

Komplekkatalyse LVI: Zur Kation-Anion-Wechselwirkung in den C_{12} -Allylnickel(II)-Komplexen $[Ni(\eta^3, \eta^2, \eta^2-C_{12}H_{19})]X$ als Steuergröße für die Katalyse der stereospezifischen Butadienpolymerisation. Synthese des Tetrakis(pentafluorphenyl)borats ($X = B(C_6F_5)_4$) und Charakterisierung des Tetrafluorborats sowie des Trifluor-methansulfonats ($X = BF_4, CF_3SO_3$) durch Röntgenkristallstrukturanalyse und Leitfähigkeitsmessungen[☆]

Rudolf Taube^{a,*}, Jochen Langlotz^b, Joachim Sieler^c, Thomas Gelbrich^c, Knut Tittes^d

^a Anorganisch-Chemisches Institut, Technische Universität München, Lichtenbergstrasse 4, D-85747, Garching, Germany

^b Fachhochschule Merseburg, Fachbereich II, Chemie und Umweltingenieurwesen, Geusaer Straße, 06217 Merseburg, Germany

^c Institut für Anorganische Chemie, Universität Leipzig, Linnéstraße 3, 04103, Leipzig, Germany

^d Institut für Analytische Chemie und Umweltchemie, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Geusaer Straße, 06217, Merseburg, Germany

Eingegangen am 29 Juni 1999; eingegangen in revidierter Form am 10 Oktober 1999

Professor Stanislaw Pasynkiewicz zum 70. Geburtstag am 28. März 2000 gewidmet.

Abstract

In order to further elucidate the influence of the anion X^- on the catalytic properties of the cationic C_{12} -allylnickel(II) complexes $[Ni(C_{12}H_{19})]X$ in the stereospecific butadiene polymerization, the tetrakis(pentafluorophenyl) borate (**1**) ($X = B(C_6F_5)_4$) was synthesized according to a novel method as a new member of this complex class. Its activity as a one-component catalyst for the 1,4-*cis*-polymerization of butadiene was compared with the performance of the known complexes with $X = PF_6$, BF_4 (**2**), and CF_3SO_3 (**3**). From the crystal structures of **2** and **3**, the electrolytic conductivities, and the ^{13}C -NMR spectroscopic data it can be concluded that the coordinative interaction of the anion with nickel(II) increases in the following manner: $B(C_6F_5)_4^- \approx PF_6^- < BF_4^- \ll CF_3SO_3^-$. The consequences of this behavior for the different catalytic properties of the complexes based on the given reaction model for the allylnickel complex catalyzed butadiene polymerization are analyzed and discussed in a mechanistic context. © 2000 Elsevier Science S.A. All rights reserved.

Zusammenfassung

Um den Einfluß des Anions X^- auf die katalytischen Eigenschaften der kationischen C_{12} -Allylnickel(II)-Komplexe $[Ni(C_{12}H_{19})]X$ in der stereospezifischen Butadienpolymerisation eingehender zu untersuchen, wurde das Tetrakis(pentafluorophenyl)borat (**1**) ($X = B(C_6F_5)_4$) als ein weiterer Vertreter dieses Komplexstyps nach einer neuen Methode synthetisiert und in seiner Wirkung als hochaktiver Einkomponentenkatalysator für die 1,4-*cis*-Polymerisation des Butadiens mit den bereits bekannten Komplexen, dem Hexafluorophosphat ($X = PF_6$), dem Tetrafluorborat (**2**) ($X = BF_4$) und dem Triflat (**3**) ($X =$

[☆] LV. Mitteilung siehe [1].

* Corresponding author. Fax: +49-345-5230858.

CF_3SO_3) verglichen. Aus den Kristallstrukturen, die für **2** und **3** bestimmt wurden, der elektrolytischen Leitfähigkeit und den ^{13}C -NMR-Spektren ergibt sich eine in der Reihenfolge $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^- \approx \text{PF}_6^- < \text{BF}_4^- \ll \text{CF}_3\text{SO}_3^-$ zunehmende koordinative Wechselwirkung des Anions mit dem Nickel(II), deren Konsequenzen für die unterschiedlichen katalytischen Wirkungen der Komplexe auf der Grundlage des vorliegenden Reaktionsmodells für die allylnickelkomplekxkatalysierte Butadienpolymerisation mechanistisch analysiert und diskutiert werden.

Keywords: Allyl; Butadiene; Catalysis; Nickel; Polymerization

1. Einleitung

Im Rahmen unserer Untersuchungen zum Mechanismus der Stereoregulierung und der Struktur-Wirkungsbeziehungen in der allylnickelkomplekxkatalysierten Butadienpolymerisation [2,3] haben wir die ligandfreien kationischen η^3 , η^2 , η^2 -Dodeca-2(*E*),6(*E*),10(*Z*)-trien-1-yl-nickel(II)-Komplexe $[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{19})]\text{X}$, als strukturell definierte Einkomponentenkatalysatoren für die stereospezifische Butadienpolymerisation eingeführt. Die Darstellung der Komplexe erfolgte aus dem von Bogdanović et al. [4] beschriebenen η^3 , η^2 , η^3 -Dodeca-2(*Z*),6(*E*),10(*Z*)-trien-1,12-diylnickel(II) $[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{18})]$ durch partielle Protolyse mit der Brönsted-Säure HX .

Die Struktur der analysenrein isolierbaren Komplexe mit $\text{X} = \text{B}(3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2)_4$ [7], PF_6 , SbF_6 [5], $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{F}$ [8], BF_4 , CF_3SO_3 , $\text{B}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2$, AlBr_4 [6] konnte in Lösung ^1H - bzw. ^{13}C -NMR-spektroskopisch [9] und für das Hexafluorophosphat [10] und das Tris(pentafluorphenyl)fluoroborat [8] auch durch Röntgenkristallstrukturanalyse gesichert werden. Danach ist die C_{12} -Kette ringförmig über die π -Elektronen der Allylgruppe und der beiden Doppelbindungen in 6- und 10-Stellung am Nickel(II) koordiniert, und das Anion kann senkrecht zur Komplexebene mit dem Zentralatom in eine mehr oder weniger ausgeprägte Wechselwirkung treten.

Die Stärke dieser Anion-Koordination steigt, wie man einer entsprechenden Hochfeldverschiebung von ^{13}C -NMR-Signalen der Allylgruppe und der olefinischen C-Atome entnehmen kann, in der oben angegebenen Reihe der Anionen beim Übergang zum BF_4^- sowie CF_3SO_3^- und $\text{B}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2^-$ deutlich an und beeinflusst die katalytische Wirkung in der Weise, daß die Aktivität abnimmt und die Selektivität der 1,4-Polymerisation sich zunehmend von *cis* zu *trans* verändert.

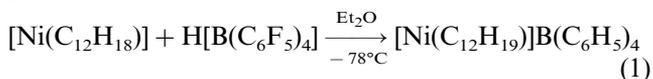
In der vorliegenden Arbeit wird über weitere Untersuchungen zur Klärung der katalytischen Struktur-Wirkungsbeziehungen berichtet. Es werden Darstellung und katalytische Eigenschaften des Tetrakis(pentafluorphenyl)borats ($\text{X} = \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$) als neuen C_{12} -Allyl-Komplex beschrieben, und das Tetrafluoroborat ($\text{X} = \text{BF}_4$) und das Triflat ($\text{X} = \text{CF}_3\text{SO}_3$) durch Röntgenkristallstrukturanalyse und in Lösung auch durch Leitfähigkeitsmessungen weiter charakterisiert. Durch strukturellen Vergleich mit den anderen C_{12} -Allylkomplexen und einer vergleichenden Betrachtung der katalytischen Eigenschaften aller Komplexe unter

Standardbedingungen werden auf der Grundlage des vorliegenden Reaktionsmodells für die allylnickelkomplekxkatalysierte Butadienpolymerisation Schlußfolgerungen über die Bedeutung der Kation-Anion-Wechselwirkung für die katalytische Wirkung der ligandfreien kationischen Allylnickel(II)-Komplexe abgeleitet.

2. Darstellung und Charakterisierung des $[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{19})]\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ (1)

Zunächst wurde versucht, **1** ebenfalls durch partielle Protolyse des $[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{18})]$ in Diethylether bei -78°C mit einer Lösung der Säure, die durch Reaktion von $\text{K}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ mit HCl in Diethylether hergestellt wurde, zu gewinnen. Aus der gebildeten roten Lösung konnte das Reaktionsprodukt durch Abziehen des Lösungsmittels nur als roter öliges Rückstand erhalten werden. Dieser wurde zur Reinigung erneut in Ether gelöst, schied sich jedoch bei Zugabe von Toluol wieder nur in öliges Form ab.

Die Nickelanalyse (gef. 6.55%, ber. 6.52%), das ^{19}F - und ^{13}C -NMR-Spektrum und eine hohe katalytische Aktivität sprachen für die Bildung des Komplexes gemäß Gl. (1):



Alle Versuche, den Komplex aus Lösung in Diethylether oder auch anderen Ethern sowie aus Methylchlorid oder anderen Chlorkohlenwasserstoffen durch Einengen, Abkühlen oder Fällen mit aromatischen oder aliphatischen Kohlenwasserstoffen in fester Form abzuschneiden, schlugen jedoch fehl. Deshalb wurde die Darstellungsmethode dahingehend verändert, daß zunächst der C_{12} -Diallylkomplex $[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{18})]$ durch Reaktion mit HCl in Diethylether in das bereits bekannte $[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{19})\text{Cl}]_2$ [4] überführt und dieses anschließend im gleichen Lösungsmittel mit $\text{K}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ gemäß Gl. (2) umgesetzt wurde:



