

## KOMPLEXKATALYSE

### XXVIII \*. $\eta^3$ -ALLYLBIS(LIGAND)NICKEL(II)-TETRAFLUOROBORATE, [C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>NiL<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub> (L = Me<sub>3</sub>CNC, P(OPh)<sub>3</sub>, P(OThym)<sub>3</sub>, COD<sub>1/2</sub>, SbPh<sub>3</sub>), ALS KATALYSATOREN FÜR DIE STEREOSPEZIFISCHE BUTADIENPOLYMERISATION, EIN BEITRAG ZUR KLÄRUNG DES ANIONENEINFLUSSES IN DER KATALYTISCHEN STRUKTUR-WIRKUNGSBEZIEHUNG

RUDOLF TAUBE\* und JÖRG-PETER GEHRKE

*Technische Hochschule "Carl Schorlemmer" Leuna-Merseburg, Sektion Chemie,  
 DDR-4200 Merseburg (D.D.R.)*

(Eingegangen den 19. Dezember 1986)

#### Summary

To investigate the effect of the anion on the catalytic effect of  $\eta^3$ -allylbis(ligand)nickel(II) complexes [C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>NiL<sub>2</sub>]X, the tetrafluoroborates (X = BF<sub>4</sub>) with L = Me<sub>3</sub>CNC, P(OPh)<sub>3</sub>, P(OThym)<sub>3</sub>, COD<sub>1/2</sub> and SbPh<sub>3</sub> were prepared, characterized by elemental analysis and <sup>13</sup>C NMR spectroscopy, and their catalytic properties compared with the corresponding hexafluorophosphates (X = PF<sub>6</sub>). On account of the stronger coordination of the anion, the tetrafluoroborates show a rather reduced activity and *cis* selectivity, depending on ligand L.

#### Zusammenfassung

Um den Anioneneinfluss auf die katalytische Wirkung von  $\eta^3$ -Allylbis(ligand)nickel(II)-Komplexen [C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>NiL<sub>2</sub>]X bei der stereospezifischen Butadienpolymerisation zu untersuchen, wurden die Tetrafluoroborate (X = BF<sub>4</sub>) mit L = Me<sub>3</sub>CNC, P(OPh)<sub>3</sub>, P(OThym)<sub>3</sub>, COD<sub>1/2</sub> und SbPh<sub>3</sub> dargestellt, durch Elementaranalyse und <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopisch charakterisiert und in ihren katalytischen Eigenschaften mit den entsprechenden Hexafluorophosphaten (X = PF<sub>6</sub>) verglichen.

\* Für XXVII. Mitteilung siehe Lit. 10.

Infolge stärkerer Anionenkoordination zeigen die Tetrafluorborate eine in Abhängigkeit vom Liganden mehr oder weniger verminderte Aktivität bzw. *cis*-Selektivität.

## Einleitung

Der Einfluss des Anions auf die katalytische Aktivität und Selektivität der einfachen neutralligandfreien Allylnickel(II)-Verbindungen  $[C_3H_5NiX]_2$  ( $X = Cl, Br, I, CF_3COO$ ) bei der Katalyse der stereospezifischen 1,4-Polymerisation des Butadiens ist gut bekannt, vgl. dazu die Angaben in Tabelle 1. Die relativ geringe Aktivität dieser strukturell definierten Katalysatoren resultiert aus der besonderen Stabilität der dimeren Ausgangskomplexe, infolge des entsprechend ausgeprägten Koordinationsvermögens der Anionen. Für die unterschiedliche Selektivität gibt es bisher noch keine einheitliche Erklärung [3–5].

Wesentlich aktivere Katalysatoren bilden nach unseren Untersuchungen die  $\eta^3$ -Allylbis(ligand)nickel(II)-hexafluorophosphate [6–8], wenn die Liganden durch Butadien leicht verdrängbar sind. So übertrifft z.B. die katalytische Aktivität der *cis*-Katalysatoren  $[C_3H_5Ni(COD)]PF_6$  und  $[C_3H_5Ni(SbPh_3)_2]PF_6$  unter vergleichbaren Bedingungen die des Trifluoroacetats  $[C_3H_5NiCF_3COO]_2$  um den Faktor 10 bzw. 200 [8].

