

JOM 23524

Komplekkatalyse

XLI*. Die Kristallstruktur des η^3, η^2 -Octa-2(*E*),7-dien-1-yl-(triphenylphosphin)nickel(II)-tetrafluoroborats, ein Beitrag zur Klärung der Koordinationsverhältnisse in der allylnickelkomplekkatalysierten Butadienpolymerisation**

Joachim Sieler und Rhett Kempe

Universität Leipzig, Institut für Anorganische Chemie, Linnéstr. 3, O-7010 Leipzig (Deutschland)

Steffen Wache und Rudolf Taube

Technische Hochschule Merseburg, Institut für Anorganische Chemie, Geusaer Straße, O-4200 Merseburg (Deutschland)

(Eingegangen den 30. November 1992)

Abstract

Single crystals of the title complex suitable for X-ray structure analysis could be obtained from the solution in dichloromethane by crystallization after addition of ether. The nickel is quasi-planar coordinated by the η^3 -bonded allyl group existing in the *syn* configuration, by the double bond at the other end of the C_8 -chain, and by the phosphine ligand. There is no coordinative interaction with the tetrafluoroborate anion. Thus, the existence and the structure of stable planar allyl mono(ligand) nickel(II) cations with one chelate coordinated olefinic double bond is proved, and for the mechanism of *trans* polymerization a sterically plausible explanation for C–C bond formation can be formulated.

Zusammenfassung

Geeignete Einkristalle des Titelkomplexes für die Röntgenkristallstrukturanalyse konnten aus der Lösung in Dichlormethan durch Kristallisation nach Zugabe von Ether erhalten werden. Das Nickel ist durch die η^3 -gebundene Allylgruppe, die in der *syn*-Konfiguration vorliegt, durch die Doppelbindung am anderen Ende der C_8 -Kette und durch den Phosphinliganden quasi planar koordiniert. Eine koordinative Wechselwirkung mit dem Tetrafluoroboratanion erfolgt nicht. Damit ist die Existenz und die Struktur stabiler planarer Allylmono(ligand)nickel(II)-Kationen mit einer unter Chelatbildung koordinierten olefinischen Doppelbindung bewiesen, und für den Mechanismus der *trans*-Polymerisation kann ein sterisch plausibler Ablauf der C–C-Bindungsbildung formuliert werden.

1. Einleitung

Wie wir erstmalig gezeigt haben, katalysieren kationische Allylbis(ligand)nickel(II)-Komplexe des Typs

Correspondence to: Prof. Dr. R. Taube.

* XL. Mitteilung, siehe Lit. 1.

** Professor Dr. Dietrich Mootz zum 60. Geburtstag am 20.6.1993 gewidmet.

$[C_3H_5NiL_2]PF_6$ mit einer von der Verdrängbarkeit des Ligand L durch Butadien abhängigen Aktivität und Selektivität die stereospezifische 1,4-Polymerisation des Butadiens [2]. Durch die Synthese der kationischen C_8 -Allylmono(ligand)nickel(II)-Komplexe $[Ni(C_8H_{13})L]X$ ($X = PF_6, BF_4$) [3] und der ligandfreien C_{12} -Allylnickel(II)-Komplexe $[Ni(C_{12}H_{19})]X$ ($X = PF_6, SbF_6$ [4], BF_4 , $B(O_2C_6H_4)_2$, CF_3SO_3 [5], $B(C_6H_3(CF_3)_2)_4$ [6]) und deren Charakterisierung als neue, besonders

aktive Polymerisationskatalysatoren konnte die Bedeutung der Doppelbindungscoordination aus der wachsenden Kette für den katalytischen Reaktionsablauf nachgewiesen werden. Nachdem die Koordinationsverhältnisse im C_{12} -Allylnickel(II)-Komplex durch eine Röntgenkristallstrukturanalyse des Hexafluorophosphats $[Ni(C_{12}H_{19})]PF_6$ gesichert worden ist [7], gelang es jetzt, auch für einen C_8 -Allylmono(ligand)-nickel(II)-Komplex, das $[Ni(C_8H_{13})PPh_3]BF_4$, die geometrische Struktur im Kristall zu bestimmen und damit eine weitere wichtige Aussage über die für den Ablauf der allylnickelkomplekxkatalysierten Butadienpolymerisation wesentlichen koordinativen Wechselwirkungsmöglichkeiten am Nickel zu gewinnen.

