

## Komplekkatalyse

# XLVII<sup>1</sup>. Darstellung und Charakterisierung einiger anionischer Allylneodym(III)-Komplexe als Katalysatoren für die stereospezifische Butadienpolymerisation:

$\text{Li}[\text{Nd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_4] \cdot 1,5\text{Dioxan}$ ,  $\text{Li}[\text{Nd}(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_3] \cdot 2\text{Dioxan}$   
und  $\text{Li}[\text{Nd}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_3] \cdot 3\text{Dimethylglykoether}$

Rudolf Taube<sup>a,\*</sup>, Steffen Maiwald<sup>a</sup>, Joachim Sieler<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Institut für Anorganische Chemie, Geusaer Straße, 06217 Merseburg, Deutschland

<sup>b</sup> Universität Leipzig, Institut für Anorganische Chemie, Linnéstraße 3, 04103 Leipzig, Deutschland

Eingegangen den 27. November 1995

### Abstract

For the already known tetrakis(allyl) complex  $\text{Li}[\text{Nd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_4] \cdot 1,5\text{dioxane}$  **2** an essentially improved method of preparation from anhydrous  $\text{NdCl}_3$  and  $\text{LiC}_3\text{H}_5 \cdot \text{dioxane}$  **1** in dimethylglycoether (DMGE) was found. By partial protolysis with cyclopentadiene and pentamethyl cyclopentadiene from **2** the complexes  $\text{Li}[\text{Nd}(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_3] \cdot 2\text{dioxane}$  **3** and  $\text{Li}[\text{Nd}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_3] \cdot 3\text{DMGE}$  **4** were obtained. **3** can also be synthesized from  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{NdCl}_2 \cdot 3\text{THF}$  and **1** in tetrahydrofurane (THF), whereas  $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5\text{NdCl}_2 \cdot 3\text{THF}$  reacts to **2** under these conditions. The new compounds **3** and **4** were characterized by elemental analyses, IR and <sup>1</sup>H-NMR spectroscopy and **4** also by X-ray crystal structure analysis. In comparison with **2**, complexes **3** and **4** show different catalytic properties with respect to the stereospecific polymerization of butadiene. The catalytic reactivity depends obviously on, how far a dissociation of the complexes with formation of  $\text{LiC}_3\text{H}_5$  takes place under the reaction conditions. By addition of proper acceptor or donor molecules, like  $\text{BEt}_3$ ,  $\text{Ph}_2\text{SnCl}_2$ ,  $\text{Et}_2\text{AlCl}$  and THF or dipiperidylethane, the reactivity can be controlled accordingly.

### Zusammenfassung

Für den bereits bekannten Tetrakis(allyl)-Komplex  $\text{Li}[\text{Nd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_4] \cdot 1,5\text{Dioxan}$  **2** wurde eine wesentlich verbesserte Darstellungsmethode aus wasserfreiem  $\text{NdCl}_3$  und  $\text{LiC}_3\text{H}_5 \cdot \text{Dioxan}$  **1** in Dimethylglykoether (DMGE) gefunden. Durch partielle Protolyse mit Cyclopentadien und Pentamethylcyclopentadien wurden aus **2** die Komplexe  $\text{Li}[\text{Nd}(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_3] \cdot 2\text{Dioxan}$  **3** und  $\text{Li}[\text{Nd}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_3] \cdot 3\text{DMGE}$  **4** erhalten. **3** kann auch aus  $\text{C}_5\text{H}_5\text{NdCl}_2 \cdot 3\text{THF}$  und **1** in Tetrahydrofuran (THF) synthetisiert werden, während  $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5\text{NdCl}_2 \cdot 3\text{THF}$  unter diesen Bedingungen zu **2** reagiert. Die neuen Verbindungen **3** und **4** wurden durch Elementaranalyse, IR- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie und **4** auch durch eine Röntgenkristallstrukturanalyse charakterisiert. Im Vergleich mit **2** zeigen die Cyclopentadienylkomplexe **3** und **4** unterschiedliche katalytische Eigenschaften für die stereospezifische Butadienpolymerisation. Die katalytische Reaktivität hängt offensichtlich davon ab, inwieweit bei den Reaktionsbedingungen eine Dissoziation der Komplexe unter  $\text{LiC}_3\text{H}_5$ -Bildung erfolgt. Durch den Zusatz geeigneter Akzeptor- oder Donormoleküle, wie  $\text{BEt}_3$ ,  $\text{Ph}_2\text{SnCl}_2$ ,  $\text{Et}_2\text{AlCl}$  bzw. THF oder Dipiperidylethan, ist eine entsprechende Reaktionssteuerung möglich.

**Keywords:** Allyl; Butadiene; Cyclopentadienyl; Catalysis; Neodymium; Stereospecific polymerization

\* Corresponding author.

<sup>1</sup> XLVI. Mitteilung siehe Literatur [28].

## 1. Einleitung

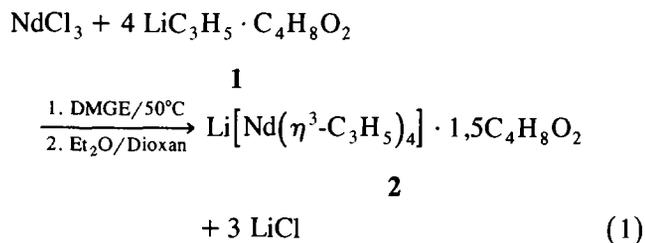
Die Darstellung von Tetrakis(allyl)metallat(III)-Komplexen der Lanthanoide Ce, Pr, Nd, Sm und Gd und ihre Eignung als Katalysatoren für die stereospezifische Butadienpolymerisation ist erstmalig von Mazzei veröffentlicht worden [1]. Wir haben kürzlich über die Synthese, Struktur und katalytischen Eigenschaften des Lanthan-Komplexes  $[\text{Li}(\mu\text{-C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_{3/2}][\text{La}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_4]$  und seine Überführung in die Monocyclopentadienyltris(allyl)-Komplexe  $[\text{Li}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_2][\eta^5\text{-Cp}'\text{La}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_3]$  mit  $\text{Cp}' = \text{C}_5\text{H}_5, \text{C}_5\text{Me}_5, \text{C}_9\text{H}_7$  und  $\text{C}_{13}\text{H}_9$  berichtet [2,3], die ebenfalls die Butadienpolymerisation katalysieren. Außerdem konnten wir erstmalig die neutralen Tris(allyl)lanthanoid-Komplexe  $\text{Ln}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_3 \cdot n\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$  ( $\text{Ln}: \text{La}, n = 1,5; \text{Nd}, n = 1$ ) darstellen und ihre Eignung als 'single-site'-Katalysatoren für die stereospezifische Butadienpolymerisation nachweisen [4,5]. In dieser Arbeit wird gezeigt, daß ausgehend vom Tetrakis(allyl)-Komplex des Neodyms  $[\text{Li}[\text{Nd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_4] \cdot 1,5\text{Dioxan}]$  **2**, dessen Darstellung wir wesentlich verbessern konnten, auch die entsprechenden Cyclopentadienyltris(allyl)neodymat-Komplexe zugänglich sind. Die katalytischen Eigenschaften der Allylneodym-Komplexe sind für die weitere Klärung der katalytischen Struktur-Wirkungsbeziehungen in der allyllanthanoidkomplekxkatalysierten Butadienpolymerisation besonders im Hinblick auf die industrielle Anwendung neodymhaltiger Ziegler-Natta-Katalysatoren für die Erzeugung von 1,4-*cis*-Polybutadien [6,7] von Interesse.

## 2. Ergebnisse und Diskussion

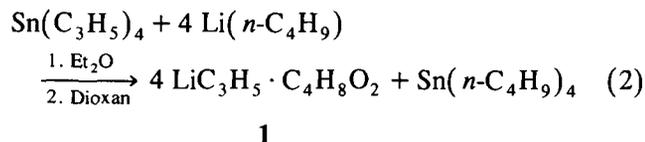
### 2.1. Darstellung und Eigenschaften von $\text{LiC}_3\text{H}_5 \cdot \text{Dioxan}$ **1** und $[\text{Li}[\text{Nd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_4] \cdot 1,5\text{Dioxan}]$ **2**

Wie wir gefunden haben, läßt sich die von Brunelli et al. [8] beschriebene Darstellung des erstmalig von Mazzei [1] mit der Zusammensetzung  $[\text{Li}[\text{Nd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_4] \cdot 1,3\text{Dioxan}]$  angeführten Tetrakis(allyl)neodymat-Komplexes sehr wesentlich dadurch verbessern, daß man wasserfreies Neodym(III)-chlorid mit dem in reiner

Form erhältlichen Dioxan-Addukt des Allyllithiums **1** in Dimethylglykolether gemäß Reaktionsgleichung (1) umsetzt:



Allyllithium wurde in Anlehnung an die Untersuchungen von Seyferth und Weiner [9] aus Tetra(allyl)zinn und *n*-Butyllithium in Diethylether dargestellt und kann, wie wir gefunden haben, aus der etherischen Lösung durch Zusatz von Dioxan als 1:1-Addukt abgeschieden und so in reiner Form isoliert werden, vgl. Reaktionsgleichung (2):



Die farblose feinkristalline Verbindung **1** ist stark sauerstoff- und feuchtigkeitsempfindlich. Unter Argon läßt sie sich im Kühlschrank bei  $-25^\circ\text{C}$  unzersetzt aufbewahren. Sie ist sehr gut löslich in Tetrahydrofuran und Dimethylglykolether, nur mäßig löslich in Dioxan, aus dem sie umkristallisiert werden kann, wenig löslich in Diethylether, sehr wenig löslich in Toluol und praktisch unlöslich in aliphatischen Kohlenwasserstoffen. Die Charakterisierung erfolgte durch Elementaranalyse, gasvolumetrische Propenbestimmung nach Protolyse mit verdünnter wäßriger Salzsäure und durch das IR- sowie das  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum, vgl. Tabelle 1 und 2.

