

Komplekkatalyse

XLVIII¹. Synthese und Struktur der ersten neutralen Tris(allyl)lanthanoid-Komplexe $\text{La}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_3 \cdot 1,5$ Dioxan und $\text{Nd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_3 \cdot \text{Dioxan}$ und ihre Eignung als “single site”-Katalysatoren für die stereospezifische Butadienpolymerisation

Rudolf Taube^{a,*}, Heike Windisch^a, Steffen Maiwald^a, Holger Hemling^b,
Herbert Schumann^b

^a Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Institut für Anorganische Chemie, Geusaer Straße, 06217 Merseburg, Deutschland
^b Technische Universität Berlin, Institut für Anorganische Chemie, Straße des 17. Juni 135, 10623 Berlin 12, Deutschland

Eingegangen am 9. Mai 1995

Abstract

The title complexes are synthesized from the tetrakis(allyl)lanthanide(III) complexes $\text{Li}[\text{Ln}(\text{C}_3\text{H}_5)_4] \cdot 1,5$ dioxane ($\text{Ln} = \text{La}$ or Nd) by allyl lithium abstraction with BEt_3 in dioxane. The compounds were characterized by elemental analysis, by IR, ^1H and ^{13}C NMR spectroscopy and also by X-ray crystal structure analysis. In both complexes the three allyl anions are η^3 coordinated. By the coordination of dioxane in the case of lanthanum the dimeric structure $[\{\text{La}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_3(\eta^1\text{-C}_4\text{H}_8\text{O}_2)\}_2(\mu\text{-C}_4\text{H}_8\text{O}_2)]$ (**1**) and with neodymium a polymeric structure $[\text{Nd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_3(\mu\text{-C}_4\text{H}_8\text{O}_2)]_n$ (**2**) is formed. The dioxane can be split off easily at 50°C without further decomposition. Compounds **1** and **2** catalyze the 1,4-*trans* polymerization of butadiene in toluene with high selectivity. By addition of proper Lewis acids, such as Et_2AlCl , EtAlCl_2 or $(\text{MeAlO})_x$, catalysts for the 1,4-*cis* polymerization are obtainable. The results allow first conclusions on the mechanism of the lanthanide-complex-catalyzed butadiene polymerization.

Zusammenfassung

Die Titelkomplexe werden aus den bekannten Tetra(allyl)lanthanoid(III)-Komplexen $\text{Li}[\text{Ln}(\text{C}_3\text{H}_5)_4] \cdot 1,5$ Dioxan ($\text{Ln} = \text{La}$ oder Nd) durch Abspaltung von Allyllithium mit BEt_3 in Dioxan synthetisiert. Die Verbindungen wurden durch Elementaranalyse, IR-, ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie sowie durch Röntgenkristallstrukturanalyse charakterisiert. In beiden Komplexen sind die drei Allylanionen η^3 -koordiniert. Durch die Koordination von Dioxan wird im Fall des Lanthans die dimere Struktur $[\{\text{La}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_3(\eta^1\text{-C}_4\text{H}_8\text{O}_2)\}_2(\mu\text{-C}_4\text{H}_8\text{O}_2)]$ (**1**) und mit Neodym eine polymere Struktur $[\text{Nd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_3(\mu\text{-C}_4\text{H}_8\text{O}_2)]_n$ (**2**) gebildet. Das Dioxan kann leicht bei 50°C ohne weitere Zersetzung abgespalten werden. Die Komplexe **1** und **2** katalysieren in Toluol die 1,4-*trans*-Polymerisation des Butadiens mit hoher Selektivität. Durch Zugabe geeigneter Lewis-Säuren, wie Et_2AlCl , EtAlCl_2 oder $(\text{MeAlO})_x$, sind Katalysatoren für die 1,4-*cis*-Polymerisation erhältlich. Die Ergebnisse erlauben erste Schlußfolgerungen auf den Mechanismus der lanthanoid-komplekkatalysierten Butadienpolymerisation.

Keywords: Allyl; Butadiene; Catalysis; Lanthanum; Neodymium; Polymerization

1. Einleitung

Zur großtechnischen Erzeugung von 1,4-*cis*-Polybutadien vorrangig für die Autoreifenproduktion werden seit Anfang der 80er Jahre auch neodymhaltige Ziegler-Natta-Katalysatoren, wie z.B. das ternäre

Katalysatorsystem $\text{Nd}(\text{C}_9\text{H}_{19}\text{CO}_2)_3\text{-Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3\text{-AlH}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$, eingesetzt [2,3]. Trotz der industriellen Bedeutung ist über die Struktur und Wirkungsweise dieser Katalysatoren so gut wie nichts bekannt [4]. Aus Analogiegründen kann man davon ausgehen, daß Allylneodym-Komplexe die Katalyse des Kettenwachstums bewirken, indem sie mit Butadien unter Einschubreaktion in die Allylneodym-Bindung reagieren [5]. Entsprechend konnten wir zeigen, daß die 2,4-Dimethylpentadienyl-Verbindungen des Neodyms, wie $\text{Nd}(2,4-$

* Corresponding author.

¹ XLVII. Mitteilung siehe [1].

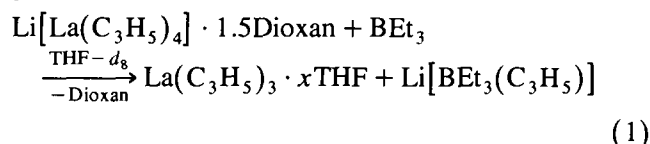
$(\text{CH}_3)_2\text{C}_5\text{H}_5)_3$ oder das erstmalig von uns beschriebene hexamere $[\text{Nd}(2,4\text{-}(\text{CH}_3)_2\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cl}_2 \cdot 0.33 \text{ THF}]_6$ (THF = tetrahydrofuran) [6] in Kombination mit Lewis-Säuren, wie EtAlCl_2 oder Ph_2SnCl_2 , mit hoher Aktivität und Selektivität die 1,4-*cis*-Polymerisation des Butadiens katalysieren [7,8].

Als unmodifizierte homoleptische Allylverbindungen der Lanthanoide waren bisher nur die Tetrakis(allyl)-Komplexe $\text{Li}[\text{Ln}(\text{C}_3\text{H}_5)_4] \cdot 1.5\text{Dioxan}$ ($\text{Ln} = \text{La}$ [9], Ce, Pr, Nd, Sm oder Gd [10,11]) bekannt. Deren nur mäßige katalytische Aktivität und überwiegende *trans*-Selektivität, verbunden mit einer relativ hohen 1,2-Selektivität, haben wir auf die Bildung von Allyllithium und der Tris(allyl)lanthanoide als eigentliche Katalysatoren aus den Tetrakis(allyl)-Komplexen durch Sekundärdissoziation zurückgeführt [12]. Sehr wesentlich gestützt wurde diese Interpretation durch die präparative Isolierung der Tris(allyl)lanthanoide, über deren Synthese, Struktur und katalytische Eigenschaften nachfolgend ausführlich berichtet werden soll.

2. Darstellung und Eigenschaften der Tris(allyl)lanthanoid(III)-Komplexe $\text{La}(\text{C}_3\text{H}_5)_3 \cdot 1.5 \text{ Dioxan}$ (1) und $\text{Nd}(\text{C}_3\text{H}_5)_3 \cdot \text{Dioxan}$ (2)

Alle bisherigen Versuche, Tris(allyl)lanthanoid-Verbindungen rein darzustellen, waren fehlgeschlagen

[10]. Erste Hinweise auf die Existenz dieses Verbindungstyps erhielten wir bei der ^1H -, ^{13}C - und ^{11}B -NMR-spektroskopischen Verfolgung der Reaktion von Lithiumtetrakis(allyl)lanthanat(III) mit Triethylbor als Lewis-Säure in $\text{THF-}d_8$, die offensichtlich vollständig gemäß



abläuft. Innerhalb weniger Minuten sind neben den Signalen des Lithiumallyltriethylborats nur noch die Signale für die η^3 -koordinierten Allylgruppen der Tris(allyl)lanthan-Verbindung sichtbar, die gegenüber den entsprechenden Signalen des anionischen Ausgangskomplexes deutlich tieffeldverschoben sind (vgl. die Angaben in Tabelle 1).

Der gleiche Reaktionsverlauf ergab sich auch für den Neodym-Komplex $\text{Li}[\text{Nd}(\text{C}_3\text{H}_5)_4] \cdot 1.5\text{Dioxan}$. In jedem Fall bewirkte ein Überschuss an BEt_3 keine weitere Veränderung. Für die präparative Abtrennung des Triethylallylborats und die Isolierung der Tris(allyl)lanthanoide erwies sich Dioxan als ein geeignetes Lösungsmittel. Versetzt man die Suspension der Tetrakis(allyl)lanthanoid-Komplexe in Dioxan bei Raumtemperatur unter Rühren mit etwas mehr als einem Äquivalent BEt_3 , ebenfalls gelöst in Dioxan, so reagiert der Aus-

Tabelle 1

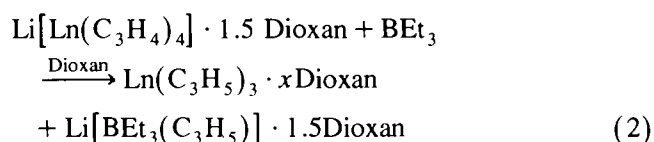
Chemische Verschiebungen der NMR-Signale und Kopplungskonstanten für die gemäß Reaktionsgl. (1) aus den Tetrakis(allyl)lanthanoid-Komplexen $\text{Li}[\text{Ln}(\text{C}_3\text{H}_5)_4] \cdot 1.5\text{Dioxan}$ mit BEt_3 in $\text{THF-}d_8$ erhaltenen Reaktionsprodukte $\text{Ln}(\text{C}_3\text{H}_5)_3 \cdot x\text{THF}$ ($\text{Ln} = \text{La}$ oder Nd) und $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_5)_3]$