Im Fall der Bis(ligand)-Komplexe haben wir den inhibierenden Einfluss einer Reihe von Anionen am Beispiel des Bis(triphenylphosphit)-Komplexes  $[C_3H_5Ni(P(OPh_3)_2)X]$  nachgewiesen und auf die Stabilität des gleichgewichtsmässig entstehenden neutralen Monoligandkomplexes  $[C_3H_5Ni(X)L]$  zurückgeführt [10]. Dabei erwies sich bereits das Tetrafluorboratanion  $BF_4^-$ , dessen stärkere Koordination auch aus anderen Arbeiten [11,12] bekannt ist, als deutlich aktivitätsvermindernd. Um die Wirkung dieses Anions auch in Kombination mit anderen Neutralliganden kennenzulernen, haben wir die folgenden  $\eta^3$ -Allylbis(ligand)nickel(II)-tetrafluorborate  $[C_3H_5Ni(Me_3CNC)_2]BF_4$  (**1a**),  $[C_3H_5Ni(P(OPh)_3)_2]BF_4$  (**1b**) [10],  $[C_3H_5Ni(P(OThym)_3)_2]BF_4$  (**1c**),  $[C_3H_5Ni(COD)]BF_4$  (**1d**),  $[C_3H_5Ni(SbPh_3)_2]BF_4$  (**1e**) synthetisiert und in ihren katalytischen Eigenschaften mit den entsprechenden

TABELLE 1

KATALYTISCHE AKTIVITÄT UND SELEKTIVITÄT VON  $[C_3H_5NiX]_2$ -KOMPLEXEN ( $X^- = Cl^-, Br^-, I^-, CF_3COO^-$ ) BEI DER STEREOSPEZIFISCHEN BUTADIENPOLYMERISATION NACH LITERATURANGABEN [1,2]

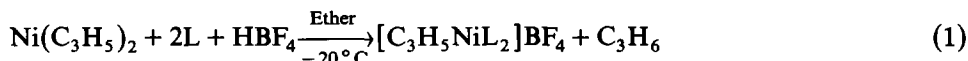
Komplex	Lösungsmittel	T (°C)	$[C_4H_6]_0^a$	Ni/BD	U <sup>b</sup>	1,4- <i>cis</i>	1,4- <i>trans</i>	1,2-PBD <sup>c</sup>
$[C_3H_5NiCl]_2$	Benzen	65	1.8	1/80	0.1	92	6	2
$[C_3H_5NiBr]_2$	Benzen	65	2.6	1/500	2.4	46	53	3
$[C_3H_5NiI]_2$	Benzen	65	2.6	1/500	30	0	95	5
$[C_3H_5NiCF_3COO]_2$	Heptan	55	4.8	1/1600	30	93.5	4.5	2
$[C_3H_5NiCF_3COO]_2$	Toluen	25	4.8	1/960	50	59	40	1

<sup>a</sup> mol l<sup>-1</sup>. <sup>b</sup> U = Umsatzzahl in mol C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>/mol Ni·h berechnet aus Literaturangaben. <sup>c</sup> Selektivität in %.

Hexafluorophosphaten [7,8] verglichen. Erste Angaben über Darstellung und Eigenschaften von **1d** wurden bereits kurz an anderer Stelle mitgeteilt [6].

### Synthese und Charakterisierung der $\eta^3$ -Allylbis(ligand)nickel(II)-tetrafluoroborate

Die Darstellung der Komplexe erfolgte ebenso wie von **1b** [10] in Analogie zu den Hexafluorophosphaten [7,8] durch partielle Protolyse von Bis( $\eta^3$ -allyl)nickel(II) mit einer Lösung von Tetrafluoroborsäure in Ether unter Zusatz von 2 Äquivalenten des Liganden L gemäss Reaktionsgleichung 1:



(L = Me<sub>3</sub>CNC, P(OPh)<sub>3</sub>, P(OThym)<sub>3</sub>, COD<sub>1/2</sub>, SbPh<sub>3</sub>)

Die Komplexe **1a–1e** sind mit Ausnahme von **1d**, das nur kurze Zeit an der Luft unzersetzt gehandhabt werden kann, luftbeständig. In Lösung erfolgt jedoch bei Luft- und Feuchtigkeitszutritt generell Zersetzung, erkennbar an einer Grün- bzw. Entfärbung. Die Komplexe lösen sich mit gelber bis gelbbrauner Farbe sehr gut in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub> und Aceton, weniger gut in THF und Dioxan und sind in Ether schwer- sowie in aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen unlöslich. Zur Reinigung wurden die Komplexe aus den konzentrierten Lösungen mit Ether gefällt, vgl. Tabelle 2.