**1** ist mit  $\text{LiC}_3\text{H}_5 \cdot \text{TMEDA}$  vergleichbar, das einen koordinationspolymeren Aufbau zeigt [11]. Versetzt man die Suspension von  $\text{NdCl}_3$  in Dimethylglykolether bei  $50^\circ\text{C}$  unter Rühren mit 4 Äquivalenten des Dioxan-Adduktes **1**, so tritt eine sofortige Reaktion ein. Die Lösung färbt sich von blaßblau über grün intensiv dunkelrot, wobei sich das blaßviolette  $\text{NdCl}_3$  auflöst und ein rein weißer Niederschlag von  $\text{LiCl}$  entsteht. Um das  $\text{LiCl}$

Tabelle 1

Charakteristische IR-Absorptionsbanden in  $\text{cm}^{-1}$  für die Allylanionen in den Verbindungen **1**, **2**, **3** und **4** und für die Cyclopentadienylanionen in den Komplexen **3** und **4** mit ihrer Zuordnung nach entsprechenden Literaturangaben [8,10]

Zuordnung	1	2	3	4
$\nu(\text{CH})$	3054(w)	3062(w)	3058(w)	3050(w)
$\nu_{\text{as}}(\text{CCC})$	1556(st)	1544(st)	1542(st)	1538(st)
$\nu_{\text{sym}}(\text{CCC})$	1026(m)	1016(m)	1010(m)	990(m)
$\delta(\text{CCC})$	722–638(st)	724–668(st–m)	722–664(m)	722–648(m)
$\nu(\text{CC}) \text{C}_5\text{H}_5^-$	—	—	764(m)	—
$\nu(\text{CC}) \text{C}_5\text{Me}_5^-$	—	—	—	1080(st)

Tabelle 2

Chemische Verschiebungen  $\delta_H$  bzw.  $\delta_C$  in ppm (bezogen auf TMS) aus den in THF- $d_8$  bei 20°C aufgenommenen  $^1H$ -NMR-Spektren der Lithium-Verbindung **1** und der Neodymkomplexe **2**, **3** und **4** sowie aus dem  $^{13}C$ -NMR-Spektrum von **1**

	1	2	3	4
$^1H$ -NMR				
$CH_2CHCH_2$ , syn	2,09	-8,35(br)	-8,33(br)	-7,27(br)
$CH_2CHCH_2$ , methin	6,28	-19,65(br)	-10,30(br)	-11,10(br)
$CH_2CHCH_2$ , anti	2,09	-29,17(br)	-21,15(br)	-20,44(br)
$C_5H_5$	—	—	-4,55(br)	—
			-12,87(br)	—
			-16,82(br)	—
$C_5(CH_3)_5$	—	—	—	4,73(s)
$^{13}C$ -NMR				
C(1)	50,97	—	—	—
C(2)	146,45	—	—	—

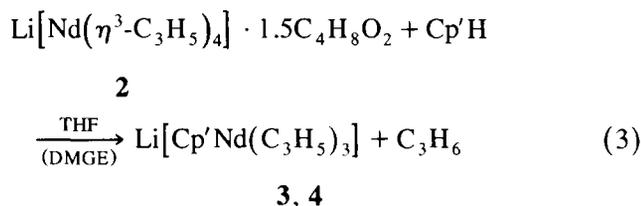
möglichst weitgehend abzutrennen, wird die Lösung nach beendeter Reaktion bei 50°C filtriert und aus dem Filtrat das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Man erhält einen rotbraunen Feststoff, der in Diethylether erneut gelöst wird, wobei sich das noch vorhandene restliche LiCl vollständig abscheidet. Aus der filtrierten gelbgrünen Lösung kann dann durch tropfenweise Zugabe von Dioxan der Komplex **2** als gelbgrüne, mikrokristalline Substanz abgeschieden werden. Die abfiltrierte und im Vakuum getrocknete Verbindung besitzt die Zusammensetzung  $Li[Nd(C_3H_5)_4] \cdot 1,5C_4H_8O_2$ , wie durch Li- und Nd- sowie durch gasvolumetrische Proben- und gaschromatographische Dioxanbestimmung nach Protolyse mit verdünnter Salzsäure bewiesen wurde. Das IR- und das  $^1H$ -NMR-Spektrum entsprach den Angabe von Brunelli et al. [8], vgl. die betreffenden Daten in Tabelle 1 und 2.

Der im trockenen Zustand olivgelbe Komplex **2** ist äußerst sauerstoff- und feuchtigkeitsempfindlich. Spuren von Luft führen zur Entfärbung, bei raschem Luftzutritt erfolgt Entzündung. Unter Argon zeigt die Verbindung bis 100°C keine merkliche Zersetzung. Sie ist gut löslich in Tetrahydrofuran und Dimethylglykolether, etwas löslich in Dioxan und Diethylether und praktisch unlöslich in Toluol, Benzol und Hexan. Mit Methylchlorid tritt langsam Zersetzung unter Braunfärbung ein. Die Aufbewahrung kann bei Raumtemperatur erfolgen. Damit steht der Tetrakis(allyl)neodymat(III)-Komplex **1** als gut zugängliche Ausgangsverbindung für weitere Reaktionen auch in größerer Menge zur Verfügung.

## 2.2. Darstellung und Eigenschaften der Monocyclopentadienyltris(allyl)neodymat(III)-Komplexe $Li[Nd(C_5H_5)(C_3H_5)_3] \cdot 2Dioxan$ **3** und $Li[Nd(C_5Me_5)(C_3H_5)_3] \cdot 3DMGE$ **4**

Gibt man zur Lösung des Tetrakis(allyl)neodymat(III)-Komplexes **2** in Tetrahydrofuran bei tiefer

Temperatur (ca. -40°C) ein Äquivalent Cyclopentadien oder Pentamethylcyclopentadien und läßt dann das Reaktionsgemisch sich langsam auf Raumtemperatur erwärmen, so tritt—erkenntlich an einer Gasentwicklung und einer Änderung der Lösungsfarbe von gelbgrün nach grün—mehr oder weniger rasch eine Reaktion ein. Durch partielle Protolyse werden gemäß Reaktionsgleichung (3) die entsprechenden Cyclopentadienyltris(allyl)-Komplexe **3** und **4** gebildet:



$Cp' = C_5H_5, C_5Me_5$

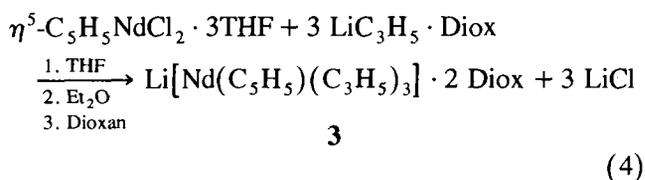
Der  $C_5H_5$ -Komplex kann als Dioxan-Addukt  $Li[Nd(C_5H_5)(C_3H_5)_3] \cdot 2C_4H_8O_2$  **3** isoliert werden. Dazu wird das Lösungsmittel THF im Vakuum vollständig entfernt und der grüne ölige Rückstand in Diethylether aufgenommen. Aus der filtrierten grünen Lösung läßt sich dann durch Zugabe von Dioxan der Komplex **3** als grüner, mikrokristalliner Feststoff nahezu vollständig abscheiden. Die Verbindung wurde analysenrein in einer Ausbeute von 80% erhalten.

Im Fall des  $C_5Me_5$ -Komplexes gelang es bei analoger Verfahrensweise nicht, eine Fällung als Dioxan-Addukt zu erreichen. Der Komplex bildet jedoch mit Dimethylglykolether ein gut isolierbares Solvat der Zusammensetzung  $Li[Nd(C_5Me_5)(C_3H_5)_3] \cdot 3DMGE$  **4**. Zweckmäßigerweise wird dazu die Bildungsreaktion gemäß Reaktionsgleichung (3) bereits in Dimethylglykolether durchgeführt. Die erhaltene grüne Reaktionslösung wird nach Filtration im Vakuum bis zur ersten Trübung eingeeengt, dann auf ca. -40°C gekühlt und tropfenweise mit Pentan versetzt. Dabei scheidet sich der Komplex **4** als grüner, kristalliner Feststoff in analysenreiner Form ab und kann in ca. 80%iger Ausbeute isoliert werden.

Als alternativer Syntheseweg wurde auch die Reaktion der nach bekannten Vorschriften aus  $NdCl_3 \cdot 2THF$  relativ gut zugänglichen Cyclopentadienylneodymdichloride  $\eta^5-C_5H_5NdCl_2 \cdot 3THF$  [12] und  $\eta^5-C_5Me_5NdCl_2 \cdot 3THF$  [13] mit  $LiC_3H_5 \cdot Dioxan$  **1** geprüft.