	$\text{Li}[\text{La}(\text{C}_3\text{H}_5)_4] \cdot 1.5\text{Dioxan}^a$	$\text{La}(\text{C}_3\text{H}_5)_3 \cdot 1.5\text{Dioxan}^a$	$\text{Li}[\text{Nd}(\text{C}_3\text{H}_5)_4] \cdot 1.5\text{Dioxan}^b$	$\text{Nd}(\text{C}_3\text{H}_5)_3 \cdot \text{Dioxan}^b$
δ (^1H) (ppm)				
CH_2CHCH_2 (6H _{anti})	2.12 (d)	2.22 (d)	-29.2 (br)	-16.8 (br)
CH_2CHCH_2 (6H _{syn})	2.79 (d)	3.04 (d)	-19.7 (br)	-2.8 (br)
CH_2CHCH_2 (3H _{methin})	5.74 (tt)	5.95 (tt)	-8.4 (br)	-0.9 (br)
δ (^{13}C) (ppm)				
CH_2CHCH_2	62.9	69.0	—	—
CH_2CHCH_2	143.5	145.0	—	—
	$\text{Li}[\text{B}(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_5)_3]^a$			
δ (^1H) (ppm)				
$-\text{CH}_2\text{CHCH}_2$ (1H)	6.00 (m)			
$-\text{CH}_2\text{CHCH}_2$ (1H)	4.40 (d, $J = 17.0 \text{ Hz}$, <i>anti</i>)			
$-\text{CH}_2\text{CHCH}_2$ (1H)	4.30 (d, $J = 10.0 \text{ Hz}$, <i>syn</i>)			
$-\text{CH}_2\text{CHCH}_2$ (2H)	0.82 (br)			
$-\text{CH}_2\text{CH}_3$ (9H)	0.60 (br)			
$-\text{CH}_2\text{CH}_3$ (6H)	-0.19 (br)			
δ (^{13}C) (ppm)				
$-\text{CH}_2\text{CHCH}_2$	151.6			
$-\text{CH}_2\text{CHCH}_2$	102.0			
$-\text{CH}_2\text{CHCH}_2$	35.4 ($^2J_{\text{BC}} = 33 \text{ Hz}$)			
$-\text{CH}_2\text{CH}_3$	12.1			
$-\text{CH}_2\text{CH}_3$	17.5 ($^2J_{\text{BC}} = 42 \text{ Hz}$)			
δ (^{11}B) (ppm)				
B	-17.5			

^a Meßtemperatur, -20°C .

^b Meßtemperatur, Raumtemperatur.

gangskomplex unter Ausbildung einer gelben (La) beziehungsweise roten (Nd) Lösung, aus der sich das Borat als weißer flockiger Niederschlag nahezu vollständig abscheidet. Nach Rühren über Nacht wird die Reaktionsmischung filtriert und die klare Dioxanlösung im Vakuum zwischen 30–50°C bis zur beginnenden Kristallisation eingeengt. Beim langsamen Abkühlen auf Raumtemperatur scheidet sich die Tris(allyl)-Verbindungen als gelber (La) beziehungsweise grüner (Nd) kristalliner Niederschlag ab, der abfiltriert und im Vakuum getrocknet wird. Bezogen auf die Bildungsgleichung (2)



Ln = La ($x = 1.5$) oder Nd ($x = 1$)

liegt die Ausbeute zwischen 65–85%. Zur Abscheidung der Tris(allyl)-Verbindungen kann man die Dioxanlösung auch bei Raumtemperatur bis zur ersten Kristallabscheidung einengen, dann tropfenweise mit dem dreifachen Volumen Toluol versetzen und anschließend auf -30°C abkühlen.

Nach dem Umkristallisieren wurden die Komplexe in der Zusammensetzung $\text{La}(\text{C}_3\text{H}_5)_3 \cdot 1.5 \text{ Dioxan}$ (**1**) beziehungsweise $\text{Nd}(\text{C}_3\text{H}_5)_3 \cdot \text{Dioxan}$ (**2**) analysenrein erhalten. Die Analyse erfolgte durch komplexometrische Metall-, gasvolumetrische Propen- und gaschromatografische Dioxan-Bestimmung nach Protolyse mit verdünnter Salzsäure. Für das abfiltrierte, mit Diethylether gewaschene und im Vakuum getrocknete Borat ergab sich $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch ein Gehalt von 1.5 Äquivalenten Dioxan.

Die Tris(allyl)-Verbindungen **1** und **2** sind extrem sauerstoff- und feuchtigkeitsempfindlich. Bereits Spuren von Luft bewirken Zersetzung unter Entfärbung, bei raschem Luftzutritt erfolgt Entzündung. Die Verbindungen lösen sich sehr gut in Tetrahydrofuran und Dimethylglykolether, sind gut löslich in Dioxan, nur sehr wenig löslich in Diethylether und Toluol und praktisch unlöslich in Heptan. Mit protischen oder anderen gegenüber Carbanionen nicht beständigen Lösungsmitteln tritt sofort eine Zersetzung unter Entfärbung ein.

Die trockenen Verbindungen lassen sich unter Argon bei -30°C monatelang unzersetzt aufbewahren. Bei Raumtemperatur verändern sie sich, vermutlich infolge

einer spontanen Dioxanabspaltung, langsam unter Braunfärbung. Im Vakuum wird das vorhandene Dioxan bei 80°C quantitativ abgespalten. Erwärmt man die Suspension von **1** oder **2** in Benzol zwei Stunden auf 50°C , dann erhält man die dioxanfreien Verbindungen $\text{La}(\text{C}_3\text{H}_5)_3$ (**3**) beziehungsweise $\text{Nd}(\text{C}_3\text{H}_5)_3$ (**4**) als hellbraune mikrokristalline Substanzen. Diese lösen sich bei Raumtemperatur in THF, Dimethylglykolether und Dioxan unter Bildung der entsprechenden Solvate.

3. Spektroskopische Charakterisierung

Die in einer Nujolverreibung aufgenommenen IR-Spektren zeigen für die Dioxan-Addukte **1** und **2** die Banden des koordinierten Dioxans, z.B. für **2** bei 2954 (2961), 2924, 2854 (2854), 1290 (1286), 1252 (1255), 1124 (1121), 1096 (1084), 1048 (1047), 888 (888) und $856 (875) \text{ cm}^{-1}$, wobei in Klammern die Literaturwerte [13] des freien Dioxans zum Vergleich mit angeführt sind. Daneben werden die in Tabelle 2 zusammengefaßten Banden gefunden, die nach Brunelli et al. [11] mit der angegebenen Zuordnung für η^3 -koordinierte Allylgruppen charakteristisch sind.

Die Spektren der solvatfreien Tris(allyl)-Verbindungen $\text{La}(\text{C}_3\text{H}_5)_3$ (**3**) und $\text{Nd}(\text{C}_3\text{H}_5)_3$ (**4**) unterscheiden sich deutlich von denen der Dioxan-Addukte **1** und **2**; vgl. dazu die in Abb. 1 wiedergegebenen Spektrenausschnitte für die Neodym-Verbindungen **2** und **4**. Erwartungsgemäß werden für **3** und **4** die Banden des koordinierten Dioxans nicht beobachtet. Alle Komplexe zeigen die in Tabelle 2 angeführten charakteristischen Banden für η^3 -koordinierte Allylgruppen, während die für eine η^1 -Koordination zu erwartende antisymmetrische C=C-Valenzschwingung im Bereich von $1610\text{--}1640 \text{ cm}^{-1}$ nicht gefunden wird. Demnach liegen in allen Komplexen die Allylgruppen ausschließlich η^3 -gebunden vor, und der Übergang zu den solvatfreien Komplexen **3** und **4** bedingt keine prinzipielle Änderung der Bindungsverhältnisse.

Eine weitere Charakterisierung erfolgte durch die Aufnahme der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren in $\text{THF-}d_8$, siehe dazu die in Tabelle 3 zusammengefaßten Ergebnisse für die Dioxan-Addukte **1** und **2** im Vergleich mit den entsprechenden Tetrakis(allyl)-Komplexen. Die Spektren der solvatfreien Tris(allyl)Verbindungen **3** und **4** sind mit denen der Dioxan-Addukte **1** beziehungsweise

Tabelle 2
Charakteristische IR-Banden der η^3 -gebundenen Allylgruppen in den Tris(allyl)lanthanoid-Verbindungen

Zuordnung [11]	1	2	3	4
$\nu(\text{C-H}) (\text{cm}^{-1})$	3050(w)	3052(w)	3050(w)	3050(w)
$\nu_{\text{as}}(\text{CCC}), \eta^3 (\text{cm}^{-1})$	1540(st)	1544(st)	1541(m)	1542(st)
$\nu_s(\text{CCC}), \eta^3 (\text{cm}^{-1})$	1002(m)	1004(m)	1034, 1016, 999(m, w)	1018, 1000(m)
$\delta(\text{CCC}), \eta^3 (\text{cm}^{-1})$	723, 611(m)	746, 612(m)	778, 675(m)	768, 674(m)

Tabelle 3

NMR-Ergebnisse für die Tris(allyl)lanthanoid-Komplexe **1** und **2** sowie der Tetrakis(allyl)-Komplexe Li[La(C₃H₅)₄]·1.5Dioxan (**a**) und Li[Nd(C₃H₅)₄]·1.5Dioxan (**b**) zum Vergleich in THF-d₈

T (°C)	¹ H-NMR, δ (ppm)			¹³ C-NMR, δ (ppm)	
	H _{anti}	H _{syn}	H _{methin}	C(1, 3)	C(2)
1 – 30	2.20 (³ J = 15.2 Hz)	3.04 (³ J = 8.8 Hz)	5.96	69.0	145.5
a – 20	2.12 (³ J = 15.5 Hz)	2.79 (³ J = 9.0 Hz)	5.74	62.9	143.5
2 + 20	– 16.2 (br)	– 2.3 (br)	– 0.4 (br)	—	—
b + 20	– 29.2 (br)	– 19.7 (br)	– 8.4 (br)	—	—

Dioxan: δ (H) = 3.54 ppm; δ (¹³C) = 67.6 ppm.

2 identisch. Offensichtlich liegen in der Lösung generell die THF-Solvate vor. In Übereinstimmung damit zeigen alle dioxanhaltigen Verbindungen das entsprechende Signal des freien Dioxans bei 3.54 ppm im ¹H- und bei 67.6 ppm im ¹³C-NMR-Spektrum. Für alle Verbindungen ergibt sich eine identische Bindungsstruktur der Allylgruppen mit einer symmetrischen η³-Koordination.