Die Charakterisierung erfolgte durch Elementaranalyse, gasvolumetrische Propenbestimmung nach Protolyse mit alkalisch-wässriger KCN-Lösung und <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopisch. Für **1d** wurde auch das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum aufgenommen. Tabelle 3 zeigt die chemische Verschiebung  $\delta(\text{C}(i))$  der Signale der Allylkohlenstoffatome C(1,3) und C(2) für die Komplexe **1a–1e** und für die entsprechenden Hexafluorophosphate zum Vergleich. Mit Ausnahme des COD-Komplexes **1d**, bei

TABELLE 2

CHARAKTERISIERUNG DER [C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>NiL<sub>2</sub>]<sub>2</sub>BF<sub>4</sub>-KOMPLEXE **1a–1e**: LÖSUNGSMITTEL ZUR UMKRISTALLISATION, AUSBEUTE (Ansatzgrösse 10 mmol), KRISTALLFARBE, ZERSETZUNGSTEMPERATUR T<sub>z</sub>, ERGEBNISSE DER ELEMENTARANALYSE UND DER GASVOLUMETRISCHEN PROPENBESTIMMUNG

Komplex Nr./Ligand	Umkristal- lisiert aus	Ausbeute (% d. Th.)	Kristall- farbe	T <sub>z</sub> (°C)	Analysen (Gef. (ber.) (%))		C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> mol/Ni
					Ni	E	
<b>1a</b> /Me <sub>3</sub> CNC	THF/Ether	65	braun	88–91	16.62 (16.71)	8.08 <sup>a</sup> (7.93)	0.93
<b>1b</b> /P(OPh) <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /Ether	64	gelb	135–137	7.15 (7.91)	7.59 <sup>b</sup> (7.68)	0.95
<b>1c</b> /P(OThym) <sub>3</sub>	CHCl <sub>3</sub> /Ether	50	gelb	145–146	5.23 (5.16)	5.43 <sup>b</sup> (5.62)	1.10
<b>1d</b> /COD	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /Ether	66	orange	110–115	20.04 (19.92)	–	1.08
<b>1e</b> /SbPh <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /Ether	46	gelb- braun	120	6.51 (6.60)	27.12 <sup>c</sup> (27.32)	0.97

<sup>a</sup> E = N. <sup>b</sup> E = P. <sup>c</sup> E = Sb.

TABELLE 3

CHEMISCHE VERSCHIEBUNG  $\delta(C(i))$  (ppm) DER SIGNALE DER ALLYLKOHLENSTOFF-ATOME C(1,3) UND C(2) IM  $^{13}\text{C}$ -NMR-SPEKTRUM DER KOMPLEXE **1a–1e** UND DER ENTSPRECHENDEN HEXAFLUOROPHOSPHATE

Komplex	$\delta(C(1,3))$	$\delta(C(2))$
$[\text{C}_3\text{H}_5\text{Ni}(\text{CNC}(\text{CH}_3)_2)_2]\text{BF}_4$ ( <b>1a</b> )	69.8	117.2
$[\text{C}_3\text{H}_5\text{Ni}(\text{CNC}(\text{CH}_3)_2)_2]\text{PF}_6$	69.6	117.1
$[\text{C}_3\text{H}_5\text{Ni}(\text{P}(\text{OPh})_2)_2]\text{BF}_4$ ( <b>1b</b> )	73.7	121.5
$[\text{C}_3\text{H}_5\text{Ni}(\text{P}(\text{OPh})_2)_2]\text{PF}_6$	73.4	121.5
$[\text{C}_3\text{H}_5\text{Ni}(\text{P}(\text{OThym})_2)_2]\text{BF}_4$ ( <b>1c</b> )	72.2	119.4
$[\text{C}_3\text{H}_5\text{Ni}(\text{P}(\text{OThym})_2)_2]\text{PF}_6$	72.2	119.5
$[\text{C}_3\text{H}_5\text{Ni}(\text{COD})]\text{BF}_4$ ( <b>1d</b> )	74.8	124.6
$[\text{C}_3\text{H}_5\text{Ni}(\text{COD})]\text{PF}_6$	75.1	125.3
$[\text{C}_3\text{H}_5\text{Ni}(\text{SbPh}_3)_2]\text{BF}_4$ ( <b>1e</b> )	66.1	112.1
$[\text{C}_3\text{H}_5\text{Ni}(\text{SbPh}_3)_2]\text{PF}_6$	66.0	111.5

