalyse der stereospezifischen Butadienpolymerisation

Die katalytischen Eigenschaften der Komplexe **2** und **3** gegenüber Butadien wurden in Toluol unter Standardbedingungen für zwei Komplexkonzentrationen und Reaktionstemperaturen und bei **2** auch unter Variation des Lösungsmittels untersucht, vgl. die Angaben in Tab. 4. Bei den Polymerisationsversuchen in Toluol erfolgte unter kräftigem Schütteln je nach Komplexkonzentration innerhalb von 5 bzw. 10 Minuten die vollständige Auflösung der Komplexe **2** und **3**, und es resultierten klare gelbe Lösungen. Generell verliefen die Polymerisationen ohne visuell erkennbare Zersetzungserscheinungen unter entsprechender Viskositätszunahme. Zum Abbruch der Polymerisation wurden die gelben Reaktionslösungen in Methanol, dem als Stabilisator etwas Jonol zugesetzt war, gegossen, Das sich jeweils ölig abscheidende Polybutadien wurde durch Umfällung aus Toluol/Methanol gereinigt und im Vakuumtrockenschrank bei 50°C getrocknet. Wie aus den in Tab. 4 angeführten Ergebnissen hervorgeht, katalysieren beide Komplexe unter den gewählten Reaktionsbedingungen bei Zimmertemperatur mit gleich hoher Aktivität von ca.  $10^4$  mol Butadien/mol  $\cdot Ni \cdot h$  und einer Selektivität von 93% die 1,4-*cis*-Polymerisation. Aus der viskosimetrisch bestimmten mittleren Molmasse von 27000 g  $\cdot mol^{-1}$  folgt eine entsprechend kleine Kettenlänge, die die zähflüssige Konsistenz des Polybutadiens bedingt. Als weitere Lösungsmittel wurden Chloroform und Chlorbenzol für die Polymerisation mit **2** geprüft. Beide chlorhaltigen Kohlenwasserstoffe, in denen sich **2** sofort mit orangegelber Farbe löst, ergeben die gleiche katalytische Aktivität und Selektivität wie Toluol.

Mit abnehmender Reaktionstemperatur geht die katalytische Aktivität sehr deutlich zurück, während die mittlere Molmasse ansteigt. Bei 0°C beträgt die Erniedrigung der Umsatzzahl für **2** über eine Größenordnung und für **3** ist der Aktivitätsabfall offenbar noch stärker.

Um die für den Mechanismus der Katalyse wichtige Frage nach der Einstellungsgeschwindigkeit des *anti-syn*-Isomerisierungsgleichgewichts unter Polymerisationsbedingungen zu klären, wurde das Hexafluorophosphat **2** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bei  $-10^\circ\text{C}$  mit 30 Äquivalenten Butadien versetzt und nach einer Reaktionszeit von 10 Minuten erneut Butadien zugegeben. Anschließend wurde die Reaktionslösung sofort auf  $-78^\circ\text{C}$  abgekühlt und nach Zusatz von 2 Äquivalenten  $\text{P}(\text{OPh})_3$  das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum bei  $-70^\circ\text{C}$  gemessen. Es wurde nur das charakteristische AB-Spektrum des *syn*-Polybutadienylbis(triphenylphosphit)nickel(II)-Komplexes gefunden. Da der Butadieneinschub unter Bildung eines *anti*-Polybutadienylkomplexes verläuft [5], kann aus der nachgewiesenen *syn*-Struktur auf eine entsprechend rasche *anti-syn*-Isomerisierung geschlossen werden, und man muß davon ausgehen, daß unter Polymerisationsbedingungen das *anti-syn*-Isomerisierungsgleichgewicht eingestellt und die *anti-syn*-Isomerisierung nicht geschwindigkeitsbestimmend ist.

