

Komplexxkatalyse[☆]LVII. Vereinfachte Synthese des $\text{Nd}(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_3\cdot\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ nach der Grignard-Methode und Darstellung der neuen Allylneodym(III)-Komplexe $[\text{Nd}(\pi\text{-C}_5\text{Me}_5)(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_2\cdot\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2]$ und $[\text{Nd}(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Cl}(\text{THF})_5]\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\cdot\text{THF}$ als Präkatalysatoren für die stereospezifische ButadienpolymerisationRudolf Taube^{a,*}, Steffen Maiwald^b, Joachim Sieler^c^a Fuchsienweg 17, D-06118 Halle/Saale, Germany^b Fachhochschule Merseburg, Fachbereich 2, Chemie- und Umweltingenieurwesen, Geusaer Straße, D-06217 Merseburg, Germany^c Universität Leipzig, Institut für Anorganische Chemie, Linnéstraße 3, D-04103, 5 Leipzig, Germany

Eingegangen am 21 August 2000; akzeptiert am 21 September 2000

Professor Henri Brunner zum 65. Geburtstag am 5 Oktober 2000 gewidmet

Abstract

For the tris(allyl)neodymium(III) compound $[\text{Nd}(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_3\cdot\text{Dioxan}]$ (**1a**) an essentially more simple synthesis by the Grignard method is reported. Therewith also further allylneodymium compounds as potential complex catalysts for the stereospecific butadiene polymerization become accessible more easily. As a new bis(allyl)- and a new mono(allyl)neodymium(III) compound the neutral complex $[\text{Nd}(\pi\text{-C}_5\text{Me}_5)(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_2\cdot\text{Dioxan}]$ (**2a**) and the cationic complex $[\text{Nd}(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Cl}(\text{THF})_5]\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\cdot\text{THF}$ (**3a**) are described, respectively; both were characterized by X-ray crystal structure analysis. Whereas from **2a** highly active catalyst systems for butadiene polymerization can be obtained by combination with proper Lewis acids like methylaluminoxane (MAO), **3a** proved to be unsuitable for catalyst generation. The conclusions concerning the catalytic structure–reactivity relationship are discussed briefly. © 2001 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

Keywords: Allyl; Butadiene; Catalyst; Neodymium; Polymerization

Zusammenfassung

Für die Tris(allyl)neodym(III)-Verbindung $[\text{Nd}(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_3\cdot\text{Dioxan}]$ (**1a**) wird mit der Grignard-Methode eine wesentlich einfachere Synthese mitgeteilt, und damit auch die Zugänglichkeit weiterer Allylneodym-Verbindungen als potentielle Komplexxkatalysatoren für die stereospezifische Butadienpolymerisation bedeutend erleichtert. Als neue Bis- bzw. Monoallylneodym(III)-Verbindung werden der Neutralkomplex $[\text{Nd}(\pi\text{-C}_5\text{Me}_5)(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_2\cdot\text{Dioxan}]$ (**2a**) und der kationische Komplex $[\text{Nd}(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Cl}(\text{THF})_5]\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\cdot\text{THF}$ (**3a**) beschrieben, die jeweils durch Röntgenkristallstrukturanalyse charakterisiert wurden. Während aus **2a** durch Kombination mit geeigneten Lewisäuren wie Methylaluminoxan (MAO) hochaktive Katalysatorsysteme für die Butadienpolymerisation erhalten werden, erwies sich **3a** für eine Katalysatorbildung als nicht geeignet. Die Schlußfolgerungen für die katalytische Struktur–Wirkungsbeziehung werden kurz diskutiert. © 2001 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

[☆] LVI. Mitteilung siehe [1].

* Corresponding author. Tel. and fax: +49-345-5230858.