2. Experimentelles

2.1. Züchtung der Einkristalle

Unter sorgfältigem Sauerstoff- und Feuchtigkeitsausschluß wurde in einem Schlenkgefäß eine Lösung von 0.5 g (0.97 mmol) des Komplexes $[Ni(C_8H_{13})P(C_6H_5)_3]BF_4$ in 5 ml CH_2Cl_2 vorsichtig mit 5 ml Diethylether überschichtet. Beim Stehen schieden sich kleine orangefarbene Kristalle ab, die abfiltriert, mit wenig Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet wurden. Aus dem Kristallisat wurde unter dem Mikroskop ein geeigneter Einkristall ausgewählt.

2.2. Röntgenkristallstrukturanalyse von $[Ni(C_8H_{13})P(C_6H_5)_3]BF_4$

Ein orange-roter Kristall mit den Abmessungen $0.2 \times 0.2 \times 0.4$ mm wurde unter Argon in eine Glaskapillare gefüllt und auf einem Stoe-Diffraktometer (Stadi 4) bei Raumtemperatur vermessen.

Die kristallographischen Daten und Details der Strukturbestimmung sind aus Tab. 1 zu entnehmen [10]. Die Atomparameter sind in Tab. 2 aufgeführt.

3. Beschreibung und Diskussion der Struktur

Abbildung 1 zeigt die Molekülstruktur des $[Ni(C_8H_{13})P(C_6H_5)_2]BF_4$ und die Atomnumerierung. Die Anordnung von Kation und Anion in der Elementarzelle geht aus Abb. 2 hervor, in Abb. 3 ist die Raumerfüllung des Komplexes durch eine Kalottendarstellung veranschaulicht. Tabelle 3 gibt eine strukturell relevante Auswahl von Atomabständen und Bindungswinkeln.

Die C_8 -Kette ist an das zentrale Nickelatom durch die Allylgruppe mit den Atomen C1, C2 und C3 und durch die endständige Doppelbindung mit den Atomen C7 und C8 η^3 - und η^2 -gebunden. Für die aliphatischen C-Atome C4, C5, C6 sind erwartungsgemäß keine Anzeichen einer Bindungswechselwirkung mit dem Nickel festzustellen.

TABELLE 1. Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von $[Ni(C_8H_{13})P(C_6H_5)_3]BF_4$

Formel	$C_{26}H_{28}BF_4PNi$
Molmasse	515.5
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Gitterkonstanten in Å und °	$a = 10.362(2)$ $\alpha = 90$ $b = 15.197(3)$ $\beta = 105.51(1)$ $c = 16.209(3)$ $\gamma = 90$
Zellvolumen (Å ³)	2459.6(3)
Z	4
d_{ber} (g cm ⁻³)	1.40
μ (Mo K α) (cm ⁻¹)	8.7
Kristallgröße (mm)	$0.2 \times 0.2 \times 0.4$
Meßgerät	Stoe Stadi 4
Temperatur (K)	293
$2\theta_{max}$ (°)	45
scan-Art	$2\theta - \theta$
hkl -Bereich	$0 < h < 10$ $0 < k < 15$ $-15 < l < 16$
Reflexe gemessen	3574
unabhängig	2795 ($R_{int} = 0.045$)
beobachtet	1756 ($F > 3.0\sigma(F)$)
Absorption	ψ -scan (10 Reflexe)
Verfeinerung	
anisotrop	Ni, P, C, F, B
isotrop	H
Zahl der Parameter	314
R-Werte	$R = 0.070$ $R_w = 0.065$
Wichtung	$w = 1/\sigma^2(F) + 0.0001F^2$
max. Restelektronendichte (e/Å ³)	0.5
Rechenprogramme	SHELXS-86 [8] SHELX-76 [9]

Die Koordinationsgeometrie des Nickels ist als nahezu planar anzusehen. Berechnet man die beiden Ebenen mit den Atomen Ni1, C1, C3 sowie Ni1, P1 und dem Schwerpunkt der Doppelbindung C7–C8, S(C7, C8), so ergibt sich ein Diederwinkel von 17.6°. Die Doppelbindung liegt fast parallel zur Ebene Ni1, C1, C3; sie bildet mit dieser Ebene einen Winkel von 9.6°.