Der Übergang von den anionischen Tetrakis(allyl)- zu den neutralen Tris(allyl)-Komplexen ist jeweils mit einer Tieffeldverschiebung der Signale für die H-

beziehungsweise die C-Atome verbunden, die eine stärkere Elektronendichteübertragung auf das Lanthanoid(III)-ion in den Neutralkomplexen anzeigt.

Im ¹H-NMR-Spektrum der Tris(allyl)lanthan-Verbindung **1** sind die Signale der Dubletts für die *anti*- und *syn*-Protonen und des Multipletts für das Methinproton bei Raumtemperatur deutlich verbreitert. Vermutlich liegen die Allylgruppen, ähnlich wie es für den Tetrakis(allyl)lanthan-Komplex bereits exakt nachgewiesen ist [9], in einem dynamischen η³-η¹-Bindungs-

Tabelle 4

Kristalldaten und Angaben zu den Strukturen von {[La(η³-C₃H₅)₃(C₄H₈O₂)₂(μ-C₄H₈O₂)]} (1) und [Nd(η³-C₃H₅)₃(C₄H₈O₂)] (2)

	1	2
Summenformel	C ₃₀ H ₅₄ La ₂ O ₆	C ₁₃ H ₂₃ NdO ₂
Molmasse	788.57	711.10 (für n = 2)
Temperatur (K)	160(2)	163(2)
Wellenlänge (Å)	0.71069	0.71069
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P1	
Zellkonstanten		
a (pm)	789.80(10)	781.3(3)
b (pm)	801.9(2)	811.4(1)
c (pm)	1370.5(4)	1363.4(3)
α (°)	79.86(2)	74.02(3)
β (°)	86.19(2)	73.08(3)
γ (°)	78.540(13)	61.22(3)
Volumen (Å ³)	836.9(3)	715.3(4)
Anzahl der Formeleinheiten pro Zelle	1	1 (mit n = 2)
Dichte (g cm ⁻³)	1.564	1.651
Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	2.411	3.615
F(000)	396	354
Kristallgröße (mm)	0.1 × 0.2 × 0.15	0.15 × 0.2 × 0.2
Meßbereich (°)	2.99–27.41	2.90–19.89
h, k, l-Grenzen	– 10 ≤ h ≤ 10, – 10 ≤ k ≤ 10, – 17 ≤ l ≤ 17	– 6 ≤ h ≤ 7, – 6 ≤ k ≤ 7, 0 ≤ l ≤ 12
Zahl der gemessenen Reflexe	7524	1168
Zahl der unabhängigen Reflexe	3777 (R(int) = 0.0193)	1168 (R(int) = 0.0000)
Verfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	
Zahl der beobachteten Reflexe	3727	1118
Zahl der "restraints"	6	0
Zahl der Parameter	181	155
"Goodness-of-fit"-Faktor	0.905	1.101
R-Wert für beobachtete Reflexe ^a	0.0184, 0.0463	0.0196, 0.0526
R ₁ , wR ₂		
R-Wert für unabhängige Reflexe ^b	0.0196, 0.0517	0.0227, 0.0760
R ₁ , wR ₂		
Restelektronendichte (electrons Å ⁻³)	0.818 and – 0.938	0.601 and – 0.545

^a R₁ = Σ ||F_o|| – |F_c| / Σ ||F_o||.

^b wR₂ = w[Σ(F_o² – F_c²)²] / Σ[w(F_o²)²]^{1/2}.

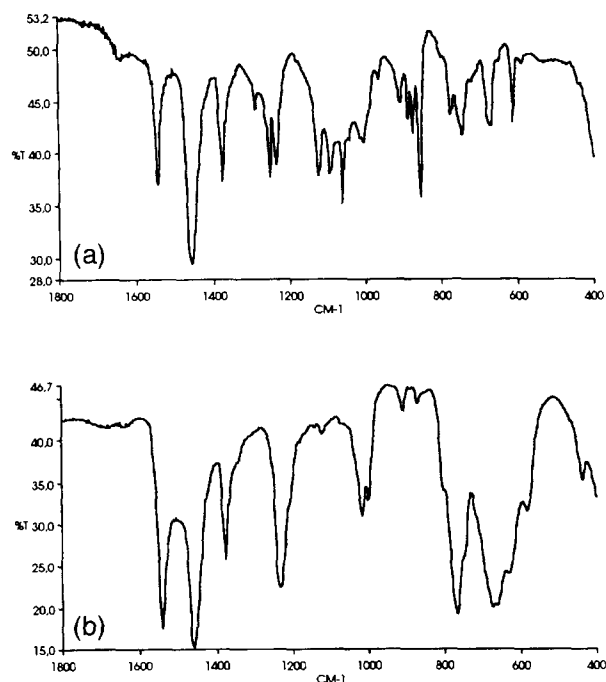


Abb. 1. Ausschnitte aus den in Nujol aufgenommenen IR-Spektren der Tris(allyl)neodym-Komplexe **2** (a) und **4** (b).

gleichgewicht vor. Dieses ist jedoch stärker auf die Seite der η^3 -Koordination verschoben, so daß bei der gegebenen Meßfrequenz von 200 MHz und der für den Tetrakis(allyl)lanthan-Komplex ermittelten Koaleszenztemperatur von 56°C im Neutralkomplex **1** die Signale der *anti*- und *syn*-Protonen noch deutlich getrennt auftreten. Danach ist bei den Tris(allyl)-Komplexen in THF auch mit einer höheren freien Aktivierungsenthalpie für die terminale *anti*-*syn*-Isomerisierung von $G > 65 \text{ kJ mol}^{-1}$ zu rechnen.

4. Durchführung und Ergebnisse der Röntgenkristallstrukturanalysen

4.1. Strukturbestimmung

Die kristallografischen Daten sowie die Angaben zur Strukturbestimmung und Verfeinerung für die Dioxan-Addukte **1** und **2** sind in Tabelle 4 zusammengefaßt.

Die Datensammlung erfolgte mit einem Enraft–Nonius CAD-4-Diffraktometer, das durch einen Mikro-VAX-II Computer kontrolliert wird und mit einer Tieftemperaturanlage ausgestattet ist. Zur Messung wurde der Einkristall jeweils auf der Spitze eines Glasfadens befestigt und im kalten Stickstoffstrom im Diffraktometer plaziert [14]. Die Zellparameter wurden durch 25 Reflexe im Bereich $18^\circ < 2\theta < 22^\circ$ für **1** und $20^\circ < 2\theta < 30^\circ$ für **2** bestimmt. Die Reflexe wurden mit variabler Abtastzeit, welche von der Intensität abhängig

ist, gemessen. Bei **1** ergab sich innerhalb von 87.3 h eine Intensitätsabnahme der Intensitätskontrollreflexe von 12.3%, so daß eine Decaykorrektur durchgeführt wurde (minimum, 1.000; maximum, 1.068; mittel, 1.028). Weiterhin wurde für **1** eine Psiscan-Korrektur (minimum, 84.65%; maximum, 99.83%; mittel, 93.51%) mit Reflexen zwischen 83 und 87° in Chi durchgeführt. Die Rohdatensätze wurden auf Lorenz- und Polarisierungseffekte korrigiert [15]. Verfeinerungen in der Raumgruppe *P1* waren erfolgreich. Die Schweratompositionen wurden mit einer dreidimensionalen Patterson-Synthese bestimmt [16]. Die berechneten Differenz-Fourier-Synthesen (SHELXS 93) [17] ergaben die fehlenden Sauerstoff- und Kohlenstoffatompositionen. Die Wasserstoffpositionen wurden mit konstanten Bindungsabständen ($d_{\text{C-H}} = 95 \text{ pm}$) [18] berechnet und dem Modell isotrop mit konstanten Temperaturfaktoren ($U_{\text{iso}} = 0.08 \text{ \AA}^2$) beigefügt. Mehrere "least-squares" Berechnungen führten zu den *R*-Werten von 1.89% (**1**) und 1.96% (**2**). Die Atomstreuaktoren für Sauerstoff und Kohlenstoff wurden aus den Referenzen [19,20], die vom Wasserstoff aus [21] übernommen. Die Datenreduktion wurde mit dem SDP-Software-Paket [22] durchgeführt. Alle anderen Berechnungen wurden mit SHELXS 86 [16] vollzogen. Mittels ORTEP und PLUTON wurden die Graphiken erstellt [23–25].

Durch einen Ausfall der Tieftemperaturanlage ging bei der Messung von **2** der Kristall verloren. Dem Datensatz fehlen somit ungefähr 200 Reflexe bis zur Vollständigkeit (bis 40°). Da das Parameter-Reflex-Verhältnis bei 7.2 liegt, reichen die gemessenen Reflexe jedoch absolut aus, um recht genaue Aussagen über Geometrie und Bindungsverhältnisse des Moleküls zu machen.