Die Reaktion erfolgte unter Rühren bei Raumtemperatur. Nach dem Abfiltrieren des KCl wurde die rotbraune Lösung im Vakuum bis zur Trockne eingengt und der Rückstand durch Lösen in Methylene-

chlorid, Zugabe von Pentan und Abkühlen auf -78°C mehrmals umgefällt. Man erhält **1** als orangebraunes Pulver. Die Ausbeute an analysenreinem Komplex betrug nach vier Reinigungsschritten 45–50%. **1** ist wenig luftempfindlich, löst sich sehr gut in Methylenchlorid, zunehmend weniger in Diethylether, Toluol und 1,2-Dichlorethan und ist unlöslich in Pentan. Die Konstitution als kationischer C_{12} -Allylkomplex $[\text{Ni}(\eta^3, \eta^2, \eta^2\text{-C}_{12}\text{H}_{19})]\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ ergibt sich aus dem ^{19}F - und ^{13}C -NMR-Spektrum. Die Aufnahme der Spektren erfolgt jeweils in CD_2Cl_2 bei Raumtemperatur. Das ^{19}F -NMR-Spektrum entspricht Literaturangaben für strukturanaloge Komplexe [11] und zeigt die drei Signale der am Phenylring in *o*-, *m*- und *p*-Stellung gebundenen Fluoratome bei 133.1, 167.2 und 163.4 ppm. Im ^{13}C -NMR-Spektrum werden 12 Signale beobachtet, die den C-Atomen der η^3, η^2, η^2 -koordinierten C_{12} -Kette entsprechen und die in ihrer Lage mit anderen vergleichbaren C_{12} -Allylkomplexen übereinstimmen, vgl. die in Tabelle 1 für alle bisher dargestellten C_{12} -Allylkomplexe angeführten chemischen Verschiebungen. Wie daraus ersichtlich ist, zeigt das $[\text{Ni}(\eta^3, \eta^2, \eta^2\text{-C}_{12}\text{H}_{19})]^+$ -Kation in Kombination mit den Anionen $\text{B}(3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2)_4^-$, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$, PF_6^- , SbF_6^- und $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{F}^-$ praktisch die gleichen chemischen Verschiebungen, die vermutlich jeweils dem solvensgetrennten Ionenpaar entsprechen. Mit den Anionen BF_4^- , CF_3SO_3^- und $\text{B}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2^-$ kommt es dagegen zu einer zunehmenden Hochfeldverschiebung der Allyl- und der Olefinsignale, die auf eine koordinative Wechselwirkung des Anions mit dem Nickel(II) hinweisen. Durch die Anionkoordination sollte die Elektrophilie des Nickel(II) vermindert und damit die Polarität der Nickel-Allyl-Bindung erhöht sowie die backdonation zu den koordinierten Doppelbindungen verstärkt werden. Daraus könnte die beobachtete Hochfeldverschiebung resultieren. Im Fall des Tetrabromoaluminats zeigt die extreme Hochfeldverschiebung der drei Allylsignale und

die Verschiebung der Olefinsignale in den für alkylierte Doppelbindungen normalen Bereich zu tieferem Feld, die Verdrängung der Doppelbindungen vom Nickel(II) durch die starke Anion-Koordination an. Die Zunahme der Kation-Anion-Wechselwirkung im Tetrafluoroborat und Triflat wird auch aus den Ergebnissen der Röntgenkristallstrukturanalyse ersichtlich.

3. Röntgenkristallstrukturanalyse des $[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{19})]\text{BF}_4$ (**2**) und des $[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{19})]\text{O}_3\text{SCF}_3$ (**3**)

3.1. Strukturbestimmung

Geeignete Einkristalle wurden jeweils aus einer bei Raumtemperatur gesättigten Lösung der Komplexe in Diethylether nach Filtration und Aufbewahrung der Lösung über längere Zeit bei -20°C im Kühlschrank erhalten. Die Isolierung für die Messung erfolgte durch Filtration und Trocknung im Vakuum.

Die kristallographischen Daten sowie die Angaben zur Strukturbestimmung und Verfeinerung sind in Tabelle 2 zusammengefaßt. Wie daraus ersichtlich ist, zeigt das Triflat **3** einen deutlich schlechteren R-Wert als das Tetrafluoroborat **2**. Die Ursache liegt in einer sehr großen Mosaikbreite der Reflexprofile und einer starken Fehlordnung des F_3CSO_3^- -Anions. Bis auf das am Nickelatom gebundene Sauerstoffatom O1 (vgl. Abb. 3) sind alle anderen Positionen um die tetraedrisch gebundenen Atome S1 und C13 fehlgeordnet. Sie wurden mit fixierten Bindungsabständen S–O und C–F verfeinert.

Abb. 1 und 3 zeigen die Molekülstruktur für den Komplex **2** (mit Wasserstoffatomen) bzw. für **3** (ohne Wasserstoffatome) sowie jeweils die Atomnumerierung, während aus Abb. 2 und 4 die Anordnung des komplexen Kations $[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{19})]^+$ und des jeweiligen An-

Tabelle 1

^{13}C -NMR-spektroskopische Verschiebungen für die C_{12} -Kette in den C_{12} -Allylnickel(II)-Komplexen $[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{19})]\text{X}$ in Abhängigkeit vom Anion X^- in ppm, $\text{BPh}_4^* = \text{B}(3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2)_4^-$, LM = Lösungsmittel

Anion X^-	LM	T(°C)	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C11	C12
BPh_4^*	CD_3NO_2	25	77.3	118.2	103.8	24.7	35.6	113.8	123.2	34.5	26.2	118.5	108.5	14.2
$\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$	CD_2Cl_2	25	76.4	117.4	104.0	23.4	34.8	114.3	123.8	34.8	25.8	118.1	108.1	14.1
PF_6^-	CD_2Cl_2	25	77.1	117.2	103.2	23.6	34.4	113.5	121.9	33.5	25.7	117.8	106.8	14.4
SbF_6^-	CD_2Cl_2	25	77.8	116.9	102.6	23.0	34.3	112.7	120.9	33.3	25.4	118.0	106.1	14.1
$\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{F}^-$	CD_3NO_2	25	77.1	118.4	104.1	24.8	35.2	114.0	123.4	34.7	26.4	118.9	108.5	14.4
BF_4^-	CD_2Cl_2	0	78.2	117.0	100.7	23.0	33.1	110.1	118.8	32.7	24.7	115.8	104.5	13.8
$\text{B}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2^-$	CD_2Cl_2	-45	79.5	117.5	98.5	23.5	32.6	105.5	115.7	31.6	23.5	113.5	103.5	13.9
F_3CSO_3^-	CD_2Cl_2	20	79.2	119.7	94.9	24.1	33.4	105.4	113.4	31.0	25.3	111.7	104.8	13.9
AlBr_4^-	CD_2Cl_2	20	51.1	105.7	70.8	27.3	33.0	130.3	130.9	32.8	31.7	129.3	124.2	13.0
Fragment:			$\text{CH}_2 \cdots \text{CH} \cdots \text{CH}$ (<i>sym</i>)			$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$		$-\text{CH}=\text{CH}-$ (<i>trans</i>)		$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$		$-\text{CH}=\text{CH}-$ (<i>cis</i>)		CH_3

Tabelle 2

Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von $[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{19})]\text{BF}_4$ (2) und $[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{19})]\text{O}_3\text{SCF}_3$ (3)

	2	3
Formel	$\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{BF}_4\text{Ni}$	$\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{F}_3\text{NiO}_3\text{S}$
Molmasse	308.8	369.0
Kristallsystem	Orthorombisch	Monoklin
Raumgruppe	<i>Pccn</i>	<i>P21_c</i>
Gitterkonstanten		
<i>a</i> (Å)	13.039 (3)	14.455 (5)
<i>b</i> (Å)	17.551 (4)	7.588(2)
<i>c</i> (Å)	11.610 (2)	15.019 (4)
β (°)		112.71 (2)
Zellvolumen (Å ³)	2656.9 (10)	1519.6 (8)
<i>Z</i>	8	4
<i>d</i> _{ber.} (g cm ⁻³)	1.544	1.613
Kristallgröße (mm)	0.35 × 0.20 × 0.10	0.35 × 0.15 × 0.15
Meßgerät	Stoe STADI4	Stoe STADI4
Temperatur (K)	200	200
2 Θ _{max} (°)	52	50
scan-Art	2 Θ – Θ	2 Θ – Θ
<i>hkl</i> -Bereich	–16 < <i>h</i> < 16 0 < <i>k</i> < 21 0 < <i>l</i> < 14	–17 < <i>h</i> < 17 0 < <i>k</i> < 9 0 < <i>l</i> < 17
Reflexe gemessen	3432	4154
Reflexe unabhängig	2617	2677
	(<i>R</i> _{int} = 0.05)	(<i>R</i> _{int} = 0.13)
Absorption	Ψ -scan (10 Reflexe)	Ψ -scan (10 Reflexe)
Verfeinerung anisotrop	Ni, C, F, B	Ni, C, S, O, F
isotrop	H	H
Zahl der Parameter	229	247
<i>R</i> -Werte <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)	<i>R</i> ₁ = 0.039 <i>wR</i> ₂ = 0.082	<i>R</i> ₁ = 0.068 <i>wR</i> ₂ = 0.179
alle Daten	<i>R</i> ₁ = 0.143 <i>wR</i> ₂ = 0.1067	<i>R</i> ₁ = 0.189 <i>wR</i> ₂ = 0.273
max. Restelextronendichte	0.92	1.06
Rechenprogramm	SHELXS-86, SHELXS-93	SHELXS-86 [12], SHELXL-93 [13]

ions BF_4^- bzw. CF_3SO_3^- in der Elementarzelle ersichtlich ist.

3.2. Beschreibung und Diskussion der Strukturen

Die Struktur des $[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{19})]^+$ -Kations ist in den beiden Komplexen 2 und 3 nahezu identisch und stimmt auch mit der im Hexafluorophosphat [10] und im Tris(pentafluorphenyl)fluoroborat [8] praktisch überein, vgl. dazu die in Tabelle 3 für alle vier Komplexe gegenübergestellten Ni–C- und C–C-Abstände, die keine signifikanten Unterschiede erkennen lassen. In jedem Fall ist die C_{12} -Kette durch die Allylgruppe mit den Atomen C1, C2 und C3 sowie über die beiden Doppelbindungen mit den Atomen C6 und C7 sowie C10 und C11 in einer η^3 , η^2 , η^2 -Koordination am Nickel gebunden. Abb. 5 zeigt eine Überlagerung der in die *xy*-Ebene projizierten Atompositionen für das

$[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{19})]^+$ -Kation in den Komplexen 2 und 3. Bis auf die geringfügige Abweichung für C2 und die etwas stärkere für C12 ergibt sich praktisch eine vollständige Übereinstimmung.

Deutlicher kommt der Anion-Einfluß auf die geometrische Struktur der am Nickel(II) koordinierten C_{12} -Kette in einigen charakteristischen Winkelgrößen zum Ausdruck, die in Tabelle 4 angeführt sind.