dem eine geringe Hochfeldverschiebung der Signale auf eine koordinative Wechselwirkung des Anions mit dem Nickel(II) hinweist [10], werden für alle anderen Komplexe praktisch die gleichen chemischen Verschiebungen wie beim entsprechenden Hexafluorophosphat gefunden. Offenbar ist in diesen Fällen die koordinative Bindung des  $\text{BF}_4^-$ -Anions, die aus sterischen Gründen nur senkrecht zur Komplexebene am Nickel(II) erfolgen kann, für den  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopischen Nachweis zu gering. Im COD-Komplex **1d** wird die  $\text{BF}_4^-$ -Koordination auch durch eine Hochfeldverschiebung der Protonensignale für den COD-Liganden und die Allylgruppe im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum angezeigt, vgl. die Angaben in Tabelle 4. Die im Vergleich zum  $\text{Ni}(\text{COD})_2$  und dem freien COD deutlich stärkere Entschirmung der COD-Protonen in den Allylkomplexen spricht für eine Positivierung des COD-Liganden, wie sie bei einer stark polaren Anionenkoordination für den kationischen Komplex  $[\text{C}_3\text{H}_5\text{Ni}(\text{COD})]^+$  zu erwarten ist.

TABELLE 4

CHEMISCHE VERSCHIEBUNG  $\delta(H(i))$  DER PROTONENSIGNALE (in ppm) FÜR DEN COD-LIGANDEN UND DIE ALLYLGRUPPE SOWIE DIE ENTSPRECHENDEN KOPPLUNGSKONSTANTEN (in Hz) IM  $^1\text{H}$ -NMR-SPEKTRUM DER  $[\text{C}_3\text{H}_5\text{Ni}(\text{COD})]\text{X}$ -KOMPLEXE ( $\text{X} = \text{BF}_4, \text{PF}_6$  [9]) (gemessen in Aceton- $d_6$  bezogen auf HMDS, zum Vergleich sind noch die Werte für COD und  $\text{Ni}(\text{COD})_2$  mit angeführt [13])

Anion	CH(COD)	$\text{CH}_2$ (COD)	H(1) <sup>a</sup>	H(2)	H(3)	$J_{12}$	$J_{13}$
$\text{BF}_4^-$	5.83(s)	2.42(s)	6.10(m)	4.43(d)	3.27(d)	7.3	14.7
$\text{PF}_6^-$	5.87(s)	2.53(s)	6.20(m)	4.68(d)	3.25(d)	6.5	13
COD	5.50(s)	2.36(s)					
$\text{Ni}(\text{COD})_2$	4.55(s)	2.02(s)					

<sup>a</sup> H(1) = meso-, H(2) = syn-, H(3) = anti-Proton der Allylgruppe.

### Katalytische Eigenschaften der $\eta^3$ -Allylbis(ligand)nickel(II)-tetrafluoroborate bei der stereospezifischen Butadienpolymerisation

Die katalytischen Eigenschaften der Komplexe **1a–1e** wurden in Toluol bzw. Benzen unter Standardbedingungen bei 25 bzw. 50 °C ermittelt. Nach Zugabe des Butadiens lösen sich die Komplexe in den aromatischen Lösungsmitteln innerhalb von 5–10 Min unter Bildung gelber bzw. gelborangefarbener Lösungen vollständig auf. Nach Beendigung der Reaktion erhält man mehr oder weniger viskose klare Lösungen ohne Anzeichen einer Zersetzung. Die Isolierung des Polybutadiens erfolgt in der üblichen Weise durch Eingiessen der Reaktionslösung in Methanol, dem als Stabilisator etwas Jonol zugesetzt wird. Bis auf den Isonitrilkomplex **1a**, für den auch nach einer Reaktionszeit von 12 h bei 50 °C keine katalytische Aktivität nachgewiesen werden konnte, erwiesen sich alle Komplexe als katalytisch aktiv. Tabelle 5 zeigt die unter den angegebenen Reaktionsbedingungen erhaltenen Polybutadienausbeuten, die Umsatzzahl in mol Butadien pro mmol Ni und Stunde als Mass der Aktivität und die Mikrostruktur des isolierten und durch Umfällung aus Benzen/Methanol gereinigten Polymeren. Zum Vergleich sind die für die entsprechenden Hexafluorophosphate erhaltenen Ergebnisse [7,8] mit angeführt. In Abhängigkeit vom Neutralliganden L tritt bei den Tetrafluoroboraten durchweg eine mehr oder weniger grosse Erniedrigung der katalytischen Aktivität und ausser beim P(OPh)<sub>3</sub>-Komplex **1b** auch eine deutliche Verminderung der *cis*-Selektivität ein. Offensichtlich ist diese Veränderung der katalytischen Wirkung auf einen kombinierten Einfluss von Anion und Neutralligand zurückzuführen.