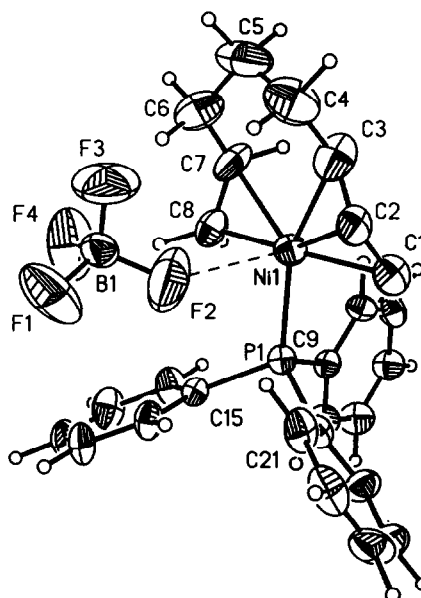
Der Diederwinkel zwischen der Ebene Ni1, P1, S(C7, C8) und der Allylgruppenebene C1, C2, C3 beträgt 65°, so daß die Ebene der Allylgruppe mit der Spitze (C2) deutlich zum Nickel hin geneigt ist. Daraus ergibt sich der für Nickel-Allyl-Komplexe typische Befund [11], daß der Abstand Ni1–C2 mit 2.02 Å der kürzeste Abstand ist, während die Abstände Ni1–C1 und Ni1–C3 mit 2.08 und 2.16 Å länger sind.

Die Allylgruppe ist mit dem nächsten Methylenkohlenstoffatom C4 in der thermodynamisch stabileren *syn*-Konfiguration verknüpft. Der Torsionswinkel C1–C2–C3–C4 beträgt 169.4°.

TABELLE 2. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)^a

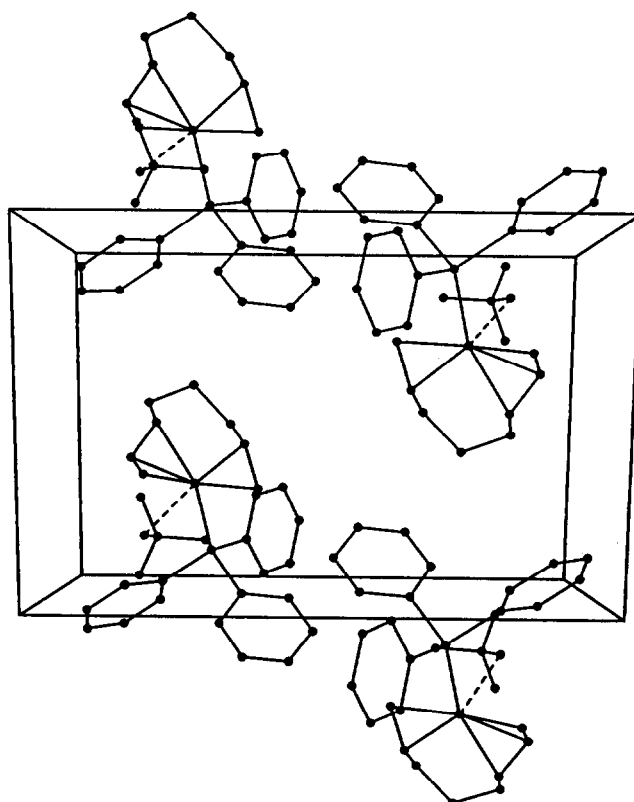
Atom	x	y	z	U_{eq}
Ni1	1953(1)	2485(1)	8059(1)	060(1)
P1	3925(3)	2192(2)	7819(2)	053(2)
B1	1676(3)	8032(12)	4323(12)	058(1)
F1	0660(10)	8319(7)	3719(7)	117(8)
F2	1647(12)	8330(7)	5081(7)	238(3)
F3	2773(9)	8316(7)	4186(7)	115(8)
F4	1596(12)	7155(6)	4284(6)	262(4)
C1	1728(13)	3544(8)	7221(9)	093(9)
C2	1203(15)	3722(9)	7897(9)	098(1)
C3	0154(18)	3221(9)	8010(10)	106(6)
C4	-0413(17)	3307(12)	8707(13)	120(6)
C5	-0910(15)	2452(14)	8988(13)	074(1)
C6	0182(18)	1762(12)	9178(12)	120(6)
C7	0773(16)	1518(9)	8540(10)	120(3)
C8	2072(14)	1255(7)	8584(8)	080(1)
C9	3678(10)	1535(6)	6851(6)	044(7)
C10	4733(11)	1185(7)	6599(7)	057(8)
C11	4485(13)	0678(8)	5854(8)	075(9)
C12	3203(12)	0500(7)	5390(7)	073(9)
C13	2145(12)	0832(7)	5649(7)	067(9)
C14	2368(10)	1359(6)	6389(7)	047(8)
C15	5134(9)	1571(6)	8637(6)	053(7)
C16	5911(12)	1972(7)	9369(7)	087(9)
C17	6807(13)	1511(9)	10006(8)	071(8)
C18	6937(13)	0637(9)	9915(9)	076(9)
C19	6146(14)	0188(8)	9210(9)	081(3)
C20	5256(13)	0658(7)	8587(8)	071(9)
C21	4892(10)	3150(6)	7672(7)	044(7)
C22	4952(13)	3840(8)	8257(8)	071(4)
C23	5697(16)	4586(9)	8183(10)	088(3)
C24	6346(13)	4640(10)	7555(13)	092(9)
C25	6256(14)	3978(10)	6965(10)	088(3)
C26	5521(11)	3242(8)	7021(8)	071(6)