In Tabelle 5 und 6 sind die Atompositionen mit den äquivalenten, isotropen Temperaturfaktoren für den Lanthan-Komplex **1** und den Neodym-Komplex **2** angegeben. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-401778 (**1**) beziehungsweise CSD-401779 (**2**), der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

4.2. Beschreibung und Diskussion der Struktur

Der Tris(allyl)lanthan-Komplex **1** (Abb. 2) besteht aus dimeren Einheiten, in denen zwei Lanthan(III)-Ionen durch eine Dioxanbrücke miteinander verknüpft sind. An jedem der Lanthan(III)-Ionen sind drei Allylanionen η^3 -koordiniert, eines davon ist mit der Lage des mittleren C-Atoms fehlgeordnet. Außerdem ist noch ein weiteres Dioxanmolekül einzählig gebunden. Im Zentrum des verbrückenden Dioxanmoleküls besitzt der Zweikernkomplex ein Inversionszentrum. Nimmt man

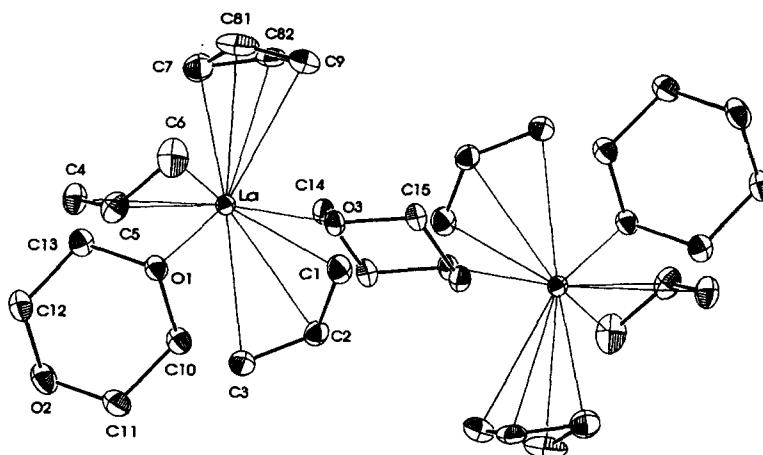


Abb. 2. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des Lanthan-Komplexes $[\{\text{La}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_3(\eta^1\text{-C}_4\text{H}_8\text{O}_2)\}_2(\mu\text{-C}_4\text{H}_8\text{O}_2)]$ (1).

die mittleren Allylkohlenstoffatome (C(2), C(5) und C(8)) als Allylschwerpunkt, dann findet man in **1** eine stark verzerrte trigonal-bipyramidale Koordination um das Lanthanatom mit O(3) und C(5) in axialer und C(2), O(1) und C(8b) (unter Vernachlässigung des fehlgeordneten C(8a)) in äquatorialer Position. Der Winkel O(3)–La–C(5) beträgt 171.85° . Die äquatoriale Ebene ist regenschirmartig zu O(3) hin gewölbt. Die Winkel O(3)–La–Y, mit Y = C(2), C(8b) und O(1), liegen mit Werten zwischen 69.01 und 74.25° deutlich im spitzen Bereich, während die komplementären Winkel C(5)–La–Y zwischen 98.25 und 129.61° liegen. Die beiden Allylgruppen C(1)–C(2)–C(3) und C(7)–C(8)–C(9) stehen dabei colinear zur äquatorialen Ebene.

Tabelle 5

Atompositionen und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren von $[\{\text{La}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_3(\eta^1\text{-C}_4\text{H}_8\text{O}_2)\}_2(\mu\text{-C}_4\text{H}_8\text{O}_2)]$ (1)

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq} (\AA^2)
La	–3002(1)	1957(1)	2235(1)	21(1)
C(1)	–1695(4)	4837(4)	1359(2)	38(1)
C(2)	–248(4)	3754(4)	1784(2)	34(1)
C(3)	–73(4)	2990(4)	2771(2)	35(1)
C(4)	–4413(4)	1755(4)	4132(2)	40(1)
C(5)	–4492(4)	3510(4)	3863(2)	40(1)
C(6)	–5331(5)	4530(4)	3053(3)	53(1)
O(1)	–1294(2)	–1126(2)	3018(1)	30(1)
C(10)	552(4)	–1698(3)	2946(2)	33(1)
C(11)	1308(4)	–1930(4)	3953(2)	38(1)
O(2)	588(3)	–3153(3)	4643(2)	42(1)
C(12)	–1238(4)	–2626(4)	4717(2)	37(1)
C(13)	–2035(4)	–2375(3)	3719(2)	33(1)
O(3)	–1188(2)	659(2)	728(1)	27(1)
C(14)	–893(4)	–1132(3)	612(2)	28(1)
C(15)	–916(4)	1686(3)	–228(2)	30(1)
C(7)	–5277(5)	–61(6)	1805(3)	59(1)
C(9)	–5416(4)	2770(5)	741(3)	55(1)
C(8a)	–5931(8)	1509(7)	1395(5)	61(2)
C(8b)	–5203(7)	1063(6)	946(3)	37(1)

Wie aus der in Abb. 3 wiedergegebenen Elementarzelle hervorgeht, liegt eine Schichtstruktur vor, wobei die dimeren Komplexeinheiten in versetzten Ebenen so

Tabelle 6

Atompositionen und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren von $[\text{Nd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_3(\eta^1\text{-C}_4\text{H}_8\text{O}_2)]$ (2)

Atom	x	y	z	U_{eq} (\AA^2)
Nd	1595(1)	2499(1)	2500(1)	15(1)
O(1)	642(4)	4347(4)	4018(2)	22(1)
C(11)	2019(7)	4161(8)	4606(4)	30(1)
C(12)	1195(7)	3987(8)	5758(4)	31(2)
O(2)	3998(4)	680(5)	974(3)	24(1)
C(22)	4213(7)	–855(8)	–384(4)	30(1)
C(21)	4055(8)	–1006(8)	741(4)	30(2)
C(1)	3416(8)	4814(8)	1697(4)	37(2)
C(2)	2105(9)	5383(8)	991(4)	40(2)
C(3)	92(9)	6050(8)	1282(5)	49(2)
C(4)	4907(7)	164(8)	3338(5)	39(2)
C(5)	3483(9)	–359(8)	3991(4)	36(2)
C(6)	2381(11)	–995(10)	3728(5)	51(2)
C(7)	–2304(9)	3291(11)	3259(6)	53(2)
C(8a)	–1663(113)	1774(37)	2854(22)	430(74)
C(8b)	–1881(16)	2512(32)	2503(12)	158(11)
C(9)	–742(9)	1692(10)	1741(6)	52(2)

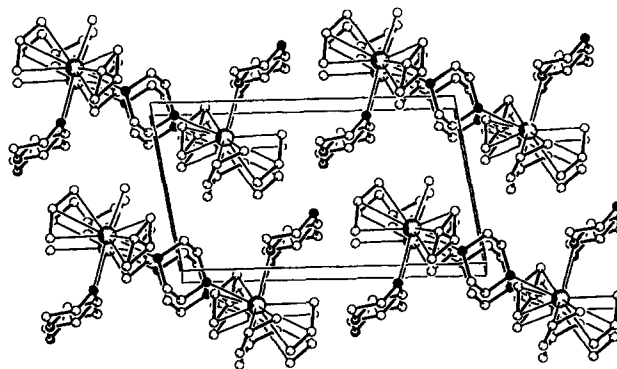


Abb. 3. Ausschnitt der Kristallstruktur und Elementarzelle des Lanthan-Komplexes $[\{\text{La}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_3(\eta^1\text{-C}_4\text{H}_8\text{O}_2)\}_2(\mu\text{-C}_4\text{H}_8\text{O}_2)]$ (1).

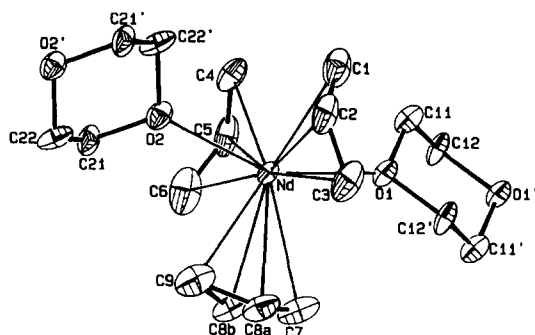


Abb. 4. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur einer $[\text{Nd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_3(\mu\text{-C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_{2/2}]$ -Einheit des Neodym-Komplexes **1**.

angeordnet sind, daß die einzählig gebundenen Dioxanliganden senkrecht zu den Schichtebenen in die Zwischenräume der benachbarten Schichten gerichtet sind.

Der Neodymkomplex **2** (Abbn. 4 und 5) kristallisiert dagegen unter Ausbildung einer polymeren Kettenstruktur, in der jeweils die Neodym(III)-Ionen fortlaufend axial durch Dioxanbrücken verbunden sind. Diese eindimensionale Kette ist colinear zum Basisvektor(III). Jedes Neodym(III)-ion ist äquatorial von den drei η^3 -koordinierten Allylanionen umgeben, wobei wiederum eines der Allylanionen eine Fehlordnung für das mittlere C-Atom zeigt. Die Bindungsschwerpunkte der Liganden bilden ein verzerrt trigonal bipyramidales Koordinationspolyeder mit einem Bindungswinkel O(1)–Nd–O(2) in der pseudotrigonalen Achse von ungefähr 155° . Verbindet man die terminalen C-Atome der Allylgruppen und die Sauerstoffatome der Dioxanmoleküle miteinander, so ergibt sich eine nahezu ideale dodekaedrische Koordination des Zentralatoms (vgl. Abb. 6). Die für **1** und **2** ermittelten Koordinationsverhältnisse können durch die Formeln $[\{\text{La}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_3(\eta^1\text{-C}_4\text{H}_8\text{O}_2)\}(\mu\text{-C}_4\text{H}_8\text{O}_2)]_n$ beziehungsweise $[\text{Nd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_3(\mu\text{-C}_4\text{H}_8\text{O}_2)]_n$ wiedergegeben werden. Nimmt man an, daß jedes Allylanion über zwei Elektronenpaare am Zentralion koordiniert ist, dann resultiert in jedem Fall die Koordinationszahl 8.

Die für beide Komplexe in Tabelle 7 und 8 angegebene Auswahl wesentlicher Bindungslängen und Bindungswinkel vermittelt weitere strukturelle Details.

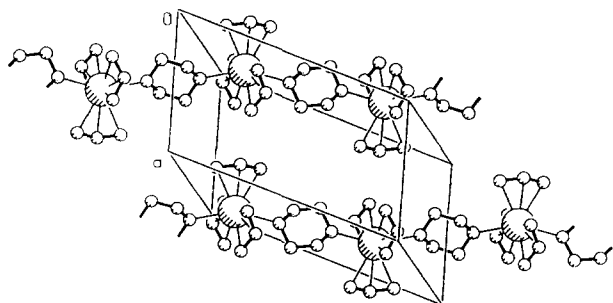


Abb. 5. Polymerer Kettenaufbau und Elementarzelle des Neodym-Komplexes $[\text{Nd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_3(\mu\text{-C}_4\text{H}_8\text{O}_2)]_n$ (**2**).

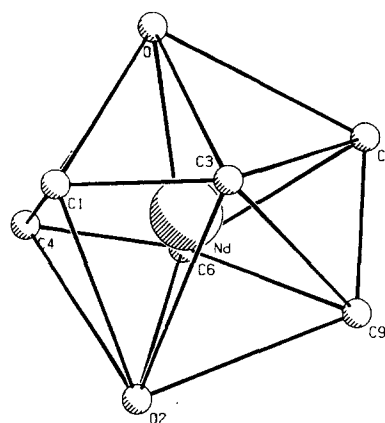


Abb. 6. Dodekaedrische Koordination des Neodyms durch die sechs terminalen C-Atome der drei Allylanionen und der zwei O-Atome der beiden Dioxanmoleküle im Neodymkomplex **2**.