#### Diskussion

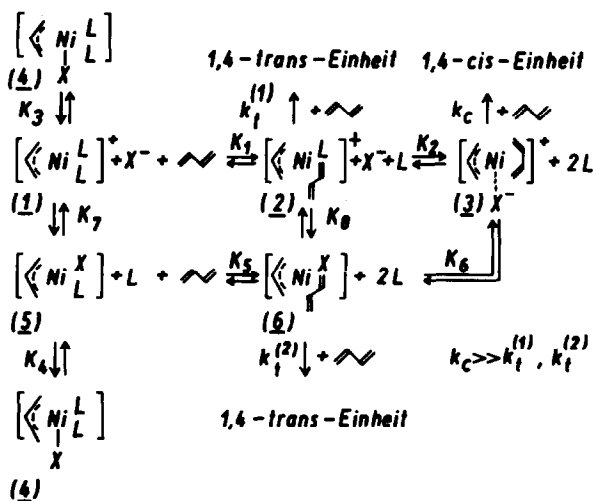
Um den vom Liganden abhängigen Einfluss des Anions auf die katalytische Wirkung der Allylbis(ligand)nickel(II)-Komplexe [C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>NiL<sub>2</sub>]X zu verstehen, müssen die für Nickel(II) im low-spin-Zustand gegebenen Koordinationsmöglich-

TABELLE 5

KATALYTISCHE AKTIVITÄT UND SELEKTIVITÄT DER TETRAFLUOROBORATE [C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>NiL<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub> (**1a–1e**) UND DER ENTSPRECHENDEN HEXAFLUOROPHOSPHATE NACH [6–10] IN TOLUOL UNTER STANDARDBEDINGUNGEN ([Ni] 2.5 · 10<sup>-3</sup> M, [C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>]<sub>0</sub> 2 M, Ni/C<sub>4</sub>H<sub>6</sub> = 1/800 in 50 ml Lösungsmittel) UND MIKROSTRUKTUR DER POLYMEREN (%) 1,4-*cis*-, 1,4-*trans*- UND 1,2-POLYBUTADIEN

Komplex	T (°C)	t (h)	A <sup>a</sup>	U <sup>b</sup>	1,4- <i>cis</i>	1,4- <i>trans</i>	1,2
[C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> Ni(CNC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]BF <sub>4</sub> ( <b>1a</b> )	50	12	–	–	–	–	–
[C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> Ni(CNC(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]PF <sub>6</sub>	50	12	–	–	–	–	–
[C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> Ni(P(OPh) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]BF <sub>4</sub> ( <b>1b</b> )	50	6	7	0.01	3	93	4
[C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> Ni(P(OPh) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]PF <sub>6</sub>	50	3	58	0.15	4	96	–
[C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> Ni(P(OThym) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]BF <sub>4</sub> ( <b>1c</b> )	25	3	30	0.1	52	38	10
[C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> Ni(P(OThym) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]PF <sub>6</sub>	25	3	56	0.2	66	26	8
[C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> Ni(COD)]BF <sub>4</sub> ( <b>1d</b> )	25	12	42	0.05	63	37	–
[C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> Ni(COD)]PF <sub>6</sub>	25	1.5	83	0.5	85	13	2
[C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> Ni(SbPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]BF <sub>4</sub> ( <b>1e</b> )	25	1	56	0.5	82	15	3
[C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> Ni(SbPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]PF <sub>6</sub>	25	0.1	98	10	91	6	3

<sup>a</sup> A = Ausbeute an Polybutadien (%). <sup>b</sup> U = Umsatzzahl in mol C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>/mmol Ni · h.



SCHEMA 1. Bildungsreaktionen und Struktur der katalytisch aktiven Butadienkomplexe für die Katalyse der stereospezifischen 1,4-Polymerisation des Butadiens durch  $\eta^3$ -Allylbis(ligand)nickel(II)-Komplexe  $[C_3H_5NiL_2]X$  unter Berücksichtigung der möglichen Anionenkoordination.

keiten des Anions senkrecht zur Komplexebene und in der Komplexebene für die Bildung der katalytisch aktiven Butadienkomplexe entsprechend dem in Schema 1 wiedergegebenen Reaktionsschema berücksichtigt werden [6,10].