^a Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

Abb. 1. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des $[\text{Ni}(\text{C}_8\text{H}_{13})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]\text{BF}_4$ und die Atomnummerierung.

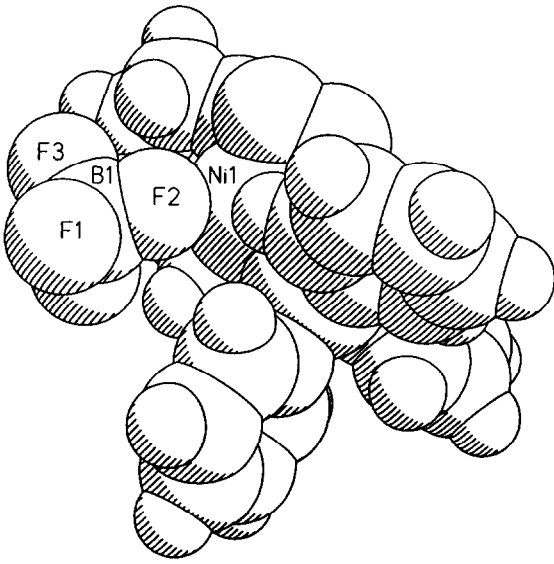
$[\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Ni}(\text{P}(\text{menthyl})(t\text{-butyl})(\text{methyl}))\text{Cl}]$ [16] und $[\text{Ni}(\text{PEt}_3)_3\text{Br}_2]$ [17] überein.

Eine Anionen-Koordination wird nicht beobachtet,

Abb. 2. Anordnung der Gitterbausteine in der Elementarzelle für $[\text{Ni}(\text{C}_8\text{H}_{13})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]\text{BF}_4$.

Für die mit dem Nickel einen Chelat-6-Ring bildenden C-Atome C3 bis C7 ergeben sich im Vergleich zu den normalen Bindungslängen für die $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-C}_{\text{sp}^3}$ - und $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-C}_{\text{sp}^3}$ -Kombination von 1.50 bzw. 1.54 Å [12] die verkürzten Abstände von 1.40 Å für C3-C4 und C6-C7 bzw. 1.51 Å für C4-C5 und C5-C6.

Die entstehende Doppelbindung ist am Nickel unsymmetrisch koordiniert. Für den alkylsubstituierten Kohlenstoff C7 wird mit Ni1-C7 2.18(1) Å ein signifikant längerer Abstand als für den endständigen Kohlenstoff C8 mit Ni1-C8 2.04(1) Å gefunden. Außerdem ist die Bindungslänge C7-C8 mit 1.39 Å gegenüber der normalen Doppelbindung $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-C}_{\text{sp}^2}$ mit 1.33 Å [12] deutlich verlängert. Den gleichen Effekt findet man bei den kationischen Crotylnickel(II)-COD-Komplexen $[\text{syn-C}_4\text{H}_7\text{Ni}(\text{COD})]\text{X}$ ($\text{X} = \text{PF}_6, \text{CF}_3\text{SO}_3$) [14,15]. Der Ni1-P1-Abstand beträgt 2.226 Å und stimmt mit anderen Nickel(II)-Phosphin-Komplexen wie z.B. $[\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Ni}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3)\text{ClAlCl}_2\text{Me}]$ [13],

Abb. 3. Kalottenabbildung für $[\text{Ni}(\text{C}_8\text{H}_{13})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]\text{BF}_4$.

