

Komplekkatalyse

XLIV *. Darstellung und Charakterisierung von Monocyclopentadienyl-tri(allyl)lanthanat(III)-Komplexen und ihre Eignung zur Katalyse der stereospezifischen Butadienpolymerisation **

Rudolf Taube und Heike Windisch

Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Institut für Anorganische Chemie, Geusaer Straße, 06217 Merseburg (Deutschland)

(Eingegangen den 9. Juli 1993)

Abstract

By partial protolysis of the tetra(allyl)lanthanat(III) complex $[\text{Li}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_{3/2}][\text{La}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_4]$ **1** in tetrahydrofuran with one equivalent of a cyclopentadiene and precipitation with diethylether/dioxane the monocyclopentadienyltri(allyl)lanthanat(III) complexes $[\text{Li}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_2][\eta^5\text{-Cp}'\text{La}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_3]$ ($\text{Cp}' = \text{C}_5\text{H}_5$ **2**, C_5Me_5 **3**, C_9H_7 **4**, C_{13}H_9 **5**) could be prepared. The complexes were characterized by elemental analysis and ^1H and ^{13}C NMR spectroscopy. The complexes **2**, **3** and **4** catalyse the butadiene polymerization in toluene under standard conditions with moderate activity and a high *trans* selectivity.

Zusammenfassung

Durch partielle Protolyse des Tetra(allyl)lanthanat(III)-Komplexes $[\text{Li}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_{3/2}][\text{La}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_4]$ **1** in Tetrahydrofuran mit einem Äquivalent eines Cyclopentadiens und Fällung mit Diethylether/Dioxan konnten die Monocyclopentadienyltri(allyl)lanthanat(III)-Komplexe $[\text{Li}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_2][\eta^5\text{-Cp}'\text{La}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_3]$ ($\text{Cp}' = \text{C}_5\text{H}_5$ **2**, C_5Me_5 **3**, C_9H_7 **4**, C_{13}H_9 **5**) dargestellt werden. Die Komplexe wurden durch Elementaranalyse und ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie charakterisiert. Die Komplexe **2**, **3** und **4** katalysieren die Butadienpolymerisation in Toluol unter Standardbedingungen mit mäßiger Aktivität und einer hohen *trans*-Selektivität.

Key words: Lanthanum; Allyl; Cyclopentadienyl; Catalysis; Butadiene; Stereospecific polymerization

1. Einleitung

Lithiumtetra(allyl)metallat(III)-Komplexe der Lanthaniden Ce, Pr, Nd, Sm und Gd wurden erstmals von Mazzei dargestellt und als Katalysatoren für die stereospezifische Butadienpolymerisation eingeführt [2]. Mit dem von uns beschriebenen und durch Röntgenkristallstrukturanalyse charakterisierten Lanthan-Kom-

plex $[\text{Li}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_{3/2}][\text{La}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_4]$ **1** [3], der als diamagnetische Verbindung nicht nur eine allgemein vergleichbare ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopische, sondern über die ^{139}La -NMR-Spektroskopie auch eine spezifische Charakterisierung von Reaktionsprodukten ermöglicht [4], eröffnet sich ein besonders aussichtsreicher Weg zum Studium der katalytischen Reaktionsmechanismen und Struktur-Wirkungsbeziehung in der lanthanidkomplekkatalysierten Butadienpolymerisation. Zunächst haben wir geprüft, ob sich in dem Tetra(allyl)lanthanat(III)-Komplex eine Allylgruppe durch den Cyclopentadienylrest substituieren läßt und

Correspondence to: Professor Dr. R. Taube.

* XLIII. Mitteilung siehe Literatur [1].

** Professor Dr. Helmut Werner zum 60. Geburtstag am 19. April 1994 gewidmet.

TABELLE 1. Übersicht zu den Monocyclopentadienylverbindungen der frühen Lanthaniden

| | Ln | Literatur |
|--|--------------------|-----------|
| <i>Halogenide:</i> | | |
| $C_5H_5LnCl_2(THF)_3$ | Nd | 7 |
| $C_5Me_5LnI_2(THF)_3$ | La, Ce | 8 |
| $\{C_5Me_5LnI_2\}_n$ | La | 9 |
| $C_9H_7LnCl_2$ | La, Nd, Er | 10 |
| $[Li(THF)_2(\mu-Cl)_2]_2C_5H_5Ln(THF)$ | La, Nd | 11 |
| $[Li(THF)_2(\mu-Cl)_2]_2MeC_5H_4Ln(THF)$ | La, Nd | 12 |
| $[Li(THF)_2][C_5Me_5LnCl_3]$ | La, Ce | 13 |
| $[Na(OEt)_2][C_5Me_5LnCl_3]$ | Pr | 14 |
| | Nd | 15 |
| <i>Acetylacetonate:</i> | | |
| $C_5H_5Ln(acac)_2$ | Nd, Sm, Gd, Dy, Er | 16 |
| <i>Amide:</i> | | |
| $[Li(DME)_3][MeC_5H_4Ln(NPh_2)_3]$ | La, Pr, Nd | 12 |
| <i>$C_5Me_5LnR_2$:</i> | | |
| $C_5Me_5Ln(COT)$ | La, Ce | 13, 17 |
| $C_5Me_5Ln[CH(SiMe_3)_2]_2$ | La | 9, 18a, b |
| | Ce | 19 |
| $C_5Me_5Ln[CH(SiMe_3)_2]_2(THF)$ | La | 9 |
| $C_5Me_5Ln[N(SiMe_3)_2]_2$ | Ce | 13, 19 |
| | Nd | 15 |
| $[C_5Me_5Ln(OCMe_3)_2]_2$ | La, Ce | 18b |
| $C_5Me_5Ln[O(2,2'-tBu)C_6H_3]_2$ | Ce | 19, 20 |

welcher Einfluß daraus auf die katalytischen Eigenschaften resultiert.