Die Allylgruppe liegt in allen Verbindungen in der sogenannten *syn*-Konfiguration vor, und die Torsionswinkel C1–C2–C3–C₄ variieren von 160.9 (PF_6^-) bis 165.5° (CF_3SO_3^-). Die Doppelbindung C6–C7 weist jeweils eine *trans*- und die Doppelbindung C10–C11 eine *cis*-Konfiguration auf. Für die Diederwinkel zwischen den Atomebenen Ni1, C1 und C3 sowie Ni1 und den Schwerpunkten der Doppelbindungen S(C6–C7) und S(C10–C11) ergeben sich bei den durch Fluor koordinierten Anionen PF_6^- , $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{F}^-$ und BF_4^- Werte zwischen 7, 6 und 15°. Das entspricht weitgehend einer quasi planaren Koordination am Nickel(II). Bei dem über Sauerstoff koordinierten CF_3SO_3^- ist dieser Diederwinkel dagegen mit 34.9° beträchtlich in Richtung einer tetraedrischen Verzerrung vergrößert. Aus bindungstheoretischen Betrachtungen wurde für den Flächenwinkel zwischen der Ebene der Allylgruppe und der Ebene Ni1, S(C6–C7) und S(C10–C11) ein Wert von 106° abgeleitet [14,15]. Damit stimmen die für PF_6^- , $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{F}^-$ und CF_3SO_3^- gefundenen Werte zwischen 115–104° recht gut überein, während sich für

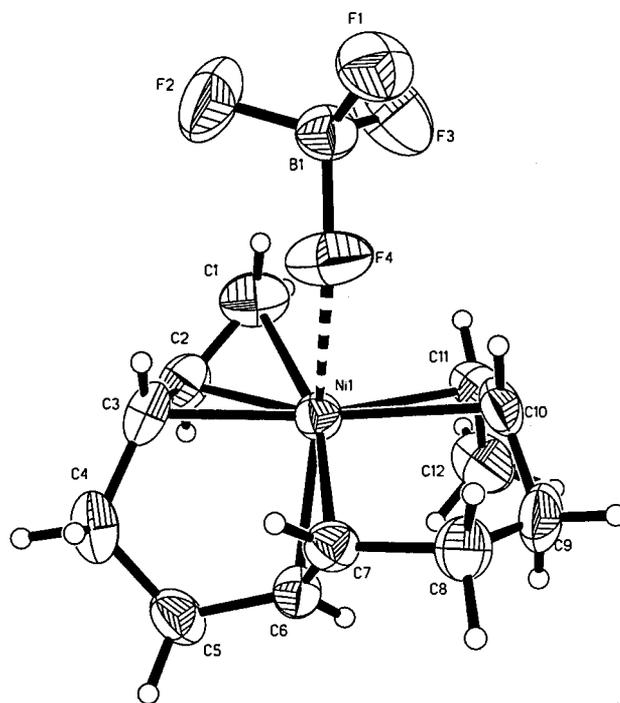


Abb. 1. ORTEP-Darstellung des Komplexes $[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{19})]\text{BF}_4$ (2) mit der Numerierung der Nichtwasserstoffatome und deren Position mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% in den Rotationsellipsoiden.

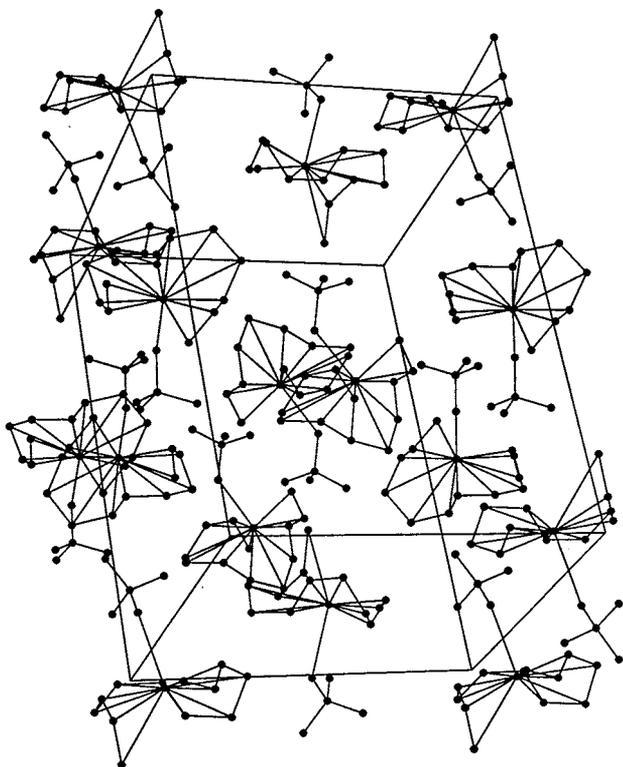


Abb. 2. Anordnung der Gitterbausteine in der Elementarzelle für 2.

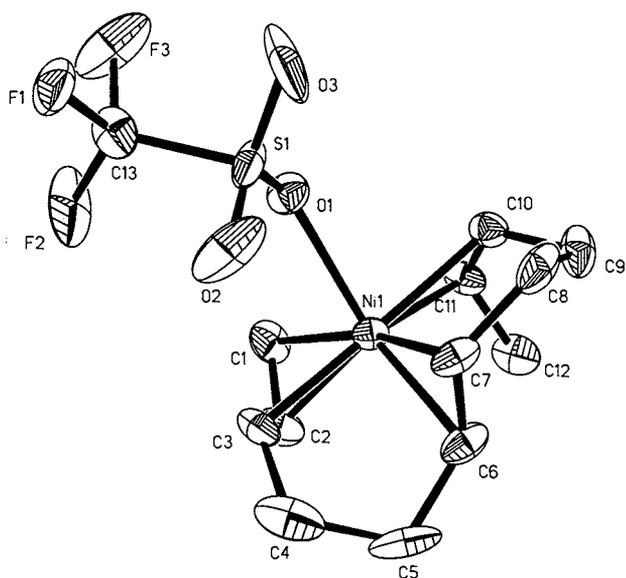


Abb. 3. ORTEP-Darstellung des Komplexes $[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{19})]\text{O}_3\text{SCF}_3$ (3) ohne Wasserstoffatome mit der Numerierung der Nichtwasserstoffatome. Die Atompositionen gelten für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% in den Rotationsellipsoiden.

BF_4^- mit 79.5° eine deutlich veränderte Neigung der Allylgruppe ergibt.

Charakteristische Abstufungen in Abhängigkeit vom Anion ergeben sich auch für die Kation–Anion–Wechselwirkungsparameter, das sind die Nickel–Anion–Abstände und die Valenzwinkel am Haftatom des Anions,

die in Tabelle 5 wiedergegeben sind. Bei den fluorhaltigen Anionen verkürzt sich der Ni–F-Abstand mit dem Übergang vom PF_6^- zu den Boratanionen um 0.235 \AA . Das kann, wie bereits für $[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{19})]\text{FB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ angeführt [8], auch für das BF_4^- als ein Hinweis auf eine stärkere koordinative Wechselwirkung mit dem Nickel(II) gewertet werden. Ein deutlicher Unterschied zwischen $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{F}^-$ und BF_4^- ergibt sich im Valenzwinkel am Haftatom, der für das großvolumigere $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{F}^-$ offensichtlich aus sterischen Gründen mit 163.8° um ca. 38° deutlich größer ausfällt als für das kleinere BF_4^- . Bedingt durch die Tetraederstruktur ist die Raumerfüllung des BF_4^- auch geringer als die des PF_6^- . So sind im BF_4^- durch den Tetraederwinkel von 109.5° die drei nicht am Nickel koordinierten F-Atome weiter vom Zentralatom entfernt als die entsprechenden vier Fluoratome im PF_6^- -Oktaeder, die sich durch den Oktaederwinkel von 90° näher am Nickel befinden und so zu einem größeren Raumanspruch des PF_6^- führen.

Beim Triflatanion spricht der um 0.4 \AA kürzere Nickel–Anion–Abstand für eine stärkere koordinative Wechselwirkung, der Valenzwinkel am Haftatom entspricht dem des ebenfalls tetraedrischen BF_4^- . Einen wesentlichen Unterschied zeigt der Triflatkomplex 3 in seiner Gitterstruktur. Während beim Tetrafluorborat 2, wie auch beim Hexafluorophosphat [10] und Tris(pentafluorphenyl)fluorborat [8], die Anionen jeweils von sechs Kationen umgeben und damit weitgehend von einander separiert sind, liegt im Triflat 3 eine paarweise Anordnung der $[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{19})]\text{O}_3\text{SCF}_3$ -Komplexe in der Weise vor, daß die jeweiligen CF_3 -Gruppen die kürzesten Kontakte zu einander aufweisen.

4. Leitfähigkeitsmessungen in Lösungen der $[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{19})]\text{X}$ -Komplexe (2) ($\text{X} = \text{BF}_4^-$) und ($\text{X} = \text{CF}_3\text{SO}_3^-$) (3)

Um weitere Erkenntnisse über das Ausmaß der koordinativen Kation–Anion–Wechselwirkung in den Komplexen 2 und 3 relativ zum Hexafluorophosphat $[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{19})]\text{PF}_6$ zu gewinnen, wurden Leitfähigkeitsmessungen in Nitromethan als Akzeptor- und in Tetrahydrofuran als Donor-Lösungsmittel [16] durchgeführt. Zum Vergleich dienten die entsprechenden Tetra-*n*-butylammonium-Salze $[\text{NBu}_4]\text{X}$ ($\text{X} = \text{PF}_6^-, \text{BF}_4^-, \text{CF}_3\text{SO}_3^-$). Die Messungen erfolgten an relativ verdünnten Lösungen in einem auch für die Katalyse angewendeten Konzentrationsbereich.