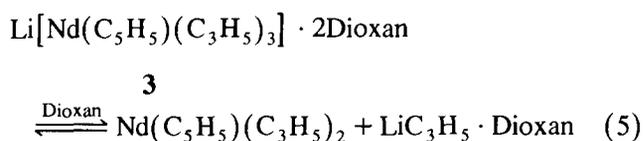
Versetzt man die klaren violetten Lösungen der Chloride in THF mit 3 Äquivalenten **1** in fester Form, so tritt jeweils sofort eine rasche Reaktion unter Bildung von tiefroten Lösungen ein. Diese wurden noch über Nacht gerührt und nach Filtration über eine G4-Fritte im Vakuum bis zur öligen Konsistenz eingeeengt. Die grünen öligen Rückstände wurden durch mehrmalige Extraktion in Diethylether aufgenommen und die erhaltenen grünen Lösungen nach Abfiltrieren des gebildeten Lithiumchlorids tropfenweise mit Dioxan versetzt. Dabei schied sich

im Fall der  $C_5H_5$ -Verbindung der Komplex **3** als mikrokristalliner grüner Niederschlag analysenrein ab. Bezogen auf die Bildungsgleichung (4) betrug die Ausbeute an isoliertem **3** ca. 40%.

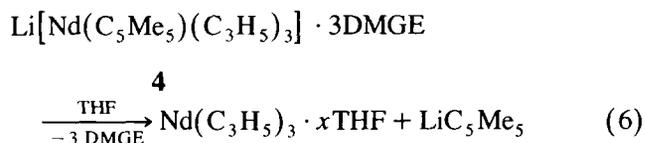


Bei der  $C_5Me_5$ -Verbindung führte die Zugabe des Dioxans zur Abscheidung einer geringen Menge eines gelben mikrokristallinen Niederschlags, der durch Elementaranalyse als der Tetrakis(allyl)-Komplex **2** identifiziert wurde. Danach ist unter den gewählten Reaktionsbedingungen auf diesem Reaktionsweg kein  $C_5Me_5$ -Komplex erhältlich.

Die Cyclopentadienyltris(allyl)-Komplexe **3** und **4** werden ähnlich wie der Tetrakis(allyl)-Komplex **2** durch Sauerstoff- oder Feuchtigkeitsspuren unter Entfärbung zersetzt. Unter Argon zeigen die Verbindungen bis 100°C keine sichtbare Veränderung und können bei Raumtemperatur monatelang unzersetzt aufbewahrt werden. Beide Verbindungen lösen sich gut in Tetrahydrofuran und Dimethylglykolether mit grüner Farbe. **3** löst sich bei Raumtemperatur mäßig, bei Erwärmen auf 50°C gut in Dioxan. Aus dieser Lösung bildet sich bei Zugabe von Diethylether ein weißer Niederschlag von  $LiC_3H_5 \cdot Dioxan$  **1**. Vermutlich reagiert **3** in Dioxan entsprechend Reaktionsgleichung (5) gleichgewichtsmäßig unter Bildung von Allyllithium, das dann durch Zugabe von Diethylether als schwerlösliches Dioxan-Addukt **1** aus dem Gleichgewicht entfernt und abgeschieden werden kann:



Beim  $C_5Me_5$ -Komplex **4** scheidet sich dagegen aus einer Lösung in THF bereits nach kurzer Zeit Pentamethylcyclopentadienyllithium als weißer Niederschlag in geringer Menge ab. Als Ursache kommt die Schwerlöslichkeit des  $LiC_5Me_5$  in THF in Betracht, das sich gleichgewichtsmäßig durch eine Sekundärdissoziation gemäß Reaktionsgleichung (6) bilden könnte:



Die angenommene Bildung der Neutralkomplexe  $Nd(C_5H_5)(C_3H_5)_2$  und  $Nd(C_3H_5)_3$  wird durch ihre präparative Darstellung gestützt [4,5]. In Diethylether sind die Komplexe **3** und **4** nur wenig löslich, in

Kohlenwasserstoffen ist **3** praktisch unlöslich, während sich **4** in Toluol mäßig löst.

### 2.3. Spektroskopische Charakterisierung

Zur weiteren Charakterisierung und zum Konstitutionsvergleich wurden für die Neodym-Komplexe **2**, **3** und **4** das IR-Spektrum in Nujol und das  $^1H$ -NMR-Spektrum in THF- $d_8$  bei Raumtemperatur aufgenommen. In Tabelle 1 sind die nach Literaturangaben [8] zugeordneten charakteristischen IR-Absorptionsbanden für die Allylanionen in **1** bis **4** und für die Cyclopentadienylanionen [10] der Komplexe **3** und **4** zusammengefaßt. In Anlehnung an die Angaben von Brunelli et al. [8] zum Tetrakis(allyl)-Komplex **2** kann das Auftreten der Banden bei 1544, 1016 und 724–668  $cm^{-1}$ , die der asymmetrischen und symmetrischen CCC-Streckschwingung und der CCC-Skelettdformationschwingung zuzuordnen sind, als Hinweis auf eine  $\eta^3$ -Koordination der Allylanionen angesehen werden. Die beiden CCC-Streckschwingungen verschieben sich in der Lithium-Verbindung **1** nach höheren und in den Cyclopentadienylneodym-Komplexen **3** und **4** zunehmend nach tieferen Frequenzen. Das steht in Einklang mit einer schwächeren Akzeptorwirkung auf das Allylanion in der Lithium-Verbindung **1** und einer zunehmend stärkeren Akzeptorwirkung in der Reihe der Neodymkomplexe **2**, **3** und **4**. Das Spectrum des  $C_5H_5$ -Komplexes **3** stimmt bis auf die Bande bei 764  $cm^{-1}$  völlig mit dem des Tetrakis(allyl)-Komplexes **2** überein, so daß diese Bande dem  $C_5H_5$ -Anion zugeordnet werden muß. Sie ist jedoch weder für eine  $\eta^5$ - noch für eine  $\eta^1$ -Koordination charakteristisch [14]. Dagegen kann beim  $C_5Me_5$ -Komplex **4** die starke Bande bei 1080  $cm^{-1}$  dem  $\eta^5$ -koordinierten  $C_5Me_5$ -Anion zugeordnet werden [15].

Im  $^1H$ -NMR-Spektrum der Lithium-Verbindung **1** werden zwei und bei den Neodym-Komplexen **2**, **3** und **4** jeweils drei Signale für die Allylprotonen gefunden, die in jedem Fall eine  $\eta^3$ -Koordination der Allylgruppe anzeigen, vgl. dazu die in Tabelle 2 angegebenen chemischen Verschiebungen und Signazuordnungen.

Für die Lithium-Verbindung **1** stimmen die chemischen Verschiebungen mit Literaturangaben [16,17] völlig überein. Über das vorliegende  $\eta^3$ - $\eta^1$ -Gleichgewicht kann in der Lithium-Verbindung die anti-syn-Isomerisierung relativ rasch erfolgen. Die entsprechende Rotationsbarriere wurde zu  $\Delta G^\ddagger = 10,7 \text{ kcal mol}^{-1}$  ermittelt und ist so niedrig, daß bei Raumtemperatur für anti- und syn-Protonen infolge des zu schnellen Positionswechsels nur ein Signal beobachtet wird.

In den Neodym-Komplexen ist die  $\eta^3$ -Koordination der Allyl-anionen wesentlich stabiler. Deshalb sind für anti- und syn-Protonen getrennte Signale zu beobachten. Dabei bedingt der Paramagnetismus des Neodym(III) eine starke Hochfeldverschiebung der Signale. Kop-

Tabelle 3

Ausgewählte Bindungslängen (Å) für  $[\text{Li}(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2)_3][\text{C}_5\text{Me}_5\text{Nd}(\text{C}_3\text{H}_5)_3]$  **4**

Nd–C1	2,86(2)	Nd–C17	2,69(1)	C2–C3	1,41(1)
Nd–C2	2,825(9)	Nd–C18	2,89(1)	C3–C4	1,41(1)
Nd–C3	2,774(9)	Nd–C19	2,80(1)	C4–C5	1,39(2)
Nd–C4	2,80(1)	Nd–Cp*	2,56(1)	C1–C5	1,40(2)
Nd–C5	2,86(2)	C11–C12	1,36(2)	Li–O1	2,19(2)
Nd–C11	2,81(1)	C12–C13	1,35(2)	Li–O2	2,12(2)
Nd–C12	2,75(1)	C14–C15	1,35(2)	Li–O3	2,22(2)
Nd–C13	2,71(1)	C15–C16	1,39(2)	Li–O4	2,11(2)
Nd–C14	2,72(1)	C17–C19	1,39(2)	Li–O5	2,09(2)
Nd–C15	2,75(1)	C18–C19	1,41(2)	Li–O6	2,11(2)
Nd–C16	2,79(1)	C1–C2	1,41(2)		

Cp\* Mittelpunkt des Cyclopentadienylringes.

plungen sind infolge der gegebenen Signalverbreiterung bei Raumtemperatur nicht sichtbar, konnten jedoch von Brunelli et al. [8] für die Tetrakis(allyl)samarium-Verbindung  $\text{Li}[\text{Sm}(\text{C}_3\text{H}_5)_4]$  bei tiefer Temperatur gemessen und zur zweifelsfreien Signalzuordnung genutzt werden. Aus Koaleszenzmessungen wurde die freie Aktivierungsenthalpie für die anti-syn-Isomerisierung zu  $\Delta G^\ddagger = 15,7 \text{ kcal mol}^{-1}$  ermittelt. Eigene Messungen am Tetrakis(allyl)lanthan-Komplex [18] und den Cyclopentadienyltris(allyl)lanthan-Komplexen [3] ergaben abgeschätzt den gleichen Wert. Für den Tetrakis(allyl)neodymat-Komplex **2** stimmen die chemischen Verschiebungen mit den von Brunelli et al. [8] bei 26°C gefundenen Werten (–8,40; –18,41 und –28,38 ppm bezogen auf TMS) überein. Beim Übergang zu den Cyclopentadienyltris(allyl)-Komplexen **3** und **4** tritt eine Tieffeldverschiebung der Protonensignale für die Allylgruppen ein.