Während die Chemie der Tris- und Biscyclopentadienyllanthanidverbindungen in den letzten Jahren sehr intensiv untersucht und umfassend ausgearbeitet worden ist [5,6], sind insbesondere von den frühen Lanthaniden nur relativ wenige Monocyclopentadienylverbindungen bekannt. So kennt man neben den neutralen und anionischen Halogenidverbindungen mit unterschiedlich substituierten Cyclopentadienen, den Acetylacetonaten $C_5H_5Ln(acac)_2$ und anionischen Amidkomplexen $[MeC_5H_4Ln(NPh_2)_3]^-$ vor allem neutrale Pentamethylcyclopentadienylverbindungen des Typs $C_5Me_5LnR_2$, wobei R ein weiteres großvolumiges Anion ist, vgl. die folgende Übersicht in Tabelle 1.

Die Synthese erfolgte durch doppelte Umsetzung des Halogenids mit einer Alkalimetallverbindung des betreffenden Anions R. Eine bekannte Schwierigkeit dieser Darstellungsmethode ist die erforderliche Abtrennung der entstehenden Alkalimetallhalogenide, die in vielen Fällen, bedingt durch Halogenokomplexbildung, nicht oder nur teilweise gelingt. Außerdem kann die bei den Acetylacetonaten $C_5H_5Ln(acac)_2$ nachgewiesene Dismutationstendenz zu den homoleptischen Trisverbindungen Cp_3Ln und $Ln(acac)_3$, die Darstellung der Monocyclopentadienylverbindung verhindern.

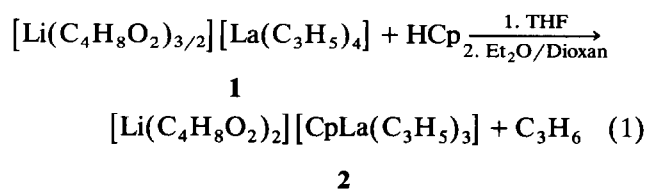
Uns erschien die partielle Protolyse der Tetra(allyl)lanthanat(III)-Verbindung $[Li(C_4H_8O_2)_{3/2}][La-$

$(\eta^3-C_3H_5)_4]$ **1** mit einem Äquivalent eines Cyclopentadiens als eine besonders günstige Methode zur Gewinnung von Monocyclopentadienylallylverbindungen des Lanthans.

2. Ergebnisse und Diskussion

2.1. Darstellung und Eigenschaften der Monocyclopentadienyltri(allyl)lanthanat-Komplexe $[Li(C_4H_8O_2)_2][Cp'-La(C_3H_5)_3](Cp' = C_5H_5$ **2**, C_5Me_5 **3**, C_9H_7 **4**, $C_{13}H_9$ **5**)

Versetzt man die Tetra(allyl)lanthanatverbindung **1**, die nach einer überarbeiteten Darstellungsvorschrift jetzt sehr gut aus $LaCl_3$ und $LiC_3H_5 \cdot C_4H_8O_2$ zugänglich ist (vgl. experimenteller Teil), in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur unter Rühren langsam mit einer Lösung von Cyclopentadien im gleichen Lösungsmittel, so erfolgt eine rasche Reaktion, erkenntlich an einer leichten Aufhellung der gelben Lösungsfarbe des Ausgangskomplexes. Nach 1 Std. wird das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und der gelbe feste Rückstand in Diethylether aufgenommen. Nach Filtration kann aus der klaren gelben etherischen Lösung durch Zugabe von Dioxan die Monocyclopentadienylverbindung $[Li(C_4H_8O_2)_2][CpLa(C_3H_5)_3]$ **2** in Form hellgelber blättchenförmiger Kristalle praktisch quantitativ abgeschieden werden. Die Zusammensetzung wurde durch La-, Li- und gasvolumetrische Propen-Bestimmung nach Protolyse von **2** in Salzsäure ermittelt, so daß ein Reaktionsablauf gemäß Gl. (1) formuliert werden kann:

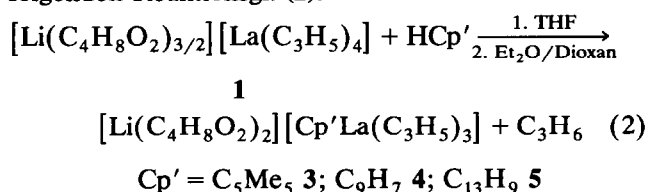


Der Reaktionsverlauf wurde 1H -NMR-spektroskopisch verfolgt. Dabei ließ sich das gebildete Propen in der Lösung quantitativ nachweisen. Die partielle Protolyse mit Cyclopentadien verläuft selektiv zur Monocyclopentadienylverbindung **2**. Bei der Reaktion mit einem Überschuß an Cyclopentadien resultiert dagegen ein Gemisch von mehr als zwei verschiedenen Cyclopentadienylallyllanthanverbindungen, wie 1H -, ^{13}C - und auch ^{139}La -NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden konnte [4].