obwohl die nahezu planare Anordnung der C_8 -Kette, die das Zentralatom chelatartig umgreift, eine Koordination orthogonal zur Komplexebene des Nickels ermöglichen würde. Der Abstand Ni1-F2 von $3.24(1) \text{ \AA}$ ist um 0.32 \AA länger als der vergleichbare Ni-F -Abstand im $[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{19})]\text{PF}_6$ [7] und übersteigt die Summe der Radien für Nickel(II) und Fluor deutlich, so daß keine koordinative Wechselwirkung mit dem BF_4^- -Anion anzunehmen ist. Damit läßt sich die vorliegende Gitterstruktur als Ausdruck optimaler Kation-Anion-

TABELLE 3. Ausgewählte Atomabstände (\AA) und Bindungswinkel ($^\circ$) von $[\text{Ni}(\text{C}_8\text{H}_{13})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]\text{BF}_4$

Ni1-C1	2.08(1)	C1-C2	1.37(2)
Ni1-C2	2.03(1)	C2-C3	1.38(2)
Ni1-C3	2.16(1)	C3-C4	1.41(2)
Ni1-C4	3.17(2)	C4-C5	1.51(2)
Ni1-C5	3.67(2)	C5-C6	1.51(2)
Ni1-C6	3.10(2)	C6-C7	1.38(2)
Ni1-C7	2.18(2)	C7-C8	1.39(2)
Ni1-C8	2.04(1)	C9-C10	1.37(1)
Ni1-P1	2.226(3)	C10-C11	1.40(1)
Ni1-F2	3.24(1)	C11-C12	1.37(2)
B1-F1	1.31(2)	P1-C9	1.82(1)
B1-F2	1.32(2)	P1-C15	1.83(1)
B1-F3	1.29(2)	P1-C21	1.82(1)
B1-F4	1.34(2)		
C1-Ni1-C2	39.1(2)	C1-C2-C3	119.4(15)
C2-Ni1-C3	38.4(5)	C2-C3-C4	124.5(16)
C1-Ni1-C3	68.3(5)	C3-C4-C5	119.4(15)
C7-Ni1-C8	38.1(4)	C4-C5-C6	111.1(12)
C1-Ni1-C8	164.6(5)	C5-C6-C7	119.4(16)
C3-Ni1-C7	78.6(6)	C6-C7-C8	130.9(16)
P1-Ni1-C1	89.3(3)	Ni1-P1-C9	109.7(3)
P1-Ni1-C8	86.2(4)	C9-P1-C15	104.7(5)

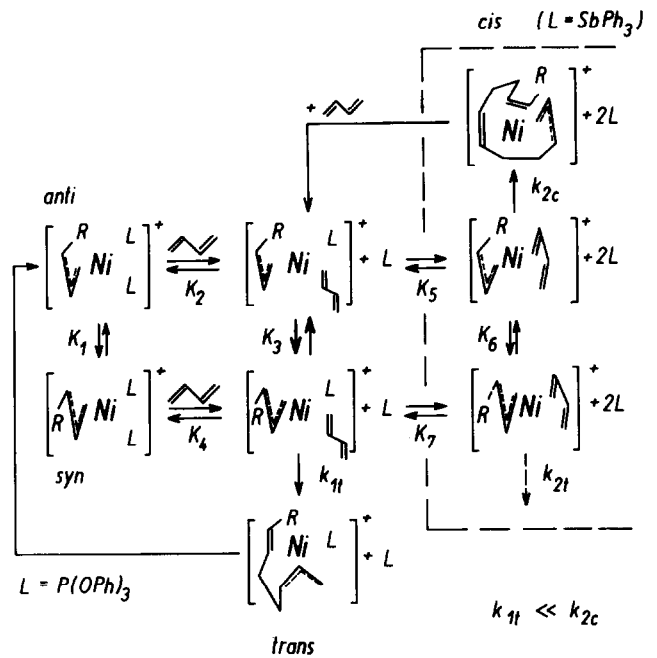


Abb. 4. Reaktionsschema für die allylnickelkomplextkatalysierte 1,4-Polymerisation des Butadiens [18,19].

Packung mit einer paarweisen Anordnung der Gegenionen verstehen, vgl. dazu Abbn. 2 und 3.