Die Ergebnisse der Messungen in Nitromethan zeigt Tabelle 6. Im Fall der Hexafluorophosphate folgt aus den praktisch identischen Leitfähigkeiten von Tetra-*n*-butylammoniumsalz und C_{12} -Allylnickel(II)-Komplex auch ein übereinstimmender Dissoziationsgrad, während beim Tetrafluorborat 2 die gegenüber dem Tetra-*n*-butylammoniumsalz verminderte Leitfähigkeit auf

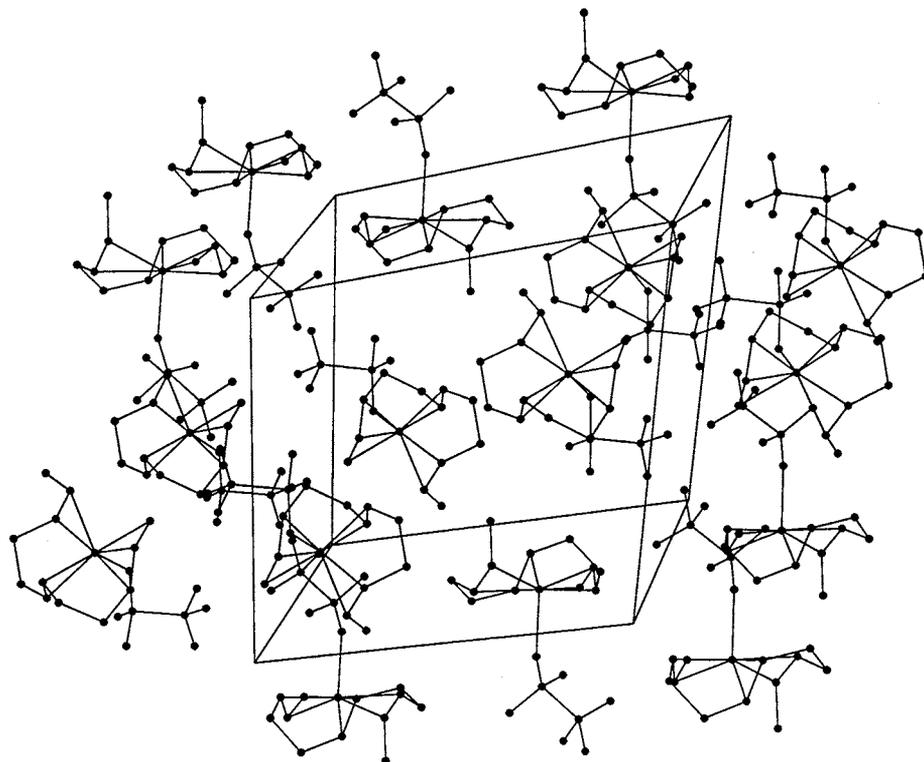


Abb. 4. Anordnung der Gitterbausteine in der Elementarzelle für 3.

eine stärkere Wechselwirkung des C_{12} -Allylnickel(II)-Kations mit dem kleineren BF_4^- -Anion hinweist. Entsprechende Messungen mit dem Triflat **3** scheiterten in Nitromethan an einer zu schnellen Zersetzung des Komplexes in diesem Lösungsmittel. Deshalb wurde Tetrahydrofuran als Lösungsmittel eingesetzt, in dem jeder der drei C_{12} -Allylnickel(II)-Komplexe in einem Konzentrationsbereich von 1×10^{-4} – 1×10^{-5} mol l^{-1} gemessen und außer der Grenzleitfähigkeit Λ_0 auch die Dissoziationskonstante K_D des Ionenpaares ermittelt werden konnte, vgl. die Ergebnisse in Tabelle 7. Die durchweg wesentlich niedrigeren Leitfähigkeitswerte zeigen, daß der Anteil freier solvatisierter Ionen in THF generell sehr gering ist und offenbar in der Reihenfolge der Anionen $PF_6^- > BF_4^- > CF_3SO_3^-$ abnimmt. Im Vergleich zum Tetra-*n*-butylammonium-Salz zeigen die C_{12} -Allylnickel(II)-Komplexe auch im Fall des Hexafluorophosphats deutlich kleinere Leitfähigkeitswerte (etwa um den Faktor 3), während die nach dem üblichen klassischen Verfahren [17] berechnete Dissoziationskonstante K_D um ein bis zwei Größenordnungen über der des entsprechenden Tetra-*n*-butylammonium-Salzes liegt. Wie ^{13}C -NMR-spektroskopische Messungen am Komplex $[Ni(C_{12}H_{19})]B(3,5-C_6H_3(CF_3)_2)_4$ gezeigt haben, erfolgt in THF gleichgewichtsmäßig eine Koordination des Lösungsmittels am C_{12} -Allylnickel(II)-Kation unter Verdrängung der letzten Doppelbindung [7]. Deshalb ist für das C_{12} -Allylnickel(II)-Kation im Donor-Lösungsmittel THF eine

entsprechend stärkere Solvataion als für das koordinationschemisch inerte Tetra-*n*-butylammonium-

Tabelle 3

Ni–C- und C–C-Abstände (in Å) in den C_{12} -Allylnickel(II)-Komplexen $[Ni(C_{12}H_{19})]X^a$

Bindung/X	PF_6	$B(C_6F_5)_3F$	BF_4	F_3CSO_3
Ni–C1	2.067(4)	2.095(5)	2.079(6)	2.13(1)
Ni–C2	2.016(4)	2.028(5)	2.021(5)	2.02(1)
Ni–C3	2.018(4)	2.028(5)	2.031(5)	2.01(1)
Ni–C4	2.958(5)	2.971(5)	2.956(3)	2.967(8)
Ni–C5	2.873(4)	2.910(5)	2.907(3)	2.953(8)
Ni–C6	2.109(4)	2.110(5)	2.111(6)	2.12(1)
Ni–C7	2.126(4)	2.139(5)	2.119(4)	2.11(1)
Ni–C8	2.952(4)	2.964(5)	2.964(3)	2.952(8)
Ni–C9	2.942(4)	2.936(4)	2.934(3)	3.009(8)
Ni–C10	2.133(4)	2.134(4)	2.145(4)	2.21(1)
Ni–C11	2.211(4)	2.206(4)	2.227(5)	2.25(1)
C1–C2	1.387(6)	1.387(6)	1.367(7)	1.38(2)
C2–C3	1.406(6)	1.406(6)	1.395(7)	1.41(2)
C3–C4	1.489(6)	1.489(7)	1.488(8)	1.53(2)
C4–C5	1.531(7)	1.531(7)	1.528(8)	1.55(2)
C5–C6	1.511(6)	1.511(6)	1.505(6)	1.49(2)
C6–C7	1.365(5)	1.365(5)	1.343(6)	1.39(2)
C7–C8	1.498(5)	1.498(5)	1.517(6)	1.53(2)
C8–C9	1.513(6)	1.513(6)	1.506(8)	1.52(2)
C9–C10	1.511(6)	1.511(5)	1.500(8)	1.50(2)
C10–C11	1.361(5)	1.361(5)	1.334(7)	1.38(2)
C11–C12	1.501(6)	1.501(6)	1.497(7)	1.48(2)

^a X = PF_6 [10], $B(C_6F_5)_3F$ [8] zum Vergleich mit X = BF_4 (2), F_3CSO_3 (3).

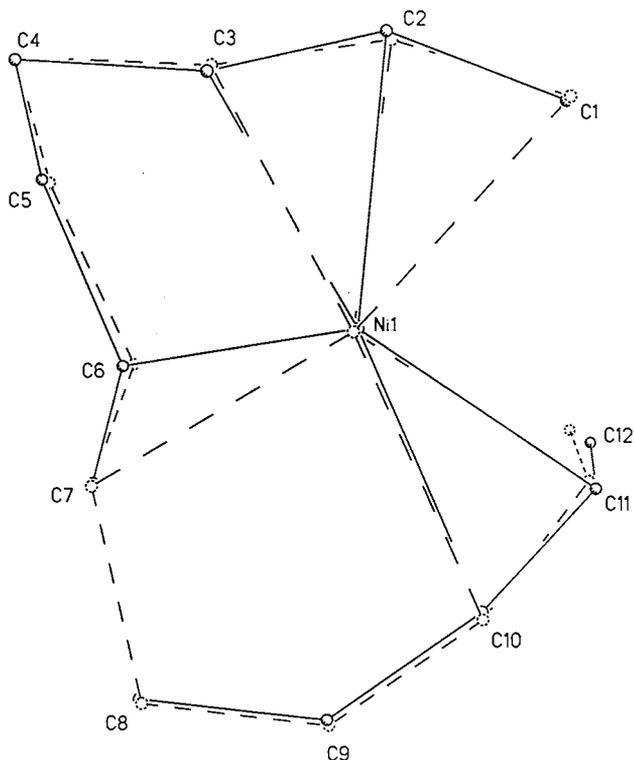


Abb. 5. Überlagerung der in die xy -Ebene projizierten Atompositionen für das $[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{19})]^+$ -Kation in den Komplexen **2** und **3**.

Tabelle 4

Ein Vergleich charakteristischer Winkelwerte in Grad für die C_{12} -Allylnickel(II)-Komplexe $[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{19})]\text{X}^{\text{a}}$

Winkel/X	PF_6	$\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{F}$	BF_4	F_3CSO_3
$\text{C1-C2-C3-C4}^{\text{b}}$	160.9	162.1	161.1	165.5
$\text{C5-C6-C7-C8}^{\text{b}}$	166.8	164.7	163.9	162.5
$\text{C9-C10-C11-C12}^{\text{b}}$	1.0	1.5	0.6	2.2
Diederwinkel ^c	7.6	15.0	14.9	34.9
Flächenwinkel ^d	115.0	109.0	79.5	104.0

^a $\text{X} = \text{PF}_6$ [10], $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{F}$ [8], BF_4 (**2**), F_3CSO_3 (**3**).

^b Torsionswinkel.

^c Zwischen den Ebenen Ni1 , C1 , C3 und Ni1 , $\text{S}(\text{C6}, \text{C7})$, $\text{S}(\text{C10}, \text{C11})$.

^d Zwischen den Ebenen C1 , C2 , C3 und Ni1 , $\text{S}(\text{C6}, \text{C7})$, $\text{S}(\text{C10}, \text{C11})$. S, Schwerpunkt zwischen den verbundenen Atomen.