Der Monocyclopentadienyl-Komplex **2** ist außerordentlich sauerstoff- und protolyseempfindlich. Spuren von Luft oder Feuchtigkeit führen zur sofortigen Zersetzung der gelben kristallinen Substanz unter Entfärbung. Bei längerer intensiver Lichteinstrahlung erfolgt eine Dunkelfärbung des Komplexes. Die Verbindung löst sich sehr gut in Tetrahydrofuran und Ethylen-

glykoldimethylether, sie ist wenig löslich in Dioxan oder Diethylether, sehr schwer löslich in Toluol und praktisch unlöslich in Pentan. In Aceton oder chlorhaltigen Kohlenwasserstoffen zersetzt sich die Verbindung sofort. Oberhalb einer Temperatur von 150°C tritt eine langsame Braunfärbung der gelben Festsubstanz ein, die auf eine thermische Zersetzlichkeit hinweist.

Außer mit Cyclopentadien wurde der Tetra(allyl)-Komplex **1** in Tetrahydrofuran noch jeweils mit einem Äquivalent Pentamethylcyclopentadien, Inden und Fluoren umgesetzt. Die Reaktionslösungen wurden über Nacht gerührt und dann das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Aus dem Rückstand konnten durch Lösen in Diethylether und Fällen mit Dioxan die entsprechenden Cyclopentadienyltri(allyl)-Komplexe $[\text{Li}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_2][\text{Cp}'\text{La}(\text{C}_3\text{H}_5)_3]$ analysenrein isoliert werden. Die Bildung erfolgte analog der Cyclopentadienylverbindung **2** durch partielle Protolyse gemäß der folgenden Reaktionsgl. (2):



Die Pentamethylcyclopentadienyl- und die Fluorenylverbindung **3** und **5** bilden orangefarbene pulverförmige Substanzen, während die Indenylverbindung **4** in Form ockerfarbener nadelförmiger Kristalle erhalten wurde. Alle drei Komplexe sind ebenfalls extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlich und zeigen praktisch die gleichen Löslichkeitseigenschaften wie die Cyclopentadienylverbindung **2**. Sämtliche Verbindungen können unter Argon bei Raumtemperatur monatelang unzersetzt aufbewahrt werden.

2.2. NMR-spektroskopische Untersuchungen

Zur strukturellen Charakterisierung wurden von den Monocyclopentadienyltri(allyl)-Komplexen **2–5** jeweils das ^1H - und das ^{13}C -NMR-Spektrum in THF- d_8 aufgenommen. Die für die Allylgruppen ermittelten chemischen Verschiebungen sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Die ^1H -NMR-Spektren zeigen bei -40°C das für eine π -gebundene Allylgruppe typische $(\text{AB})_2\text{X}$ -Muster der Signale mit je einem Dublett für die *anti*- und die *syn*-Protonen der terminalen CH_2 -Gruppen im Bereich von 1,5 bis 2,5 ppm und einem dreifachen Triplett für das Methin-Proton im Bereich von 5,3 bis 5,7 ppm. Bei höherer Temperatur fallen die Signale für die *syn*- und die *anti*-Protonen in einem mittleren Dublett zusammen. Das kann auf einen raschen Positionswechsel der betreffenden Protonen durch *anti*-

TABELLE 2. Chemische Verschiebungen (δ in ppm) für die H- und C-Atome der Allylgruppen in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren der Monocyclopentadienyltri(allyl)-Komplexe $[\text{Li}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_2][\text{Cp}'\text{La}(\text{C}_3\text{H}_5)_3]$ **2 bis 5** in THF- d_8 bei -40°C

| Komplex (Cp'-Rest) | ^1H -NMR | | | ^{13}C -NMR | |
|--|--------------------------|-------------------------|----------------------------|----------------------|--------------|
| | H_{anti} | H_{syn} | H_{Methin} | $\text{C}_{1/3}$ | C_2 |
| 2 (C_5H_5) | 2,28 | 2,52 | 5,73 | 60,0 | 142,2 |
| 3 (C_5Me_5) | 2,17 | 2,40 | 5,64 | 62,0 | 142,1 |
| 4 (C_9H_7) | 1,84 | 2,41 | 5,51 | 62,7 | 141,5 |
| 5 (C_{13}H_9) | 1,57 | 2,19 | 5,30 | 64,6 | 140,8 |

syn-Isomerisierung über eine σ -C(1)-Struktur [21–23] zurückgeführt werden und läßt auf einen entsprechend leichten π - σ -Bindungswechsel der Allylgruppen schließen. Messungen der Koaleszenztemperatur ergaben bei einer Meßfrequenz von 200 MHz für **2** 45°C , für **3** 38°C , für **4** 48°C und für **5** 50°C . Daraus kann die freie Aktivierungsenthalpie für die *anti-syn*-Isomerisierung der Allylgruppen abgeschätzt werden, die für alle Komplexe im Bereich von $\Delta G^\ddagger \approx 67 \text{ kJ mol}^{-1}$ liegt [24].