Danach hängt die katalytische Aktivität von der Konzentration und Reaktivität der drei strukturell unterschiedlichen Butadienkomplexe 2, 6 und 3 ab und kann sowohl durch die Anionenkoordination am Bis(ligand)-Komplex 1 unter Bildung des Neutralkomplexes 4 als auch unter Ligandsubstitution und Bildung des ebenfalls inaktiven neutralen Monoligandkomplexes 5 vermindert bzw. völlig unterdrückt werden. Konzentration und Reaktivität der durch Ligandsubstitution entstehenden  $\eta^2$ -Butadienkomplexe 2 und 6 bestimmen die *trans*- und die des ligandfreien  $\eta^4$ -Butadienkomplexes 3 die *cis*-Selektivität. Bei den kationischen Komplexen 2 und 3 ist grundsätzlich noch mit einer Koordination des Anions in *z*-Richtung zu rechnen, die jedoch infolge der abstossenden Wirkung des im planaren low-spin-Nickel(II)-Komplex doppelt besetzten  $d_{z^2}$ -Orbitals wesentlich schwächer als die Bindung in der Komplexebene über das unbesetzte  $d_{x^2-y^2}$ -Orbital ist. Dementsprechend wird die Bildung des für die *cis*-Selektivität verantwortlichen Komplexes 3 ausser durch die vollständige Substituierbarkeit des Neutralliganden L gemäss Gleichgewicht  $K_2$  noch durch die Verdrängbarkeit des Anions X aus der *xy*-Ebene in die *z*-Achse des Komplexes gemäss Gleichgewicht  $K_6$  unter Chelatkoordination des Butadiens bestimmt.

Da die Polarität der koordinativen Ni-X-Bindung generell ausser mit der Elektronegativität des Anions auch mit der Donatorwirkung und der sterischen Hinderung durch die Liganden ansteigt, kann man eine in der Reihenfolge der Komplexe  $1 < 2 < 3$  zunehmende Anionenkoordination erwarten. Der Ligandeneinfluss auf die Polarität der Ni-X-Bindung ist für den Komplextyp 1 bzw. 4 durch den röntgenstrukturanalytisch ermittelten Anstieg im Bindungsabstand bei den Komplexen  $[2-CH_3C_3H_4Ni(Ph_2PCH_2CH_2PPh_2)Br]$  ( $d(Ni-Br)$  2.671 Å) [14] und

$[\text{C}_3\text{H}_5\text{Ni}(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_2]\text{Cl}$  ( $d(\text{Ni}-\text{Cl})$  3.445 Å) [15] experimentell belegt. Bei den Tetrafluoroboraten **1a–1e** liess sich die Koordination des Anions NMR-spektroskopisch nur für den COD-Komplex **1d** nachweisen. Das steht in Einklang mit der relativ niedrigen effektiven Donatorwirkung des COD-Liganden, vgl. dazu die Tieffeldverschiebung der Allylsignale im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum in Tabelle 3. Daraus ergibt sich für **1d** eine entsprechend grössere Lewis-Acidität des Zentralatoms und die stärkere Anionenkoordination.

Das Kation  $[\text{C}_3\text{H}_5\text{Ni}(\text{COD})]^+$  ist hinsichtlich der Elektronendichteverteilung direkt mit dem Katalysatorkomplex **3** vergleichbar, für den deshalb ebenfalls eine Anionenkoordination in  $z$ -Richtung anzunehmen ist. Diese verändert jedoch die sterischen Gegebenheiten für die Einschubreaktion in **3** prinzipiell nicht und sollte deshalb auch die *cis*-Selektivität nicht beeinflussen. Dagegen führt die Anionenkoordination in der  $xy$ -Ebene gemäss Formelbild **6** zu strukturell anderen, mit dem Monoligandkomplex **2** vergleichbaren Koordinationsverhältnissen für die Einschubreaktion, die die *trans*-Selektivität bedingen.

Nach unseren Untersuchungen ist für die *cis*-Selektivität eine über den thermodynamischen Reaktivitätsunterschied zwischen *anti*- und *syn*-Form hinausgehende höhere Reaktivität der *anti*-Form im Katalysatorkomplex **3** und für die *trans*-Selektivität eine entsprechend grössere Reaktivität der *syn*-Form in den Katalysatorkomplexen **2** und **6** von entscheidender Bedeutung, die sich jeweils aus den sterisch unterschiedlichen Voraussetzungen für die Einschubreaktion mit der  $\pi$ -gebundenen Allylgruppe ergibt [16,17].