1. Einleitung

Mit der Darstellung der ersten neutralen Tris(allyl)lanthanid-Verbindungen $\text{Ln}(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_3 \cdot n\text{Dioxan}$ ($\text{Ln} = \text{La}$, $n = 1,5$; $\text{Ln} = \text{Nd}$, $n = 1$) haben wir eine eingehendere und umfassende Untersuchung der katalytischen Struktur–Wirkungsbeziehung in der allyllanthanidkomplekxkatalysierten stereospezifischen Butadienpolymerisation begonnen [2,3].

Die Tris(allyl)-Verbindungen des Lanthans und Neodyms katalysieren ohne weitere Zusätze als erste Einkomponentenlanthanidkatalysatoren die 1,4-*trans*-Polymerisation des Butadiens und in Kombination mit geeigneten Lewis-Säuren, wie Alkylaluminiumchloride oder Alkylaluminoxane, auch die industriell interessierende 1,4-*cis*-Polymerisation des Butadiens [4].

Durch Komproportionierung mit Neodym(III)-chlorid bzw. durch partielle Protolyse mit den Trimethylammoniumhalogeniden ließen sich aus den entsprechenden Tris(allyl)-Verbindungen auch die Bis(allyl)halogenide $\text{Ln}(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_2\text{X} \cdot 2\text{THF}$ ($\text{Ln} = \text{La}$, $\text{X} = \text{Cl}$, Br , I ; $\text{Ln} = \text{Nd}$, $\text{X} = \text{Cl}$) [5,6] sowie das $\text{Nd}(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Cl}_2 \cdot 1,5\text{THF}$ [6], als erstes Mono-(allyl)dihalogenid, ebenfalls in reiner Form gewinnen.

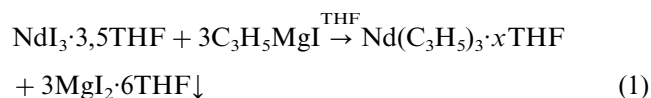
Die Allyllanthanidhalogenide bilden in Kombination mit Methylaluminoxan hochaktive und selektive single-site-Katalysatoren für die 1,4-*cis*-Polymerisation des Butadiens [7]. Kürzlich gelang uns dann auch die Darstellung kationischer Bis(allyl)lanthanid-Komplexe $[\text{Ln}(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_2\text{L}_4]\text{X}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$; $\text{L} = \text{THF}$, Dioxan; $\text{X} = \text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$), von denen die Tetrakis(pentafluorophenyl)borate ohne weitere Zusätze mit einer vom Zentralatom und den Liganden abhängigen Aktivität und Selektivität ebenfalls die 1,4-*cis*-Polymerisation des Butadiens katalysieren [7].

In der vorliegenden Arbeit wird für das als Schlüsselverbindung zu betrachtende $\text{Nd}(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_3 \cdot \text{Dioxan}$ (**1a**) mit der Synthese nach der Grignard-Methode ein wesentlich rationelleres Darstellungsverfahren mitgeteilt und mit der Darstellung und Charakterisierung der neuen Allylverbindungen $[\text{Nd}(\pi\text{-C}_5\text{Me}_5)(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2]$ (**2a**) und $[\text{Nd}(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Cl}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})_5]\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ (**3a**) zwei für die weitere Klärung der katalytischen Struktur–Wirkungsbeziehung interessante Komplextypen beschrieben.

2. Darstellung des $\text{Nd}(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ (**1a**) nach der Grignard-Methode

Das von uns gefundene erste Syntheseverfahren für **1a** basiert auf der Abspaltung von Allyllithium aus dem Tetrakis(allyl)-Komplex $\text{Li}[\text{Nd}(\text{C}_3\text{H}_5)_4] \cdot 1,5 \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ mit BEt_3 und ist bedingt durch die relativ aufwendige Darstellung des Tetra(allyl)-Komplexes unter Verwendung von Allyllithium, das durch Metallaustausch

aus $\text{Sn}(\text{C}_3\text{H}_5)_4$ und *n*-Butyllithium gewonnen wird, entsprechend langwierig. Die wesentlich einfachere Synthese durch doppelte Umsetzung von NdCl_3 mit dem leicht zugänglichen Allylgrignard-Reagenz scheiterte an der Schwierigkeit, das gebildete MgCl_2 aus dem Reaktionsansatz glatt und vollständig abzutrennen. Wie wir fanden, gelingt die Synthese unter vollständiger Halogenidabtrennung sehr gut in Tetrahydrofuran bei Verwendung des Iodids gemäß Gl. (1):