Bemerkenswert ist das Auftreten von drei Signalen für das  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Anion in **3**, vgl. Tabelle 2, die auf eine nicht zentrosymmetrische  $\pi$ -Koordination des  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Ringes am Neodym hinweisen, wie sie in anderen Fällen, z.B. bei den Komplexen  $[\text{Ti}(\eta^2\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$  [19] und  $[\text{Mg}(\eta^3\text{-C}_5\text{H}_5)\text{CH}_3(\text{TMEDA})]$  [20], durch Röntgenkristallstrukturanalyse nachgewiesen ist.

#### 2.4. Röntgenkristallstrukturanalyse des $\text{Li}[\text{Nd}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_3] \cdot 3\text{DMGE}$ **4**

Geeignete Einkristalle wurden aus einer nach der Darstellungsvorschrift hergestellten Lösung des Komplexes in Dimethylglykoether nach Einengen bis zur Sättigung durch langsames Abkühlen auf –30°C erhalten. Die Angaben zur Kristallbestimmung und die kristallografischen Daten sind im experimentellen Teil und die Atompositionen mit den äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren in Tabelle 4 angeführt.

Abb. 1 zeigt die Molekülstruktur des komplexen Anions  $[\text{Nd}(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{C}_3\text{H}_5)_3]^-$  ohne Wasserstoffatome und die Atomnumerierung. Die Anordnung des

$\text{Li}(\text{DMGE})_3^+$ -Kations und des Anions in der Elementarzelle ist aus Abb. 2 ersichtlich. Eine Auswahl struktureller Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 3 und 5 zusammengestellt.

Aus der Kristallstruktur folgt für **4** ein ionischer Aufbau gemäß der Formulierung  $[\text{Li}(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2)_3]^+[\text{Nd}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_3]^-$ .

Wie aus Abb. 1 ersichtlich ist, wird das Neodym(III) im Anion des Komplexes von einem Pentamethylcyclopentadienylliganden in einer  $\eta^5$ -Koordination und von drei Allylliganden in einer  $\eta^3$ -Koordination verzerrt tetraedrisch umgeben, so daß insgesamt die Koordinationszahl 9 resultiert.

Der Cyclopentadienylring ist weitgehend eben; die größte Abweichung von der Ausgleichsebene weist das

Tabelle 4

Atompositionen ( $\times 10^4$ ) und äquivalente Temperaturfaktoren ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) für  $\text{Li}[\text{Nd}(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{C}_3\text{H}_5)_3] \cdot 3\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$  **4**

	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
Nd	6101(1)	4995(1)	1058(1)	25(1)
Li	1430(15)	571(19)	3877(7)	32(3)
O(1)	–591(7)	755(10)	3619(4)	47(2)
O(2)	1293(7)	2854(8)	3462(4)	43(2)
O(3)	3536(7)	620(9)	3874(4)	42(2)
O(4)	1912(7)	–694(9)	3006(4)	43(2)
O(5)	1465(8)	1358(10)	4877(4)	47(2)
O(6)	1082(7)	–1526(9)	4405(4)	49(2)
C(1)	7753(16)	5512(21)	2198(8)	36(4)
C(2)	8424(8)	4510(11)	1763(5)	30(2)
C(3)	7792(9)	3048(11)	1745(5)	31(2)
C(4)	6742(10)	3136(13)	2176(6)	37(3)
C(5)	6750(8)	4628(14)	2456(4)	46(4)
C(6)	8192(13)	7105(13)	2406(7)	58(3)
C(7)	5925(8)	5257(19)	3027(5)	53(4)
C(8)	5825(13)	1848(15)	2378(7)	62(3)
C(9)	8213(15)	1573(15)	1373(7)	64(4)
C(10)	9698(8)	4843(24)	1463(6)	57(4)
C(11)	7842(12)	4639(13)	16(6)	51(4)
C(12)	7367(10)	6117(14)	–39(5)	43(3)
C(13)	7440(13)	7259(16)	427(7)	55(4)
C(14)	5054(12)	7694(14)	1523(7)	48(3)
C(15)	4037(9)	6822(14)	1347(5)	45(3)
C(16)	3705(10)	5372(13)	1604(6)	55(4)
C(17)	4997(14)	2298(13)	654(6)	60(4)
C(18)	4340(18)	4567(20)	–64(9)	45(5)
C(19)	4970(15)	3130(17)	53(7)	56(4)
C(20)	–917(10)	2334(16)	3515(6)	55(3)
C(21)	107(11)	3091(15)	3104(6)	54(3)
C(22)	–1589(11)	–76(20)	3940(6)	61(3)
C(23)	2311(13)	3528(15)	3096(7)	66(4)
C(24)	3915(10)	–777(14)	3565(6)	46(3)
C(25)	3228(11)	–908(16)	2906(6)	54(3)
C(26)	4350(11)	1042(14)	4426(6)	54(3)
C(27)	1210(13)	–757(23)	2387(7)	67(4)
C(28)	1016(15)	213(18)	5335(6)	73(4)
C(29)	1455(18)	–1361(18)	5097(8)	69(5)
C(30)	1104(10)	2896(14)	5064(6)	51(3)
C(31)	1115(13)	–3086(13)	4185(9)	68(4)

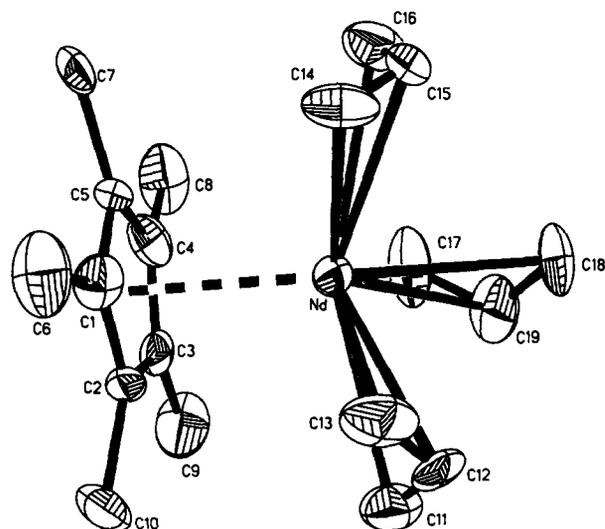


Abb. 1. ORTEP-Diagramm (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit) des Komplexanions  $[\text{Nd}(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{C}_3\text{H}_5)_3]^-$  von **4** ohne Wasserstoffatome mit Numerierung der Kohlenstoffatome.

Cl-Atom mit  $0,02(1)$  Å auf. Die C-Atome der Methylgruppen liegen maximal  $0,22(1)$  Å außerhalb dieser Ebene. Die Nd-C-Abstände zeigen signifikante Unterschiede von  $2,774(9)$  Å (Nd–C3) bis  $2,86(2)$  Å (Nd–C1). Der Abstand Nd–Cp\* (Cp\* ist der Mittelpunkt des Cyclopentadienylringes) beträgt  $2,56(1)$  Å und liegt damit in einem Bereich, der auch in Bis(pentamethylcyclopentadienyl)-Komplexen des Neodyms gefunden wurde [21].

Die Abstände zu den C-Atomen der  $\eta^3$ -Allylgruppen sind mit Werten zwischen  $2,69(1)$  Å (Nd–C17) und

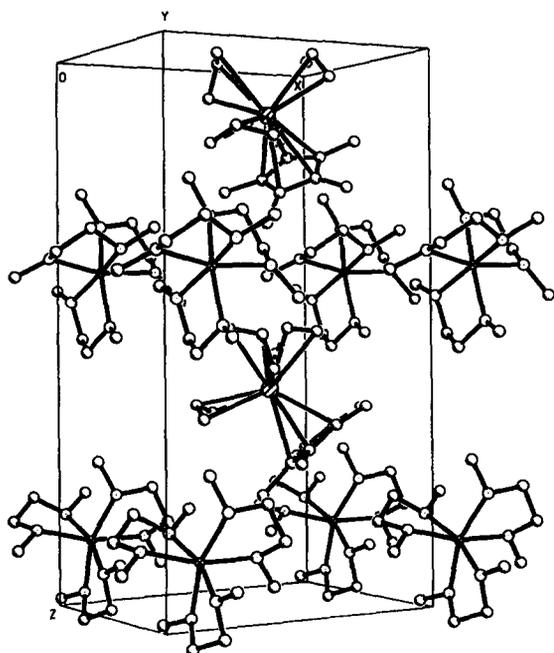


Abb. 2. Anordnung der Gitterbausteine in der Elementarzelle für **4**.