4. Schlußfolgerungen zum Mechanismus der Butadienpolymerisation

Nach dem von uns für die allylnickelkomplextkatalysierte 1,4-Polymerisation des Butadiens abgeleiteten Reaktionsmodell [18,19] erfolgt mit den kationischen Allylbis(ligand)nickel(II)-Komplexen $[\text{C}_3\text{H}_5\text{NiL}_2]\text{PF}_6$ ($\text{L} = \text{P}^{\text{III}}$ -Ligand, COD, SbPh_3 u.a.) über den Butenyl-Monoligand-Butadien-Komplex $[\text{RC}_3\text{H}_5\text{Ni}(\text{L})\text{C}_4\text{H}_6]^+$ infolge größerer Reaktivität der *syn*-Form die Bildung der *trans*-Einheiten und über den ligandfreien Butenyl-Butadien-Komplex $[\text{RC}_3\text{H}_4\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_6)]^+$, bedingt durch eine höhere Reaktivität der *anti*-Form, die Erzeugung der *cis*-Einheiten, vgl. dazu das in Abb. 4 angeführte Reaktionsschema mit den Reaktionskanälen k_{1t} bzw. k_{2c} .

Für den Bis(triphenylphosphit)-Komplex $[\text{C}_3\text{H}_5\text{Ni}(\text{P}(\text{O}Ph)_3)_2]\text{PF}_6$, einen typischen *trans*-Katalysator, wurde der Ablauf der Katalyse über den Monoligand-Butadien-Komplex $[\text{RC}_3\text{H}_5\text{Ni}(\text{P}(\text{O}Ph)_3)\text{C}_4\text{H}_6]^+$ —gemäß k_{1t} in Fig. 4—durch kinetische Messungen gesichert [19,20]. Außerdem konnte die höhere Reaktivität des Butenyl-Komplexes in der *syn*-Form sowie der Einschub des Butadiens unter Bildung der neuen am Nickel η^3 -koordinierten Butenylgruppe in der *anti*-Konfiguration ^{31}P -NMR-spektroskopisch direkt nachgewiesen werden [21]. In diesem Fall ist die *anti*-*syn*-

Isomerisierung der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Katalyse.

Wenn ein durch Butadien wesentlich leichter verdrängbarer Ligand wie z. B. Triphenylstibin vorliegt, wird der Reaktionskanal k_{2c} über den besonders reaktiven ligandfreien Katalysatorkomplex $[\text{RC}_3\text{-H}_4\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_6)]^+$ in der *anti*-Form entsprechend geöffnet und die *cis*-Polymerisation mit der Einschubreaktion als geschwindigkeitsbestimmendem Schritt katalysiert.

Da die beiden Katalysatorkomplextypen, der Monoligand-Komplex und der ligandfreie Komplex, sich in einem dynamischen Gleichgewicht befinden, enthält die pro eingesetzten Nickelkomplex erzeugte Polybutadienylkette ein durch die Konzentration der Katalysatorkomplexe und deren unterschiedliche Reaktivität in der *syn*- und in der *anti*-Form bestimmtes Verhältnis von *trans*- und *cis*-Einheiten. Die *cis-trans*-Selektivität unterliegt so einer thermodynamischen und kinetischen Kontrolle.

Für den Ablauf der Einschubreaktion wird angenommen, daß die C-C-Bindungsbildung zwischen den terminalen C-Atomen von Allylgruppe und Butadien aus der π -Koordination beider Komponenten (π -Allyleinschubmechanismus) erfolgt. Dazu muß die Allylgruppe in eine η^2 -Koordination und das generell aus der *single-cis*-Konfiguration reagierende Butadien in eine η^3 -Koordination übergehen. Für die beiden in Wechselwirkung tretenden terminalen C-Atome ist, wie quantenchemische Rechnungen an vergleichbaren C-C-Verknüpfungsreaktionen bei Kohlenwasserstoffen zeigen [22], ein Abstand von ca. 2.2 Å erforderlich. Gestützt auf die durch Röntgenkristallstrukturanalyse für die Komplexe $[\text{Ni}(\text{C}_8\text{H}_{13})\text{PPh}_3]\text{BF}_4$ bzw. $[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{19})]\text{PF}_6$ [7] ermittelten Bindungsabstände und -winkel und unter Berücksichtigung der bekannten Atomradien zur Abschätzung der Raumerfüllung in der Koordinationssphäre des Nickels kann der Ablauf der Einschubreaktion für die *trans*-Polymerisation—gemäß k_{11} in Abb. 4—durch die in Abb. 5 wiedergegebenen "Kugel-Stab-Modell"-Strukturbilder veranschaulicht werden.