Das als THF-Addukt kristallisierende MgI_2 scheidet sich vollständig ab und läßt sich gut abfiltrieren. Anschließend wird die Reaktionslösung im Vakuum zur Trockne eingengt und der Rückstand in Dioxan aufgenommen. Nach erneutem Einengen der Lösung im Vakuum kristallisiert die Tris(allyl)neodym-Verbindung als Dioxan-Addukt **1a** aus. Die Abscheidung wird durch tropfenweise Zugabe von Toluol und Abkühlen der Reaktionsmischung auf -40°C verbessert.

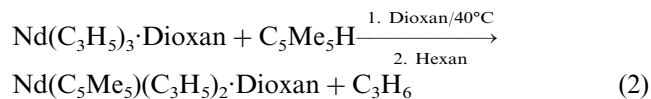
1a wird in einer Ausbeute von über 70%, völlig halogenidfrei in sehr hoher Reinheit erhalten und ist damit als Ausgangsverbindung für weitere Umsetzungen in direkter Synthese leicht zugänglich.

Das als Donorligand fungierende Dioxan ist verhältnismäßig locker koordiniert und kann durch Rühren der festen Tris(allyl)-Verbindung **1a** bei 40°C in einem Überschuß an *n*-Hexan leicht vollständig abgespalten werden. Man erhält so quantitativ den donorfreen Tris(allyl)neodym-Komplex $\text{Nd}(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_3$ (**1b**).

3. Darstellung und Charakterisierung von $[\text{Nd}(\pi\text{-C}_5\text{Me}_5)(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2]$ (**2a**)

3.1. Synthese und Eigenschaften

Die praktisch vollständig ionogene Bindung der Allylanionen in **1a** ermöglicht eine glatte protolytische Substitution durch das Pentamethylcyclopentadienylanion gemäß Gl. (2):



Die filtrierte Reaktionslösung wird unter Vakuum bis zur beginnenden Kristallisation eingengt. Dabei scheidet sich der Komplex **2a** als grüner kristalliner Feststoff aus der Lösung ab, der durch Röntgenkristallstrukturanalyse charakterisiert wurde. Die Abscheidung des Pentamethylcyclopentadienylbis(allyl)neodym-Komplexes kann durch tropfenweise Zugabe von *n*-Hexan wesentlich verbessert werden, wobei man jedoch

nach Abfiltrieren und Trocknen im Vakuum in einer Ausbeute von etwa 70% die dioxanärmere Verbindung der Zusammensetzung $\text{Nd}(\pi\text{-C}_5\text{Me}_5)(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_2 \cdot 0,7\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ (**2b**) als grünen feinkristallinen, stark luftempfindlichen Feststoff erhält. Die Identifizierung von **2b** erfolgte durch Neodym- und Propenbestimmung nach Auflösung in verdünnter Salzsäure und durch das in THF- d_8 aufgenommene ^1H -NMR-Spektrum.

2b löst sich sehr gut in THF und Dioxan, gut in Toluol und nur wenig in aliphatischen Kohlenwasserstoffen. In THF gelöst, unterliegt die Verbindung bei Zimmertemperatur einer langsamen Dismutation in Bis(pentamethylcyclopentadienyl)(allyl)neodym und Tris(allyl)neodym.