## Diskussion

Mit der Darstellung und Charakterisierung der  $\text{C}_{12}$ -Allylnickel(II)-Komplexe **2** und **3** wurde erstmalig die Existenz ligandfreier kationischer Allylnickel(II)-Komplekxkatalysatoren für die stereospezifische Butadienpolymerisation nachgewiesen, die sich durch eine sehr große Aktivität und hohe *cis*-Selektivität auszeichnen. Die koordinative Absättigung der Allylnickel(II)-Einheit erfolgt durch die Koordination der beiden Doppelbindungen aus der C-Kette unter Bildung eines neuartigen  $\eta^3, \eta^2, \eta^2$ -Dodeca-2(*E*),6(*E*),10(*Z*)-trien-1-ylnickel(II)-Kations, wobei sich die chelatgünstige Anordnung der Doppelbindungen in 6- und 10-Stellung sicher stabilitätsfördernd auswirkt.

Wie gezeigt wurde, führt die protolytische Ablösung einer Allylgruppe des  $\text{C}_{12}$ -Diallylnickel(II) **1** zu einer selbst bei  $-78^\circ\text{C}$  noch sehr rasch eintretenden *anti-syn*-Isomerisierung an der verbleibenden Allylgruppe, so daß die  $\text{C}_{12}$ -Allylnickel(II)-Komplexe **2** und **3** in der thermodynamisch stabilen *syn*-Konfiguration erhalten werden. Als Ursache für die außerordentlich leichte *anti-syn*-Isomerisierung kommt die durch die Koordination der Doppelbindung in 6-Stellung besonders begünstigte Ausbildung des  $\text{C}(3)\text{-}\eta^1$ -Komplexes **i** in Betracht, über den, wie in Reaktionsschema 1 angegeben, die *anti-syn*-Isomerisierung abläuft [19]. Die Beschleunigung der *anti-syn*-Isomerisierung durch die Koordination der Doppelbindung in 6-Stellung, die auch bei  $\eta^3$ -Nerylplalladium(II)-Komplexen festgestellt worden ist [20], kann durch Komplexbildung mit stärker koordinierenden Liganden unterbunden werden. Auf diese Weise gelang es, die primäre Bildung eines *anti*- $\text{C}_{12}$ -Allylkomplexes bei der Protolyse des  $\text{C}_{12}$ -Diallylkomplexes **1** durch die Abfangreaktion in statu nascendi mit  $\text{P}(\text{OPh})_3$  nachzuweisen.

Wie Betrachtungen am Kalottenmodell zeigen, kann in **2** und **3** durch die Koordination der beiden Doppelbindungen in 6- und 10-Stellung die für Allylnickel(II)-Komplexe charakteristische quasisplanare Koordination erreicht werden. Bei einer zur Komplexebene annähernd senkrechten Anordnung der Doppelbindungen resultiert eine mit den bekannten Cycloocta-1,5-dien-Komplexen  $[\text{C}_8\text{H}_5\text{Ni}(\text{COD})]\text{X}$  ( $\text{X} = \text{PF}_6$  [3],  $\text{X} = \text{SbF}_6$  [21]) vergleichbare Koordinationssphäre am Nickel(II). Die gegenüber dem Crotyl-Komplex  $[\text{CH}_3\text{C}_3\text{H}_4\text{Ni}(\text{COD})]\text{PF}_6$  deutliche Tieffeldverschiebung der Signale für die Allyl-C-Atome im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **2** und **3**, vgl. die Angaben in Tab. 2 und 3, zeigt eine geringere Donorwirkung der

Doppelbindungen aus der C-Kette an, die sterisch durch ungünstigere Überlappungsverhältnisse infolge einer gewissen Ringspannung im Vergleich zur flexibleren COD-Koordination bedingt sein könnte. Damit in Einklang steht die wesentlich geringere thermische Stabilität der  $C_{12}$ -Allylkomplexe und ihre bedeutend höher katalytische Aktivität gegenüber Butadien.