In der Reihe der Komplexe **2, 3, 4** und **5** verschieben sich die Signale für die Protonen der Allylgruppen deutlich nach höherem Feld. In den ^{13}C -NMR-Spektren wird in der gleichen Reihenfolge für die äußeren Kohlenstoffatome der Allylgruppen $\text{C}_{1/3}$ eine Tieffeldverschiebung von 60,0 auf 64,6 ppm und für die mittleren Kohlenstoffatome C_2 eine Hochfeldverschiebung von 142,2 auf 140,8 ppm beobachtet. Möglicherweise bedingt in der Reihe **2 bis 5** eine stärkere Koordination des Cyclopentadienylanions eine abnehmende 1,3-Polarisierung der Allylanionen mit einer zunehmenden Abschirmung der Protonen und einer Ladungsverschiebung zum mittleren Kohlenstoffatom, vgl. die ^{13}C -NMR-Verschiebungen der ionisch aufgebauten Verbindung KC_3H_5 von $\text{C}_{1/3} = 52,9 \text{ ppm}$ und $\text{C}_2 = 144,1 \text{ ppm}$ [25] mit denen der stärker kovalent gebundenen Allylgruppe des Komplexes $[\text{C}_3\text{H}_5\text{NiCOD}][\text{PF}_6]$ von $\text{C}_{1/3} = 75,1 \text{ ppm}$ und $\text{C}_2 = 125,3 \text{ ppm}$ [26].

2.3. Katalyse der Butadienpolymerisation

Um die katalytischen Eigenschaften gegenüber Butadien zu ermitteln, wurde der Monocyclopentadienyl-Komplex **2** in Toluol bei 25°C und 50°C mit Butadien im Molverhältnis Butadien : Lanthan von 2000 und 5000 und der Pentamethylcyclopentadienyl-Komplex **3** sowie der Indenyl-Komplex **4** jeweils bei 50°C und einem Molverhältnis Butadien : Lanthan von 2000 umgesetzt. Die Reaktionsbedingungen und Ergebnisse der Polymerisationsversuche sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

Nach dem Zerschlagen der Glasampulle mit der Katalysatoreinwaage in der Lösung von Butadien in

TABELLE 3. Ergebnisse der Butadienpolymerisation mit den Monocyclopentadienyltriallyllanthan-Komplexen 2, 3 und 4 als Katalysator bei einem Molverhältnis von Butadien:Lanthan von 2000 und einer Anfangsbutadienkonzentration von 2 mol l^{-1} in Toluol

| Katalysator | 2 | 2 | 2 ^a | 3 | 4 |
|---|-----|-----|----------------|-----|-----|
| Temperatur in °C | 25 | 50 | 50 | 50 | 50 |
| Reaktionszeit in h | 14 | 3 | 4 | 4 | 4 |
| Ausbeute in % | 71 | 43 | 25 | 57 | 74 |
| Umsatzzahl in mol C ₄ H ₆ /(mol La·h) | 102 | 284 | 308 | 284 | 368 |
| 1,4- <i>trans</i> -Polybutadien in % | 73 | 74 | 74 | 82 | 56 |
| 1,4- <i>cis</i> -Polybutadien in % | 11 | 19 | 18 | 12 | 30 |
| 1,2-Polybutadien in % | 16 | 7 | 8 | 6 | 14 |

^a Lanthan:Butadien = 1:5000

Toluol löst sich der Komplex im Verlauf von 20 bis 40 Minuten praktisch vollständig auf. Die beginnende Polymerisation war an einer Blasenbildung in der gelben Lösung erkennbar. Wenn sich ungefähr 50% des Butadiens umgesetzt haben, hat die Lösung eine solche Viskosität erreicht, daß die Blasenbildung nachläßt. Der Abbruch der Katalyse erfolgte durch Eingießen der Reaktionslösung in Methanol, dem etwas Ionol zur Stabilisierung zugesetzt wurde. Das Polymere fiel dabei in Form eines weißen, wachsartigen Feststoffes aus. Dieser wurde abfiltriert und nach gründlichem Trocknen bei 50°C im Vakuumtrockenschrank ausgewogen. Die Bestimmung der Mikrostruktur erfolgte ¹³C-NMR-spektroskopisch.

Wie die Untersuchungen zeigen, katalysieren die Komplexe die Butadienpolymerisation bei 50°C mit einer mäßigen Aktivität von 280 mol bis 370 mol Butadien/(mol Lanthan · Stunde). Ein exakter Aktivitätsvergleich ist durch die relativ lange Auflöseseite der Komplexe nicht möglich. Der Anteil an 1,4-*trans*-Polybutadien sinkt von 3 mit 82% über 2 mit 74% auf 56% bei 4. Der Anteil an 1,4-*cis*-Polybutadien steigt in gleicher Reihenfolge von 12 auf 30% an, während der Gehalt an 1,2-Polybutadien mit 6% bis 14% relativ konstant bleibt.

Eine Verringerung der Temperatur von 50°C auf 25°C führte bei der Cyclopentadienylverbindung 2 erwartungsgemäß zu einer Aktivitätsabnahme. Die Umsatzzahl sinkt auf ungefähr 100 mol Butadien/(mol Lanthan · Stunde). Bei einer Erhöhung des Molverhältnisses Butadien:Lanthan von 2000 auf 5000 trat praktisch keine Änderung in der Aktivität auf. Die Mikrostruktur der erhaltenen Polymeren bleibt dabei weitestgehend unverändert.