Tabelle 5

Ausgewählte Bindungswinkel ( $^\circ$ ) von  $[\text{Li}(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2)_3][\text{C}_5\text{Me}_5\text{Nd}(\text{C}_3\text{H}_5)_3]$  **4**

C12–Nd–C15	111,5(3)	C17–C19–C18	128,8(18)
C12–Nd–C19	80,8(3)	O1–Li–O2	77,8(6)
C12–Nd–Cp*	115,9(4)	O3–Li–O4	75,5(6)
C15–Nd–C19	98,3(3)	O5–Li–O6	78,6(6)
C15–Nd–Cp*	115,9(3)	O1–Li–O3	165,3(8)
C19–Nd–Cp*	129,0(3)	O4–Li–O5	160,2(8)
C11–C12–C13	128,0(13)	O2–Li–O6	164,1(8)
C14–C15–C16	127,4(12)		

Cp\* Mittelpunkt des Cyclopentadienylringes.

$2,89(1)$  Å (Nd–C18) etwas größer als in anderen  $\eta^3$ -Allylkomplexen [22]. Offensichtlich führt die  $\eta^5$ -Koordination des sterisch anspruchsvollen  $\text{C}_5\text{Me}_5$ -Liganden zu einer Vergrößerung der Bindungsabstände. Für die C–C-Abstände in den Allylgruppen ergeben sich Werte zwischen  $1,35(2)$  und  $1,41(2)$  Å, die für ein delocalisiertes  $\pi$ -System mit einem Bindungsgrad zwischen Einfach- und Doppelbindung typisch sind [23].

Die C–C–C-Bindungswinkel liegen zwischen  $127,4(12)$  und  $128,8(18)^\circ$  und sind gegenüber dem Erwartungswert für  $\text{sp}^2$ -hybridisierte C-Atome von  $120^\circ$  etwas aufgeweitet.

Betrachtet man die drei mittelständigen C-Atome der Allylgruppen und den Mittelpunkt des Cyclopentadienylringes Cp\* als die vier tetraedrischen Ligandpositionen, so ergibt sich aus den sechs Tetraederwinkeln des Neodyms ein Mittelwert von  $108,5(2)$ , während die Einzelwerte der Winkel  $\text{C}^{(m)}j\text{--Nd--C}^{(m)}k$  entsprechend einer verzerrt tetraedrischen Anordnung zwischen  $80,8(3)$  und  $111,5(3)^\circ$  beträchtlich differieren, vgl. Tabelle 5.

Das  $[\text{Li}(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2)_3]^+$ -Kation zeigt eine verzerrt oktaedrische Koordination des Lithiums durch die sechs Sauerstoffatome der drei Dimethoxyethan-Liganden. Die Bitwinkel O–Li–O weisen einen Mittelwert von  $77,3(3)^\circ$  auf. Die Li–O-Abstände liegen zwischen  $2,09(2)$  und  $2,22(2)$  Å.

Wie aus Abb. 2 hervorgeht, wird jedes Kation von acht Anionen umgeben und umgekehrt, so daß beide Komplexionen eine maximale Koordination erreichen. Da die Gitterkonstante  $c$  ungefähr  $2a$  ist, läßt sich die Struktur als eine Überstruktur des CsCl-Typs beschreiben, bei der neben der Verdopplung der Gitterkonstanten noch eine monokline Verzerrung auftritt.

## 2.5. Katalyse der Butadienpolymerisation

### 2.5.1. Polymerisationsversuche in Toluol ohne weitere Zusätze

Die katalytischen Eigenschaften der Allylneodymat (III)-Komplexe **2**, **3** und **4** gegenüber Butadien wurden in Toluol unter Standardbedingungen bei  $50^\circ\text{C}$  ermittelt.

Tabelle 6

Ergebnisse der Polymerisationsversuche mit den Allylneodymat-Komplexen **2**, **3** und **4** in Toluol unter Standardbedingungen ( $[\text{Nd}] \approx 1 \times 10^{-3}$  M,  $[\text{BD}]_0 \approx 2$  M) bei 50°C. Einwaage an Komplex (Kat) und Butadien (BD),  $t$  = Reaktionszeit, UZ = Umsatzzahl in mol BD (mol Nd h) $^{-1}$

Nr.	Komplex	Toluol (g)	Kat (mg)	BD (g)	$t$ (h)	$A$ (%)	UZ	cis	trans	1,2 (%)
1	<b>2</b>	44	30,0	6,7	2,3	45	390	—	83	17
2	<b>2</b>	72	42,9	10,3	4	63	300	3	86	11
3	<b>2</b>	48	31,9	7,8	4	60	330	—	82	18
4	<b>3</b>	87	55,9	13,0	4	35	176	19	59	22
5	<b>3</b>	48	31,5	7,3	4	37	185	23	64	13
6	<b>4</b>	41	37,2	6,0	4	—	—	—	—	—
7	<b>4</b>	34	31,2	5,0	20	—	—	—	—	—

Die Anfangskonzentration an Butadien betrug 2 M und die Komplexkonzentration  $1 \times 10^{-3}$  M. Die erhaltenen Ergebnisse zeigt Tabelle 6.

Zur Durchführung wurde die Komplexeinwaage in eine dünnwandige Glasampulle unter Argon abgeschmolzen und in einem Doppelmantelschlenkgefäß in der Butadien-Toluol-Lösung durch Schütteln zerschlagen. Mit einer in der Reihenfolge **2**, **3** und **4** zunehmenden Geschwindigkeit gehen die Komplexe in Lösung, und man erhält spätestens nach 15 Minuten im Fall des Tetrakis(allyl)-Komplexes **2** eine klare gelbe und bei den Cyclopentadienyl-Komplexen **3** und **4** jeweils eine klare grüne Lösung. Bei **2** und **3** zeigt eine Blasenbildung an der Lösungsoberfläche den Polymerisationsbeginn an, und im weiteren Verlauf erhöht sich dann die Viskosität der Lösung, ohne daß sich die Lösungsfarbe verändert. Durch Eingießen der Reaktionslösung in Methanol, dem etwas Jonol als Stabilisator zugesetzt worden ist, wurde die Polymerisation abgebrochen. Das abgeschiedene Polybutadien wurde in der üblichen Weise isoliert, im Vakuumtrockenschrank getrocknet und nach Umfällung aus Toluol-Methanol wurde die Mikrostruktur IR-spektroskopisch bestimmt.

Wie aus Tabelle 6 hervorgeht, katalysiert der Tetrakis(allyl)-Komplex **2** unter den gewählten Bedingungen mit einer mäßigen Aktivität von ca. 350 mol BD (mol Nd h) $^{-1}$  und einer Selektivität von ca. 85% trans- und ca. 15% 1,2-Einheiten die stereospezifische Butadienpolymerisation. Im  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Komplex **3** bewirkt die Einführung des Cyclopentadienylanions eine Erniedrigung der Aktivität auf etwa die Hälfte und in der Selektivität ergibt sich bei annähernd gleichem 1,2-Gehalt ein Anstieg des cis-Gehaltes auf ca. 20% bei entsprechender Abnahme des trans-Gehaltes auf ca. 65%. Mit dem  $\text{C}_5\text{Me}_5$ -Komplex **4** waren unter den gleichen Bedingungen auch bei sehr langen Reaktionszeiten keine Anzeichen einer Polymerisation festzustellen.

### 2.5.2. Polymerisationsversuche in Toluol unter Zusatz von Lewis-Säuren

Um zu prüfen, ob eventuell durch den Zusatz von Lewis-Säuren infolge einer Abspaltung von  $\text{LiC}_3\text{H}_5$  aus den anionischen Allylneodymat-Komplexen **2**, **3** und **4** eine Aktivitätssteigerung erreichbar ist, wurden Poly-

Tabelle 7

Ergebnisse der Polymerisationsversuche mit den Allylneodymat-Komplexen **2**, **3** und **4** in Toluol unter Standardbedingungen bei 50°C mit Zusatz der Lewis-Säuren (L.S.)  $\text{BEt}_3$ ,  $\text{Ph}_2\text{SnCl}_2$  und  $\text{Et}_2\text{AlCl}$ . Zur Bedeutung der verwendeten Abkürzungen vgl. die Angaben in Tabelle 6