Zugleich bewirkt die Anionenkoordination in der  $xy$ -Ebene eine Gleichgewichtsverschiebung in Richtung auf den katalytisch inaktiven neutralen Monoligandkomplex **5**. Aus der entsprechend geringeren Konzentration des Katalysatorkomplexes **3** und auch von **2** und **6** folgt die Abnahme der *cis*-Selektivität und der katalytischen Aktivität, die man bei den Tetrafluoroboraten **1b–1e** im Vergleich zu den entsprechenden Hexafluorophosphaten findet.

Die katalytische Inaktivität des Isonitrilkomplexes **1a** ist wie beim Hexafluorophosphat [8] eine Folge der zu grossen Stabilität des Bis(ligand)-Komplexes **1**, d.h. der Nichtverdrängbarkeit des Isonitrilliganden. Während bei den Komplexen **1b**, **1d** und **1e** die katalytische Aktivität im Vergleich zu den Hexafluorophosphaten um etwa eine Grössenordnung abnimmt, sinkt im Fall des Thymylphosphit-Komplexes **1c** die Aktivität nur ungefähr auf die Hälfte. Möglicherweise bedingt die relativ grosse Raumerfüllung dieses Liganden [7] durch sterische Hinderung eine geringere Stabilität des neutralen Monoligandkomplexes **5**, so dass die inhibierende Wirkung des  $\text{BF}_4^-$  weniger ausgeprägt ist. Die trotz der nur relativ geringen Aktivitätsverminderung eintretende deutliche Erhöhung der *trans*-Selektivität ergibt sich zwanglos aus der im Vergleich zum Hexafluorophosphat sicher grösseren Konzentration des Anion- $\eta^2$ -Butadien-Komplexes (**6**), der durch entsprechende Verschiebung des Gleichgewichts  $K_6$  aus **3** entsteht und zusätzlich zum kationischen Monoligandkomplex **2** ebenfalls *trans*-Einheiten erzeugt. Damit wird auch der kombinierte Einfluss von Neutralligand und Anion auf die katalytische Aktivität und Selektivität im Prinzip verständlich.

### Experimentelles

Die Synthese der Komplexe **1a–1e** und von  $\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_5)_2$  [18] erfolgte unter reinstem Argon mit der von Herzog et al. [19] beschriebenen Arbeitstechnik. Zur

Lösungsmittelreinigung, Durchführung der Analysen und der Polymerisationsversuche vgl. [7,8]. Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren wurden bei Zimmertemperatur mit einem Spektrometer der Firma Bruker HX 90 R bei 22.635 MHz unter  $^1\text{H}$ -Breitbandentkopplung in  $\text{CDCl}_3$  bzw.  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen. Als interner Standard diente das jeweilige Lösungsmittel  $\text{CDCl}_3 = 77.0$  ppm,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2 = 53.8$  ppm).

### Darstellungsvorschriften

#### $\eta^3$ -Allylbis(*t*-butylisocyanid)nickel(II)-tetrafluoroborat (**1a**)

1.4 g  $\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_5)_2$  (10 mmol) werden unter Argon in 100 ml Ether bei  $-25^\circ\text{C}$  gelöst und unter Rühren mit 250 mg *t*-Butylisocyanid versetzt. Zu der gelben Lösung gibt man mit einer Injektionsspritze 1.4 ml  $\text{HBF}_4 \cdot \text{OEt}_2$  (10 mmol) rasch zu, wobei innerhalb kurzer Zeit ein gelbbrauner, feinteiliger Niederschlag ausfällt. Dieser wird nach Erwärmen der Reaktionslösung auf Raumtemperatur über eine G3-Fritte abfiltriert, mit 30 ml Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Durch zweimaliges Umkristallisieren aus THF mit Ether erhält man ein analysenreines Produkt.

Ausbeute: 2.2 g (65% d. Th.)

#### $\eta^3$ -Allylbis(trithymylphosphit)nickel(II)-tetrafluoroborat (**1c**)

1.4 g  $\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_5)_2$  (10 mmol) und 12.0 g (25 mmol)  $\text{P}(\text{OThym})_3$  werden bei  $-25^\circ\text{C}$  in 150 ml Ether gelöst und unter Rühren 1.4 ml  $\text{HBF}_4 \cdot \text{OEt}_2$  (10 mmol) hinzugefügt. Die Säure löst sich langsam auf und gleichzeitig fällt ein feinteiliger gelber Niederschlag aus. Dieser wurde nach Erwärmen auf Raumtemperatur abfiltriert, zweimal aus  $\text{CHCl}_3$  durch Zugabe von Ether umkristallisiert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 5.7 g (55% d. Th.)