Tabelle 5

Nickel-Anionen-Abstände in Å und Valenzwinkel am Haftatom Y des Anions X für die C_{12} -Allylkomplexe $[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{19})]\text{X}^{\text{a}}$

$\text{Ni}(\delta^+) - \text{X}(\delta^-)$	Abstand (Å)	Ni-Y-E	Winkel (°)
Ni-FPF_5	2.914(2)	Ni-F-P	134.1(1)
$\text{Ni-FB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$	2.678(5)	Ni-F-B	163.8(3)
Ni-FBF_3	2.679(4)	Ni-F-B	126.1(4)
$\text{Ni-OSO}_2\text{CF}_3$	2.274(8)	Ni-O-S	127.1(6) 146.9(6) ^b

^a $\text{X} = \text{PF}_6$ [10], $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{F}$ [8], BF_4 (**2**), CF_3SO_3 (**3**).

^b Winkel mit fehlgeordnetem Schwefel Ni1-O1-S1A .

Ion anzunehmen, die die unterschiedliche Abhängigkeit der Leitfähigkeit vom Dissoziationsgrad bedingen könnte.

Unabhängig davon kann aus der Abnahme der Grenzleitfähigkeit auf eine zunehmende Assoziations-tendenz der Anionen $\text{PF}_6^- < \text{BF}_4^- < \text{CF}_3\text{SO}_3^-$ mit dem Nickel(II)-Komplex geschlossen werden. Diese ist offenbar auch für die katalytischen Eigenschaften der Komplexe von Bedeutung.

5. Katalyse der Butadienpolymerisation

Zum Vergleich wurden die katalytischen Eigenschaften der C_{12} -Allylnickel(II)-Komplexe **1**, **2** und **3** ebenso wie die des Hexafluorophosphats jeweils unter Standardbedingungen, d.h. in einer ca. 10%igen Butadienlösung bei 25°C ermittelt. Als Lösungsmittel wurde außer Toluol auch noch 1,2-Dichlorethan eingesetzt.

Die Ergebnisse der Polymerisationsversuche sind in Tabelle 8 zusammengefasst. Wie daraus hervorgeht, zeigt **1** sowohl in Toluol als auch in Dichlorethan bei einem Konzentrationsverhältnis $[\text{BD}]_0/[\text{Ni}]$ von 10 000 mit einer Umsatzzahl von ca. 17 000 mol BD pro mol Ni und Stunde und einer *cis*-Selektivität von 86–87% praktisch die gleiche katalytische Aktivität und Selektivität wie das Hexafluorophosphat. Während für **1** der Polymerisationsgrad, gemessen durch \bar{M}_n , in beiden Lösungsmitteln übereinstimmt, vermindert sich dieser beim Hexafluorophosphat in Dichlorethan auf ca. ein Drittel. Außerdem ergibt sich ein deutlicher Unterschied in der Molekulargewichtsverteilung, die für **1** mit einer Polydispersität von $\bar{M}_w/\bar{M}_n \approx 6$ etwa dreimal breiter als beim Hexafluorophosphat ausfällt. Eine Verringerung der Butadienankonzentration um eine Größenordnung führt beim Hexafluorophosphat zu einer überproportionalen Abnahme der Umsatzzahl auf ca. 450 mol BD $(\text{mol Ni})^{-1} \text{h}^{-1}$. Ein entsprechender Effekt wird auch beim Tetrafluoroborat **2** beobachtet und spricht für eine Abhängigkeit der katalytischen Aktivität von einem Assoziationsgleichgewicht mit dem Anion.

Im Vergleich zum Hexafluorophosphat zeigt **2** jedoch eine deutlich geringere Aktivität und *cis*-Selektivität. In beiden Lösungsmitteln vermindert sich die Umsatzzahl für **2** auf ca. 10 000 mol BD $(\text{mol Ni})^{-1} \text{h}^{-1}$, während sich die *cis*-Selektivität lösungsmittelabhängig in Toluol auf ca. 70%, in Dichlorethan jedoch nur auf etwa 80% erniedrigt. Im Gegensatz zum Hexafluorophosphat führt bei **2** die Verringerung der Butadienankonzentration auch zu einer Abnahme der *cis*-Selektivität um etwa 5%. Beide Komplexe liefern in Toluol den gleichen Polymerisationsgrad, während sich in Dichlorethan mit **2** ein doppelt so hoher Polymerisationsgrad wie mit dem Hexafluorophosphat ergibt. Auch die Molekulargewichtsverteilung ist bei **2** lö-

Tabelle 6

Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen in Nitromethan bei 298 K für die $[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{19})\text{X}]$ -Komplexe ($\text{X} = \text{PF}_6, \text{BF}_4$) und die Tetra-*n*-butylammoniumsalze $[\text{NBu}_4]\text{X}$ zum Vergleich

Komplex	Konzentration $[\text{mol l}^{-1}]$	spez. Leitfähigkeit $[\mu\text{S cm}^{-1}]$	Molare Leitfähigkeit $\Lambda_{\text{M}} [\text{S cm}^2 \text{mol}^{-1}]$
$[\text{NBu}_4]\text{PF}_6$	1×10^{-2}	760.53	76.05
	1×10^{-4}	11.81	118.14
$[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{19})]\text{PF}_6$	1×10^{-2}	751.31	75.13
	1×10^{-4}	8.88	88.81
$[\text{NBu}_4]\text{BF}_4$	1×10^{-2}	827.15	82.72
	1×10^{-4}	12.03	120.34
$[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{19})]\text{BF}_4$	1×10^{-2}	530.75	53.08
	1×10^{-4}	6.58	65.75

Tabelle 7

Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen in Tetrahydrofuran bei 298 K für $[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{19})\text{X}]$ -Komplexe ($\text{X} = \text{PF}_6, \text{BF}_4, \text{CF}_3\text{SO}_3$) und die Tetra-*n*-butylammoniumsalze $[\text{NBu}_4]\text{X}$ zum Vergleich

Komplex	Konzentration $[\text{mol l}^{-1}]$	spez. Leitfähigkeit $\kappa [\mu \text{S cm}^{-1}]$	Molare Leitfähigkeit $\Lambda_{\text{M}} [\text{S cm}^2 \text{mol}^{-1}]$	Grenzleitfähigkeit $\Lambda_0 [\text{S cm}^2 \text{mol}^{-1}]$	$K_{\text{D}} [\text{mol l}^{-1}]$
$[\text{NBu}_4]\text{PF}_6$	1×10^{-4}	1.723	17.2	133.3	1.44×10^{-6}
	1×10^{-5}	0.044	43.8		
$[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{19})]\text{PF}_6$	1×10^{-4}	1.088	10.9	29.9	1.54×10^{-5}
	1×10^{-5}	0.174	17.4		
$[\text{NBu}_4]\text{BF}_4$	1×10^{-4}	0.958	9.6	80.4	1.2×10^{-6}
	1×10^{-5}	0.249	24.9		
$[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{19})]\text{BF}_4$	1×10^{-4}	0.647	6.5	7.34	1.1×10^{-4}
	1×10^{-5}	0.067	6.7		
$[\text{NBu}_4]\text{O}_3\text{SCF}_3$	1×10^{-4}	0.991	9.9	115.0	6.5×10^{-6}
	1×10^{-5}	0.261	26.1		
$[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{19})]\text{O}_3\text{SCF}_3$	1×10^{-4}	0.206	2.1	4.46	2.1×10^{-5}
	1×10^{-5}	0.039	3.9		

Tabelle 8

Ergebnisse der Polymerisationsversuche mit den C_{12} -Allylnickel(II)-Komplexen $[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{19})\text{X}]$ als Katalysatoren bei 25°C unter Variation des Anions $\text{X}(\text{X}: \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4, \text{PF}_6, \text{BF}_4, \text{CF}_3\text{SO}_3)$, des Lösungsmittels (LM: Toluol (Tol), 1,2-Dichlorethan (DCE)) und der Butadienankonzentration $[\text{BD}]_0$ in mol l^{-1} ^a

Nr.	Anion X^-	LM	$[\text{BD}]_0$	$[\text{BD}]_0/[\text{Ni}]$	t [min]	PBD [g]	A [%]	UZ	<i>cis/trans</i> /1.2%	\bar{M}_n	\bar{M}_w	\bar{M}_w/\bar{M}_n
1	$\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ (1)	Tol	2.0	10 000	30	11.4	86	17 200	86 9 5	13 800	89 000	6.4
2		Tol	1.9	10 000	30	10.8	90	18 000	86 10 4	12 900	71 000	5.5
3		DCE	1.9	10 000	30	12.4	88	17 600	86 10 4	12 600	66 000	5.2
4		DCE	1.9	10 000	30	10.9	85	17 000	87 9 4	13 800	81 000	5.9
5	PF_6^-	Tol	1.3	10 000	30	9.3	77	15 400	89 10 1	11 700	33 200	2.8
6		Tol	1.4	10 000	30	11.3	74	14 800	87 11 2	11 300	27 000	2.4
7		DCE	1.9	10 000	30	9.7	82	16 400	88 10 2	4300	7900	1.8
8		DCE	1.9	10 000	30	11.4	79	15 800	89 10 1	4000	8100	2.0
9	BF_4^- (2)	DCE	0.22	250	30	2.2	95	480	88 10 2	4800	6100	1.3
10		DCE	0.19	250	30	1.6	91	460	86 12 2	5300	11 200	2.1
11		Tol	1.3	10 000	30	5.2	51	10 200	69 30 1	10 900	46 900	4.3
12		Tol	1.4	10 000	30	6.8	46	9200	72 26 2	8200	45 200	5.5
13	CF_3SO_3^- (3)	DCE	2.0	10 000	30	6.3	53	10 600	79 20 1	8300	10 800	1.3
14		DCE	1.9	10 000	30	6.8	49	9800	79 19 2	7200	9800	1.4
15		DCE	0.23	250	30	1.5	63	315	75 23 2	6600	11 400	1.7
16		DCE	0.25	250	30	1.4	59	295	73 24 3	9000	12 600	1.4
17	CF_3SO_3^- (3)	Tol	2.1	500	24 h	10.2	79	17	63 36 1	2800	16 700	6.0
18		Tol	2.1	500	24 h	11.2	84	18	60 39 1	3900	14 400	3.7
19* ^b		Tol	1.9	10 000	104 h	5.4	68	65	63 36 1	4800	40 000	8.2
20	DCE	1.3	500	24 h	7.2	87	18	59 40 1	5700	76 000	13.3	
21		DCE	1.3	500	24 h	5.8	82	17	64 35 1	7400	59 000	8.0

^a t , Reaktionszeit; A , Ausbeute; UZ, Umsatzzahl in $\text{mol BD} (\text{mol Ni})^{-1} \text{h}^{-1}$.

