

Komplekkatalyse

XXIX *. Kationische Allylbis(ligand)nickel(II)-hexafluorophosphate $[C_3H_5NiL_2]PF_6$ und die Kombination $[C_3H_5Ni(Br)P(OThym)_3]/Et_2AlCl$ als Katalysatoren für die Propendimerisation

Entscho Balbolov, Magdalena Mitkova, Kurty Kurtev

Chemisch-Technologische Hochschule "Prof. Dr. A. Zlatarov" 8010 Burgas (Bulgarien)

Jörg-Peter Gehrke und Rudolf Taube *

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

(Eingegangen den 3. März, 1988)

Abstract

The cationic allylbis(ligand)nickel(II) complexes $[C_3H_5NiL_2]PF_6$ with $L = P(OPh)_3$, $P(OThym)_3$ and $SbPh_3$ were found to be efficient catalysts for the oligomerization of propene under a 10 bar pressure of the monomer. The main products are dimers, and specifically the methylpentenes. The $[C_3H_5Ni(Br)P(OThym)_3]/Et_2AlCl$ system catalyzes propene dimerization at atmospheric pressure with high activity, and selectivity similar to that of the cationic allylbis(ligand)-nickel(II) complexes. In a kinetic analysis the rate law and the activation parameters ΔH^\ddagger and ΔS^\ddagger were determined for the propene dimerization with this catalytic system.

Zusammenfassung

Die kationischen Allylbis(ligand)nickel(II)-Komplexe $[C_3H_5NiL_2]PF_6$ mit $L = P(OPh)_3$, $P(OThym)_3$ und $SbPh_3$ haben sich bei einem Monomerdruck von 10 bar als wirksame Katalysatoren für die Propenoligomerisation erwiesen. Als Hauptprodukte entstehen Dimere des Propens, vor allem Methylpentene. Die Kombination $[C_3H_5Ni(Br)P(OThym)_3]/Et_2AlCl$ katalysiert die Propendimerisation bereits bei

* XXVIII. Mitteilungen vgl. Ref. 12.

Normaldruck mit einer hohen Aktivität und einer ähnlichen Selektivität wie die kationischen Allylbis(ligand)nickel(II)-Komplexe. In einer kinetische Analyse wurde das Geschwindigkeitsgesetz und die Aktivierungsparameter ΔH^\ddagger und ΔS^\ddagger für die Propendimerisation mit diesem Katalysatorsystem ermittelt.

Einleitung

Für die Synthese technisch interessanter Kohlenwasserstoffe im Bereich C_6 – C_{12} durch Oligomerisation von einfachen Olefinen wie Ethen und Propen sind eine Vielzahl von metallorganischen Komplexkatalysatoren bekannt [1].

Die nickelkomplexkatalysierte Linearoligomerisation von Olefinen, insbesondere die Propendimerisierung mit Allylmonoligandnickel(II)halogeniden $[C_3H_5Ni(X)L]$ ($X = Cl, Br$; $L = PR_3, P(OR)_3$) als Prä- und einer Lewis-Säure, wie z.B. $EtAlCl_2$, als Kokatalysator, ist von Wilke und Mitarbeitern umfassend untersucht worden [2–5]. Aktivität und Selektivität dieser Katalysatoren können durch die Liganden L, das Anion X und die Art und Konzentration der Lewis-Säure gesteuert werden. Tkatchenko et al. haben die Eignung kationischer Allylbis(ligand)nickel(II)-Komplexe $[2-RC_3H_4NiL_2]PF_6$ ($R = Me, Ph$; $L = PPh_3, 1/2 COD, THF$) für die Katalyse der Ethenoligomerisation beschrieben [6].