Die Abstände der Allylkohlenstoffatome vom Zentralatom sind erwartungsgemäß für Lanthan etwas größer als für Neodym und liegen bei **1** zwischen 275–283 pm und bei **2** zwischen 271–277 pm. Entsprechende Werte wurden auch für andere Lanthanoid-Allylverbindungen gefunden [9,26–28]. Unabhängig von der Stellung der Allylgruppe im Komplex stimmen die Abstände aller drei Kohlenstoffatome zum Zentralatom praktisch überein, so daß von einer gleichartigen η^3 -Koordination der drei Allylanionen am Lanthanoid(III)-ion ausgegangen werden kann. Die C–C-Abstände innerhalb der Allylgruppen liegen bei **1** zwischen 130–139 pm und

Tabelle 7
Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel ($^\circ$) des Komplexes $[\{\text{La}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_3(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_2(\mu\text{-C}_4\text{H}_8\text{O}_2)\}]$ (**1**) mit Standardabweichungen in Klammern

Bindungslängen			
La–C(1)	2.765(3)	La–C(7)	2.798(3)
La–C(2)	2.818(3)	La–C(8a)	2.763(7)
La–C(3)	2.789(3)	La–C(8b)	2.829(5)
La–C(4)	2.751(3)	La–C(9)	2.794(3)
La–C(5)	2.822(3)	La–O(1)	2.649(2)
La–C(6)	2.817(3)	La–O(3)	2.677(2)
C(1)–C(2)	1.384(4)	C(7)–C(8a)	1.303(5)
C(2)–C(3)	1.387(4)	C(7)–C(8b)	1.356(4)
C(4)–C(5)	1.381(4)	C(9)–C(8b)	1.327(5)
C(5)–C(6)	1.379(5)	C(9)–C(8a)	1.337(5)
Bindungswinkel			
C(2)–La–C(5)	98.25(9)	C(2)–La–C(8a)	140.18(13)
C(2)–La–C(8b)	129.61(11)	C(5)–La–C(8a)	106.6(2)
C(5)–La–C(8b)	118.76(13)	C(2)–La–O(1)	100.28(7)
C(2)–La–O(3)	73.96(7)	C(5)–La–O(1)	105.34(8)
C(5)–La–O(3)	171.85(8)	C(8a)–La–O(1)	108.01(11)
C(8a)–La–O(3)	87.2(2)	C(8b)–La–O(1)	101.21(10)
C(8b)–La–O(3)	69.01(12)	C(10)–O(1)–C(13)	109.3(2)
C(10)–O(1)–La	125.3(2)	C(13)–O(1)–La	124.6(2)
C(14)–O(3)–C(15)	108.4(2)	C(15)–O(3)–La	123.38(14)
C(14)–O(3)–La	124.80(14)	C(7)–C(82)–C(7)	132.9(4)
C(1)–C(2)–C(3)	126.9(3)	C(7)–C(81)–C(9)	137.3(6)
C(4)–C(5)–C(6)	125.2(3)		

Tabelle 8

Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) des Komplexes $[\text{Nd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_3(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)]$ (**2**) mit Standardabweichungen in Klammern

Bindungslängen			
Nd–C(1)	2.699(4)	Nd–C(7)	2.721(5)
Nd–C(2)	2.763(3)	Nd–C(8a)	2.762(5)
Nd–C(3)	2.771(3)	Nd–C(8b)	2.709(5)
Nd–C(4)	2.72(2)	Nd–C(9)	2.731(4)
Nd–C(5)	2.745(3)	Nd–O(1)	2.612(3)
Nd–C(6)	2.743(2)	Nd–O(2)	2.605(3)
C(1)–C(2)	1.436(8)	C(7)–C(8a)	1.30(4)
C(2)–C(3)	1.364(8)	C(7)–C(8b)	1.237(12)
C(4)–C(5)	1.371(9)	C(9)–C(8b)	1.259(12)
C(5)–C(6)	1.359(9)	C(9)–C(8a)	1.48(4)
Bindungswinkel			
C(2)–Nd–C(5)	140.17(3)	C(2)–Nd–C(8a)	122.85(5)
C(2)–Nd–C(8b)	109.5(5)	C(5)–Nd–C(8a)	96.98(5)
C(5)–Nd–C(8b)	110.33(5)	C(2)–Nd–O(1)	93.4(3)
C(2)–Nd–O(2)	77.67(3)	C(5)–Nd–O(1)	77.99(5)
C(5)–Nd–O(2)	93.69(3)	C(8a)–Nd–O(1)	101.11(6)
C(8a)–Nd–O(2)	103.59(4)	C(8b)–Nd–O(1)	102.64(6)
C(8b)–Nd–O(2)	102.62(4)	O(1)–Nd–O(2)	154.73(10)
C(11)–O(1)–Nd	125.2(3)	C(11)–O(1)–C(12)	108.16(4)
C(21)–O(2)–C(22)	107.7(4)	C(12)–O(1)–Nd	125.2(3)
C(21)–O(2)–Nd	125.3(3)	C(22)–O(2)–Nd	125.4(3)
C(1)–C(2)–C(3)	123.9(6)	C(7)–C(82)–C(7)	154.9(7)
C(4)–C(5)–C(6)	126.9(6)	C(7)–C(81)–C(9)	122(4)

bei **2** zwischen 131–140 pm, sie fallen damit in den für delokalisierte π -Systeme mit einer Mesomerie zwischen Einfach- und Doppelbindung typischen Bereich [29].

Für die C–C–C-Winkel der Allylanionen ergeben sich bei **1** Werte zwischen 125–138° und bei **2** zwischen 125–131°. Zum Vergleich sei der für Allyllithium angegebene C–C-Abstand von 140 pm und der entsprechende Valenzwinkel von 126° angeführt [30].

In der Lanthan-Verbindung **1** werden für die unterschiedlich koordinierten Dioxanmoleküle praktisch übereinstimmende Lanthan-Sauerstoff-Abstände von 265–268 pm gefunden. Die Summen der Winkel C–O–C und C–O–Ln entsprechen mit 359 beziehungsweise 357° nahezu ideal einer sp^2 -Hybridisierung der Valenzorbitale.

5. Katalyse der Butadienpolymerisation

Zur Ermittlung der katalytischen Eigenschaften der Tris(allyl)-Komplexe **1** und **2** wurden Polymerisationsversuche in Toluol und Heptan als Lösungsmittel bei 50°C beziehungsweise 25°C durchgeführt. Die Butadienankonzentration $[\text{BD}]_0$ betrug jeweils 2 M; die Lanthanoidkonzentrationen lagen zwischen 1×10^{-3} und 7×10^{-5} M, und als kokatalytische Zusätze wurden die metallorganischen Lewis-Säuren Et_2AlCl , EtAlCl_2 und Methylalumoxan ($\text{MAO} = \text{CH}_3\text{AlO}$) geprüft. Die Ergebnisse für **1** sind in Tabelle 9 und für **2** in Tabelle 10 zusammengefaßt.

Um einen homogenen Reaktionsablauf zu gewährleisten, erwies es sich als zweckmäßig, die in den

Tabelle 9

Katalytische Eigenschaften des $\text{La}(\text{C}_3\text{H}_5)_3 \cdot 1.5\text{Dioxan}$ (**1**) in Toluol (Nr. 1–16) und in Heptan (Nr. 17–20): $[\text{BD}]_0$, Butadien-Anfangskonzentration; A, Ausbeute; UZ, Umsatzzahl; $\text{MAO} = \text{CH}_3\text{AlO}$

Nr.	Zusatz	$[\text{BD}]_0$	BD:La	T (°C)	t (h: min)	A (%)	UZ (mol BD (mol La) ⁻¹ h ⁻¹)	cis (%)	trans (%)	1, 2 (%)
1	—	2.0	2000	50	1:35	53	590	15	82	3
2	—	2.0	2000	50	2:30	59	470	9	83	8
3	Et_2AlCl	2.0	2000	50	3:15	51	320	11	84	5
4	$2\text{Et}_2\text{AlCl}$	2.0	2000	50	6:25	9	30	84	13	3
5	$2\text{Et}_2\text{AlCl}$	2.0	2000	50	4:30	14	60	83	14	3
6	0.5EtAlCl_2	2.0	2000	50	2:10	57	520	12	82	6
7	EtAlCl_2	2.0	2000	50	3:00	41	280	13	81	6
8	2EtAlCl_2	2.0	2000	50	3:10	23	140	88	11	1
9	30MAO	2.0	2000	25	2:00	62	620	51	46	3
10	30MAO	1.9	2000	25	1:30	49	660	53	44	3
11	30MAO	2.0	5000	25	1:00	30	1500	72	25	3
12	30MAO	2.0	5000	25	0:53	29	1600	69	28	3
13	30MAO	2.0	2000	50	0:27	67	2900	55	43	2
14	30MAO	1.9	2000	50	0:30	59	2360	47	50	3
15	30MAO	2.0	5000	50	0:50	50	3000	60	37	3
16	30MAO	1.9	5000	50	0:22	34	4700	65	32	3
17	30MAO	2.0	2000	50	0:37	58	2000	58	38	4
18	30MAO	2.0	2000	50	0:27	58	2600	47	51	2
19	30MAO	2.0	5000	50	0:29	49	5000	66	31	3
20	30MAO	2.0	5000	50	0:19	53	8400	62	36	2

Kohlenwasserstoffen schwer bzw. unlöslichen Tris(allyl)-Verbindungen **1** und **2** zunächst in Toluol in einer Vorreaktion bei -25°C mit 25–100 Äquivalenten Butadien weitgehend aufzulösen. Dazu wurde die in einer dünnwandigen Glasampulle unter Argon abgeschmolzene Komplexeinwaage in ein 10 ml-Schlenkgefäß gegeben, mittels Injektionsspritzen 1–3 ml Toluol ($[\text{Ln}] = 2 \times 10^{-2} \text{ M}$), die Lewisäure und die erforderliche Menge Butadien (ungefähr 100 mg) hinzugefügt. Nach dem Abkühlen auf -25°C wurde durch Schütteln die Glasampulle zerschlagen und das Reaktionsgemisch unter gelegentlichem Umschütteln bei dieser Temperatur bis zur vollständigen Auflösung (maximal 12 h) aufbewahrt. Die so vorbereitete Katalysatorlösung wurde dann in ein Doppelmantelschlenkgefäß zur Lösung des Butadiens in Toluol oder Heptan gegeben und das Reaktionsgemisch nach Einstellen der Reaktionstemperatur mit einem angeschlossenen Thermostaten auf der Maschine geschüttelt.