Vergleicht man die katalytischen Eigenschaften der Cyclopentadienylkomplexe mit denen der Lithiumtriallyllanthanatverbindung 1 [3], so ergibt sich für den Pentamethylcyclopentadienylkomplex 3 annähernd die gleiche Aktivität und Selektivität. Die Erhöhung der

cis-Selektivität beim Übergang zu den Komplexen 2 und 4 könnte, die sogenannte *anti-cis* und *syn-trans* Korrelation vorausgesetzt [27], durch eine langsamere *anti-syn*-Isomerisierung bedingt sein.

3. Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden bei striktem Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in einer Atmosphäre von gereinigtem Argon durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden über Natrium/Benzophenon bzw. Natrium-Kalium-Legierung getrocknet und vor Gebrauch frisch unter Argon abdestilliert. Butadien wurde ungefähr 24 Std. über einer 10%igen Lösung von Triethylaluminium in Toluol und Titanocendichlorid bei -25°C aufbewahrt und vor Gebrauch unter Normaldruck frisch abdestilliert.

Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte an den Geräten des Typs AC 300 und HX 90R der Firma Bruker. Die Koaleszenstemperaturen wurden mit einem Gerät FX 200 der Firma Jeol bestimmt. Unmittelbar vor und nach jeder Spektrenaufnahme wurde durch die Messung von Ethylenglykol die Temperatur im Probenkopf ermittelt. Als Lösungsmittel für die Lanthan Komplexe diente THF-d₈. Die Referenzierung erfolgte im ¹H-NMR-Spektrum auf das Signal des Dioxans ($\delta = 3,55 \text{ ppm}$) und im ¹³C-NMR-Spektrum auf das Signal des Lösungsmittels ($\delta = 25,2 \text{ ppm}$).

Zur Bestimmung des Lanthangehalts wurden die Substanzen in 3 molarer Salzsäure hydrolysiert und direkt mit einer 0,2 molaren EDTA-Lösung bei einem pH-Wert von vier bis fünf gegen Xylenorange komplexometrisch titriert. Die Lithiumbestimmung erfolgte atomabsorptionsspektroskopisch an einem Gerät des Typs AAS 1 der Firma Carl-Zeiss-Jena. Die Allylgruppen wurden quantitativ nach Protolyse der Komplexe in einem thermostatierten Reaktionsgefäß mit 3 molarer Salzsäure durch gasvolumetrische Messung des entstandenen Propens bestimmt.

LiC₃H₅ · C₄H₈O₂ wurde durch Umsetzung von Sn(C₃H₅)₄ mit n-C₄H₉Li in Cyclohexan/Diethylether und anschließender Fällung mit Dioxan dargestellt [28].

3.1. [Li(C₄H₈O₂)_{3/2}][La(C₃H₅)₄] 1

In einem 250 ml Schlenkgefäß werden zur Suspension von 8,9 g (36,2 mmol) LaCl₃ in 120 ml Ethylenglykoldimethylether bei 60°C unter Rühren langsam 21,0 g (144,7 mmol) LiC₃H₅ · C₄H₈O₂ über einen Krümmer fest zugegeben. Das LiC₃H₅ · C₄H₈O₂ löst sich sofort auf und reagiert mit dem LaCl₃ unter Gelbfärbung der Lösung. Anschließend wird noch 4 Std. bei gleicher Temperatur gerührt, wobei sich das LaCl₃ fast vollständig auflöst. Die Reaktionslösung wird dann zur Erniedrigung der Löslichkeit an LiCl

heiß über eine G4-Fritte filtriert, das klare Filtrat im Vakuum bis zur beginnenden Ölbildung auf ungefähr 20 ml eingengt, mit 60 ml Dioxan versetzt und weitere 30 Min. bei Raumtemperatur gerührt. Dann werden 200 ml Diethylether zugegeben, wobei sich **1** als ein gelber, feinteiliger Feststoff abscheidet, der abfiltriert und im Vakuum getrocknet wird. Zur Reinigung löst man das noch LiCl-haltige Rohprodukt in 150 ml Tetrahydrofuran, filtriert über eine G4-Fritte und engt die klare, intensiv gelbe Lösung im Vakuum bis zur Trockne ein. Der erhaltene gelbe Rückstand wird viermal mit je 150 ml Diethylether bei Raumtemperatur extrahiert. Dabei ist anfangs eine Ölbildung zu beobachten. Die erhaltenen klaren etherischen Lösungen werden jeweils vom Öl dekantiert und über eine G4-Fritte in ein 1 l Schlenkgefäß, in dem 50 ml Dioxan vorgelegt sind, filtriert. Dabei fällt **1** sofort als gelbes, feinkristallines Produkt aus. Nach Filtrieren und Trocknen im Vakuum erhält man 10,8 g, entsprechend 67% der Theorie, des analysenreinen Komplexes $[\text{Li}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_{3/2}][\text{La}(\text{C}_3\text{H}_5)_4]$, vgl. die folgenden Ergebnisse der Elementaranalyse gef.: La, 31,17; Li, 1,56; C_3H_6 , 35,64; ber.: La, 31,41; Li, 1,57; C_3H_6 , 37,14%. $^1\text{H-NMR}$ (-20°C , δ in ppm): 2,12 (d, 8H, $J_{\text{HaHm}} = 15,5$ Hz, CH_2CHCH_2); 2,79 (d, 8H, $J_{\text{HsHm}} = 9,0$ Hz, CH_2CHCH_2); 3,55 (s, 12H, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$); 5,74 (tt, 4H, CH_2CHCH_2). $^{13}\text{C-NMR}$ (-20°C , δ in ppm): 62,9 (CH_2CHCH_2); 67,4 ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$); 143,5 (CH_2CHCH_2).