Im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen zur katalytischen Struktur-Wirkungsbeziehung bei der allylnickelkomplexkatalysierten Butadienpolymerisation [7,8] haben wir erstmalig eine Reihe kationischer Allylbis(ligand)nickel(II)-Komplexe $[C_3H_5NiL_2]X$ ($X = PF_6, BF_4$) ($L = P(OR)_3, P(OAr)_3, PPh_3, AsPh_3, SbPh_3, MeCN, Me_3CNC, 1/2 COD$) und phosphithaltiger Allylbromomonoligandnickel(II)-Komplexe $[C_3H_5Ni(L)Br]$ ($L = P(O-i-Pr)_3, P(OPh)_3, P(OThym)_3, P(O-o-t-BuPh)_3$) dargestellt und ihre katalytischen Eigenschaften gegenüber Butadien ermittelt [9–12]. Einige der Bis(ligand)-Komplexe, und zwar mit $L = P(OPh)_3, P(OThym)_3, SbPh_3$ und $1/2 COD$, erwiesen sich auch gegenüber Ethen als katalytisch sehr aktiv, wobei hauptsächlich C_4 - und C_6 -Alkene erhalten wurden [13]. In der vorliegenden Arbeit berichten wir über die Eignung der kationischen Komplexe $[C_3H_5Ni(P(OPh)_3)_2]PF_6$ (I), $[C_3H_5Ni(P(OThym)_3)_2]PF_6$ (II) und $[C_3H_5Ni(SbPh_3)_2]PF_6$ (III) als Katalysatoren für die Propenoligomerisation und die Ergebnisse einer kinetischen Analyse dieser Reaktion mit dem Katalysatorsystem $[C_3H_5Ni(Br)-P(OThym)_3]/Et_2AlCl$ (IV). Die Untersuchungen bilden einen Beitrag zur weiteren Klärung der katalytischen Struktur-Wirkungsbeziehung.

Katalyse der Propenoligomerisation mit den Allylbis(ligand)nickel(II)-Komplexen $[C_3H_5NiL_2]PF_6$ (I–III)

Die Katalyseversuche wurden unter Argon mit jeweils 0.6 mmol der Katalysatorkomplexe I–III gelöst in 30 ml Methylenchlorid bei einem Monomerdruck von 1 MPa und 293 K durchgeführt.

Wie aus den in Tabelle 1 und 2 wiedergegebenen Ergebnissen hervorgeht, zeigen alle drei Komplexe eine beachtliche katalytische Aktivität, die in Abhängigkeit vom Liganden L in der Reihe $P(OPh)_3 < P(OThym)_3 < SbPh_3$ stark ansteigt. In der gleichen Reihenfolge nimmt jedoch die Stabilität der Komplexe unter den Reaktionsbedingungen ab. Beim $SbPh_3$ -Komplex III beginnt die Zersetzung bereits

Tabelle 1

Katalytische Aktivität der $[C_3H_5NiL_2]PF_6$ -Komplexe I–III und der Kombination IV für die Oligomerisation von Propen. Monomerdruck p , Reaktionszeit t_R , Beginn der Katalysatorzersetzung t_Z , Ausbeute an Dimeren und höheren Oligomeren und Umsatzzahl U in mol Propen pro mmol Ni · h, Reaktionsbedingungen vgl. Text

Komplex Nr./Ligand L	p (MPa)	t_R (h)	t_Z (min)	C_6 -Ausbeute (g (%))	höhere Oligomere (g (%))	U
I/ $P(OPh)_3$	1	4	120	11(91)	1(9)	0.2
II/ $P(OThym)_3$	1	1	20	30.5(82)	6.6(18)	4.4
III/ $SbPh_3$	1	1	5	22(83)	4.5(17)	12.6
IV/ $P(OThym)_3$	0.1	0.8	50	44.7(92)	4.1(8)	1.4

nach 5 min erkenntlich an der Farbänderung der Reaktionslösung von rot nach schwarz, und gleichzeitig geht die katalytische Aktivität stark zurück. Der $P(OThym)_3$ -Komplex II zersetzt sich erst nach einer Reaktionszeit von 20 min, während der $P(OPh)_3$ -Komplex I die Propenoligomerisation über einen längeren Zeitraum mit konstanter Geschwindigkeit katalysiert und eine Zersetzung unter Entfärbung der gelben Reaktionslösung erst nach 2 h zu erkennen ist.

Die reaktiveren Komplexe II und III bilden einen grösseren Anteil an höheren Oligomeren, der jeweils doppelt so hoch wie beim $P(OPh)_3$ -Komplex I ist. Dagegen ergeben sich für die Isomerenverteilung in der C_6 -Fraktion zwischen den drei Komplexkatalysatoren keine grösseren Unterschiede. Mit wachsender Aktivität deutet sich eine geringe Zunahme des n-Hexen-Anteiles an, und für den Komplex II mit dem räumlich anspruchsvollsten Liganden ergibt sich ein höherer 4-Methylpenten- und 2,3-Dimethylbuten-Anteil. In jedem Fall resultiert als Hauptprodukt

Tabelle 2

Katalytische Selektivität der $[C_3H_5NiL_2]PF_6$ -Komplexe I–III und der Kombination IV für die Oligomerisation von Propen, Produktmengen in Prozent