Tabelle 1
Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von **2a** und **3a**

	2a	3a
Formel	$\text{C}_{20}\text{H}_{33}\text{O}_2\text{Nd}$	$\text{C}_{51}\text{H}_{73}\text{BO}_6\text{ClNd}$
Molmasse	449,70	972,59
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P2_1/n$
Gitterkonstanten		
<i>a</i> (Å)	8,8965(2)	12,5052(2)
<i>b</i> (Å)	14,6653(3)	18,7295(3)
<i>c</i> (Å)	16,2206(4)	21,2476(3)
β (°)	98,404(1)	91,4620(1)
Zellvolumen (Å ³)	2093,57(3)	4974,91(13)
<i>Z</i>	4	4
<i>d</i> _{ber} (g cm ⁻³)	1,427	1,299
$\mu(\text{Mo-K}\alpha)$ (mm ⁻¹)	2,487	1,143
Kristallgröße, Farbe	0,20 × 0,20 × 0,15; rote Nadeln	0,25 × 0,20 × 0,20; grüne Prismen
Messgerät	CCD-Diffr. (Bruker AXS)	CCD-Diffr. (Bruker AXS)
Messtemperatur (K)	213	213
$2\theta_{\text{max}}$ (°)	55,4	54,4
scan-Art	Omega-scans	Omega-scans
<i>hkl</i> -Bereich	–11 < <i>h</i> < 6; –19 < <i>k</i> < 18; 15 < <i>l</i> < 20	–15 < <i>h</i> < 15; –23 < <i>k</i> < 23; 26 < <i>l</i> < 25
Reflexe gemessen	13320	34128
unabhängig	4264 ($R_{\text{int}} = 0,021$)	10146 ($R_{\text{int}} = 0,043$)
beobachtet	3617	7168
Absorption	SADABS [8]	SADABS [8]
<i>T</i> _{min} ; <i>T</i> _{max}	0,636; 0,7068	0,7632; 0,8097
<i>R</i> -Werte	$R_1 = 0,0556$; $R_w = 0,1184$	$R_1 = 0,0386$; $R_w = 0,0897$
(<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))		
alle Daten	$R_1 = 0,0684$; $R_w = 0,1261$	$R_1 = 0,0731$; $R_w = 0,1131$
Max.	0,98	0,50
Restel.dichte (e Å ⁻³)		
Rechenprogramme [9,10]		[9,10]

3.2. Röntgenkristallstrukturanalyse von **2a**

Die kristallographischen Daten sowie die Angaben zur Strukturbestimmung sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Abb. 1 zeigt die Molekülstruktur von **2a** ohne Wasserstoffatome mit Atomnumerierung. Eine Auswahl charakteristischer Atomabstände und Bindungswinkel sind in Tabelle 2 angeführt. Trotz des sehr guten R_{int} -Wertes der Messung von 0,021 bereitete die Verfeinerung erhebliche Schwierigkeiten. Der Pentamethylcyclopentadienylligand zeigt eine beträchtliche Fehlordnung.

Dabei kann man versuchen, die aufgespaltenen Positionen zu verfeinern und erhält einen R_1 -Wert von 0,0556. Die Abstände der zwei unterschiedlich positionierten Cyclopentadienylringe zeigen dann jedoch erhebliche Schwankungen. Die Verfeinerung mit einer berechneten Geometrie des Cp*-Ringes führt zu den richtigen Abständen, ergibt aber extrem hohe Temperaturfaktoren. Wir haben uns für die letztere Variante entschieden.

3.3. Beschreibung und Diskussion der Struktur von **2a**

Im Neutralkomplex $[\text{Nd}(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{C}_3\text{H}_5)_2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)]$ ist das Neodym(III)-Ion von einem Pentamethylcyclopentadienylanion in einer η^5 -Koordination und von zwei Allyl-anionen in einer η^3 -Koordination sowie einem Sauerstoffatom eines Dioxanmoleküls verzerrt tetraedrisch umgeben. Die Koordinationszahl des Neodym(III)-Ions beträgt somit 8. Der mittlere Abstand des Neodymions zu den fünf Kohlenstoffatomen im Cyclopentadienyl-Ring beträgt 2,761(5) Å und der Abstand zum Ringzentrum 2,497(8) Å. Dieser Abstand ist damit wesentlich kürzer als der entsprechende Abstand im anionischen Cyclopentadienyl-Komplex $\text{Li}[\text{Nd}(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{C}_3\text{H}_5)_3] \cdot 3\text{DME}$ von 2,56(1) Å [11]. Auch die über alle Abstände des Neodym(III)-Ions zu den Kohlenstoffatomen der Allylanionen gebildeten Mittelwerte zeigen mit $2,72 \pm 0,07$ Å im Neutralkomplex eine deutlich kürzere Bindung der Allylanionen als im anionischen Komplex mit $2,79 \pm 0,10$ Å an. Diese Bindungsverkürzungen stehen im Einklang mit der geringeren inter-anionischen Abstoßung im Neutralkomplex.