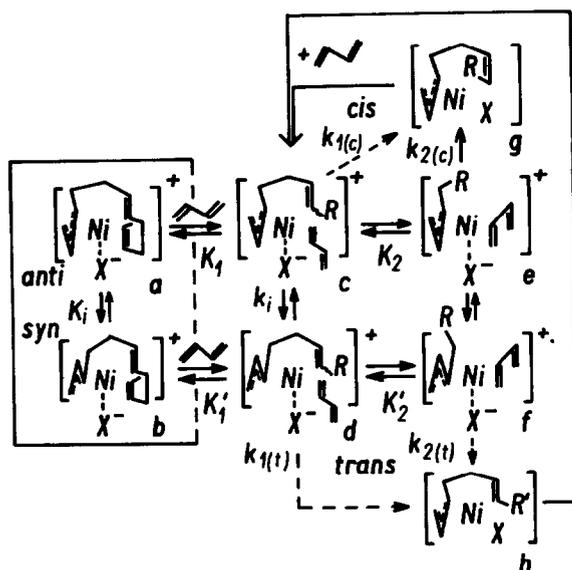
Die relativ schwache Koordination der Doppelbindungen in **2** und **3**, die auch in der vergleichsweise geringen Hochfeldverschiebung der Signale für die olefinischen C-Atome C(6,7) und C(10,11) zum Ausdruck kommt, ist jedoch stark genug, um die harten Anionen  $PF_6^-$  und  $SbF_6^-$  ebenso wie in den COD-Komplexen [4] aus der Komplexebene heraus in die z-Position zu verdrängen.

Im COD-Komplex  $[C_3H_5Ni(COD)]SbF_6^-$  führt die Koordination des Anions am Nickel senkrecht zur Komplexebene im  $^{13}C$ -NMR-Spektrum zu zwei Signalen für die C-Atome der Doppelbindungen des COD, während beim  $C_{12}$ -Allylnickel(II)-Komplex **3** eine analoge Anionen-Koordination im Auftreten von zwei Signalen für die Doppelbindung C(6,7) zum Ausdruck kommt. Der  $PF_6^-$ -Komplex **2** liefert dagegen in Übereinstimmung mit der etwas geringeren Koordinationstendenz des Anions [22] nur ein Signal für diese beiden C-Atome.

Die Koordination des Anions am Nickel senkrecht zur Komplexebene ist für verschiedene Allylbis(ligand)nickel(II)-Komplexe auch durch Röntgenkristallstrukturanalyse gesichert [23]. Dabei bedingt die abstoßende Wirkung des doppelt besetzten  $d_{z^2}$ -Orbitals am Nickel(II) in der  $3d^8$  low-spin-Konfiguration und die relativ geringe Stabilität des  $4p_z$ - und des  $4s$ -Orbitals eine entsprechend stark polare Bindung des Anions. Unter diesen Voraussetzungen ist für die extrem harten Anionen  $PF_6^-$  und  $SbF_6^-$  kein nennenswerter kovalenter Bindungsanteil zu erwarten, und die Bindung wird im wesentlichen durch die elektrostatische Anziehung zwischen der effektiven negativen Ladung am Fluoratom des Anions und der effektiven positiven Ladung des Nickels im Komplex bestimmt. Nach ab initio-MO-Berechnungen [24] ist in Übereinstimmung mit der geringeren Elektronegativität des Antimons die effektive Ladung am Fluor im  $SbF_6^-$  etwas höher als im  $PF_6^-$  und könnte die beobachtete geringfügig größere Koordinationstendenz des  $SbF_6^-$  erklären.

Aus sterischen Gründen erscheint die Bindung des Anions "trans-ständig" zur C-Kette an der Allylgruppe, so wie es die Formelbilder in Schema 1 und 2 zeigen, energetisch am günstigsten. In Schema 2 sind die nach dem von uns abgeleiteten Reaktionsmodell [2] anzunehmenden Reaktionswege für die Katalyse der 1,4-Polymerisation des Butadiens durch die  $C_{12}$ -Allylnickel(II)-Komplexe **2** und **3** wiedergegeben. Aus der in diesen Komplexen nachgewiesenen Koordination der beiden Doppelbindungen in 6- und 10-Stellung ist zu schließen, daß unter Polymerisationsbedingungen ebenfalls eine Koordination von zwei Doppelbindungen aus der wachsenden Polybutadienylkette gleichgewichtsmäßig am Nickel erfolgen kann, wobei in Abhängigkeit von der Kettenlänge und der Konfigurationsfolge für die Doppelbindungen auch die Bildung größerer Chelatringe in Betracht zu ziehen ist.