Reaktionsprodukt	I	II	III	IV
4-Methylpent-1-en	0.2	1.3	0.3	0.7
4-Methylpent-Z-2-en	1.3	5.0	0.6	^a
4-Methylpent-E-2-en	11.6	15.2	10.1	21.3
2-Methylpent-1-en	7.5	13.0	8.1	6.8
2-Methylpent-2-en	62.4	43.7	59.8	43.4
Methylpentene	83.0	78.2	78.9	72.2 ^a
Hex-E-2-en	5.1	7.2	7.8	8.0
Hex-Z-2-en	5.6	4.7	6.0	3.9
Hex-3-en	2.3	2.6	2.8	2.9
n-Hexene	13.0	14.5	16.6	14.8
2,3-Dimethylbut-1-en	1.4	6.0	1.8	9.9 ^a
2,3-Dimethylbut-2-en	2.6	1.3	2.7	3.1
2,3-Dimethylbutene	4.0	7.3	4.5	13.0 ^a

^a 4-Methylpent-Z-2-en und 2,3-Dimethylbut-1-en im Gaschromatogramm nicht getrennt registriert.

das 2-Methylpent-2-en, und die Gesamtausbeute an Methylpentenen, die als Ausgangsstoffe für die Oxosynthese und als Vergaserkraftstoffzusatz von Interesse sind, beträgt ca. 80%.

Katalytische Eigenschaften der Kombination $[\text{C}_3\text{H}_5\text{Ni}(\text{Br})\text{P}(\text{OThym})_3]/\text{Et}_2\text{AlCl}$ gegenüber Propen

Die Katalysatorkombination IV besitzt im Vergleich zu den kationischen Komplexen I–III einige für praktische Zwecke wichtige Vorteile. Die katalytische Aktivität ist bereits unter Normaldruck sehr hoch und durch die Anwendung von Et_2AlCl im Überschuss lassen sich Störungen der Katalyse durch Luft- und Feuchtigkeitsspuren in einfacher Weise ausschließen.

Die Katalyseversuche wurden mit einer Lösung von 0.3 mmol $[\text{C}_3\text{H}_5\text{Ni}(\text{Br})\text{P}(\text{OThym})_3]$ in 40 ml Chlorbenzen unter Zusatz von 4.8 mmol Et_2AlCl ($\text{Ni}/\text{Al} = 1/16$) bei 283 K und 0.1 MPa durchgeführt. Nach 50 min wurde der Versuch abgebrochen und das Reaktionsgemisch destilliert. Wie aus den in Tabelle 1 und 2 mit angeführten Ergebnissen hervorgeht, besitzt die Kombination IV eine katalytische Aktivität, die ungefähr der des Katalysators II bei 1 MPa Propendruck entspricht. Hinsichtlich der Selektivität zeigen II und IV keine wesentlichen Unterschiede.

Da das Katalysatorsystem IV unter den angegebenen Reaktionsbedingungen über ca. 50 min keine sichtbaren Zersetzungerscheinungen zeigte, war eine kinetische Analyse des Reaktionsverlaufes möglich. Kinetische Untersuchungen der

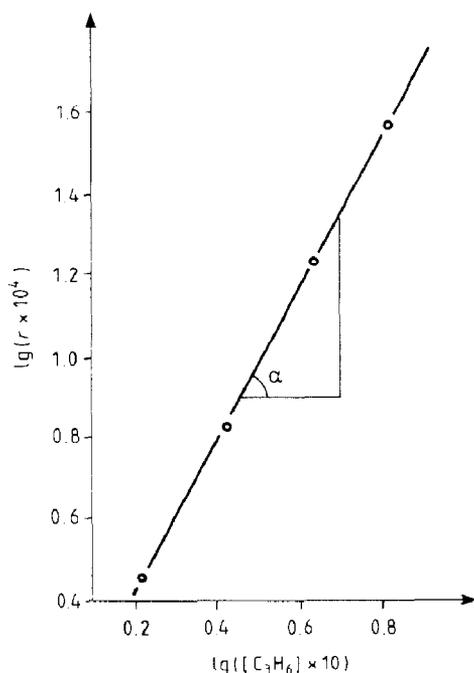


Fig. 1. Logarithmische Darstellung der Reaktionsgeschwindigkeit (Geschwindigkeit der Propenaufnahme) in Abhängigkeit von der Propenkonzentration $\text{tg } \alpha = n = 1.9 \approx 2$. $[\text{C}_3\text{H}_5\text{Ni}(\text{Br})\text{P}(\text{OThym})_3]$ -Einwaage: 4×10^{-6} mol; $\text{Ni}/\text{Al} = 1/125$, in 20 ml Chlorbenzen; T 293 K.