4. Darstellung und Charakterisierung des $[\text{Nd}(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Cl}(\text{THF})_5]\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4 \cdot \text{THF}$ (**3a**)

4.1. Synthese und Eigenschaften

Unsere bisherigen Untersuchungen zur Struktur-Wirkungsbeziehung der lanthanidkomplekxkatalysierten Butadienpolymerisation haben gezeigt [7], daß nach allem ein zur Butadienkoordination befähigter

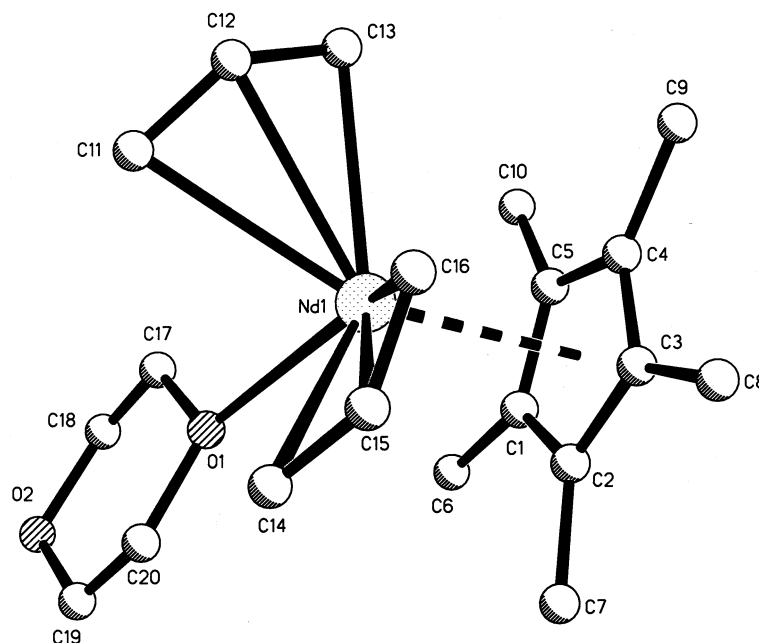
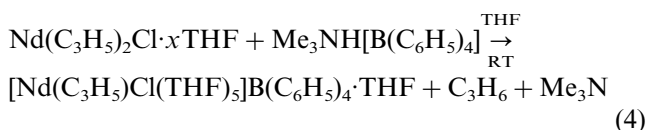
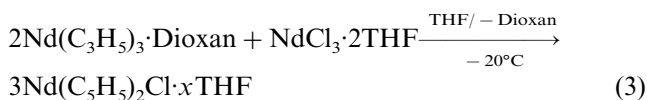


Abb. 1. Molekülstruktur der Verbindung $[\text{Nd}(\pi\text{-C}_5\text{Me}_5)(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_2\cdot\text{Dioxan}]$ (**2a**) ohne Wasserstoffatome und die Numerierung der Gerüstatome.