Diese Polybutadienylnickel-Komplexe liegen ebenfalls im *anti-syn*-Gleichgewicht vor, sie treten an die Stelle der Ausgangskomplexe **a** und **b** und sind als Vorratskomplexe anzusehen, aus denen in einem zweistufigen Substitutionsgleichgewicht unter sukzessiver Verdrängung der beiden Doppelbindungen durch die  $\eta^2$ - bzw. die  $\eta^4$ -*cis*-Koordination des Butadiens in der *xy*-Ebene die katalytisch aktiven



Schema 2. Die für die Katalyse der 1,4-Polymerisation des Butadiens mit den  $C_{12}$ -Allylnickel(II)-Komplexen 2 und 3 als Präkatalysatoren in Betracht kommenden Reaktionskanäle. Die formulierten Strukturen für die als reaktive Zwischenverbindungen aufzufassenden Komplexe c bis h stehen in Einklang mit den bekannten Strukturprinzipien der Allylnickel(II)-Chemie und sind durch strukturell vergleichbare Modellkomplexe gestützt.

Butadien-Komplexe **c**, **d** und **e**, **f** gebildet werden. In diesen Komplexen kann dann durch C(1)–C(1)-Verknüpfung zwischen Allylgruppe und Butadien eine neue Butenylgruppe in der *anti*-Konfiguration (*anti*-Einschub des Butadiens) und die nächste  $C_4$ -Einheit mit einer *cis*- oder *trans*-Doppelbindung entsprechend der *anti-cis*- und *syn-trans*-Korrelation entstehen, vgl. die resultierenden Zwischenkomplexe **g** und **h**. Da sowohl die Substitutionsreaktionen als auch die *anti-syn*-Isomerisierungen offensichtlich sehr schnell erfolgen, sind alle Gleichgewichte als eingestellt und die irreversible Einschubreaktion als der geschwindigkeitsbestimmende Reaktionsschritt anzusehen. Unter dieser Voraussetzung wird die katalytische Aktivität durch die Konzentration und Reaktivität der Katalysatorkomplexe **c–f** und die *cis-trans*-Selektivität nach dem Curtin–Hammett-Prinzip [2,25] ausschließlich durch die Differenz in der freien Enthalpie der Übergangszustände für die Einschubreaktion der *anti*- und der *syn*-Komplexe unabhängig von der Gleichgewichtslage bestimmt.

Nach dem derzeitigen Erkenntnisstand zur katalytischen Struktur-Wirkungsbeziehung ist die hohe Aktivität und *cis*-Selektivität der  $C_{12}$ -Allylnickel(II)-Komplexe 2 und 3 auf den bevorzugten Reaktionsablauf über den *anti*-Polybutadienylkomplex **e** mit  $\eta^4$ -*cis*-koordiniertem Butadien zurückzuführen ( $k_{2(c)} > k_{2(t)} \gg k_{1(t)}, k_{1(c)}$ ). Da als Konkurrenzligand für die Butadien-Koordination nur die wachsende Polybutadienylkette in Betracht kommt, erreicht die Konzentration der als hochreaktiv anzusehenden Katalysatorkomplexe **e** und **f** den maximal möglichen Wert. Legt man zur Ermittlung des energetisch günstigsten Übergangszustands für die Einschubreaktion das Prinzip der maximalen Wechselwirkung zwischen den Reaktanten im Komplex bei minimaler Strukturänderung und optimaler koordinativer