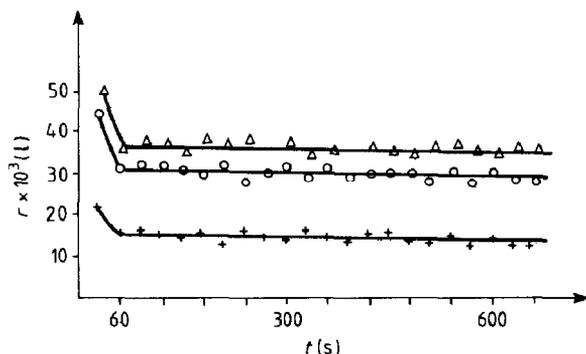


Fig. 2. Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit r in Liter Propen von der Reaktionszeit t (s) in propengesättigter Lösung für die Katalysatorkonzentrationen bei drei unterschiedlichen Temperaturen. + $C_{\text{Kat}} = 2 \times 10^{-6}$ mol in 20 ml Chlorbenzen bei 273 K; \circ $C_{\text{Kat}} = 4 \times 10^{-6}$ mol in 20 ml Chlorbenzen bei 283 K; Δ $C_{\text{Kat}} = 4 \times 10^{-6}$ mol in 20 ml Chlorbenzen bei 293 K.

Propendimerisation an Katalysatorsystemen vom Wilke-Typ $[\text{C}_3\text{H}_5\text{Ni}(\text{Br})\text{L}]/\text{Et}_2\text{AlCl}$ sind bis jetzt noch nicht beschrieben [1]. Onsager und Mitarb. fanden, dass bei der Propendimerisation mit dem System $(\eta^4\text{-(CH}_3)_4\text{C}_4\text{NiCl})_2/\text{PBU}_3/\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ die Reaktionsgeschwindigkeit der Katalysatorkonzentration und dem Quadrat der Propenkonzentration proportional ist [14]. Für die Propendimerisation mit den Katalysatorsystem $\text{Ni}(\text{acac})_2/\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3/\text{PPh}_3$ wurden verschiedene Geschwindigkeitsgesetze ermittelt [15,16]. Die Ergebnisse unserer kinetischen Messungen und die jeweiligen Versuchsbedingungen sind in Fig. 1–3 und Tabelle 3 angegeben. Figur 1 zeigt in logarithmischer Darstellung die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Propenkonzentration, die durch Verdünnung des Propens mit Argon variiert wurde.

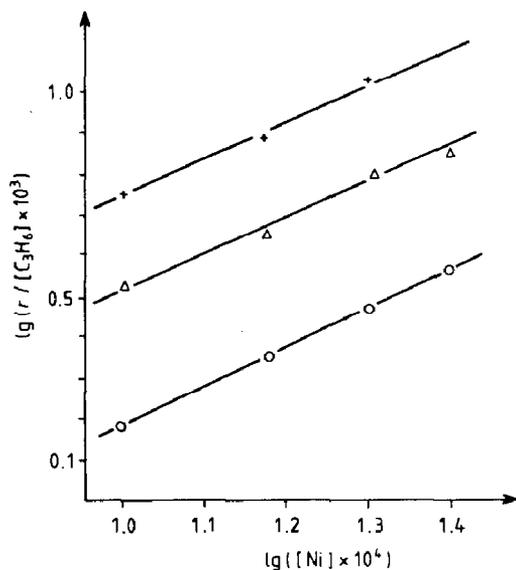


Fig. 3. Logarithmische Darstellung der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit in propengesättigter Lösung von der Katalysatorkonzentration im Bereich von $1\text{--}2,5 \times 10^{-4}$ mol l^{-1} für drei verschiedene Temperaturen (\circ 273 K; Δ 283 K; + 293 K); $\text{tg } \alpha = n = 0,93 \approx 1$.