Auf diese Weise konnte auch in Heptan praktisch ein homogener Reaktionsablauf erreicht werden. In den jeweils gebildeten klaren gelben Reaktionslösungen war der Beginn der Polymerisation an einer Blasenbildung und ihr weiterer Verlauf an der zunehmenden Viskosität zu erkennen. Der Abbruch der Reaktion erfolgte durch Eingießen der Reaktionslösung in Methanol. Die weitere Aufarbeitung wurde dann, wie bereits früher beschrieben [1,9,31], durchgeführt.

Wie die Versuchsergebnisse zeigen, katalysieren die beiden Tris(allyl)-Komplexe **1** und **2** in Toluol bei 50°C ohne jeden Zusatz mit einer mäßigen Aktivität von ungefähr $500\text{--}600 \text{ mol BD (mol Ln)}^{-1}/\text{h}^{-1}$ im wesentlichen die 1,4-*trans*-Polymerisation des Butadiens, wobei die *trans*-Selektivität beim Neodym mit 94% um ungefähr 10% höher als beim Lanthan liegt.

Die Alkylaluminiumchloride Et_2AlCl und EtAlCl_2 bewirken beim Lanthan-Komplex **1**, in äquimolarer

Menge zugesetzt, nur eine geringe Abnahme der katalytischen Aktivität, während sich bei einem Zusatz von zwei Äquivalenten die katalytische Aktivität etwa um eine Größenordnung vermindert und die Selektivität grundlegend von 85% *trans*- zu 85% *cis*-1,4-Einheiten verändert wird.

Dagegen führt beim Neodym-Komplex **2** bereits ein äquimolarer Zusatz von Et_2AlCl oder EtAlCl_2 zu einer hohen *cis*-Selektivität von über 90%, und zugleich steigt die Aktivität bis auf eine Umsatzzahl von über 8000 $\text{mol BD (mol Nd)}^{-1} \text{ h}^{-1}$ an.

Als ein besonders wirkungsvoller Kokatalysator hat sich das Methylalumoxan $(\text{MeAlO})_x$ erwiesen. Kombiniert man die Lanthan-Verbindung **1** mit MAO in einem Molverhältnis von $\text{La}:\text{Al} = 1:30$, so wird in Toluol bei Raumtemperatur bereits eine katalytische Aktivität von über $600 \text{ mol Bd (mol La)}^{-1} \text{ h}^{-1}$ erreicht, die der von **1** ohne jeden Zusatz bei 50°C entspricht. Das gebildete Polybutadien enthält *cis*- und *trans*-Einheiten ungefähr zu gleichen Anteilen. Bemerkenswerterweise steigt die Umsatzzahl bei einer Verminderung der Lanthankonzentration von $1 \times 10^{-3} \text{ M}$ auf $4 \times 10^{-4} \text{ M}$ fast um den Faktor 3 auf über $1500 \text{ mol BD (mol La)}^{-1} \text{ h}^{-1}$ an, und auch die *cis*-Selektivität vergrößert sich auf ungefähr 70%. Bei Erhöhung der Temperatur auf 50°C wächst die Umsatzzahl entsprechend um das Vier- bis Fünffache auf $2400\text{--}3000 \text{ mol Bd (mol La)}^{-1} \text{ h}^{-1}$. Auch in diesem Fall bewirkt eine Verringerung der Lanthan-Konzentration auf $4 \times 10^{-4} \text{ M}$ ($\text{La}:\text{Bd} = 1:5000$) einen Anstieg der Aktivität und der *cis*-Selektivität, der jedoch geringer als bei Raumtemperatur ist. In Heptan als Lösungsmittel zeigt die Lanthan-Verbindung **1** kombiniert mit MAO bei 50°C praktisch die gleiche Aktivität und Selektivität wie in Toluol.

Die Neodym-Verbindung **2** erreicht in Toluol mit 30 Äquivalenten MAO bei 50°C etwa die drei- bis vier-

Tabelle 10

Katalytische Eigenschaften des $\text{Nd}(\text{C}_3\text{H}_5)_3 \cdot \text{Dioxan}$ (**2**) in Toluol (Nr. 1–6) und in Heptan (Nr. 7–12); MAO = CH_3ARO

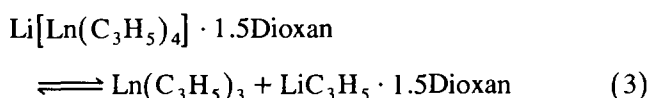
Nr.	Zusatz	$[\text{BD}]_0$	BD:Nd	T ($^{\circ}\text{C}$)	t (h:min)	A (%)	UZ ($\text{mol BD (mol Nd)}^{-1} \text{ h}^{-1}$)	<i>cis</i> (%)	<i>trans</i> (%)	1, 2 (%)
1	—	2.0	2000	50	1:00	42	600	3	94	3
2	Et_2AlCl	2.0	2000	50	1:00	22	400	91	8	1
3	$2\text{Et}_2\text{AlCl}$	2.0	2000	50	0:20	28	1800	94	5	1
4	EtAlCl_2	2.0	2000	50	0:05	38	8300	94	5	1
5	30MAO	2.2	2000	50	0:07	56	9600	54	42	4
6	30MAO	2.2	2000	50	0:06	50	10000	59	37	4
7	10MAO	2.0	10000	50	1:00	17	1700	85	12	3
8	20MAO	2.0	10000	50	0:30	24	5600	87	11	2
9	30MAO	2.0	10000	50	0:40	57	8200	82	16	2
10	30MAO	2.0	5000	25	0:20	34	5100	67	31	2
11	30MAO	2.0	10000	25	0:40	25	3700	85	13	2
12	30MAO	2.0	30000	25	1:20	14	2100	91	8	1

fache Aktivität der Lanthan-Verbindung **1** und ergibt unter gleichen Bedingungen praktisch die gleiche *cis-trans*-Selektivität.

In Heptan zeigt die Neodym-Verbindung **2** bereits bei Raumtemperatur mit einer Umsatzzahl von etwa 5000 mol Bd (mol Nd)⁻¹ h⁻¹ und einer *cis*-Selektivität von 67% eine katalytische Wirkung, die bei der Lanthan-Verbindung **2** unter den gleichen Konzentrationsverhältnissen erst bei 50°C gefunden wurde. Durch Verminderung der Neodymkonzentration bis auf 7 × 10⁻⁵ M konnte unter diesen Reaktionsbedingungen auch noch die *cis*-Selektivität auf über 90% erhöht werden. Die damit verbundene Aktivitätsabnahme auf eine Umsatzzahl von 2100 mol Bd (mol Nd)⁻¹/h⁻¹ ist möglicherweise die Folge einer partiellen Katalysatorzersetzung durch Verunreinigungen, die sich bei der sehr geringen Komplexkonzentration entsprechend stärker bemerkbar macht.

6. Diskussion

Durch die präparative Darstellung der Tris(allyl)-lanthanoid-Komplexe des Lanthans und Neodyms wurde eine wesentliche stoffliche Lücke in der Systematik der Allylmetall- beziehungsweise der Organolanthanoid-Chemie geschlossen. Zugleich wurden damit neue Möglichkeiten für die eingehendere Untersuchung des katalytischen Reaktionsmechanismus und der Struktur-Wirkungsbeziehungen in der lanthanoidkomplekxkatalysierten Butadienpolymerisation eröffnet. Die als Ausgangsverbindungen eingesetzten Tetrakis(allyl)-lanthanoid(III)-Komplexe Li[Ln(C₃H₅)₄] · 1.5Dioxan unterliegen in Lösung infolge der stark polarisierenden Wirkung des Lithiumions einem Dissoziationsgleichgewicht gemäß



das durch Reaktion des Allyllithiums mit einer geeigneten Lewis-Säure, wie BEt₃, Et₂AlCl, EtAlCl₂ oder auch AlBr₃, praktisch vollständig auf die rechte Seite verschoben werden kann. Dabei erweist sich BEt₃ für die Präparation der Tris(allyl)lanthanoid-Komplexe als besonders geeignet, weil damit die Lithiumallylabspaltung quantitativ und selektiv erfolgt und eine Komplikation durch eine Halogenidbrückenbindung oder -übertragung zum Lanthanoid(III)-ion ausgeschlossen ist.

Der Übergang von den anionischen Tetrakis(allyl)- zu den neutralen Tris(allyl)lanthanoid(III)-Komplexen führt zu einer Verminderung der Elektronendichte am Zentralatom, die wir im Fall des Lanthanoidkomplexes **1** auch durch eine Tieffeldverschiebung des ¹³⁹La-NMR-

Signals direkt nachgewiesen haben [12]. Die damit verbundene stärkere Akzeptorwirkung des Zentralatoms äußert sich in der gefundenen Tieffeldverschiebung der ¹H- und ¹³C-NMR-Signale für die Tris(allyl)-Verbindungen und bedeutet eine entsprechend stärkere η³-Koordination der Allylanionen am Lanthanoid(III)-Kation. Das steht in Einklang mit der offensichtlich höher liegenden Koaleszenztemperatur für die *anti-syn*-Isomerisierung der endständigen Methylenprotonen in den Allylanionen der Lanthan-Verbindung **1**.

Wie wir gezeigt haben, katalysieren die Tris(allyl)lanthanoid-Komplexe ohne weitere Zusätze mit hoher Selektivität die 1,4-*trans*-Polymerisation des Butadiens und bilden auch im Fall der Tetrakis(allyl)lanthanoid-Komplexe Li[Ln(C₃H₅)₄] · 1.5Dioxan gemeinsam mit dem nach Reaktionsgl. (3) freigesetzten Allyllithium die eigentlichen Polymerisationskatalysatoren. Damit konnte erstmalig der Allyleinschubmechanismus auch für die lanthanoidkomplekxkatalysierte Butadienpolymerisation chemisch eindeutig nachgewiesen werden.