Nr.	Komplex/Lewis-S.	Toluol (g)	Kat (mg)	L.S. (mg)	BD (g)	$t$ (h)	$A$ (%)	UZ	cis	trans	1,2 (%)
8	<b>2</b> / $\text{BEt}_3$ (1:1)	72	42,6	9,7	10,7	1	78	1500	4	90	6
9	<b>2</b> / $\text{BEt}_3$ (1:1)	52	28,6	6,5	7,1	1	70	1390	2	93	5
10	<b>2</b> / $\text{BEt}_3$ (1:10)	65	38,9	88,8	9,8	1	77	1540	3	94	3
11	<b>2</b> / $\text{Ph}_2\text{SnCl}_2$ (1:1)	41	28,4	22,8	6,9	3	41	300	—	96	4
12	<b>2</b> / $\text{Ph}_2\text{SnCl}_2$ (1:1)	63	41,8	33,2	9,4	2,5	37	295	—	95	5
13	<b>2</b> / $\text{Ph}_2\text{SnCl}_2$ (1:1)	43	30,1	24,1	7,3	2,5	49	537	—	96	4
14	<b>2</b> / $\text{Et}_2\text{AlCl}$ (1:1)	66	41,4	10,3	10,2	2	70	780	—	93	7
15	<b>2</b> / $\text{Et}_2\text{AlCl}$ (1:1)	55	37,0	9,2	8,9	2	69	700	—	91	9
16	<b>2</b> / $\text{Et}_2\text{AlCl}$ (1:2)	55	36,7	18,2	8,2	5,5	27	100	81	18	1
17	<b>2</b> / $\text{Et}_2\text{AlCl}$ (1:2)	55	32,4	18,1	7,1	5,5	25	95	79	20	1
18	<b>2</b> / $\text{Et}_2\text{AlCl}$ (1:3)	67	44,7	37,6	10,2	3	10	70	93	6	1
19	<b>3</b> / $\text{BEt}_3$ (1:1)	56	35,9	7,5	9,0	4	—	—	—	—	—
20	<b>3</b> / $\text{BEt}_3$ (1:1)	41	37,2	26,8	6,0	10	—	—	—	—	—
21	<b>3</b> / $\text{Et}_2\text{AlCl}$ (1:2)	51	36,4	17,0	7,6	5	—	—	—	—	—
22	<b>4</b> / $\text{Et}_2\text{AlCl}$ (1:2)	34	32,0	11,3	5,1	5	—	—	—	—	—

merisationsversuche unter den gleichen Bedingungen mit Zusätzen von  $\text{BEt}_3$ ,  $\text{Ph}_2\text{SnCl}_2$  und  $\text{Et}_2\text{AlCl}$  durchgeführt. Die Lewis-Säuren wurden in Toluol vorgelegt, die erforderliche Menge Butadien einkondensiert, dann die Reaktionsmischung auf  $50^\circ\text{C}$  erwärmt und die Polymerisation durch Zerschlagen der Glasampulle mit der Komplexeinwaage gestartet. Es bildeten sich jeweils sehr rasch klare Lösungen, mit einer dem jeweiligen Ausgangskomplex weitgehend entsprechenden Lösungsfarbe, die sich auch während der Reaktionszeit nicht veränderte. Die Aufarbeitung der Reaktionsansätze erfolgte in der bereits beschriebenen Weise.

Wie aus den in Tabelle 7 zusammengefaßten Ergebnissen hervorgeht, erhöht sich beim Tetrakis(allyl)-Komplex **2** durch Zugabe von 1 Äquivalent  $\text{BEt}_3$  die katalytische Aktivität um etwa das Vierfache auf eine Umsatzzahl von ca.  $1500 \text{ mol BD (mol Nd h)}^{-1}$  und die trans-Selektivität steigt auf über 90%. Eine Erhöhung der  $\text{BEt}_3$ -Menge auf 10 Äquivalente hat keinen weiteren Effekt.

Bis(phenyl)zinndichlorid, als chloridhaltige Lewis-Säure, ergab mit dem Tetrakis(allyl)-Komplex **2** im Molverhältnis 1:1 praktisch keine Änderung der katalytischen Aktivität, aber ebenso wie der  $\text{BEt}_3$ -Zusatz eine starke Erhöhung der trans-Selektivität auf über 90%. Mit der stärkeren Lewis-Säure  $\text{Et}_2\text{AlCl}$  erhöht sich bei einem äquimolaren Zusatz zu **2** die Umsatzzahl auf etwa das Doppelte (ca.  $700 \text{ mol BD (mol Nd h)}^{-1}$ ), und es erfolgt ebenfalls ein Anstieg der trans-Selektivität auf über 90%. Vergrößert man die Menge des zugesetzten  $\text{Et}_2\text{AlCl}$  auf das Doppelte oder Dreifache—entsprechend einem Molverhältnis von  $\text{Nd}:\text{Al} = 1:2$  bzw.  $1:3$ —so erniedrigt sich die katalytische Aktivität beträchtlich. Die Umsatzzahl sinkt auf etwa  $100 \text{ mol BD (mol Nd h)}^{-1}$ , zugleich steigt aber die cis-Selektivität außerordentlich stark bis auf über 90% an.

Die Cyclopentadienyltris(allyl)-Komplexe **3** und **4** zeigen in Kombination mit Lewis-Säuren beide ein

gänzlich anderes Verhalten als der Tetrakis(allyl)-Komplex **2**. So führt sowohl ein  $\text{BEt}_3$ -Zusatz als auch ein Zusatz von 2 Äquivalenten  $\text{Et}_2\text{AlCl}$  in jedem Fall zu einer Desaktivierung, und es wird auch bei längeren Reaktionszeiten unter den gewählten Reaktionsbedingungen keine Polymerisation des Butadiens katalysiert.

### 2.5.3. Polymerisationsversuche in Tetrahydrofuran und in Toluol unter Zusatz von Dipiperidylethan

Im Zusammenhang mit der möglichen Abspaltung von Allyllithium aus den Allylneodymat(III)-Komplexen **2**, **3** und **4** durch Sekundärdissoziation interessierte auch das katalytische Verhalten der Komplexe in einem Donorlösungsmittel wie THF bzw. in Toluol unter Zusatz der Donormoleküle THF und Dipiperidylethan  $(\text{CH}_2)_5\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2)_5$ . Zum Vergleich wurde zunächst das Allyllithium  $\text{LiC}_3\text{H}_5 \cdot \text{Dioxan } \mathbf{1}$  auf seine katalytische Wirkung geprüft. Wie aus den in Tabelle 8 zusammengefaßten Ergebnissen hervorgeht, katalysiert **1**, ähnlich wie andere Lithiumorganyle [24], in THF bei Raumtemperatur mit einer hohen Aktivität von über  $3000 \text{ mol BD (mol Li h)}^{-1}$  und einer Selektivität von ca. 80% im wesentlichen die 1,2-Polymerisation des Butadiens. In Toluol ist **1** unlöslich und vermutlich deshalb katalytisch inaktiv. Versetzt man die Suspension von **1** in Toluol mit 1 Äquivalent THF oder 1,5 Äquivalenten Dipiperidylethan (DPIPE), so löst sich **1** rasch unter Bildung einer farblosen Lösung, die bei  $50^\circ\text{C}$  mit einer mäßigen Aktivität von  $600$  bzw.  $275 \text{ mol BD (mol Li h)}^{-1}$  die Butadienpolymerisation katalysiert. Dabei liefert die Kombination von **1** mit einem Äquivalent THF ein Polymeres mit etwa gleichen Anteilen an 1,4-cis-, 1,4-trans und 1,2-Einheiten, während der Zusatz von 1,5 DPIPE die cis-Selektivität völlig unterdrückt und zu einer hohen 1,2-Selektivität von ca. 86% und einer geringen 1,4-trans-Selektivität von ca. 14% führt.

Die Allylneodymat(III)-Komplexe **2**, **3** und **4** zeigen in THF verglichen mit **1** eine viel geringere Aktivität,

Tabelle 8

Ergebnisse der Polymerisationsversuche mit  $\text{LiC}_3\text{H}_5 \cdot 1\text{Dioxan } \mathbf{1}$  und den Allylneodymat-Komplexen **2**, **3** und **4** unter Standardbedingungen in THF und in Toluol unter Zusatz von Dipiperidylethan (DPIPE) LM = Lösungsmittel, D = Donorzusatz, sonstige Abkürzungen vgl. Tabelle 6

Nr.	Komplex/LM/Zusatz	LM (g)	Kat (mg)	BD (g)	D (mg)	T (°C)	t (h)	A (%)	UZ	cis	trans	1,2 (%)
23	<b>1</b> /THF/ <sup>a</sup>	33	25,2	4,9	—	25	7 min	79	3300	7	12	81
24	<b>1</b> /Toluol/1,5 DPIPE	115	21	7,8	42,2	50	1,3	37	275	—	14	86
25	<b>1</b> /Toluol/1 THF	74	14,7	8,5	7,4	50	1,5	59	600	34	37	29
26	<b>2</b> /THF/—	41	24,1	6,1	—	25	21	63	59	—	19	81
27	<b>2</b> /THF/—	58	34,3	8,6	—	50	3	70	394	—	8	92
28	<b>3</b> /THF/—	37	26,5	5,5	—	25	48	—	—	—	—	—
29	<b>3</b> /THF/—	114	73,5	17,1	—	50	8	55	138	17	14	69
30	<b>4</b> /THF/—	78	71,9	10,5	—	25	22	35	28	—	14	86
31	<b>4</b> /THF/—	59	54,2	10,2	—	50	8	10	29	6	14	80
32	<b>2</b> /Toluol/1,5 DPIPE	37	24,7	5,6	15,2	50	3,5	27	154	—	50	50
33	<b>3</b> /Toluol/1,5 DPIPE	64	45,6	9,2	26,0	50	4,5	47	200	—	40	60
34	<b>4</b> /Toluol/1,5 DPIPE	30	28,3	4,6	12,5	50	5	—	—	—	—	—

<sup>a</sup> Li:BD = 1:500.

die bei **4** offenbar nicht von der Temperatur abhängt, aber mit Ausnahme von **3** praktisch die gleiche hohe 1,2-Selektivität von über 80%. In Toluol bewirkt der Zusatz von 1,5 DPIPE bei **2** und **3** im wesentlichen eine Erhöhung der 1,2-Selektivität auf 50–60% gegenüber von ca. 10–20% ohne Zusatz, vgl. Tabelle 6, während **4** auch unter diesen Bedingungen katalytisch inaktiv bleibt.