Tabelle 3

Kinetische Daten zur Propenoligomerisation in Chlorbenzen mit der Katalysatorkombination $[\text{C}_3\text{H}_5\text{Ni}(\text{Br})\text{P}(\text{OThym})_3]/\text{Et}_2\text{AlCl}$ (IV) ($\text{Ni}/\text{Al} = 1/125$) ($t = \text{Reaktionszeit in s}$)

T (K)	$[\text{Ni}] \times 10^4$ (mol l^{-1})	$r \times 10^3$ ($\text{mol l}^{-1} \text{s}^{-1}$)	$[\text{C}_3\text{H}_6]$ (mol l^{-1})	$r/[\text{C}_3\text{H}_6]^2 \times 10^3$ ($\text{l mol}^{-1} \text{s}^{-1}$)	$k_{\text{exp}} \pm t_s(k_{\text{exp}})^a$ ($\text{l}^2 \text{mol}^{-2} \text{s}^{-1}$)
273	1.0	1.2	0.88	1.55	15.0 ± 0.6
	1.5	1.8	0.88	2.32	
	2.0	2.3	0.88	2.97	
	2.5	2.9	0.88	3.74	
283	1.0	1.5	0.66	3.44	30.7 ± 0.9
	1.5	2.0	0.66	4.59	
	2.0	2.7	0.66	6.20	
	2.5	3.2	0.66	7.35	
293	1.0	1.2	0.46	5.67	53.4 ± 1.0
	1.5	1.6	0.46	7.56	
	2.0	2.3	0.46	10.87	

^a $t_s(k_{\text{exp}}) = \text{Vertrauensintervall } (t_\alpha = 0.05)$.

Nach dem allgemeinen Geschwindigkeitsgesetz (1) ergibt sich in der üblichen Weise entsprechend den Beziehungen (2) und (3) aus dem Anstieg der Kurve in Fig. 1 $\text{tg } \alpha = n = 1.9$ eine Reaktion 2. Ordnung hinsichtlich der Propenkonzentration.

$$r = k'_{\text{exp}} \cdot C_{\text{C}_3\text{H}_6}^n \quad (1)$$

$$\lg r = \lg k'_{\text{exp}} + n \cdot \lg C_{\text{C}_3\text{H}_6} \quad (2)$$

$$k'_{\text{exp}} = k_{\text{exp}} \cdot C_{\text{Kat}}^m \quad (3)$$

Um die Reaktionsordnung bezüglich der Katalysatorkonzentration und die Aktivierungsparameter zu ermitteln, wurde bei konstanter Propenkonzentration die Reaktionsgeschwindigkeit und ihre Temperaturabhängigkeit bestimmt. Wie aus Fig. 2 hervorgeht, verläuft die Reaktion in propengesättigter Lösung nach einer kurzen Startphase von etwa 1 min über 12 min mit einer von der Katalysatorkonzentration abhängigen konstanten Geschwindigkeit. Das beweist die pseudonulle Ordnung der Reaktion für Propen unter diesen Bedingungen. Die Auswertung der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Katalysatorkonzentration ergibt nach den Beziehungen (4)–(6) die Reaktionsordnung für den Katalysator.

$$r = k''_{\text{exp}} \cdot C_{\text{Kat}}^m \quad (4)$$

$$\lg r = \lg k''_{\text{exp}} + m \cdot \lg C_{\text{Kat}} \quad (5)$$

$$k''_{\text{exp}} = k_{\text{exp}} \cdot C_{\text{C}_3\text{H}_6}^2 \quad (6)$$

Figur 3 zeigt die in propengesättigter Lösung für vier Katalysatorkonzentrationen im Bereich von $1\text{--}2.5 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ und drei Temperaturen zwischen 273–293 K ermittelte Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit in logarithmischer Darstellung. Gemäss Gl. 5 folgt aus dem Anstieg $\text{tg } \alpha = 0.93$ die Reaktionsordnung 1 bezüglich der Katalysatorkonzentration und damit das Geschwindigkeitsgesetz (7) für die Propenoligomerisation:

$$r = k_{\text{exp}} \cdot C_{\text{Kat}} \cdot C_{\text{C}_3\text{H}_6}^2 \quad (7)$$

Tabelle 4

Aktivierungsparameter für die Katalyse der Propenoligomerisation mit dem Katalysatorsystem $[\text{C}_3\text{H}_5\text{Ni}(\text{Br})\text{P}(\text{OThym})_3]/\text{Et}_2\text{AlCl}$ (IV) ($\text{Ni}/\text{Al} = 1/125$) in Chlorbenzen im Temperaturbereich 273–293 K

E_A (kJ mol^{-1})	36.4 ± 0.8	ΔH^\ddagger (kJ mol^{-1})	33.9 ± 0.8
A ($\text{l}^2 \text{mol}^{-2} \text{s}^{-1}$)	$10^{8.2}$	$\Delta S_{283\text{K}}^\ddagger$ ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)	-95.9

In Tabelle 3 sind die reaktionskinetischen Daten für drei Temperaturen und die daraus nach der Methode der kleinsten Quadrate ermittelten Werte für die Geschwindigkeitskonstanten k_{exp} angegeben. Aus der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten können in der üblichen Weise gemäss der Gleichung von Arrhenius bzw. nach der Eyring-Gleichung die Aktivierungsparameter ermittelt werden. Die erhaltenen Werte zeigt Tabelle 4.