Um die katalytische Aktivität und Selektivität in der lanthanoidkomplekxkatalysierten Butadienpolymerisation zu erklären, nehmen wir an [12], daß der Butadieneinschub in die Allyllanthanoid-Bindung nicht wie bei der nickelkomplekxkatalysierten Butadienpolymerisation nach dem π-, sondern nach dem erstmalig von Cossee und Arlman für die titankomplekxkatalysierte Butadienpolymerisation [32,33] vorgeschlagenen σ-Allyleinschubmechanismus erfolgt. Bedingt durch die größere Polarität der Allyllanthanoid(III)-Bindung, der fehlenden Rückgabebindung ("back donation"), der hohen Ionenladung und dem relativ großen Ionenradius der Ln(III)-Ionen ist bei den Allyllanthanoid(III)-Komplexen der σ-Allyleinschubmechanismus mit einer stärker "ladungskontrollierten" Wechselwirkung zwischen der σ-gebundenen Allylgruppe und dem π-komplexierten Butadien energetisch am günstigsten. Bei den stärker kovalent aufgebauten Allylnickel(II)-Komplexen läuft dagegen die C–C-Verknüpfung im wesentlichen "orbitalkontrolliert" ab und kann deshalb energetisch leichter aus der π-Koordination beider Reaktionskomponenten realisiert werden [12].

Der σ-Allyleinschubmechanismus hat zur Folge, daß das Butadien bei einer η⁴-Koordination nur aus der Rückenlage reagiert und daß der katalytisch aktive Butenyllanthanoid-Komplex in der *anti*- und in der *syn*-Konfiguration praktisch die gleiche Reaktivität aufweisen sollte, da die unterschiedliche Konfiguration der C–C-Doppelbindung im σ-gebundenen Butenyllanion dessen Reaktivität nicht nennenswert beeinflusst.

Eine weitere mechanistische Konsequenz der starken polaren Allyllanthanoid-Bindung ist vermutlich eine relativ langsame *anti-syn*-Isomerisierung der im katalytisch aktiven Komplex vorliegenden Butenylgruppe um die σ-C(3)–Ln-Bindung. Wie aus quantenchemischen Berechnungen an den Crotylalkalimetall-Verbin-

dungen hervorgeht [34], erfolgt im Potentialfeld des Kations eine Polarisierung des Butenylanions mit einer bevorzugten Ladungskonzentration am C(1)-Atom. Dieser Effekt sollte bei den dreiwertigen Lanthanoidionen noch ausgeprägter sein und begünstigt die für die Einschubreaktion erforderliche σ -C(1)-Struktur gegenüber der σ -C(3)-Struktur, über die der für die *cis*-*trans*-Selektivität wesentliche Konfigurationswechsel in der Butenylgruppe erfolgt [5].

Unter diesen mechanistischen Voraussetzungen können nun die katalytischen Eigenschaften der Tris(allyl)lanthanoiden **1** und **2** wie folgt erklärt werden [12]. Unter Polymerisationsbedingungen gehen die zur Katalyse eingesetzten Tris(allyl)lanthanoiden durch Butadieneinschub in Tris(polybutadienyl)-Komplexe über, in denen auch die Doppelbindungen aus der wachsenden Kette für eine Koordination am Ln(III)-Zentrum in Betracht kommen. Vermutlich kann unter diesen Bedingungen das Butadien im wesentlichen nur einzählig, d.h. in der *single trans*-Konfiguration, η^2 -koordiniert werden und liefert dann bei der Einschubreaktion nach dem Prinzip der kleinsten Strukturänderung eine *syn*-Butenylgruppe. Unter der Voraussetzung, daß die *anti*-*syn*-Isomerisierung über die σ -C(3)-Ln-Bindung relativ langsam abläuft oder die *syn*-Butenylstruktur die thermodynamisch stabilere Form ist, wird auf diesem Reaktionsweg die 1,4-*trans*-Polymerisation katalysiert.

Die katalytische Aktivität hängt dabei von der Konzentration des katalytisch aktiven η^2 -Butadienkomplexes und die für die Ausbildung der σ -C(1)-Ln(III)-Struktur erforderlichen freien Aktivierungsenthalpie ab. Auf eine gegenläufige Auswirkung beider Einflußfaktoren bei der Variation des Zentralatomradius ist möglicherweise die übereinstimmende katalytische Aktivität von **1** und **2** zurückzuführen.

Die in jedem Fall nur geringe 1,2-Selektivität ergibt sich zwanglos aus der bereits erläuterten geringeren Bildungstendenz der σ -C(3)-Ln(III)-Struktur. Über diese erfolgt die 1,2-Polymerisation des Butadiens unabhängig von der Art seiner Koordination [5].

Für den bei der Lanthan-Verbindung **1** gegenüber **2** gefundenen Anstieg in der *cis*-Selektivität kommt als Ursache eine durch den größeren Ionenradius des Lanthans sterisch erleichterte η^4 -Koordination des Butadiens in Betracht. Wenn das Butadien zweizählig, d.h. über beide Doppelbindungen in der *single-cis*-Konformation koordiniert wird, entsteht bei der Einschubreaktion ein *anti*-Butenyl-anion, aus dem dann im nächsten Einschubschritt eine langsamere *anti*-*syn*-Isomerisierung der Butenylgruppe vorausgesetzt eine *cis*-Doppelbindung resultiert.

Wir nehmen an, daß durch den Zusatz der stärker Lewis-aciden Ethylaluminiumchloride Et_2AlCl und EtAlCl_2 sowie des Methylalumoxans die Tris(allyl) Komplexe **1** und **2** unter Allylanionabspaltung in einen kationoiden Di- oder auch Monoallyllanthanoid(III)-

Komplex überführt werden können, der das Butadien zweizählig in der *cis*-Konformation koordiniert und in der erläuterten Weise mit hoher Aktivität die 1,4-*cis*-Polymerisation katalysiert. Dabei muß vermutlich die Ausbildung der σ -C(1)-Ln(III)-Struktur, die für die Einschubreaktion erforderlich ist, durch eine geeignete polare Koordination stark elektronegativer Donoratome am Lanthanoid(III)-ion energetisch entscheidend unterstützt werden, ohne daß die Butadienkoordination unterbunden wird. Für diese spezifische koordinative Wechselwirkung sind möglicherweise die Chloro- oder Oxo-Brückenatome der Ethylaluminiumchloride beziehungsweise des Methylalumoxans besonders geeignet, wobei die Ethylaluminiumchloride bereits in äquimolaren Mengen voll wirksam werden, während sich für das Methylalumoxan ein Ln-Al-Verhältnis von 1:30 als optimal erwiesen hat.

Für die angenommene Allylanion-Übertragung auf die Lewis-Säure spricht die von uns in der Kombination von **1** mit MAO gefundene weitere Tieffeldverschiebung des ^{139}La -NMR-Signals [12]. Die resultierende Struktur entspricht einem Kontaktionenpaar mit entsprechender koordinativer Kation-Anion-Wechselwirkung. Der insbesondere bei der Lanthan-Verbindung **1** in Kombination mit MAO nachgewiesene Anstieg der katalytischen Aktivität und *cis*-Selektivität mit wachsender Verdünnung läßt sich so ohne weiteres als Folge einer zunehmenden Ionenpaardissoziation und der dadurch entsprechend erleichterten Butadienkoordination verstehen. Dieser Verdünnungseffekt ist bei höherer Temperatur erwartungsgemäß weniger ausgeprägt.

Der Lewis-Säure-Zusatz kann aber auch, wie die Kombinationen des Lanthan-Komplexes **1** mit Et_2AlCl und EtAlCl_2 zeigen, eine Desaktivierung bewirken. So ist für die Umsteuerung der *trans*- in die *cis*-Selektivität jeweils ein Zusatz von zwei Äquivalenten des Ethylaluminiumchlorids erforderlich. In Verbindung damit wird jedoch, im krassen Gegensatz zum Neodym-Komplex **2**, die katalytische Aktivität stark vermindert. Zur Aufklärung dieses gegenläufigen Effektes sind weitere Untersuchungen erforderlich. Die Gewinnung strukturell definierter, katalytisch aktiver kationoider Allyllanthanoid(III)-Komplexe ist dabei von besonderer Bedeutung und bildet das Ziel unserer derzeitigen Arbeiten.

7. Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter strengem Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in einer Atmosphäre von gereinigtem Argon durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden über Natrium-Benzophenon (THF, Dioxan, Dimethylglykolether oder Diethylether) beziehungsweise Natrium-Kalium-Legierung (Toluol oder Heptan) getrocknet und vor Gebrauch frisch unter Argon abdestilliert.

Das Butadien wurde wie folgt gereinigt: 15 ml einer 10%igen Lösung von Al_2Et_6 in Toluol wird mit 200–300 mg Cp_2TiCl_2 versetzt. Es entsteht eine blaue Lösung, die sich im Verlauf von 12 h rot färbt. In diese Lösung werden bei -78°C 150 ml Butadien einkondensiert. Man läßt das Reaktionsgemisch mindestens 12 h bei -30°C stehen und destilliert dann das Butadien aus der weinroten Lösung über eine Brücke in ein auf -78°C gekühltes Schlenkgefäß zur weiteren Verwendung.

Folgende Verbindungen standen als handelsübliche Produkte zur Verfügung: Tetrakis(allyl)zinn, Triethylboran und Ethylaluminiumdichlorid (Aldrich). Methylalumoxan, 10%ig in Toluol (Witco) und Diethylaluminiumchlorid (Merck). Die Komplexe $\text{Li}[\text{Ln}(\text{C}_3\text{H}_5)_4] \cdot 1.5\text{Dioxan}$ ($\text{Ln} = \text{La}$ oder Nd) wurden nach den Vorschriften in [31] beziehungsweise [32] dargestellt.

Lanthan und Neodym wurden nach Hydrolyse der Komplexe in 2 molarer Salzsäure durch direkte komplexometrische Titration mit einer 0.02 molaren EDTA-Lösung gegen Xylenolorange bei einem pH-Wert von 4–5 bestimmt.