Absättigung des Zentralatoms zugrunde, dann sollte die C–C-Verknüpfung zwischen der  $\pi$ -gebundenen Allylgruppe und dem  $\eta^4$ -*cis*-koordinierten Butadien im *anti*-Polybutadienylkomplex e leichter als im *syn*-Komplex f erfolgen können, weil im *anti*-Komplex e das C(1)-atom der Allylgruppe durch das Anion sterisch nicht blockiert wird. Die Beteiligung des Anions am Übergangszustand der Einschubreaktion ist für dessen Stabilität sicher wesentlich. Danach könnte eine möglichst stabile Anionenkoordination auf der z-Achse *trans*-ständig zur wachsenden Polybutadienylkette die entscheidende strukturelle Voraussetzung für die *cis*-Selektivität sein. Das erfordert ein genügend hartes Anion, da weichere Anionen infolge einer stärkeren Koordination in der xy-Ebene zur *trans*-Selektivität führen [4,18]. Zur endgültigen Klärung dieser Frage bedarf es noch weiterer Untersuchungen. Mit Sicherheit läßt sich jedoch feststellen, daß entgegen den bisherigen Vorstellungen zum Mechanismus der Stereoregulierung bei der allylnickelkomplexkatalysierten Butadienpolymerisation [26,27] eine hohe *cis*-Selektivität nicht auf eine relativ geringe *anti*-*syn*-Isomerisierungsgeschwindigkeit zurückzuführen ist.

### Experimentelles

Die Darstellung, Handhabung und Charakterisierung der  $C_{12}$ -Allylnickel(II)-Komplexe 2 und 3 erfolgte unter reinstem Argon. Zur Arbeitstechnik, Lösungsmittelreinigung, Durchführung der Analysen und Polymerisationsuntersuchungen vgl. [28].

Das Butadien (Kombinat BUNA) wurde zur Trocknung und Feinreinigung auf Diethylaluminiumbutoxid im Mengenverhältnis 20:1 kondensiert und bei  $-78^\circ\text{C}$  über wenigstens 24 Stunden aufbewahrt.

Die NMR-Spektren wurden mit einem NMR-Spektrometer HX 90 R der Firma Bruker in FT-Betrieb bei 22.635 MHz unter  $^{13}\text{C}^1\text{H}$ - und bei 36.43 MHz unter  $^{31}\text{P}^1\text{H}$ -Breitbandentkopplung aufgenommen. Als Standards dienten bei  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren das Lösungsmittel ( $\delta(\text{CD}_2\text{Cl}_2) = 53.8$  ppm) und bei  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren 85%ige  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $\delta = 0.0$  ppm) extern oder das  $\text{PF}_6^-$ -Anion ( $\delta = -5260.1$  Hz = 144.4 ppm). Für die Tieftemperaturuntersuchungen wurden die bei der jeweiligen Temperatur hergestellten Lösungen über eine Kühlmantelfritte direkt in die auf  $-78^\circ\text{C}$  abgekühlten Meßröhrchen abgefüllt.

$\text{Al}_2\text{O}_3$  (VEB Chemie-Werke Greiz-Dörlau), 75%ige wäßrige  $\text{HPF}_6$  (FLUKA), 54%ige  $\text{HBF}_4$  in Ether (MERCK) und  $\text{SbF}_5$  (MERCK) standen als Handelsprodukte zur Verfügung.  $C_{12}$ -Diallylnickel(II) 1 wurde nach [7] hergestellt und mehrmals aus Pentan umkristallisiert.

### Versuchsvorschriften

*Nachweis der syn-Struktur des  $[\text{Ni}(C_{12}H_{19})]\text{PF}_6$*  2. 147 mg (0.40 mmol) 2 werden bei  $-78^\circ\text{C}$  in 1.5 ml  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  gelöst und mit einer Lösung von 250 mg (0,80 mmol)  $\text{P}(\text{O}^i\text{Ph})_3$  in 1 ml  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  versetzt. Dabei verändert sich die Farbe der Lösung momentan von rotorangefarben nach gelb. Anschließend wird die Lösung bei  $-78^\circ\text{C}$  in ein NMR-Röhrchen überführt und bei  $-90^\circ\text{C}$  das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum aufgenommen. Dieses zeigt nur die charakteristischen Signale des AB-Spektrums vom *syn*- $C_{12}$ -Allylbis(triphenylphosphit)nickel(II)-Komplex:  $\delta(\text{A})$  126.2 ppm,  $\delta(\text{B})$  124.0 ppm,  $\Delta\delta(\text{A,B})$  78 Hz und  $J_{\text{AB}}$  52 Hz.