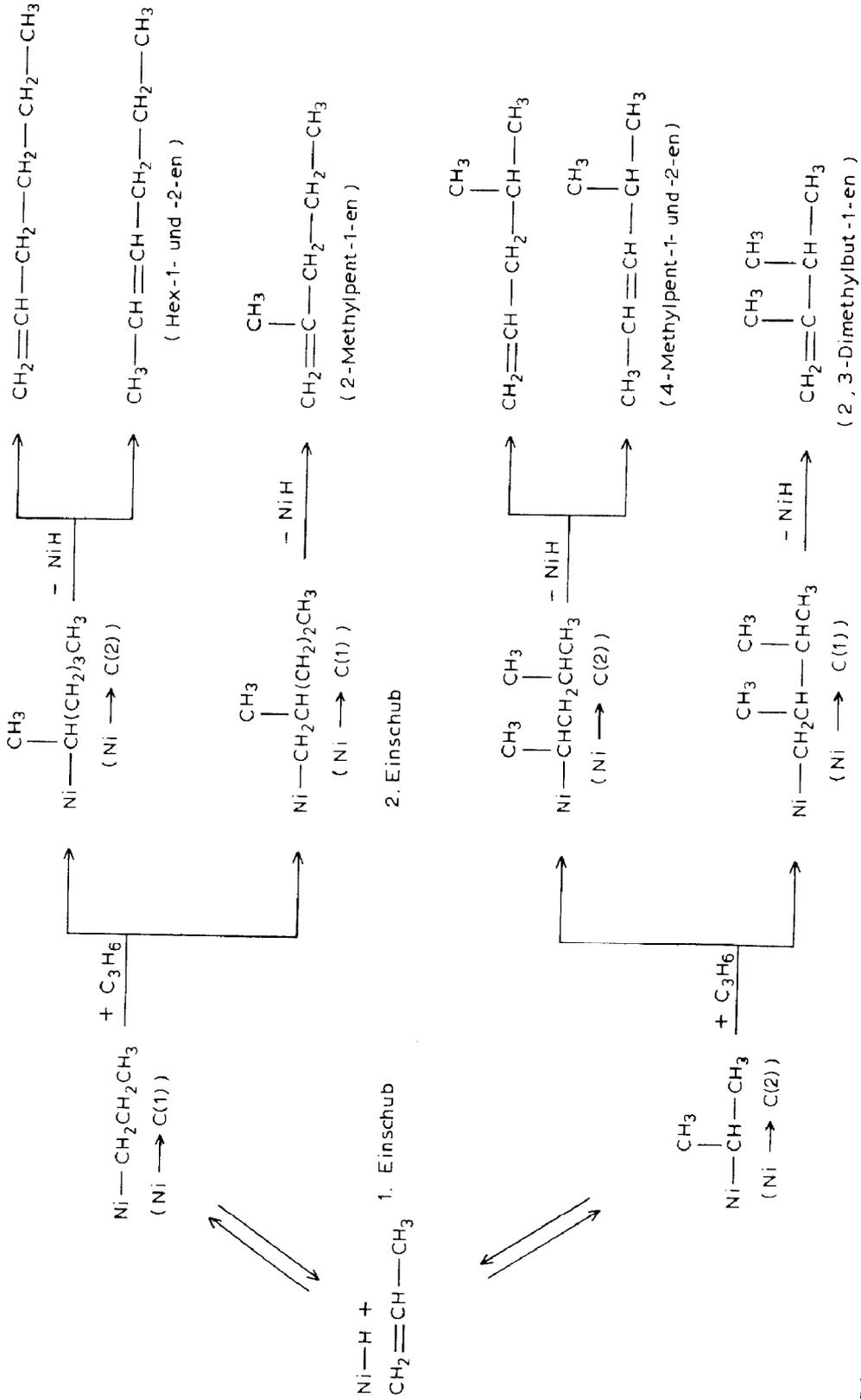
Legt man die Arrhenius-Gleichung zugrunde, so erhält man die Beziehung (8):

$$r = 10^{8.2} \cdot \exp^{-36400/R \cdot T} \cdot C_{\text{Kat}} \cdot C_{\text{C}_3\text{H}_6}^2 \text{ mol l}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (8)$$

Diese gibt die Geschwindigkeit der Propenoligomerisation mit der Katalysator-kombination IV in Chlorbenzen in Abhängigkeit von der Katalysator- und Propenkonzentration und der Reaktionstemperatur an.