3.2. $[\text{Li}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_2][\text{C}_5\text{H}_5\text{La}(\text{C}_3\text{H}_5)_3]$ **2**

In einem 100 ml Schlenkgefäß wird zur Lösung von 2,3 g (5,2 mmol) $[\text{Li}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_{3/2}][\text{La}(\text{C}_3\text{H}_5)_4]$ in 25 ml THF unter Rühren bei Raumtemperatur langsam eine Lösung von 430 μl (5,2 mmol) frisch erzeugtem Cyclopentadien in 10 ml THF zugetropft, die entstandene gelbe Lösung 1 Std. bei Raumtemperatur gerührt und dann im Vakuum bis zur Trockne eingengt. Der gelbe Rückstand wird dreimal mit je 60 ml Diethylether extrahiert und die jeweils gebildete gelbe Lösung über eine G4-Fritte in ein 250 ml Schlenkgefäß filtriert. Aus dem Filtrat kann **2** durch langsame Zugabe von 10 ml Dioxan als hellgelber Niederschlag gefällt werden. Dieser wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Man erhält 2,2 g, entsprechend 87% der Theorie, des analysenreinen Komplexes $[\text{Li}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_2][\text{C}_5\text{H}_5\text{La}(\text{C}_3\text{H}_5)_3]$, vgl. die folgenden Ergebnisse der Elementaranalyse gef.: La, 26,97; Li, 1,31; C_3H_6 , 22,30; ber.: La, 27,21; Li, 1,36; C_3H_6 , 24,14%. $^1\text{H-NMR}$ (-40°C , δ in ppm): 2,28 (d, 6H, $J_{\text{HaHm}} = 14,8$ Hz, CH_2CHCH_2); 2,52 (d, 6H, $J_{\text{HsHm}} = 9,2$ Hz, CH_2CHCH_2); 3,55 (s, 16H, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$); 5,66 (s, 5H, C_5H_5); 5,73 (tt, 3H, CH_2CHCH_2). $^{13}\text{C-NMR}$ (-40°C , δ in ppm): 60,0 (CH_2CHCH_2); 67,4 ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$); 107,0 (C_5H_5); 142,2 (CH_2CHCH_2).

3.3. $[\text{Li}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_2][\text{C}_5\text{Me}_5\text{La}(\text{C}_3\text{H}_5)_3]$ **3**

In einem 250 ml Schlenkgefäß werden zur Lösung von 5,0 g (11,3 mmol) $[\text{Li}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_{3/2}][\text{La}(\text{C}_3\text{H}_5)_4]$ in 50 ml THF unter Rühren bei Raumtemperatur 1,77 ml (11,3 mmol) Pentamethylcyclopentadien in 50 ml THF zugegeben. Man rührt die Reaktionslösung über Nacht und engt anschließend im Vakuum bis zur Trockne ein. Der gelbe, leicht ölige feste Rückstand wird in 100 ml Diethylether aufgenommen, die erhaltene gelbe Lösung über eine G4-Fritte filtriert und die klare Lösung im Vakuum bis zur Trockne eingengt. Man erhält 5,9 g, entsprechend 94% der Theorie, eines ockerfarbenen Feststoffes der Zusammensetzung $[\text{Li}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_2][\text{C}_5\text{Me}_5\text{La}(\text{C}_3\text{H}_5)_3]$, die durch Elementaranalyse und $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch ermittelt wurde.

Zur Darstellung des Dioxanadduktes wird das THF-Addukt in ungefähr 100 ml Diethylether gelöst, die gelbe Lösung über eine G4-Fritte filtriert und mit 10 ml Dioxan versetzt. Nach mehrtägigem Stehen bei Raumtemperatur scheidet sich ein orangefarbener Feststoff ab, der abfiltriert und im Vakuum getrocknet wird. Man erhält 2,8 g, entsprechend 42% der Theorie, des analysenreinen Komplexes $[\text{Li}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_2][\text{C}_5\text{Me}_5\text{La}(\text{C}_3\text{H}_5)_3]$, vgl. die folgenden Ergebnisse der Elementaranalyse gef.: La, 23,85; Li, 1,17; C_3H_6 , 20,72; ber.: La, 23,93; Li, 1,20; C_3H_6 , 21,23%.

$^1\text{H-NMR}$ (-40°C , δ in ppm): 1,87 (s, 15H, C_5Me_5); 2,17 (d, 6H, $J_{\text{HaHm}} = 15,4$ Hz, CH_2CHCH_2); 2,40 (d, 6H, $J_{\text{HsHm}} = 9,4$ Hz, CH_2CHCH_2); 3,55 (s, 16H, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$); 5,64 (tt, 3H, CH_2CHCH_2). $^{13}\text{C-NMR}$ (-40°C , δ in ppm): 12,5 (C_5Me_5); 62,0 (CH_2CHCH_2); 67,4 ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$); 113,2 (C_5Me_5); 142,1 (CH_2CHCH_2).