*Nachweis der primären Bildung eines anti-C<sub>12</sub>-Allylnickel(II)-Komplexes bei der partiellen Protolyse von [Ni(C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>)] 1.* 150 mg (0.68 mmol) **1** werden in 2 ml CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und bei -78 °C zunächst mit einer Lösung von 420 mg (1.36 mmol) P(OPh)<sub>3</sub> in 10 ml Ether und dann mit 0.1 ml (0.68 mmol) 54%iger HBF<sub>4</sub> in Ether versetzt. Das sich sofort abscheidende gelbe Öl wird nach dem Dekantieren der überstehenden Lösung bei -78 °C in 3 ml CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst, die resultierende klare gelbe Lösung in das Meßröhrchen überführt und bei -80 °C das <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum aufgenommen. Dieses zeigte nur die charakteristischen Signale des anti-C<sub>12</sub>-Allylbis(triphenylphosphit)nickel(II)-Komplexes: δ(A) 129.7 ppm, δ(B) 123.7 ppm, Δδ(A,B) 218 Hz und J<sub>AB</sub> 48 Hz.

*Nachweis der schnellen anti-syn-Isomerisierung im kationischen C<sub>12</sub>-Allylnickel(II)-Komplex [Ni(C<sub>12</sub>H<sub>19</sub>)]PF<sub>6</sub> 2.* Zur Lösung von 2.5 g (11.3 mmol) [Ni(C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>)] **1** und 7.0 g (22.6 mmol) P(OPh)<sub>3</sub> in 50 ml Ether werden bei -20 °C 1.2 ml (11.3 mmol) 75%iger wäßriger HPF<sub>6</sub> gegeben. Es scheidet sich ein gelbes Öl ab, das nach Dekantieren der überstehenden Lösung bei -20 °C durch Lösen in CHCl<sub>3</sub> und Zugabe von Ether zweimal umgefällt und dann in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst wird. Das anschließend bei -70 °C aufgenommene <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum zeigte im Intensitätsverhältnis von ca. 1 : 3 die charakteristischen Signale für das AB-Spektrum des anti- und syn-C<sub>12</sub>-Allylbis(triphenylphosphit)nickel(II)-Komplexes: δ(A) 129.2 ppm, δ(B) 122.3 ppm, Δδ(A,B) 231 Hz und J<sub>AB</sub> 52 Hz; δ(A) 125.7 ppm, δ(B) 123.6 ppm, Δδ(A,B) 77 Hz und J<sub>AB</sub> 52 Hz.

*Untersuchung der Reaktion von [Ni(C<sub>12</sub>H<sub>19</sub>)]PF<sub>6</sub> 2 mit Butadien.* Eine Lösung von 50 mg (0.137 mmol) **2** in 10 ml CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wird bei -78 °C mit einer Lösung von 220 mg (4.1 mmol) Butadien in 5 ml CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> versetzt. Anschließend erwärmt man die Reaktionslösung für 10 Minuten auf -10 °C, fügt noch 50 mg Butadien gelöst in 1 ml CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> hinzu, kühlt dann sofort auf -78 °C ab und versetzt mit einer Lösung von 84 mg (0.27 mmol) P(OPh)<sub>3</sub> in 1 ml CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Dabei verändert sich die Lösungsfarbe momentan von rotorangefarben nach gelb. Ein Teil der Lösung wird bei -78 °C in ein NMR-Röhrchen überführt und bei -70 °C das <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum gemessen. Dieses zeigte nur die typischen Signale des AB-Spektrums vom syn-Polybutadienylbis(triphenylphosphit)nickel(II)hexafluorophosphat: δ(A) 126.3 ppm, δ(B) 124.0 ppm, Δδ(A,B) 83 Hz und J<sub>AB</sub> 48 Hz.