#### 2.5.4. Schlußfolgerungen

In der katalytischen Aktivität und Selektivität stimmen die anionischen Allylneodym(III)-Komplexe **2** und **3** unter den gewählten Standardbedingungen praktisch mit den entsprechenden Allyllanthan(III)-Komplexen [2,3] überein. Die katalytische Wirkung dieser offensichtlich koordinativ abgesättigten Tetraorganyllanthanoid(III)-Komplexe kann im Einklang mit allen experimentellen Befunden auf die Bildung von Lithiumallyl und des Tris(allyl)lanthanoid-Komplexes  $\text{Ln}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_3$  als den eigentlichen Polymerisationskatalysatoren durch eine entsprechende Sekundärdissoziation der Ausgangskomplexe zurückgeführt werden [4,5]. Eine entscheidende Voraussetzung dafür ist möglicherweise eine ausreichende koordinative Wechselwirkung des Lithiumions mit einem der Allylanionen. Eine solche Wechselwirkung ist im Lanthan-Komplex  $\text{Li}[\text{La}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_4] \cdot 1,5\text{Dioxan}$  durch Röntgenkristallstrukturanalyse nachgewiesen [2]. Wenn diese Wechselwirkung, wie in **4**, durch eine stabile koordinative Absättigung des Lithiumions mit den drei DMGE-Chelatliganden völlig unterbunden wird, ergibt sich unter den gewählten Bedingungen keine katalytische Aktivität. Entsprechend läßt sich die Selektivität von **2** und **3** in Toluol durch eine Überlagerung der von der Menge an Donorligand abhängigen 1,4-cis- bzw. 1,2-Selektivität des gebildeten Lithiumallyls und der für das  $\text{Nd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_3$  nachgewiesenen ausschließlichen trans-Selektivität erklären.

In Übereinstimmung damit steht der beobachtete Anstieg der 1,2-Selektivität bei der Polymerisation in THF als Lösungsmittel bzw. bei Zusatz von 1,5 Äquivalenten DPIPE in Toluol. In THF zeigt auch **4**, vermutlich infolge partieller Verdrängung des Dimethylglykolethers vom Lithiumion und einer entsprechenden Lithiumallylbildung, eine geringe katalytische Aktivität.

Durch Reaktion mit einer geeigneten Lewis-Säure, wie z. B.  $\text{BEt}_3$ ,  $\text{Ph}_2\text{SnCl}_2$  oder  $\text{Et}_2\text{AlCl}$ , kann das durch Sekundärdissoziation gebildete Lithiumallyl vollständig gebunden werden, und im Fall von **2** resultiert durch das erzeugte  $\text{Nd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_3$  die hohe trans-Selektivität. Die mit einem zweiten bzw. dritten Äquivalent  $\text{Et}_2\text{AlCl}$  erfolgende Aktivitätsabnahme und Umsteuerung von der trans- zur cis-Selektivität wird mit der Bildung eines kationoiden Allylneodym-Komplexes gedeutet [4,5].

Die Cyclopentadienyl-Komplexe **3** und **4** sind dagegen durch Lewis-Säuren nicht entsprechend aktivierbar, weil die durch Lithiumallyl-Abspaltung gebildeten Cyclopentadienylbis(allyl)-Komplexe im Gegensatz zum Tris(allyl)neodym katalytisch inaktiv sind [4]. Dieser unerwartete Befund in der katalytischen Struktur-Wirkungsbeziehung wird zur Zeit noch näher untersucht.

### 3. Experimenteller Teil

#### 3.1. Arbeitsmethodik, Ausgangsstoffe, Meßverfahren

Die Darstellung und Handhabung der Allylmetallverbindungen erfolgte unter sorgfältigem Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit in einer Schutzgasatmosphäre von gereinigtem Argon unter Verwendung der Schlenktechnik. Die Lösungsmittel wurden über Natriumbenzophenon (THF, Dimethylglykolether, Diethylether, Dioxan, Toluol) bzw. Diethylaluminiumbutoxid (Pentan) getrocknet und vor Gebrauch frisch unter Argon abdestilliert. Das Butadien wurde wie folgt gereinigt: 15 ml einer 10%igen Lösung von  $\text{Al}_2\text{Et}_6$  in Toluol werden mit ca. 200 mg  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  versetzt. Die sich bildende blaue Lösung färbt sich im Verlauf von 12 Std. rot. In diese Lösung werden bei  $-78^\circ\text{C}$  200 ml Butadien einkondensiert. Man läßt das Reaktionsgemisch mindestens 12 Std. bei  $-30^\circ\text{C}$  stehen und destilliert dann das Butadien aus der weinroten Lösung über eine Brücke in ein auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühltes Schlenkgefäß zur weiteren Verwendung.

Folgende Verbindungen waren käuflich verfügbar: Neodym(III)-chlorid, Tetrakis(allyl)zinn, Triethylboran, *n*-Butyllithium (2,5 M Lösung in Hexan) (Aldrich), Diethylaluminiumchlorid und Pentamethylcyclopentadien (Merck). Cyclopentadien, Bis(phenyl)zinnchlorid und Dipiperidylethan wurden nach Praktikumsvorschriften dargestellt.

Die Bestimmung des Neodyms erfolgte komplexometrisch. Nach der Protolyse der Komplexeinwaage mit verdünnter Salzsäure wurde mit 0,02 molarer EDTA-Lösung im Überschuß versetzt und anschließend gegen Xylenolorange bei pH 4–5 mit 0,02 molarer  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung zurücktitriert.

Der Allylgruppengehalt wurde über das nach Protolyse mit verdünnter Salzsäure freigesetzte Propen gasvolumetrisch und der Gehalt an Dioxan bzw. Glykolether gaschromatographisch bestimmt. Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte mit einem Gerät des Typs 16 F PC der Firma Perkin-Elmer. Die Allylneodym-Komplexe wurden unter Argon im Mörser mit ein bis zwei Tropfen Nujol verrieben und zwischen KBr-Scheiben vermessen. Zur quantitativen Bestimmung der Mikrostruktur der Polymeren wurden die Proben mit  $\text{CS}_2$  angequollen und zwischen KBr-Schei-

ben im Wellenzahlenbereich von 1100–400  $\text{cm}^{-1}$  vermessen. Die Auswertung erfolgte wie bereits früher angegeben [25].

Die NMR-Spektren wurden mit einem Spektrometer Varian Gemini-300 aufgenommen. Das Lösungsmittel THF- $d_8$  diente als interner Standard ( $\delta(^1\text{H}) = 1,73$  ppm). Die chemischen Verschiebungen werden als  $\delta$ -Werte in ppm bzgl. TMS angegeben.

### 3.2. Darstellungsvorschriften

#### 3.2.1. $\text{LiC}_3\text{H}_5 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ 1

In einem 500 ml Schlenkgefäß werden 11,8 g (10 ml, 41,7 mmol)  $\text{Sn}(\text{C}_3\text{H}_5)_4$  in 300 ml Diethylether gelöst. Die Lösung wird auf  $-10^\circ\text{C}$  abgekühlt und im Verlaufe von 20 min 79,4 ml (166,7 mmol) einer 2,1 molaren Butyllithium-Lösung in Hexan tropfenweise zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird dann bei  $-10^\circ\text{C}$  weitere 30 min gerührt, anschließend filtriert und nach Erwärmen auf Raumtemperatur langsam mit 30 ml Dioxan versetzt. Dabei fällt ein weißer Feststoff aus, der abfiltriert, dreimal mit je 70 ml *n*-Pentan gewaschen und im Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet wird. Die erhaltene Verbindung kann aus Dioxan umkristallisiert werden. Man erhält 21 g, entsprechend 90% der Theorie, der analysenreinen Verbindung, vgl. die folgenden Ergebnisse der Elementaranalyse: gef.: Li 5,15;  $\text{C}_3\text{H}_5^-$  28,64;  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$  65,35; ber.: Li 5,15;  $\text{C}_3\text{H}_5^-$  30,15;  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$  64,70.

#### 3.2.2. $\text{Li}[\text{Nd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_4] \cdot 1,5\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ 2

9,2 g (36,7 mmol) wasserfreies Neodymchlorid werden in 180 ml Ethylenglykoldimethylether suspendiert. Man erwärmt die Suspension auf  $50^\circ\text{C}$  und gibt im Verlaufe von ca. 10 min 20,6 g (147,0 mmol) festes  $\text{LiC}_3\text{H}_5 \cdot \text{Dioxan}$  1 zu. Das tiefrote Reaktionsgemisch wird noch weitere acht Stunden bei dieser Temperatur gerührt, dann vom ausgefallenen weißen Lithiumchlorid abfiltriert und die erhaltene klare Lösung im Vakuum bis zur Trockne eingengt. Der feste rotbraune Rückstand wird viermal mit je 300 ml Diethylether extrahiert und die vereinigten etherischen Lösungen zur Abtrennung des restlichen Lithiumchlorids nochmals über eine G4-Fritte filtriert. Anschließend wird die erhaltene klare rot-grüne Lösung langsam tropfenweise mit 50 ml Dioxan versetzt. Dabei scheidet sich der Komplex als feinkristalliner gelbgrüner Niederschlag ab, der abfiltriert und bei Raumtemperatur im Vakuum getrocknet wird. Es werden 12,8 g, entsprechend 80% der Theorie, des analysenreinen Komplexes erhalten, vgl. die folgenden Ergebnisse der Elementaranalyse: gef.: Li 1,42; Nd 32,45;  $\text{C}_3\text{H}_5^-$  35,77;  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$  28,80; ber.: Li 1,56; Nd 32,21;  $\text{C}_3\text{H}_5^-$  36,69;  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$  29,53.