^b 19*: Bei 40°C.

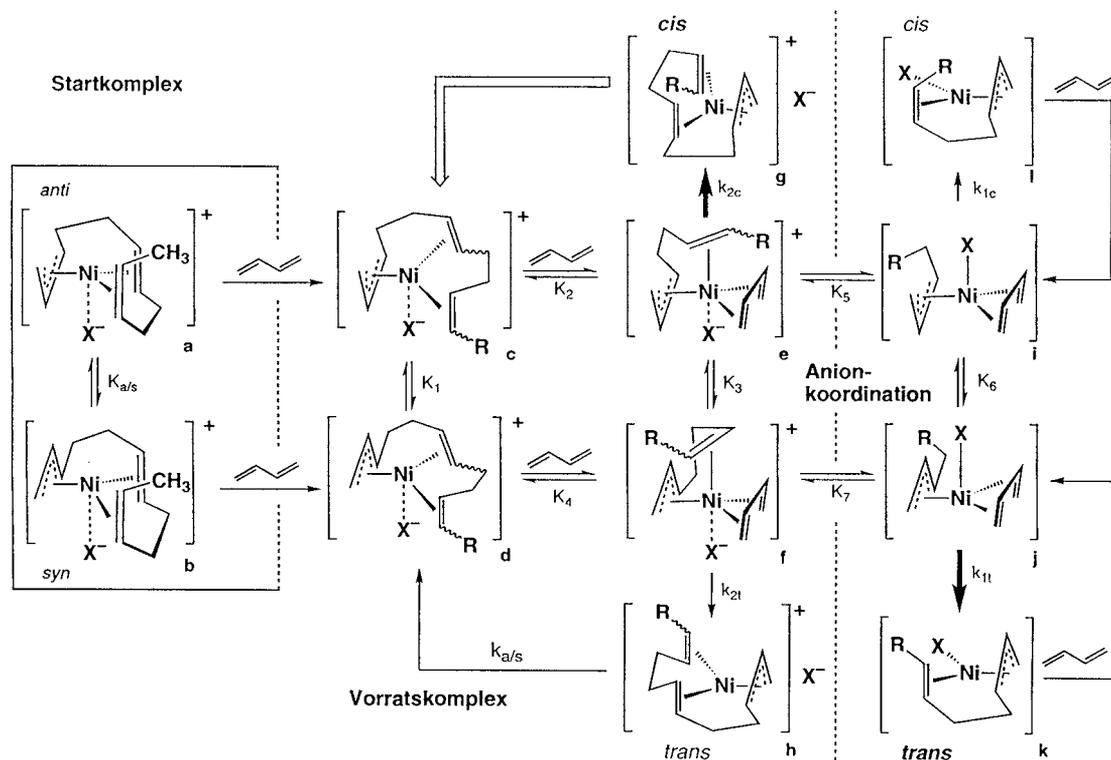


Abb. 6. Reaktionsschema für den Ablauf der 1,4-Polymerisation des Butadiens mit kationischen C_{12} -Allylnickel(II)-Komplexen als Einkomponentenkatalysatoren.

sungsmittelabhängig. Die Polydispersität \bar{M}_w/\bar{M}_n verringert sich von etwa 5 in Toluol auf etwa 1,5 in Dichlorethan.

Beim Triflat **3** sinkt die katalytische Aktivität drastisch ab, und es wird unabhängig vom Lösungsmittel nur eine Umsatzzahl von annähernd 20 mol BD $(\text{mol Ni})^{-1} \text{h}^{-1}$ erreicht. Die *cis*-Selektivität vermindert sich ebenfalls und zwar in beiden Lösungsmitteln auf ca. 60%. Der Polymerisationsgrad entspricht etwa dem des Hexafluorophosphats in Dichlorethan, jedoch mit einer durchweg wesentlich breiteren Molekulargewichtsverteilung, die mit der von **2** in Toluol oder mit der von **1** in beiden Lösungsmitteln vergleichbar ist. Offensichtlich hängt von der Natur des Anions nicht nur die katalytische Aktivität und *cis*-*trans*-Selektivität des C_{12} -Allylnickel(II)-Komplexes entscheidend ab, sondern das Anion beeinflusst auch sehr wesentlich den Polymerisationsgrad und die Polydispersität des Polybutadiens. Dabei ist das Lösungsmittel in der Regel ohne merklichen Einfluß und spielt offenbar nur in speziellen Fällen eine wesentliche Rolle.

6. Diskussion und mechanistische Schlußfolgerungen

Die Darstellung von **1** aus dem C_{12} -Allylnickel(II)-chlorid durch doppelte Umsetzung mit $\text{K}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ gemäß Reaktionsgleichung (2) zeigt einen zusätzlichen Syntheseweg für kationische C_{12} -Allylnickel(II)-Kom-

plexe $[\text{Ni}(C_{12}H_{19})]\text{X}$, der die einleitend genannte Darstellungsmethode durch partielle Protolyse des C_{12} -Diallylnickel(II) mit der entsprechenden Brönsted-Säure HX zweckmäßig ergänzt. Mit **1** wurde ein weiterer hochaktiver Einkomponentenkatalysator für die 1,4-*cis*-Polymerisation des Butadiens gefunden, der in seiner Aktivität und *cis*-Selektivität direkt mit dem Hexafluorophosphat $[\text{Ni}(C_{12}H_{19})]\text{PF}_6$ oder auch dem Hexafluoroantimonat [5,18] vergleichbar ist. **1** unterscheidet sich vom $[\text{Ni}(C_{12}H_{19})]\text{PF}_6$ nur durch die ausbleibende Abnahme im Polymerisationsgrad (\bar{M}_n) im Akzeptorlösungsmittel 1,2-Dichlorethan [16] und die deutlich breitere Molekulargewichtsverteilung (\bar{M}_w/\bar{M}_n). Leider konnten von **1** keine Einkristalle für eine Röntgenkristallstrukturanalyse erhalten werden.

Die in dieser Arbeit beschriebenen Kristallstrukturen des Tetrafluoroborats **2** und des Triflats **3** sowie die bereits vorliegenden Strukturen des Hexafluorophosphats [8] und des Tris(pentafluorophenyl)fluoroborats $[\text{Ni}(C_{12}H_{19})]\text{FB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ [10] zeigen durch die entsprechenden Abstandsverkürzungen zum Haftatom des Anions in Einklang mit den NMR-spektroskopischen Befunden eine in der Reihenfolge $\text{PF}_6^- < \text{BF}_4^- \ll \text{CF}_3\text{SO}_3^-$ zunehmend stärkere Koordination des Anions am Nickel(II) an.

Auch die Leitfähigkeitsmessungen bestätigen diese Abstufung in der Kation-Anion-Wechselwirkung. Zusätzlich wird dabei erkennbar, daß in Abhängigkeit vom Anion in einem Akzeptorlösungsmittel wie Ni-

tromethan, offenbar infolge der Solvataion des Anions, mit einer deutlich stärkeren Dissoziationstendenz des jeweiligen Kontaktionenpaares als in einem Donorlösungsmittel wie THF zu rechnen ist. Die für THF NMR-spektroskopisch nachgewiesene Möglichkeit einer gleichgewichtsmäßigen Koordination am C_{12} -Allylnickel(II)-Kation unter Verdrängung der endständigen Doppelbindung [7] ist dafür offenbar ohne Bedeutung.

Ähnliche Verhältnisse sind für die zur Katalyse der Butadienpolymerisation eingesetzten Lösungsmittel Toluol und 1,2-Dichlorethan zu erwarten, wobei die Akzeptorstärke des Dichlorethans nur wenig schwächer als die des Nitromethans ist [16]. Damit kann für Dichlorethan eine vergleichbare Anionensolvataion angenommen werden, während Toluol mit seiner wesentlich geringeren Donorstärke im Vergleich zu THF als koordinationschemisch inertes Lösungsmittel anzusehen ist.

Um den Einfluß des Anions auf die katalytische Wirkung der kationischen C_{12} -Allylnickel(II)-Komplexe zu verstehen, muß deren unterschiedliches Koordinationsverhalten im Katalysatorkomplex berücksichtigt werden. Zur näheren Erläuterung ist in Abb. 6 der katalytische Reaktionsablauf, wie er für die kationischen C_{12} -Allylnickel(II)-Komplexe abgeleitet wurde, als Reaktionsschema wiedergegeben.

Für den als Startkomplex zu betrachtenden *syn*- C_{12} -Allylnickel(II)-Komplex **b** ist die quasi planare Struktur mit den zwei in einer *trans*- bzw. *cis*-Konfiguration vorliegenden koordinierten Doppelbindungen und dem mehr oder weniger stark koordinierten Anion in der $-z$ -Position durch Röntgenkristallstrukturanalyse und NMR-spektroskopisch [9] gesichert. In Lösung steht **b** mit dem weniger stabilen *anti*-Komplex **a** im Gleichgewicht, dessen thermodynamisch bedingte Konzentration in diesem Fall unterhalb der NMR-spektroskopischen Nachweisgrenze liegt. Bei Butadienzugabe gehen die beiden Startkomplexe **a** und **b** in einer schnellen Initiierungsreaktion in die entsprechende Polybutadienylkomplexe **c** und **d** über, die unter Polymerisationsbedingungen als Vorratskomplexe für die Bildung der eigentlichen Katalysatorkomplexe **f** und **e** durch Butadienkoordination anzusehen sind.

Nach dem vorliegenden Reaktionsmodell [2,3], das kürzlich durch umfassende DFT-Berechnungen in allen wesentlichen Aspekten bestätigt und weiter präzisiert werden konnte [19–21], sind für den Ablauf der Polymerisationskatalyse mit dem ligandfreien kationischen Polybutadienylnickel(II)-Komplex die folgenden mechanistischen Voraussetzungen von wesentlicher Bedeutung:

1. Die C–C-Verknüpfung zwischen Butenylgruppe und Butadien erfolgt aus der π -Koordinierung beider Reaktionskomponenten (π -Allyleinschubmechanismus) unter Beachtung der *anti-cis*- und *syn-trans*-

Korrelation. Dabei reagiert das Butadien nur aus der η^4 -*cis*-Koordinierung in der sogenannten prone-Anordnung und geht in eine neue entsprechend η^3 -koordinierte *anti*-Butenylgruppe über (*anti*-Insertion), vgl. die Produktkomplexe **g** und **h**.