Als Ausgangskomplex I fungiert der *syn*-Butenyl-Monoligand-Butadien-Nickel(II)-Komplex $[\text{RC}_3\text{H}_4\text{Ni}(\text{L})\text{C}_4\text{H}_6]^+$ mit einem Phosphor(III)-Atom als Neutral-ligand L *cis* ständig zum C3-Atom der Allylgruppe, das die Polybutadienylkette trägt. Das Butadien ist η^2 -koordiniert und liegt in der *single-cis*-Konfiguration vor. Der Komplex besitzt am Nickel(II) eine 16-Elektronenkonfiguration und wird in der Reaktionslösung gleichgewichtsmäßig unter Substitution der am Nickel eventuell koordinierten Doppelbindungen aus der wachsenden Kette und gegebenenfalls auch des Anions gebildet.

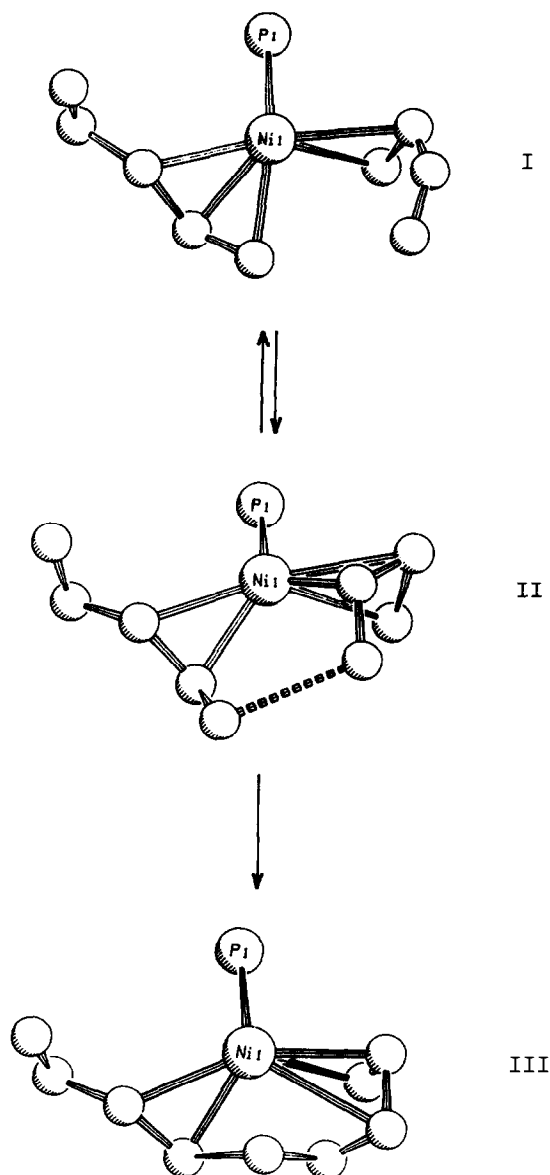


Abb. 5. Veranschaulichung des angenommenen Ablaufs der C-C-Verknüpfung (Einschubreaktion) für die Bildung einer *trans*-Einheit im *syn*-Butenyl-Monoligand-Butadien-Nickel(II)-Komplex mit einem Kugel-Stab-Modell.

Im Übergangszustand II erfolgt dann die erforderliche Freisetzung des terminalen C-Atoms von der Allylgruppe aus der Koordinationssphäre des Nickels und dessen Annäherung an das benachbarte nichtkoordinierte terminale C-Atom des Butadiens auf einen Wechselwirkungsabstand von ca. 2.2 Å, wobei die Allylgruppe in eine η^2 - und das Butadien in eine η^3 -Koordination übergeht. Die C-C-Bindungsbildung kann so als symmetrie-erlaubte Synchronreaktion im Koordinationsbereich des Nickels mit der Allylgruppe als nukleophilem und dem Butadien als elektrophilem

Reaktionspartner aufgefaßt werden, wobei die 16-Elektronenkonfiguration des Nickel(II) erhalten bleibt.

Der dann entstehende Produktkomplex III enthält die neu gebildete η^3 -koordinierte Butenylgruppe in der thermodynamisch instabilen *anti*-Form und eine η^2 -koordinierte *trans*-Doppelbindung, die aus der *syn*-Konfiguration der ursprünglichen Butenylgruppe stammt, vgl. dazu auch Abb. 4. Nach erfolgter Isomerisierung der Butenylgruppe in die thermodynamisch stabile *syn*-Form kann schließlich durch Butadien-Koordination über die erneute Bildung des Ausgangskomplexes I die nächste Einschubreaktion eingeleitet werden.