Mono(allyl)neodym(III)-Komplex die 1,4-*cis*-Polymerisation bewirkt. In diesem Zusammenhang ergab sich auch die Frage nach der Existenz eines kationischen Mono(allyl)neodym(III)-Komplexes. Zur Darstellung von **3a** wurde zunächst **1a** mit $\text{NdCl}_3\cdot 2\text{THF}$ in THF zum Bis(allyl)neodym(III)-chlorid umgesetzt und dieses dann mit einem Äquivalent Trimethylammoniumtetraphenylborat zu **3a** protolysiert, vgl. dazu die Gl. (3) und (4):



Aus der im Vakuum eingegangenen Reaktionslösung scheidet sich **3a** als grüner kristalliner, stark luftempfindlicher Feststoff ab. Die Charakterisierung erfolgte durch Röntgenkristallstrukturanalyse. Ähnlich wie bei **2a** das Dioxan, sind auch bei **3a** die THF-Donormoleküle im Komplex nur schwach koordiniert, so daß bei Trocknung der Verbindung außer dem Gitter-THF auch koordiniertes THF teilweise abgespalten werden kann. Nach 30 min Trocknen im Vakuum bei Zimmertemperatur erhält man ein Produkt der analytischen Zusammensetzung $[\text{Nd}(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Cl}(\text{THF})_{4,3}]\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ (**3b**). Die Ausbeute der Umsetzung beträgt 80%. Die Charakterisierung von **3b** erfolgte durch Neodym- und Propenbestimmung nach Protolyse mit verdünnter Salzsäure sowie durch Chloridbestimmung nach Vol-

hard. Aufgrund der paramagnetischen Eigenschaften des Neodyms wurden für den Allylliganden, vermutlich infolge zu starker Linienverbreiterung, keine ^1H -NMR-Signale in $\text{THF-}d_8$ erhalten.

Die getrocknete Substanz **3b** löst sich nur noch schwer erneut in THF auf und ist in aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen praktisch unlöslich. Löseversuche in Toluol führten sofort zur Zersetzung unter Abscheidung eines hellblauen Stoffgemisches, das nicht näher untersucht wurde.

4.2. Röntgenkristallstrukturanalyse von **3a**

Die für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeigneten Einkristalle wurden nach Präparation der Verbindung

Tabelle 2
Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°) von **2a**

Bindungslängen			
Nd1–C11	2,79(1)	Nd1–Cp* ^a	2,497(8)
Nd1–C12	2,78(1)	Nd1–C1	2,741(5)
Nd1–C13	2,651(9)	Nd1–C2	2,771(5)
Nd1–C14	2,75(1)	Nd1–C3	2,787(5)
Nd1–C15	2,69(1)	Nd1–C4	2,768(5)
Nd1–C16	2,669(9)	Nd1–C5	2,739(5)
Nd1–O1	2,582(5)	C14–C15	1,28(2)
C11–C12	1,33(2)	C15–C16	1,29(2)
C12–C13	1,31(2)		
Bindungswinkel			
Cp*–Nd1–C12	132,2(6)	C12–Nd1–C15	101,7(6)
Cp*–Nd1–C15	106,2(6)	C12–Nd1–O1	102,0(4)
Cp*–Nd1–O1	104,5(4)	C15–Nd1–O1	109,4(4)
C11–C12–C13	131,5(2)	C14–C15–C16	143,4(6)

^a Cp* Mittelpunkt des Cyclopentadienylringes.