Diskussion

Nach den Untersuchungen von Bogdanović [4] ist als katalytisch aktiver Komplex für die Olefindimerisation mit dem Wilke-Katalysator $[\text{C}_3\text{H}_5\text{Ni}(\text{Br})\text{PR}_3]/\text{EtAlCl}_2$ ein Hydridokomplex $[\text{HNi}(\text{BrAlEtCl}_2)\text{PR}_3]$ anzunehmen, der durch Einschubreaktion des Olefins in die Allynickel-Bindung und anschliessende β -Hydrideliminierung entsteht. In anloger Weise sollte auch im Fall der kationischen Allylbis(ligand)nickel(II)-Komplexe $[\text{C}_3\text{H}_5\text{NiL}_2]\text{PF}_6$ ein Hydridokomplex, vermutlich der Zusammensetzung $[\text{HNi}(\text{PF}_6)\text{L}_2]$, als eigentlicher Katalysator gebildet werden. Dieser kann dann sukzessive mit zwei Propenmolekülen jeweils unter π -Koordination und Einschub und anschliessend unter β -Hydrideliminierung entsprechend dem bekannten Reaktionsschema in Schema 1 unter Rückbildung des Hydridokomplexes primär zu den angegebenen sechs verschiedenen C_6 -Alkenen reagieren. Durch nachfolgende Isomerisierung (Doppelbindungsverschiebung) können ausserdem noch *n*-Hex-3-en, 2-Methyl-pent-2-en und 2,3-Dimethylbut-2-en entstehen. Wie die ermittelte Produktverteilung (vgl. Tabelle 2) erkennen lässt, ist die Katalyse der Propendimerisation durch die Komplexe I–III und die Kombination IV mit einer raschen Doppelbindungsverschiebung verbunden, die vermutlich ebenfalls über den Hydridokomplex katalysiert wird. Die erhaltene Produktverteilung ist deshalb weitgehend thermodynamisch kontrolliert und ermöglicht keinen Rückschluss auf das Verhältnis von $\text{Ni} \rightarrow \text{C}(1)/\text{Ni} \rightarrow \text{C}(2)$ -Addition in den beiden Einschubschritten. Infolge der grösseren sterischen Hinderung könnte der 2. Einschubschritt geschwindigkeitsbestimmend sein. Das steht mit dem für die Kombination IV gefundenen Geschwindigkeitsgesetz – 1. Ordnung hinsichtlich der Katalysator- und 2. Ordnung hinsichtlich der Propenkonzentration – und der negativen Aktivierungsentropie in Einklang. Die im Vergleich zu den Komplexen I–III höhere Aktivität von IV ergibt sich zwanglos aus der geringeren Ligandkon-



Schema 1. Primäre Produktverteilung bei der komplexkatalysierten Propendimerisation durch zweifachen Propeneinschub in die Ni-H-Bindung und anschließende β -Hydrideliminierung nach [4].

zentration, die eine höhere Konzentration des reaktiven π -Komplexes zur Folge haben sollte.

Experimentelles

Alle Versuche wurden unter sorgfältigem Luftausschluss mit reinstem Argon als Schutzgas durchgeführt [17]. Die kationischen Allylnickel(II)-Komplexe $[\text{C}_3\text{H}_5\text{-NiL}_2]\text{PF}_6$ (L: $\text{P}(\text{OPh})_3$, $\text{P}(\text{OThym})_3$, SbPh_3) wurden durch Protolyse von $\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_5)_2$ mit 75% wässriger Hexafluorophosphorsäure in Gegenwart von 2 Äquivalenten Ligand in Ether bei -20°C erhalten [9,10]. $[\text{C}_3\text{H}_5\text{Ni}(\text{Br})\text{P}(\text{OThym})_3]$ wurde durch Umsetzung von $[\text{C}_3\text{H}_5\text{NiBr}]_2$ mit einer äquimolaren Menge $\text{P}(\text{OThym})_3$ in Ether dargestellt [10]. Die Lösungsmittel wurden mit Na/Benzophenon bzw. CaH_2 oder P_2O_5 unter Argon getrocknet und unmittelbar vor jedem Versuch abdestilliert.