2. Für die Einschubreaktion im ligandfreien Katalysatorkomplex ist in Einklang mit der Tolmanschen 18–16-Elektronenregel [22] die koordinative Mitwirkung der nächsten Doppelbindung energetisch erforderlich. Das führt zugleich zu einer erhöhten Reaktivität des Katalysatorkomplexes in der *anti*-Form **e**, so daß über den Reaktionskanal k_{2c} die Bildung einer neuen C_4 -Einheit mit einer *cis*-Doppelbindung katalysiert werden kann.
3. Als Folge der ausschließlichen *anti*-Insertion des Butadiens, die durch dessen bevorzugte η^4 -*cis*-Koordinierung am Nickel(II) bedingt ist, kann eine *trans*-Doppelbindung in der wachsenden Kette nur nach einem *anti-syn*-Isomerisierungsschritt aus dem dann vorliegenden *syn*-Polybutadienylnickel(II)-Komplex **f** über den Reaktionskanal k_{2t} oder wenn durch Substitution der koordinierten Doppelbindung der Anion-Komplex **j** gebildet wird auch über den Reaktionskanal k_{1t} entstehen.

Danach wird die katalytische Aktivität von der Konzentration und der Reaktivität des Katalysatorkomplexes **e** und die *cis-trans*-Selektivität vom Geschwindigkeitsverhältnis zwischen Butadieneinschub und *anti-syn*-Isomerisierung bestimmt.

Wie aus den NMR-spektroskopischen Messungen hervorgeht, führt die in der Reihenfolge gemäß $B(C_6F_5)_4^- \approx PF_6^- < BF_4^- \ll CF_3SO_3^-$ zunehmende Anion-Koordinierung am Nickel zu einer Verstärkung der Doppelbindungskoordination durch die erhöhte Rückbindung. Deshalb kann man annehmen, daß die η^4 -*cis*-Koordinierung des Butadiens unter Verdrängung der Doppelbindungen entsprechend erschwert wird und dadurch die katalytische Aktivität, wie gefunden, in gleicher Weise abnimmt.

Die Geschwindigkeit der *anti-syn*-Isomerisierung kann dagegen, wie eigene Untersuchungen gezeigt haben [23,24], durch eine Anion-Koordinierung deutlich beschleunigt werden. Voraussetzung für die *anti-syn*-Isomerisierung ist der Übergang des π -Polybutadienylnickel(II)-Komplexes in die σ -C(3)-Form und eine Drehung der freigesetzten Vinylgruppe um die C(2)–C(3)-Bindung [25]. Nach DFT-Rechnungen an entsprechenden Modellkomplexen [21] ist dafür im Katalysatorkomplex-Kation **e** ohne Anion-Wechselwirkung eine deutlich höhere Aktivierungsenergie erforderlich als für den Butadien-Einschub aus der π -Koordinierung via k_{2c} . Somit ist mit einem nichtkoordinierenden Anion sowohl die höchste katalytische Aktivität als auch eine 100%ige *cis*-Selektivität zu erwarten. Als Anion mit der geringsten Koordinations-tendenz, die sterisch und/oder elektronisch bedingt sein kann [26], kommen das polymere Fluoroaluminat-

Anion $(\text{AlF}_3)_x(\text{X})\text{F}_2\text{AlF}^-$ des technischen Nickelkatalysators [27] und das Kobayashi-Anion $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2)_4^-$ [7] in Betracht, die bislang auch die höchste katalytische Aktivität und *cis*-Selektivität im ligandfreien Allylnickelssystem liefern.

Bei den im Rahmen dieser Arbeit vergleichsweise untersuchten C_{12} -Allylnickel(II)-Komplexe könnte mit der zunehmenden Anion-Koordination als Folge der dadurch erleichterten *anti-syn*-Isomerisierung die gefundene Abnahme der *cis*-Selektivität resultieren. Da Butadien-Einschub und *anti-syn*-Isomerisierung mechanistisch durch strukturell unterschiedliche Übergangszustände bestimmt werden, muß die Veränderung von katalytischer Aktivität und *cis-trans*-Selektivität nicht unbedingt im gleichen Ausmaß erfolgen. So zeigt z. B. das Tetrafluoroborat **2** in Toluol und Dichlorethan praktisch die gleiche Aktivitätserniedrigung auf ca. 10 000 mol $\text{BD}(\text{mol Ni})^{-1} \text{h}^{-1}$, während sich die *cis*-Selektivität gegenüber dem Hexafluorophosphat in Toluol um ca. 20% und im stärker solvatisierenden Dichlorethan nur um ca. 10% zugunsten eines Anstiegs der *trans*-Selektivität vermindert.

In ähnlicher Weise sind auch der Polymerisationsgrad (\bar{M}_n) und die Polydispersität (\bar{M}_w/\bar{M}_n) von der Stärke und der Art der Anion-Koordination abhängig. Der Polymerisationsgrad wird durch das Geschwindigkeitsverhältnis von Butadieneinschubreaktion und Kettenübertragungsreaktion bestimmt. Als geschwindigkeitsbestimmend für die Übertragungsreaktion ist die β -Hydrideliminierung anzusehen [28], die — wie auch die *anti-syn*-Isomerisierung — durch die Ausbildung der $\sigma\text{-C}(3)$ -Form eingeleitet wird, aber im Gegensatz zur *anti-syn*-Isomerisierung zusätzlich noch eine Akzeptorfunktion des Nickels zur Bindung des Hydridions erfordert. Diese sollte mit zunehmender Anion-Koordination geschwächt werden, so daß für die Geschwindigkeit der β -Hydrideliminierung im Endeffekt eine geringere Anionenabhängigkeit resultieren könnte.

In Übereinstimmung damit sinkt der Polymerisationsgrad in Toluol in der Reihe der Anionen $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^- \approx \text{PF}_6^- > \text{BF}_4^- > \text{CF}_3\text{SO}_3^-$ mit steigender Anion-Koordination vermutlich im wesentlichen als Folge der abnehmenden Polymerisationsgeschwindigkeit bei weitgehend gleicher Geschwindigkeit der Übertragungsreaktion. In Dichlorethan könnte eine stärkere Solvation der kleineren Anionen PF_6^- , BF_4^- und CF_3SO_3^- die β -Hydrideliminierung über eine Erhöhung der Elektrophilie des Nickel(II) begünstigen, so daß sich im Vergleich zu **1** der Polymerisationsgrad mit diesen Anionen deutlich erniedrigt.

Die mit **1** resultierende hohe Polydispersität ($\bar{M}_w/\bar{M}_n \approx 6$) könnte die Folge der Ausbildung unterschiedlicher Koordinationsstrukturen mit dem großen, polyfunktionellen $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ -Anion sein, die dann auch eine entsprechende Disparität in der katalytischen

Wirkung bedingen könnte. Als Kriterium für eine strukturell uneinheitliche Anion-Koordination kommt aus koordinationschemischer Sicht als zusätzliche Möglichkeit neben der normalen einzähligen Koordination die Chelatkoordination in Betracht. Damit übereinstimmend zeigt das keine Chelatbildungstendenz aufweisende PF_6^- die für einen strukturuniformen Katalysatorkomplex normale Polydispersität von etwa zwei, die auch beim BF_4^- im stärker solvatisierenden Dichlorethan gefunden wird. Dagegen führt das für seine unterschiedlichen Koordinationsmöglichkeiten bekannte CF_3SO_3^- [29] ähnlich wie das $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ in beiden Lösungsmitteln zu einer hohen Polydispersität.

Als wesentliches Ergebnis dieser Arbeit konnte der Anion-Einfluß auf die katalytische Wirkung des kationischen Polybutadienylnickel(II)-Komplexes $[\text{Ni}(\text{RC}_{11}\text{H}_{16})_2]\text{X}$ in der stereospezifischen Butadienpolymerisation eindeutig und umfassend nachgewiesen und auch mechanistisch interpretiert werden. Weitere Untersuchungen sind jedoch erforderlich, um diesen grundlegend wichtigen Aspekt der katalytischen Struktur-Wirkungsbeziehung in seiner mechanistischen Komplexität endgültig aufzuklären.

7. Experimenteller Teil

Synthese und Charakterisierung der C_{12} -Allylnickel(II)-Komplexe sowie die Polymerisationsversuche erfolgten unter reinstem Argon. Zur anaeroben Arbeitstechnik, Lösungsmittlereinigung, Durchführung der Analysen und Polymercharakterisierung vgl. vorangehende Arbeiten [18,30].

Die ^{13}C - und ^{19}F -NMR-Spektren wurden mit dem Spektrometer VARIAN-Gemini 300 (^{13}C : 75.462 MHz; ^{19}F : 282.33 MHz) bei Raumtemperatur gemessen. Als Standard für die ^{13}C -NMR-Spektren diente das Lösungsmittel CD_2Cl_2 (^{13}C : 53.50 ppm) und für die ^{19}F -NMR-Spektren wurde Trifluoressigsäure (^{19}F : -77.0 ppm) als externer Standard verwendet. Die chemischen Verschiebungen werden als δ -Werte bezogen auf Tetramethylsilan (^{13}C) bzw. auf Trifluoressigsäure (^{19}F) in ppm angegeben.

Für die Leitfähigkeitsmessungen stand eine thermostatisierbare und sekurierbare Meßzelle mit einem Volumen von 10 ml zur Verfügung. Die Meßelektroden bestanden aus aufgerauhtem Platinblech. Die Zellkonstante wurde mit 0.01 n KCl-Lösung zu 0.1640 cm^{-1} bestimmt. Die Leitfähigkeitsmessungen erfolgten bei 25°C . Als Meßgerät diente die halbautomatische Leitfähigkeitsmeßbrücke BM 484 von TESLA. Zur Funktionskontrolle wurden bei den Meßreihen in Nitromethan Parallelmessungen mit dem Impedanzmeßsystem 378 von EG&G (Potentiostat 273 A, Lock-in Verstärker 5210) durchgeführt, die übereinstimmende Leitwerte der Lösungen ergaben. Zur Durchführung

der Leitfähigkeitsmessungen wurde die mit reinstem Argon gefüllte Meßzelle unter Messen der Leitfähigkeit zunächst so lange mit dem Lösungsmittel gespült, bis sich ein konstanter Wert einstellte, der den Literaturwerten entsprach; dann erfolgte die Messung der Leitfähigkeitslösungen und der Nickel(II)-Komplexe.