3.4. $[\text{Li}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_2][\text{C}_9\text{H}_7\text{La}(\text{C}_3\text{H}_5)_3]$ **4**

In einem 100 ml Schlenkgefäß werden zur Lösung von 0,39 g (0,88 mmol) $[\text{Li}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_{3/2}][\text{La}(\text{C}_3\text{H}_5)_4]$ in 10 ml THF bei -40°C 103 μl (0,88 mmol) Inden mit einer μl -Spritze zugegeben und die erhaltene orangefarbene Lösung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Lösung im Vakuum bis zur Trockne eingengt und das erhaltene braune Öl in 50 ml Diethylether aufgenommen. Die orangefarbene Lösung wird filtriert und mit 10 ml Dioxan versetzt. Dabei scheidet sich erneut ein orangefarbenes Öl ab, aus dem sich jedoch nach zweitägigem Rühren bei Raumtemperatur ockerfarbene, nadelförmige Kristalle bilden. Nach Filtration und Trocknen im Vakuum erhält man 0,36 g, entsprechend 69% der Theorie, des analysenreinen Komplexes $[\text{Li}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_2][\text{C}_9\text{H}_7\text{La}(\text{C}_3\text{H}_5)_3]$, vgl. die folgenden Ergebnisse der Elementaranalyse gef.: La, 24,39; Li, 1,28; C_3H_6 , 20,59; ber.: La, 24,78; Li, 1,24; C_3H_6 , 21,99%.

$^1\text{H-NMR}$ (-40°C , δ in ppm): 1,84 (d, 6H, $J_{\text{HaHm}} = 15,4$ Hz, CH_2CHCH_2); 2,41 (d, 6H, $J_{\text{HsHm}} = 9,2$ Hz, CH_2CHCH_2); 3,55 (s, 16H, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$); 5,51 (tt, 3H, CH_2CHCH_2); 5,59 (d, C_9H_7); 6,41 (t, C_9H_7); 6,62 (dd, C_9H_7); 7,26 (dd, C_9H_7).

$^{13}\text{C-NMR}$ (-40°C , δ in ppm): 62,7 (CH_2CHCH_2); 67,4 ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$); 96,6 (C_9H_7); 115,2 (C_9H_7); 117,9 (C_9H_7); 122,1 (C_9H_7); 127,1 (C_9H_7); 141,5 (CH_2CHCH_2).

3.5. $[\text{Li}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_2][\text{C}_{13}\text{H}_9\text{La}(\text{C}_3\text{H}_5)_3]$ 5

In einem 100 ml Schlenkgefäß werden zur Lösung von 0,62 g (1,4 mmol) $[\text{Li}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_{3/2}][\text{La}(\text{C}_3\text{H}_5)_4]$ in 15 ml THF allmählich 0,23 g (1,4 mmol) Fluoren zugegeben und die Lösung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Dann wird die gelborangefarbene Lösung im Vakuum zur Trockne eingeeengt und das erhaltene orangefarbene Öl in 100 ml Diethylether aufgenommen. Bei der Zugabe von 15 ml Dioxan scheidet sich daraus ein braunes Öl ab. Nach einwöchigem Rühren bei Raumtemperatur bildet sich ein orangefarbener Feststoff, der abfiltriert und im Vakuum getrocknet wird. Man erhält 0,19 g, entsprechend 16% der Theorie, des Komplexes der Zusammensetzung $[\text{Li}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_2][\text{C}_{13}\text{H}_9\text{La}(\text{C}_3\text{H}_5)_3]$, vgl. die folgenden Ergebnisse der Elementaranalyse gef.: La, 21,69; Li, 1,23; C_3H_6 , 18,56; ber.: La, 22,75; Li, 1,14; C_3H_6 , 20,18%.

$^1\text{H-NMR}$ (-40°C , δ in ppm): 1,57 (d, 6H, $J_{\text{HaHm}} = 15,2$ Hz, CH_2CHCH_2); 2,19 (d, 6H, $J_{\text{HsHm}} = 9,2$ Hz, CH_2CHCH_2); 3,55 (s, 16H, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$); 5,30 (tt, 3H, CH_2CHCH_2); 5,69 (s, C_{13}H_9); 6,45 (t, C_{13}H_9); 6,63 (t, C_{13}H_9); 7,06 (t, C_{13}H_9); 7,96 (d, C_{13}H_9).

$^{13}\text{C-NMR}$ (-40°C , δ in ppm): 64,6 (CH_2CHCH_2); 67,4 ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$); 83,5 (C_{13}H_9); 114,1 (C_{13}H_9); 119,7 (C_{13}H_9); 120,6 (C_{13}H_9); 121,2 (C_{13}H_9); 121,9 (C_{13}H_9); 133,7 (C_{13}H_9); 140,8 (CH_2CHCH_2).