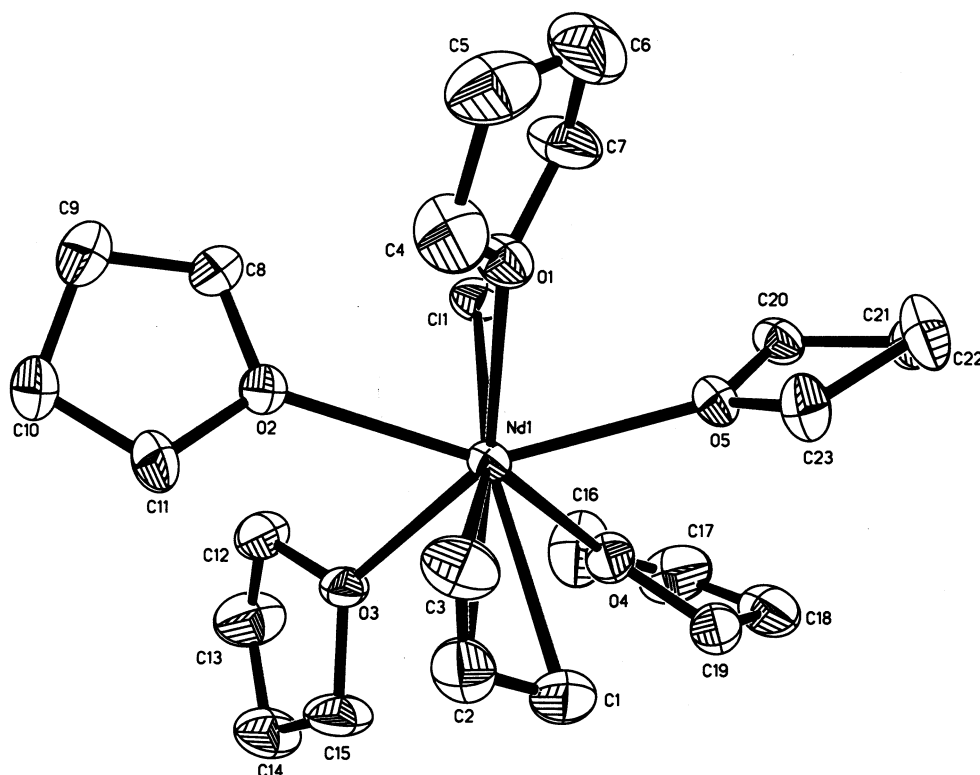


Abb. 2. ORTEP-Darstellung des Komplexkations $[\text{Nd}(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Cl}(\text{THF})_5]^+$ von **3a** ohne Wasserstoffatome mit Numerierung der Gerüst-atome. Die Atompositionen gelten für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% in den Rotationsellipsoiden.

und Kristallisation aus THF bei Zimmertemperatur nur durch Dekantieren des überstehenden Lösungsmittels isoliert.

Die Strukturdaten und die Angaben zur Verfeinerung sind in Tabelle 1 wiedergegeben. Abb. 2 zeigt die Molekülstruktur des Komplexkations ohne Wasserstoffatome und die Numerierung der Gerüst-atome. Eine Auswahl charakteristischer Atomabstände und Bindungswinkel für das Komplexkation enthält Tabelle 3.

4.3. Beschreibung und Diskussion der Struktur von **3a**

Im Komplexkation $[\text{Nd}(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Cl}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})_5]^+$ sind das Allyl- und das Chlorid-Anion in *trans*-Stellung angeordnet. Die fünf Sauerstoffatome der Tetrahydrofuran-moleküle bilden ein nahezu regelmäßiges Fünfeck, in dessen Zentrum sich das Neodym(III)-Ion befindet. Die Abstände zu den Sauerstoffatomen variieren zwischen 2,492(3) Å und 2,623(3) Å. Die Bindungswinkel des Neodym(III)-Ions mit jeweils benachbarten Sauerstoffatomen betragen zwischen 73,2° und 70,7°. Der Mittelwert von 71,8° weicht nur wenig vom Idealwert (72°) ab. Somit bildet das Neodym(III)-Ion mit dem Chlorid-ion Cl1, dem mittleren Allyl-C-Atom C2 und den fünf Sauerstoffatomen O1 bis O5 einen pentagonal-bipyramidalen Koordinationspolyeder aus, der in Abb. 3 dargestellt ist, und die Koordinationszahl des Neodyms

beträgt wiederum 8. Die Werte für die Bindungslängen vom Zentralatom zu den C-Atomen des Allylanions liegen zwischen 2,737(5) Å und 2,719(5) Å und belegen damit dessen η^3 -Koordination am Neodym. Die C–C-Atomabstände im Allylanion betragen 1,372(8) Å und 1,316(8) Å. Die Ungleichheit der Abstände deutet auf eine Polarisierung des Allylanions hin, die vermutlich als Orientierungseffekt in der unsymmetrischen Koordinationsphäre des Komplexkations resultiert. Im Kristall stapeln sich die $[\text{Nd}(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Cl}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})]^+$ -Kationen in Richtung der *z*-Achse hintereinander und werden von $[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^-$ -Anionen umhüllt, vgl. dazu die Wieder-