Die Reinheit des verwendeten Propens betrug 99.95% und der Wassergehalt lag unter 5 ppm.

Die Katalyseversuche mit den kationischen Allylnickel(II)-Komplexen $[\text{C}_3\text{H}_5\text{-NiL}_2]\text{PF}_6$ wurden in einem 100 ml Glasautoklaven bei 1 MPa durchgeführt. Für die kinetischen Untersuchungen mit dem Katalysatorsystem IV wurde ein thermostatischer Schüttelreaktor benutzt. Der Monomerdruck betrug 0.1 MPa und die Schüttelgeschwindigkeit war mit 400 min^{-1} so gewählt, dass die Reaktionsgeschwindigkeit unabhängig von der Schüttelgeschwindigkeit war, d.h. die Reaktion verlief im kinetischen Bereich. Beide Reaktionsgefäße waren mit Anschlüssen für die Argon- und Propenapparatur ausgerüstet. Die Reaktionsgeschwindigkeit wurde durch die Geschwindigkeit der Propenaufnahme bei konstantem Propenpartialdruck mittels zweier alternierend betreibbaren Büretten gemessen. Zur Sicherung der Reproduzierbarkeit wurde jeder Versuch mindestens dreimal wiederholt. Das Ni/Al-Verhältnis wurde bei diesen Messungen auf 1/125 erhöht, um Störungen durch Luft- und Feuchtigkeitsspuren auszuschließen. Die gaschromatographische Charakterisierung der Dimerisationsprodukte erfolgte mit einem Gaschromatographen Sigma 2000, der mit dem Computersystem "Chromatographics 2" gekoppelt war. Die benutzte Säule hatte eine Länge von 100 m, einen inneren Durchmesser von 0.27 mm und war mit Dimethylsilicon OV-101 beladen. Die Messtemperatur betrug 35°C .

Literatur

- 1 S. Muthukumar Pillai, M. Ravindranathan und S. Sivaram, *Chem. Rev.*, 86 (1986) 353.
- 2 P.W. Jolly und G. Wilke, *The Organic Chemistry of Nickel*, Academic Press, New York, 1975.
- 3 G. Wilke, D.A.S. 1.793.788 (10.8.1963), *Chem. Abstr.*, 87 (1977) 135 956 h.
- 4 B. Bogdanović, *Adv. Organomet. Chem.*, 17 (1979) 105.
- 5 B. Bogdanović, B. Spliehoff und G. Wilke, *Angew. Chem.*, 92 (1980) 633.
- 6 R.B.A. Pardy und I. Tkatchenko, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1981) 49.
- 7 R. Taube und U. Schmidt, *Z. Chem.*, 17 (1977) 349.
- 8 R. Taube, J.-P. Gehrke und P. Böhme, *Wiss. Zeitschr. TH Leuna-Merseburg*, 29 (1987) 310.
- 9 R. Taube, U. Schmidt, J.-P. Gehrke und U. Anacker, *J. Prakt. Chem.*, 326 (1984) 1.
- 10 R. Taube, J.-P. Gehrke und U. Schmidt, *J. Organomet. Chem.*, 292 (1985) 287.
- 11 N. Stransky, R. Herzschuh, J.-P. Gehrke und R. Taube, *J. Organomet. Chem.*, 270 (1984) 357.
- 12 R. Taube und J.-P. Gehrke, *J. Organomet. Chem.*, 328 (1987) 393.
- 13 J.-P. Gehrke, R. Taube, E. Balbolov und K. Kurtev, *J. Organomet. Chem.*, 304 (1986) C4.
- 14 O.T. Onsager, H. Wang und U. Blindheim, *Helv. Chim. Acta*, 52 (1969) 196.

- 15 F. Hojabri, *Erdöl, Kohle, Gas, Petrolchem.*, 23 (1970) 724. F. Hojabri, *J. Appl. Chem. Biotechn.*, 21 (1971) 90.
- 16 Y. Sakakibara, K. Aiba, M. Sakai und N. Uchino, *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, 57 (1979) 240; *Chem. Abstr.*, 91 (1979) 124145z.
- 17 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.