#### 3.2.3. $\text{Li}[\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{Nd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_3] \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ 3

1,56 g (3,5 mmol)  $\text{Li}[\text{Nd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_4] \cdot 1,5\text{Dioxan}$  2 werden in 70 ml Tetrahydrofuran gelöst. Die Lösung

wird auf  $-60^\circ\text{C}$  abgekühlt und mit 286  $\mu\text{l}$  (230,4 mg; 3,5 mmol) frisch destilliertem Cyclopentadien versetzt. Man läßt das Reaktionsgemisch langsam auf Raumtemperatur erwärmen und rührt zur Vervollständigung der Reaktion noch weitere 90 min bei Raumtemperatur. Anschließend wird das Lösungsmittel bei  $35^\circ\text{C}$  im Vakuum abgezogen und der erhaltene ölige grüne Rückstand in 200 ml Diethylether aufgenommen. Die etherische Lösung wird filtriert und dann tropfenweise 30 ml Dioxan zugegeben. Dabei scheidet sich der Komplex als grüner feinkristalliner Niederschlag ab, der abfiltriert und bei Raumtemperatur im Vakuum getrocknet wird. Man erhält 1,4 g, entsprechend 80% der Theorie, der analysenreinen Verbindung, vgl. die folgenden Ergebnisse der Elementaranalyse: gef.: Li 1,27; Nd 28,05;  $\text{C}_3\text{H}_5^-$  24,28;  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$  33,83; ber.: Li 1,36; Nd 27,96;  $\text{C}_3\text{H}_5^-$  23,88;  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$  34,17.

#### 3.2.4. $\text{Li}[\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5\text{Nd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_3] \cdot 3\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$ 4

1,83 g (4,1 mmol)  $\text{Li}[\text{Nd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_4] \cdot 1,5\text{Dioxan}$  2 werden in 50 ml Ethylenglykoldimethylether gelöst. Die Lösung wird auf  $-60^\circ\text{C}$  abgekühlt und mit 640  $\mu\text{l}$  (0,558 mg; 4,1 mmol) Pentamethylcyclopentadien versetzt. Man läßt dann langsam auf Raumtemperatur erwärmen und rührt zur Vervollständigung der Reaktion noch weitere 4 Stunden. Anschließend wird die grüne Lösung über eine G4-Fritte filtriert und bei  $35^\circ\text{C}$  im Vakuum solange eingengt, bis eine Trübung die beginnende Kristallisation anzeigt. Nun kühlt man auf  $-40^\circ\text{C}$  ab und versetzt die Suspension tropfenweise mit 20 ml *n*-Pentan. Der sich abscheidende grüne kristalline Niederschlag wird abfiltriert und bei Raumtemperatur im Vakuum getrocknet. Man erhält 1,6 g, entsprechend 60% der Theorie, der analysenreinen Verbindung, vgl. die folgenden Ergebnisse der Elementaranalyse: gef.: Li 0,95; Nd 21,71;  $\text{C}_3\text{H}_5^-$  18,30;  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$  37,78; ber.: Li 1,03; Nd 21,21;  $\text{C}_3\text{H}_5^-$  18,11;  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$  39,76.

### 3.3. Kristallstrukturbestimmung von $\text{Li}[\text{Nd}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_3] \cdot 3\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$ 4

Die Datensammlung erfolgte auf einem Diffraktometer der Firma Stoe STADI 4 mit  $\text{Mo K } \alpha = 0,71069 \text{ \AA}$  bei 180 K. Gemessen wurden 6560 symmetrieunabhängige Reflexe im Meßbereich  $3^\circ < 2\theta < 52^\circ$ . Formel:  $\text{C}_{31}\text{H}_{60}\text{LiO}_6\text{Nd}$ ; Molmasse: 680,0; Kristallsystem: Monoklin; Raumgruppe: *Pc* (Nr. 8); Gitterkonstanten:  $a = 10,535(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 8,535(19) \text{ \AA}$ ,  $c = 19,846(3) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 91,16^\circ$ ; Zellvolumen:  $1784,1(5) \text{ \AA}^3$ ;  $Z = 4$ ;  $d_{\text{ber.}} = 1,27 \text{ g cm}^{-3}$ ;  $\mu(\text{Mo K } \alpha) = 1,49 \text{ mm}^{-1}$ .  $\psi$ -scan Absorptionskorrektur.

Die Ortsparameter und  $U_{\text{eq}}$ -Werte zeigt Tabelle 4. Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst [26] und mit dem SHELXS-93 Programm verfeinert [27]: 426 Parameter, Nd, C, O, Li anisotrop, H-Atome isotrop. R-Werte:  $R_1 = 0,0385$ ,  $wR_2 = 0,0966$  [ $(I) > 2\sigma(I)$ ];  $R_1 = 0,0975$ ,  $wR_2 = 0,1158$  (für alle Daten).

Weitere Einzelheiten der Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftliche technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 404 152, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

## Dank

Für finanzielle Unterstützung danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der Chemischen Industrie.

## Literatur

- [1] A. Mazzei, *Makromol. Chem. Suppl.*, **4** (1981) 61.
- [2] R. Taube, H. Windisch, F.H. Görlitz und H. Schumann, *J. Organomet. Chem.*, **445** (1993) 85.
- [3] R. Taube und H. Windisch, *J. Organomet. Chem.*, **472** (1994) 71.
- [4] R. Taube, H. Windisch und S. Maiwald, *Macromol. Symp.*, **89** (1995) 393.
- [5] R. Taube, H. Windisch, S. Maiwald, H. Hemling und H. Schumann, *J. Organomet. Chem.*, **513** (1996) 48.
- [6] L. Porri und A. Giarrusso, in G.C. Eastmond, A. Ledwith, S. Russo und P. Sigwald (Hrsg.), *Comprehensive Polymer Science*, Vol. 4, Part II, Pergamon, Oxford, 1989, S. 53–108.
- [7] Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A 23, VCH, Weinheim, 1993, 5th Edn., S. 276.
- [8] M. Brunelli, S. Poggio, U. Pedretti und G. Lugli, *Inorg. Chim. Acta*, **131** (1987) 281.
- [9] D. Seyferth und M.A. Weiner, *J. Org. Chem.*, **26** (1961) 4797.
- [10] D.C. Andrews und G. Davidson, *J. Organomet. Chem.*, **55** (1973) 383.
- [11] H. Köster und E. Weiss, *Chem. Ber.*, **115** (1982) 3422.
- [12] G. Yang, Y. Fan, Z. Yin, Y. Xing und W. Chen, *J. Organomet. Chem.*, **322** (1987) 57.
- [13] R.E. Maginn, S. Manastyrskyi und M. Dubeck, *Inorg. Chem.*, **2** (1963) 904.
- [14] H.P. Fritz und R. West, *Adv. Organomet. Chem.*, **1** (1964) 239.
- [15] T.D. Tilley und R.A. Andersen, *Inorg. Chem.*, **20** (1981) 3267.
- [16] S. Brownstein, S. Bywater und D.J. Worsfold, *J. Organomet. Chem.*, **199** (1980) 1.
- [17] T.B. Thompson und W.T. Ford, *J. Am. Chem. Soc.*, **101** (1979) 5459.
- [18] H. Windisch, *Dissertation*, Math.-Nat. Fak. Universität Halle-Wittenberg, 1995.
- [19] C.R. Lucas, M. Green, R.A. Forder und K. Prout, *Chem. Commun.*, (1973) 1501.
- [20] E. Weiss, *Angew. Chem.*, **105** (1993) 1565; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **32** (1993) 1501.
- [21] H. Schumann, M. Glanz, H. Hemling und F.H. Görlitz, *J. Organomet. Chem.*, **462** (1993) 155.
- [22] W. Wu, M. Chen und P. Zhou, *Organometallics*, **10** (1991) 98.
- [23] C. Lambert und P.v. Ragué Schleyer, *Angew. Chem.*, **106** (1994) 1187.
- [24] A.F. Halasa, D.N. Schulz, D.P. Tate und V.D. Mochel, *Adv. Organomet. Chem.*, **18** (1980) 55.
- [25] R. Taube, U. Schmidt, J.-P. Gehrke und U. Anacker, *J. Prakt. Chem.*, **326** (1984) 1.
- [26] G.M. Sheldrick, SHELXS 86, *Crystal Structure Solution Package*, Universität Göttingen, 1986.
- [27] G.M. Sheldrick, SHELXS 93, *Package for Refinement of Crystal Structures*, Göttingen, 1993.
- [28] R. Taube, S. Wache und H. Kehlen, *J. Mol. Catal. A. Chem.*, **97** (1995) 21.