Dieser aus elektronischer und sterischer Sicht plausible Ablauf der Einschubreaktion mit dem Übergangszustand II erfüllt das Prinzip der kleinsten Strukturänderung und der maximalen Bindungswechselwirkung [18]. Entscheidend ist dabei der die Koordinationsverhältnisse prägende Einfluß des Liganden L, der nach allem auch durch ein geeignetes weiches Anion, wie z.B. I^- , gewährleistet werden kann. Da es für die Art der Butadienkoordination hinsichtlich einer "supine" oder "prone" Anordnung [23] keinen ausreichenden Stabilitätsunterschied gibt und am C1-Atom der Allylgruppe eine relativ rasche *anti-syn*-Isomerisierung erfolgen kann, ist bei Verwendung von prochiralem 1,4-Dideuterobutadien für die *trans*-Polymerisation, wie experimentell mit Allylnickeliodid als Katalysator auch gefunden wurde [24,25], keine Stereoregularität in der Konfiguration der gesättigten C-Atome zu erwarten.

Die größere Reaktivität des Katalysatorkomplexes I in der *syn*-Form folgt zwanglos aus der geringeren sterischen Behinderung der C-C-Verknüpfung durch die vom Reaktionszentrum aus entgegengesetzt gerichtete Polybutadienyl-Kette, während sie in der *anti*-Form auf das Reaktionszentrum gerichtet ist.

Dank

Für die finanzielle Unterstützung der Arbeit danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie.

Literatur

- 1 R. Taube, H. Windisch, F.H. Görlitz und H. Schumann, *J. Organomet. Chem.*, 445 (1993) 85.
- 2 R. Taube und U. Schmidt, *Z. Chem.*, 17 (1977) 349.
- 3 R. Taube, J.-P. Gehrke, P. Böhme und J. Köttnitz, *J. Organomet. Chem.*, 395 (1990) 341.
- 4 R. Taube, P. Böhme und J.-P. Gehrke, *J. Organomet. Chem.*, 399 (1990) 327.
- 5 R. Taube, J.-P. Gehrke, P. Böhme und Kl. Scherzer, *J. Organomet. Chem.*, 410 (1991) 403.
- 6 R. Taube und S. Wache, *J. Organomet. Chem.*, 428 (1992) 431.
- 7 R. Taube, S. Wache, R. Kempe und J. Sieler, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- 8 G.M. Sheldrick, *Crystallographic Computing*, 3. Aufl., Oxford University Press, Oxford, S. 175.
- 9 G.M. Sheldrick, SHELX-76. *Program for Crystal Structure Determination*, University of Cambridge, England 1976.
- 10 Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftliche-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57084, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 11 H. Hoberg, G. Heger, C. Krüger und Y.-H. Tsay, *J. Organomet. Chem.*, 348 (1988) 261.
- 12 J. March, *Advanced Organic Chemistry*, McGraw-Hill, New York, 1977, S. 22.
- 13 P.W. Jolly in G. Wilkinson, F.G.A. Stone und E.W. Abel, *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon Press, Oxford, 1982, Vol. 6, S. 171.
- 14 R. Kempe, J. Sieler, S. Wache und R. Taube, *Z. Kristallogr.*, 201 (1992) 287.
- 15 R. Kempe, J. Sieler, S. Wache und R. Taube, *Z. Kristallogr.*, 201 (1992) 293.
- 16 M.M. Bowell und D.J. Watkin, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 33 (1977) 2294.
- 17 C. Krüger und P.J. Roberts, *Cryst. Struct. Comm.*, 3 (1974) 707.
- 18 R. Taube, J.-P. Gehrke und P. Böhme, *Wiss. Z. Tech. Hochsch. "Carl Schorlemmer" Leuna-Merseburg*, 29 (1987) 310.
- 19 R. Taube in H. Werner, A.G. Griesbeck, W. Adam, G. Bringmann und W. Kiefer (Hrsg.), *Selective Reactions of Metal-Activated Molecules*, Vieweg, Braunschweig 1992, S. 19.
- 20 R. Taube, *Homogene Katalyse*, Akademie-Verlag, Berlin, 1988.
- 21 R. Taube, J.-P. Gehrke und R. Radeglia, *J. Organomet. Chem.*, 291 (1985) 101.
- 22 K.N. Houk, Yi Li und J.D. Evanseck, *Angew. Chem.*, 104 (1992) 711.
- 23 H. Yasuda *Angew. Chem.*, 99 (1987) 745.
- 24 L. Porri und M. Aglietto, *Makromol. Chem.*, 177 (1976) 1465.
- 25 L.M. Stepenson und C.A. Kovac, *ACS Symposium*, 212 (1983) 307.