#### *Darstellungsvorschriften*

*η<sup>3</sup>,η<sup>2</sup>,η<sup>2</sup>-Dodeca-2(E),6(E),10(Z)-trien-1-ylnickel(II)-hexafluorophosphat 2.* 6.0 g (27 mmol) [Ni(C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>)] **1** werden bei -78 °C in 30 ml Ether suspendiert und unter Rühren aus einer Injektionsspritze mit 2.85 ml (27 mmol) 75%iger wäßriger HPF<sub>6</sub> versetzt. Die orangefarbene Ausgangslösung färbt sich blutrot und der Ausgangskomplex **1** geht vollständig in Lösung. Man gibt rasch 90 ml auf -78 °C vorgekühltes Pentan zu, wobei sich zwei Phasen bilden. Die obere hellere Phase wird von der öligen dunkelroten dekantiert und das verbliebene rote Öl nochmals mit 50 ml vorgekühltem Pentan ausgeschüttelt. Nach erneutem Dekantieren der überstehenden Lösung wird das zurückbleibende zähe Öl bei -78 °C in 60 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgenommen und die Mischung über eine Kühlmantelfritte filtriert. Auf der Fritte bleibt ein hellroter Feststoff zurück, der bei 0 °C schmilzt (H<sub>2</sub>O!). Das Filtrat wird mit 100 ml kaltem Ether versetzt, wobei sich ein teils öliges, teils kristalliner roter Niederschlag abscheidet, der an der Gefäßwand haftet. Die Lösung wird dekantiert und der Niederschlag erneut bei -78 °C in 40 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst. Man filtriert die

Lösung zur Entfernung von Wasserspuren über 5 g neutrales  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und versetzt dann das Filtrat tropfenweise mit 70 ml Ether. Es fällt ein orangebrauner, bei feiner Verteilung bräunlichgelber kristalliner Niederschlag aus, der über eine Kühlmantelfritte abfiltriert, mit 20 ml kaltem Ether bei  $-78^\circ\text{C}$  gewaschen und bei  $0^\circ\text{C}$  im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute: 4.4 g (48% d. Th.).

$\eta^3, \eta^2, \eta^2$ -Dodeca-2(E),6(E),10(Z)-trien-1-ylnickel(II)-hexafluoroantimonat 3. Zur Darstellung einer Lösung von Hexafluoroantimonsäure in Ether wurden in Analogie zu der für  $\text{HPF}_6$  beschriebenen Method [29] in einem Schlenkgefäß bei  $-20^\circ\text{C}$  ca. 70 ml  $\text{SO}_2$  kondensiert und dann unter Rühren 18.1 g (83.4 mmol)  $\text{SbF}_5$  und 1.7 ml (83.4 mmol) wasserfreie HF hinzugefügt. Die gebildete Lösung wurde tropfenweise mit 10 ml Ether versetzt und dann das  $\text{SO}_2$  im Vakuum abdestilliert. Es verbleibt eine blaßgelbe ölige Flüssigkeit, deren Mindestgehalte zu 10 mmol  $\text{HSbF}_6/2.35$  ml durch Fällung mit Nitron nach der in [30] für  $\text{HPF}_6$  gegebenen Vorschrift ermittelt wurde.

Versetzt die Lösung von 2.0 g (9.1 mmol)  $[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{18})]$  1 in 40 ml Ether unter Rühren bei  $-50^\circ\text{C}$  aus einer Injektionsspritze mit 2.2 ml (9.1 mmol) der Lösung von  $\text{HSbF}_6$  in Ether, so scheidet sich sofort ein dunkelrotes Öl ab. Die überstehende Lösung wird dekantiert und der ölige Rückstand bei  $-78^\circ\text{C}$  in 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst. Anschließend filtriert man bei dieser Temperatur über ca. 4 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und fällt dann das Reaktionsprodukt durch vorsichtige Zugabe von 50 ml Ether bei  $-30$  bis  $-40^\circ\text{C}$ . Nach zweimaligem Umfällen aus Methylenchlorid/Ether erhält man den Komplex analysenrein in Form orangebrauner Kriställchen. Ausbeute: 1.45 g (35% d. Th.).