3.6. Durchführung der Butadienpolymerisation

Die Butadienpolymerisation erfolgte bei striktem Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit. Dazu wurden unter trockenem Argon ungefähr 0,1 mmol des Katalysators in eine ausgeflamte dünnwandige Glasampulle eingefüllt, abgeschmolzen und ausgewogen. Zur Polymerisation wurde in einem 250 ml Doppelmantelschlenkgefäß mit der Katalysatorampulle und der entsprechenden Menge von ungefähr 120 ml frisch destilliertem Toluol die erforderliche Menge Butadien einkondensiert und nach Thermostatierung des Reaktionsgefäßes auf 25°C bzw. 50°C die Ampulle durch Schütteln zerschlagen. Anschließend wurde die Reaktionsmischung auf der Maschine geschüttelt und nach der entsprechenden Reaktionszeit durch Eingießen in 300 ml Methanol, dem ungefähr 0,5 g Ionol als Stabili-

sator zugesetzt waren, hydrolysiert. Das sich abscheidende weiße, feste Polybutadien wurde über einen Faltenfilter abfiltriert und im Vakuumtrockenschrank 12 Std. bei 50°C getrocknet. Zur Bestimmung der Mikrostruktur wurde vom Polymeren eine Lösung in CDCl_3 hergestellt, das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum bei Raumtemperatur aufgenommen und nach Literaturangaben ausgewertet [29–31].

Dank

Herrn Prof. Dr. B. Wrackmeyer von der Universität Bayreuth danken wir für die Durchführung von NMR-Messungen an seinem Institut und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung der vorliegenden Arbeit.

Literatur

- 1 S. Wache und R. Taube, *J. Organomet. Chem.*, 456 (1993) 137.
- 2 A. Mazzei, in T.J. Marks und R.D. Fischer (eds.), *Organometallics of the f-Elements*, D. Reidel, Dordrecht, 1979.
- 3 R. Taube, H. Windisch, F.H. Görlitz und H. Schumann, *J. Organomet. Chem.*, 445 (1993) 85.
- 4 R. Taube, H. Windisch und B. Wrackmeyer, in Vorbereitung.
- 5 R.D. Rogers und L.M. Rogers, *J. Organomet. Chem.*, 442 (1992) 83.
- 6 R.D. Rogers und L.M. Rogers, *J. Organomet. Chem.*, 442 (1992) 225.
- 7 G. Yang, Y. Fan, Z. Yin, Y. Xing und W. Chen, *J. Organomet. Chem.*, 322 (1987) 57.
- 8 P.N. Hazin, J.C. Huffman und J.W. Bruno, *Organometallics*, 6 (1987) 23.
- 9 H. van der Heijden, C.J. Schaverien und A.G. Orpen, *Organometallics*, 8 (1989) 255.
- 10 M. Tsutsui, L.B. Chen, D.E. Bergbreiter und T.K. Miyamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 855.
- 11 J. Zhongshen, H. Ninghai, L. Yi, X. Xialong und L. Guozli, *Inorg. Chim. Acta*, 142 (1988) 333.
- 12 J. Guan, S. Jin, Y. Lin und Q. Shen, *Organometallics*, 11 (1992) 2483.
- 13 M. Booi, N.H. Kiers, H.J. Heeres und J.H. Teuben, *J. Organomet. Chem.*, 364 (1989) 79.
- 14 I. Albrecht, E. Hahn, J. Pickardt und H. Schumann, *Inorg. Chim. Acta*, 110 (1985) 145.
- 15 T.D. Tilley und R.A. Andersen, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 3267.
- 16 Z. Ye, Y. Yu und H. Ma, *Polyhedron*, 7 (1988) 1095.
- 17 P. Bruin, M. Booi, J.H. Teuben und A. Oskam, *J. Organomet. Chem.*, 350 (1988) 17.
- 18 (a) C.J. Schaverien und G.J. Nesbitt, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1992) 157; (b) H.J. Heeres, J.H. Teuben und R.D. Rogers, *J. Organomet. Chem.*, 364 (1989) 87.
- 19 H.J. Heeres, A. Meetsma, J.H. Teuben und R.D. Rogers, *Organometallics*, 8 (1989) 2637.
- 20 H.J. Heeres, A. Meetsma und J.H. Teuben, *J. Chem. Soc., Chem. Com.* (1988) 962.
- 21 M. Brunelli, S. Poggio, U. Pedretti und G. Lugli, *Inorg. Chim. Acta*, 131 (1987) 281.
- 22 J.K. Becconsall, B.E. Job und S. O'Brien, *J. Chem. Soc. A*, (1967) 423.

- 23 G. Erker, K. Berg, K. Angermund und C. Krüger, *Organometallics*, 6 (1987) 2620.
- 24 H. Kessler, *Angew. Chem.*, 82 (1970) 237.
- 25 M. Schlosser und M. Stähle, *Angew. Chem.*, 92 (1980) 497.
- 26 R. Taube, J.P. Gehrke und U. Schmidt, *J. Organomet. Chem.*, 292 (1985) 287.
- 27 L. Porri, in F. Ciardelly und P. Guisti (Hrsg.) *IUPAC, Structural Order in Polymers*, Pergamon Press, Oxford/New York, 1981, S. 51.
- 28 R. Taube und S. Maiwald, Veröffentlichung in Vorbereitung.
- 29 K.-F. Elgert, B. Stützel, P. Frenzel, H.-J. Cantow und R. Streck, *Makromol. Chem.*, 170 (1973) 257.
- 30 K.-F. Elgert, G. Quack und B. Stützel, *Makromol. Chem.*, 175 (1974) 1955.
- 31 K.-F. Elgert, G. Quack und B. Stützel, *Makromol. Chem.*, 176 (1975) 759.