Die Propenbestimmung erfolgte gasvolumetrisch. In einer dünnwandigen, vorher gewogenen Glasampulle wurden unter Argon etwa 0.1 mmol Substanz abgefüllt, die Ampulle abgeschmolzen und erneut gewogen. Zur quantitativen Bestimmung der Allylgruppen wurde die Glasampulle in einem thermostatierten Reaktionsgefäß mit 3 molarer Salzsäure zerschlagen und das entstandene Propen mit einer Gasbürette volumetrisch ermittelt.

Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte mit einem Gerät des Typs 16F PC der Firma Perkin–Elmer. Die Lanthanoidkomplexe wurden unter Argon im Mörser mit ein bis zwei Tropfen Nujol verrieben und zwischen KBr- beziehungsweise NaCl-Scheiben vermessen.

Für die Kernresonanzspektroskopie wurden die Spektrometer JEOL JNM-FX 200 und Varian Gemini-300 verwendet. Bei den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren diente das Lösungsmittel ($\text{THF}-d_8$) als interner Standard, $\delta(^1\text{H}) = 1.73$ ppm, $\delta(^{13}\text{C}) = 25.2$ ppm. Die chemischen Verschiebungen werden als δ -Werte in parts per million bezüglich Tetramethylsilan angegeben.

7.1. $\text{La}(\text{C}_3\text{H}_5)_3 \cdot 1.5\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ (1)

In einem 250 ml Schlenkgefäß werden 10.4 g (23.6 mmol) $\text{Li}[\text{La}(\text{C}_3\text{H}_5)_4] \cdot 1.5\text{Dioxan}$ [31] in 150 ml Dioxan suspendiert und unter Rühren bei Raumtemperatur langsam eine Lösung von 3.6 ml (25 mmol) BET_3 in 30 ml Dioxan zugetropft. Der Ausgangskomplex geht allmählich mit gelber Farbe in Lösung. Gleichzeitig scheidet sich das Borat $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_5)_3] \cdot 1.5\text{Dioxan}$ als weißer, großvolumiger Niederschlag ab. Man rührt das Reaktionsgemisch noch weitere 15 h,

trennt dann das Borat durch Filtration über eine G4-Fritte ab und engt die klare gelbe Lösung im Vakuum zwischen 30 – 50°C bis zur beginnenden Kristallisation auf ungefähr 30 ml ein. Beim langsamen Abkühlen der Lösung scheidet sich über Nacht der Komplex als intensiv gelber kristalliner Niederschlag ab, der abfiltriert und im Vakuum getrocknet wird. Man erhält 6.3 g, entsprechend 68% der Theorie, des analysenreinen Komplexes; vgl. die folgenden Ergebnisse der Elementaranal. Gef.: La, 36.01; C, 44.85; H, 6.52; C_3H_6 , 31.01. Ber.: La, 35.23; C, 45.69; H, 6.90; C_3H_6 , 31.25%.

7.2. $\text{Nd}(\text{C}_3\text{H}_5)_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ (2)

Die Darstellung erfolgt in der gleichen Weise wie für den Lanthanoidkomplex 1 beschrieben. Ausgehend von 5.5 g (12.4 mmol) $\text{Li}[\text{Nd}(\text{C}_3\text{H}_5)_4] \cdot 1.5\text{Dioxan}$ [1] erhält man nach der Reaktion mit einer Lösung von 1.27 g (13 mmol) BET_3 in 30 ml Dioxan und Abtrennung des gebildeten Lithiumallyltriethylborats eine rote Lösung, die nach dem Einengen bis zur beginnenden Kristallisation bei Raumtemperatur mit dem dreifachen Volumen Toluol tropfenweise versetzt und dann auf -30°C abgekühlt wird. Innerhalb von 2 h hat sich der Komplex als gelbgrüner kristalliner Niederschlag abgeschieden, der abfiltriert und im Vakuum getrocknet wird. Man erhält 2.8 g, entsprechend 65% der Theorie, des analysenreinen Komplexes; vgl. die folgenden Ergebnisse der Elementaranal. Gef.: Nd, 39.81; C_3H_6 , 35.22; Dioxan, 24.97. Ber.: Nd, 40.56; C_3H_6 , 34.65; Dioxan, 24.79%.

7.3. $\text{La}(\text{C}_3\text{H}_5)_3$ (3)

0.9 g (2.3 mmol) $\text{La}(\text{C}_3\text{H}_5)_3 \cdot 1.5\text{Dioxan}$ (1) werden in 40 ml Benzol suspendiert und auf 50°C im Wasserbad erwärmt. Nach 2 h wird der entstandene ockerfarbene Feststoff abfiltriert, mit 20 ml Pentan gewaschen und bei Raumtemperatur im Vakuum getrocknet. Man erhält 0.55 g, entsprechend 91% der Theorie, des analysenreinen Komplexes; vgl. die folgenden Ergebnisse der Elementaranal. Gef.: La, 52.23; C_3H_6 , 42.42. Ber.: La, 52.99; C_3H_6 , 47.01%.

7.4. $\text{Nd}(\text{C}_3\text{H}_5)_3$ (3)

2.0 g (5.6 mmol) $\text{Nd}(\text{C}_3\text{H}_5)_3 \cdot \text{Dioxan}$ (2) werden in 100 ml Benzol suspendiert und auf 50°C erwärmt. Nach 2 h wird der entstandene grün-braune Feststoff abfiltriert, mit 50 ml Pentan gewaschen und bei Raumtemperatur im Vakuum getrocknet. Man erhält 1.3 g, entsprechend 90% der Theorie, des analysenreinen Komplexes; vgl. die folgenden Ergebnisse der Elementaranal. Gef.: Nd, 54.61; C_3H_6 , 41.49. Ber.: Nd, 53.93; C_3H_6 , 46.07%.

Dank

Die Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie, von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie finanziell unterstützt.

Literatur

- [1] R. Taube, S. Maiwald und J. Sieler, *J. Organomet. Chem.*, 513 (1996) 37.
- [2] J. Witte, *Angew. Makromol. Chem.*, 94 (1981) 119.
- [3] *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Vol. 23A, VCH, Weinheim, 5th edn., 1993, S. 27.
- [4] L. Porri und A. Giarrusso, in G.C. Eastmond, A. Ledwith, S. Russo und P. Sigwalt (Hrsg.), *Comprehensive Polymer Science*, Vol. 4, Part II, Pergamon, Oxford, 1989, S. 53–108.
- [5] R. Taube, *Homogene Katalyse*, Akademie, Berlin, 1988.
- [6] J. Sieler, A. Simon, K. Peters, R. Taube und M. Geitner, *J. Organomet. Chem.*, 362 (1989) 297.
- [7] R. Taube, M. Geitner, J. Dunkel, H.-J. Neupert, J. Stricker und W. Zill, *WP 243 033*, 18. Februar 1987; *Chem. Abstr.*, 107 (1987) 237493 d.
- [8] M. Geitner, *Dissertation*, Technische Hochschule Merseburg, 1985.
- [9] R. Taube, H. Windisch, F.H. Görlitz und H. Schumann, *J. Organomet. Chem.*, 445 (1993) 85.
- [10] A. Mazzei, *Makromol. Chem., Suppl.*, 4 (1981) 61.
- [11] M. Brunelli, S. Poggio, U. Pedretti und G. Lugli, *Inorg. Chim. Acta*, 131 (1987) 281.
- [12] R. Taube, H. Windisch und S. Maiwald, *Macromol. Symp.*, 89 (1995) 393.
- [13] K.G.R. Pachler, in Hrsg. von Merck, Darmstadt, und Bruker Analyt. Meßtechnik, Karlsruhe, *Merck-FT-IR Atlas*, Chemie, Weinheim, 1988.
- [14] H. Schumann, W. Genthe, E. Hahn, M. Bilayet-Hossain und D. van der Helm, *J. Organomet. Chem.*, 299 (1986) 67.
- [15] Mol EN, *An Interactive Structure Solution Procedure*, Enraf-Nonius, Delft, 1990.
- [16] G.M. Sheldrick, *SHELXS 86, Program for Crystal Structure Solution*, Universität Göttingen, Göttingen, 1986.
- [17] G.M. Sheldrick, *SHELXS 93, Program for Crystal Structure Solution*, Universität Göttingen, Göttingen, 1993.
- [18] M.R. Churchill, *Inorg. Chem.*, 12 (1973) 1213.
- [19] D.T. Cromer und J.B. Mann, *Acta Crystallogr., Sect. A*, 24 (1968) 321.
- [20] D.T. Cromer und D. Liberman, *J. Chem. Phys.*, 53 (1970) 1891.
- [21] R.F. Stewart, E.R. Davidson und W.T. Simpson, *J. Chem. Phys.*, 42 (1965) 3175.
- [22] B.A. Frenz, *Enraf, SDP-PLUS Structure Determination Package, Version 3.0*, Enraf-Nonius, Delft, 1985.
- [23] C.K. Johnson, *ORTEP-II, Rep. ORNL-5138*, 1976 (Oak Ridge National Laboratory, TN).
- [24] L. Zsolnai und H. Pritzkow, *ZORTEP, ORTEP Program for PC*, Universität Heidelberg, Heidelberg, 1994.
- [25] A.L. Spek, *PLUTON*, University of Utrecht, Utrecht, 1992.
- [26] Z. Huang, M. Chen, W. Qui und W. Wu, *Inorg. Chim. Acta*, 139 (1987) 203.
- [27] W.J. Evans, T.A. Ulibarri und J.W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.*, 112 (1990) 2314.
- [28] W. Wu, M. Chen und P. Zhon, *Organometallics*, 10 (1991) 98.
- [29] C. Lambert und P. v. Ragué Schleyer, *Angew. Chem.*, 106 (1994) 1187.
- [30] N.J.R. von Eikema Hommes, M. Bühl, P. v. Ragué Schleyer und Yun Dong Wu, *J. Organomet. Chem.*, 409 (1991) 307.
- [31] R. Taube und H. Windisch, *J. Organomet. Chem.*, 472 (1994) 71.
- [32] P. Cossee, in A.D. Ketely (Hrsg.), *Stereochemistry of Macromolecules*, Vol. 1, Marcel Dekker, New York, 1967, S. 145.
- [33] E.J. Arlman, *J. Catal.*, 5 (1966) 178.
- [34] P. v. Ragué Schleyer, J. Kaneti, Y.D. Wu und J. Chandrasekhar, *J. Organomet. Chem.*, 426 (1992) 143.