## Literatur

- 1 R. Taube und U. Schmidt, *Z. Chem.*, 17 (1977) 349.
- 2 R. Taube, J.-P. Gehrke und P. Böhme, *Wiss. Zeitschr. THLM*, 29 (1987) 310.
- 3 R. Taube, J.-P. Gehrke und U. Schmidt, *J. Organomet. Chem.*, 292 (1985) 287.
- 4 R. Taube und J.-P. Gehrke, *J. Organomet. Chem.*, 328 (1987) 393.
- 5 R. Taube, J.-P. Gehrke und R. Radeaglia, *J. Organomet. Chem.*, 291 (1985) 101.
- 6 J.-P. Gehrke, P. Böhme und R. Taube, *Z. Chem.*, 27 (1987) 190.
- 7 B. Bogdanović, P. Heimbach, M. Kröner, G. Wilke, E.G. Hoffmann und J. Brandt, *Liebigs Ann. Chem.*, 727 (1969) 143.
- 8 P.W. Jolly und R. Mynott, *Adv. Organomet. Chem.*, 19 (1981) 286.
- 9 J.-P. Gehrke, Dissertation Promotion A, Merseburg, 1984.
- 10 P.S. Pregosin und L.M. Venanzi, *Helv. Chim. Acta*, 58 (1975) 1548.
- 11 H. Lehmkuhl, A. Rufinska, R. Benn, G. Schroth und R. Mynott, *Liebigs Ann. Chem.*, (1981) 317.
- 12 R. Taube, P. Böhme und J.-P. Gehrke, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 578 (1989) 89.
- 13 E. Breitmaier und W. Voelter, *Monographs in Modern Chemistry*, Vol. 5:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spectroscopy, Verlag Chemie, Weinheim, New York, 1978.
- 14 J.-P. Gehrke, R. Taube, M. Jahn und R. Radeaglia, *Z. Chem.*, 28 (1988) 262, ausführliche Veröffentlichung in Vorbereitung.
- 15 R. Taube, J.-P. Gehrke, P. Böhme und J. Köttnitz, *J. Organomet. Chem.*, 395 (1990) 341.
- 16 L. Porri, in F. Ciardelli und P. Giusti (Eds.), *IUPAC, Structural Order in Polymers*, Pergamon Press, Oxford and New York, 1981, S. 51.
- 17 M. Julemont und Ph. Teyssie, in R. Ugo (Ed.), *Aspects of Homogeneous Catalysis*, Vol. 4, D. Reidel Publ. Co. Dordrecht, Holland 1981, S. 99.
- 18 vgl. [6], ausführliche Veröffentlichung in Vorbereitung.
- 19 P.W. Jolly und G. Wilke, *The Organic Chemistry of Nickel*, Vol. 1, Academic Press, New York, London, 1974, S. 362.
- 20 B. Åkermark und A. Vitagliano, *Organometallics*, 4 (1985) 1275.

- 21 J.-P. Gehrke, Th. Heinrich und R. Taube, unveröffentlicht.
- 22 R.V. Honeychuck und W.H. Hersh, *Inorg. Chem.*, 28 (1989) 2869.
- 23 vgl. [19], S. 359.
- 24 H. Teramae, K. Tanaka und T. Yamabe, *Solide State Commun.*, 44 (1982) 431.
- 25 L.P. Hammett, *Physikalische Organische Chemie*, Akademie-Verlag, Berlin, 1976, S. 121.
- 26 P.W. Jolly und G. Wilke, *The Organic Chemistry of Nickel*, Vol. 2, Academic Press, New York, London, 1975, S. 225.
- 27 B.A. Dolgoplosk, *Sov. Sci. Rev. Sect. B*, 2 (1980) 203.
- 28 R. Taube, U. Schmidt, J.-P. Gehrke und U. Anacker, *J. Prakt. Chem.*, 326 (1984) 1.
- 29 Gmelins *Handbuch der anorganischen Chemie*, 8. Auflage, Phosphor, Teil C, Syst.-Nr. 16, Verlag Chemie, Weinheim 1965, S. 409.
- 30 W. Lange und E. Müller, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 63 (1930) 1062.