#### $\eta^3$ -Allylbis(trithymylphosphit)nickel(II)-tetrafluoroborat (**1c**)

1.4 g  $\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_5)_2$  (10 mmol) und 12.0 g (25 mmol)  $\text{P}(\text{OThym})_3$  werden bei  $-25^\circ\text{C}$  in 150 ml Ether gelöst und unter Rühren 1.4 ml  $\text{HBF}_4 \cdot \text{OEt}_2$  (10 mmol) hinzugefügt. Die Säure löst sich langsam auf und gleichzeitig fällt ein feinteiliger gelber Niederschlag aus. Dieser wurde nach Erwärmen auf Raumtemperatur abfiltriert, zweimal aus  $\text{CHCl}_3$  durch Zugabe von Ether umkristallisiert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 5.7 g (50% d. Th.)

#### $\eta^3$ -Allylbis(triphenylstibin)nickel(II)-tetrafluoroborat (**1e**)

1.4 g  $\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_5)_2$  (10 mmol) und 7.8 g  $\text{SbPh}_3$  (22 mmol) löst man bei  $-25^\circ\text{C}$  in 120 ml Ether. Zu dieser Lösung werden unter Rühren 1.4 ml  $\text{HBF}_4 \cdot \text{OEt}_2$  (10 mmol) gegeben. Nach ca. 2 min fällt ein roter Niederschlag aus, der sich beim Erwärmen auf Raumtemperatur nach gelbbraun verfärbt. Zur Reinigung kristallisiert man zweimal aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  durch Zusatz von Ether aus. Der Komplex wird in Form kleiner, gelbbrauner Kristalle isoliert.

Ausbeute: 4.1 g (46% d. Th.)

### Literatur

- 1 A.M. Lazutkin, V.A. Vashkevich, S.S. Medvedev und V.N. Vasiliev, Dokl. Akad. Nauk, 175 (1967) 859.



- 2 P. Hadjiandreou, M. Julemont und P. Teyssie, *Macromolecules*, 17 (1984) 2455.
- 3 B.A. Dolgoplosk, *Sov. Sci. Rev. Sect. B.*, 2 (1980) 203.
- 4 R. Warin, M. Julemont und P. Teyssie, *J. Organomet. Chem.*, 185 (1980) 413.
- 5 L. Porri, in F. Ciardelly und P. Giusti (Hrsg.), *IUPAC, Structural Order in Polymers*, Pergamon Press, Oxford, New York, 1981, S. 51.
- 6 R. Taube und U. Schmidt, *Z. Chem.*, 17 (1977) 349.
- 7 R. Taube, U. Schmidt, J.-P. Gehrke und U. Anacker, *J. Prakt. Chem.*, 326 (1984) 1.
- 8 R. Taube, J.-P. Gehrke und U. Schmidt, *J. Organomet. Chem.*, 292 (1985) 287.
- 9 U. Schmidt, Dissertation, Merseburg, 1977.
- 10 R. Taube und J.-P. Gehrke, *J. Organomet. Chem.*, 327 (1987) 419.
- 11 M.R. Rosenthal, *J. Chem. Educ.*, 50 (1973) 331.
- 12 K.H. Stinkel, G. Urban und W. Beck, *J. Organomet. Chem.*, 252 (1983) 187.
- 13 B. Bogdanovic, M. Kröner und G. Wittig, *Liebigs Ann. Chem.*, 699 (1966) 1.
- 14 M.R. Churchill und T.A. O'Brien, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1968) 246; M.R. Churchill und T.A. O'Brien, *J. Chem. Soc. A*, (1970) 206.
- 15 A. Sirigu, *Inorg. Chem.*, 9 (1970) 2245.
- 16 R. Taube, J.-P. Gehrke und R. Radechia, *J. Organomet. Chem.*, 291 (1985) 101.
- 17 R. Taube, J.-P. Gehrke und P. Böhme, Veröffentlichung in Vorbereitung.
- 18 G. Wilke und B. Bogdanović, *Angew. Chem.*, 73 (1961) 756;  
B. Bogdanović, Dissertation, Technische Hochschule Aachen, 1962.
- 19 S. Herzog und J. Dehnert, *Z. Chem.*, 4 (1964) 1; S. Herzog, J. Dehnert und K. Lühder in H.B. Jonassen und A. Weissberger (Hrsg.), *Technique of Inorganic Chemistry*, Vol. VII, New York, 1968, S. 119–149.