7.1. Darstellungsvorschriften

$[\text{Ni}(\eta^3, \eta^2, \eta^3\text{-C}_{12}\text{H}_{18})]$ wurde in Anlehnung an die Vorschrift von [4], wie in [18] ausführlich beschrieben, dargestellt. Zur Synthese von $\text{K}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ wurde die Literaturvorschrift [31] wie folgt modifiziert:

In einem 500 ml Schlenkgefäß mit Tropftrichter und Magnetrührer werden unter Argon zu einer Lösung von 21.3 g (0.086 mol) Brompentafluorbenzen in 200 ml Isopropylether bei -78°C 52.3 ml einer 1.6 M Lösung von *n*-Butyllithium (0.97 Äquivalente) in Hexan innerhalb von 10 min zugegeben. Nach 30 Min Reaktionszeit fügt man 19 ml einer 1.0 M Lösung von Bortrichlorid in Hexan im Verlauf von 15 min hinzu, rührt die Reaktionslösung noch 30 min bei -78°C und erwärmt dann innerhalb einer Stunde auf Raumtemperatur. Durch Zugabe von 100 ml einer gesättigten wäßrigen KCl-Lösung erhält man zwei klare Flüssigkeitsphasen, von denen die organische abgetrennt und fast bis zur Trockene eingeengt wird. Dabei scheidet sich das $\text{K}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ als weißer kristalliner Niederschlag ab, der abfiltriert und mit 100 ml gesättigter wäßriger KCl-Lösung gewaschen und dann im Vakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 10.4 g (76% d. Th.)

7.1.1. $[\text{Ni}(\eta^3, \eta^2, \eta^2\text{-C}_{12}\text{H}_{19})]\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ (1)

2.2 g (10 mmol) $[\text{Ni}(\eta^3, \eta^2, \eta^3\text{-C}_{12}\text{H}_{18})]$ werden in 30 ml Diethylether gelöst und bei -78°C mit einer Lösung von 11 mmol HCl in 2 ml Diethylether unter Rühren tropfenweise versetzt. Die erhaltene rote Lösung wird auf Raumtemperatur erwärmt und dann eine Lösung von 7.2 g (10 mmol) $\text{K}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ in 100 ml Diethylether hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wird 10 h bei Raumtemperatur gerührt, dann das gebildete KCl abfiltriert und die rotbraune Lösung im Vakuum vollständig eingeengt. Der erhaltene rotbraune schmierige Rückstand wird in 10 ml kaltem (0°C) Methylenchlorid gelöst, und die Lösung nach Filtration über eine G4-Fritte mit 30–50 ml Pentan versetzt und auf -78°C abgekühlt. Das abgeschiedene, zum Teil noch ölige Reaktionsprodukt wird erneut in Methylenchlorid gelöst und wieder durch Pentanzugabe und Abkühlung auf -78°C gefällt. Die Reinigung wird auf diese Weise insgesamt 3–4 mal wiederholt, bis keine öligen Anteile mehr im Niederschlag zu erkennen sind, dann wird das Produkt im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute nach 4 Reinigungsschritten: 4.2 g (47% d. Th.). Ni: gef.: 6.55%; ber.: 6.52%. Der Komplex bildet ein orangebraunes Pulver, ist sehr gut löslich in Methylenchlorid, gut löslich in Diethylether, weniger löslich in Toluol und Dichlorethan und unlöslich in Pentan.

7.1.2. $[\text{Ni}(\eta^3, \eta^2, \eta^2\text{-C}_{12}\text{H}_{19})]\text{PF}_6$ [5] und $[\text{Ni}(\eta^3, \eta^2, \eta^2\text{-C}_{12}\text{H}_{19})]\text{BF}_4$ (2) [6]

Die Darstellung erfolgte nach den Literaturangaben.

7.1.3. $[\text{Ni}(\eta^3, \eta^2, \eta^2\text{-C}_{12}\text{H}_{19})]\text{O}_3\text{SCF}_3$ (3)

1.74 g (7.88 mmol) $[\text{Ni}(\eta^3, \eta^2, \eta^3\text{-C}_{12}\text{H}_{18})]$ werden in 20 ml Diethylether gelöst und nach Abkühlung auf -60°C unter Rühren aus einer Injektionsspritze rasch mit 1.18 g (7.87 mmol) Trifluormethansulfonsäure versetzt. Die rote Lösung färbt sich orange-rot, und es scheidet sich ein feinkristalliner Niederschlag ab, der bei -20°C abfiltriert, mit Diethylether gewaschen und dann im Vakuum getrocknet wird. Zur Reinigung wird das Reaktionsprodukt bei -20°C in 10 ml CH_2Cl_2 gelöst, die Lösung über eine G4-Fritte filtriert und dann der Komplex durch Zugabe von Diethylether unter Rühren erneut gefällt. Anschließend wird der kristalline Niederschlag bei 0°C abfiltriert, mit 20 ml kaltem Diethylether gewaschen und dann im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 2.1 g (72% d. Th.). Ni: gef.: 15.69%; ber.: 15.83%. Der Komplex bildet rotbraune Kriställchen, die sich in Methylenchlorid, Chloroform, Chlorbenzen, Nitromethan und Tetrahydrofuran gut und in Benzen, Toluol, Diethylether und Pentan nicht lösen. Die Lösungen sind bei Temperaturen unterhalb von 5°C beständig. In kristalliner Form ist der Komplex bei Raumtemperatur und kurzzeitig auch an Luft unzer setzt handhabbar.

8. Kristallographischen Daten

Die kristallographischen Daten für die Strukturanalysen sind im Cambridge Crystallographic Data Centre unter der Nr. CCDC 134799 für die Verbindung $[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{19})]\text{BF}_4$ (2) und der Nr. CCDC 134798 für die Verbindung $[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{19})]\text{CF}_3\text{SO}_3$ (3) hinterlegt. Kopien dieser Angaben sind kostenlos erhältlich von The Director, CCDC, 12, Union Road, Cambridge CB2 1 EZ, UK [fax: +44-1223-336033 oder per e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk oder <http://www.ccdc.cam.ac.uk>].

Anerkennung

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG), dem Bundesministerium für Bildung, Wis-

senschaft, Forschung und Technologie (BMBF) und dem Fonds der Chemischen Industrie (FCI) für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- [1] C. Hahn, M. Spiegler, E. Herdtweck, R. Taube, *Eur. J. Inorg. Chem.* (1999) 435.
- [2] R. Taube, U. Schmidt, J.-P. Gehrke, P. Böhme, J. Langlotz, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* 66 (1993) 245–259.
- [3] R. Taube, Catalytic reaction mechanisms and structure-reactivity relationships in the stereospecific butadiene polymerization, in: W. Kaminsky (Ed.), *Metallorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization*, Springer Verlag, Berlin, 1999.
- [4] B. Bogdanović, P. Heimbach, M. Kröner, G. Wilke, E.G. Hoffmann, J. Brandt, *Liebigs Ann. Chem.* 727 (1969) 143.
- [5] R. Taube, P. Böhme, J.-P. Gehrke, *J. Organomet. Chem.* 399 (1990) 327.
- [6] R. Taube, J.-P. Gehrke, P. Böhme, K. Scherzer, *J. Organomet. Chem.* 410 (1991) 403.
- [7] R. Taube, S. Wache, *J. Organomet. Chem.* 428 (1992) 431.
- [8] R. Taube, S. Wache, J. Sieler, *J. Organomet. Chem.* 459 (1993) 335.
- [9] S. Wache, R. Taube, *J. Organomet. Chem.* 456 (1993) 137.
- [10] R. Taube, S. Wache, J. Sieler, R. Kempe, *J. Organomet. Chem.* 456 (1993) 131.
- [11] X. Xang, C.L. Stern, T. Marks, *Organometallics* 10 (1991) 840.
- [12] G.M. Sheldrick, *SHELXS-86*, Program for Crystal Structure Solution, University of Göttingen, Germany, 1986.
- [13] G.M. Sheldrick, *SHELXL-93*, Program for Crystal Structure Determination, University of Göttingen, Germany, 1993.
- [14] S.F.A. Kettle, R. Mason, *J. Organomet. Chem.* 5 (1966) 573.
- [15] P.W. Jolly, G. Wilke, *The Organic Chemistry of Nickel*, vol. 1, Academic Press, New York, 1974, p. 332.
- [16] (a) V. Gutmann, *Elektrochim. Acta* 21 (1976) 661. (b) *ibid.*, *Chemtech.* (1977) 255.
- [17] R.M. Fuoss, *J. Am. Chem. Soc.* 57 (1935) 488.
- [18] R. Taube, J. Langlotz, *Makromol. Chem.* 194 (1993) 705.
- [19] S. Tobisch, H. Bögel, R. Taube, *Organometallics* 15 (1996) 3563.
- [20] S. Tobisch, H. Bögel, R. Taube, *Organometallics* 17 (1998) 1177.
- [21] S. Tobisch, R. Taube, *Organometallics* 18 (1999) 3045.
- [22] C.A. Tolmann, *Chem. Soc. Rev.* 1 (1972) 337.
- [23] J.-P. Gehrke, R. Taube, M. Jahn, R. Radeglia, *Z. Chem.* 28 (1988) 262.
- [24] S. Wache, Dissertation, Universität Halle, Verlag Shaker, Aachen, 1993.
- [25] K. Vrieze, Fluxional allyl complexes, in: L.M. Jackman, F.A. Cotton (Eds.), *Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Academic, New York, 1975.
- [26] S.H. Strauss, *Chem. Rev.* 93 (1993) 927.
- [27] R. Taube, J. Langlotz, G. Müller, J. Müller, *Makromol. Chem.* 194 (1993) 1273.
- [28] R. Taube, S. Wache, H. Kehlen, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 97 (1995) 21.
- [29] G.A. Lawrance, *Chem. Rev.* 86 (1986) 17.
- [30] S. Maiwald, H. Weißenborn, H. Windisch, C. Sommer, G. Müller, R. Taube, *Macromol. Chem. Phys.* 198 (1997) 3305.
- [31] A.G. Massey, A.J. Park, *J. Organomet. Chem.* 2 (1964) 245.