Tabelle 3
Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°) von **3a**

Bindungslängen			
Nd1–C1	2,724(5)	Nd1–O1	2,590(3)
Nd1–C2	2,737(5)	Nd1–O2	2,550(3)
Nd1–C3	2,719(5)	Nd1–O3	2,525(3)
C1–C2	1,372(8)	Nd1–O4	2,623(3)
C2–C3	1,316(8)	Nd1–O5	2,492(3)
Nd1–Cl1	2,696(1)		
Bindungswinkel			
C1–C2–C3	125,7(6)	O1–Nd1–O2	72,21(9)
Cl1–Nd1–C1	151,2(1)	O2–Nd1–O3	70,94(9)
Cl1–Nd1–C2	169,3(1)	O3–Nd1–O4	73,23(9)
Cl1–Nd1–C3	156,5(1)	O4–Nd1–O5	70,70(9)
		O5–Nd1–O1	71,76(9)

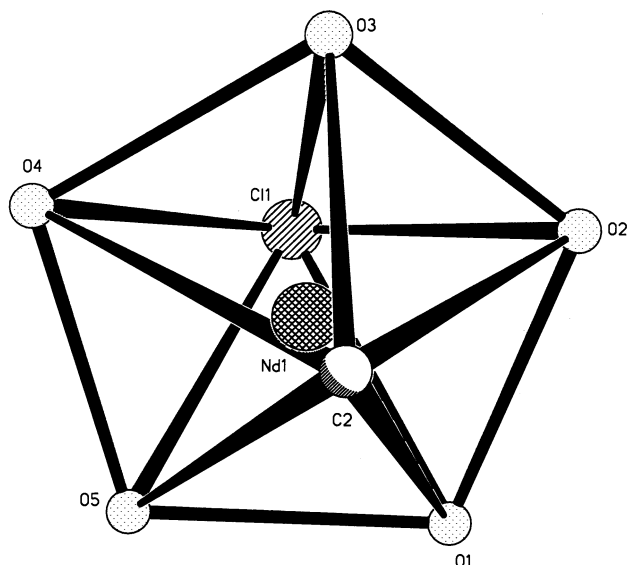


Abb. 3. Pentagonal-bipyramidaler Koordinationspolyeder des Nd(III)-Ions im Komplexation von **3a**.

gabe der Elementarzelle in Abb. 4. Daraus ist auch die Position des pro Formeleinheit eingelagerten Gitter-THF-Moleküls ersichtlich.

5. Katalyse der Butadienpolymerisation

Alle Versuche erfolgten in thermostatisierbaren 250 ml Doppelmantelschlenkgefäßen. In das Reaktionsgefäß mit aufgesetztem Dreiwegehahn mit Septumkappe, welches die in ein dünnwandiges Glaskölbchen

abgeschmolzene, berechnete Menge an Katalysatorkomplex enthielt, wurde nach Entfernen der Luft nacheinander das Lösungsmittel Toluol sowie das Butadien über eine Kanüle eingefüllt, jeweils die Menge durch Rückwägung bestimmt und danach mittels einer Spritze die entsprechende Menge an Cokatalysator zudosiert. Anschließend wurde auf 50°C thermostatisiert, das Katalysatorröhrchen durch kräftiges Schütteln zer schlagen und das Schlenkgefäß während der gesamten Reaktionszeit auf der Maschine geschüttelt. Der Beginn der Reaktion war an einem leichten Schäumen an der Lösungsoberfläche und das Fortschreiten der Polymerisation an einer stetigen Zunahme der Lösungsviskosität erkennbar. Der Abbruch der Reaktion erfolgte nach entsprechendem Umsatz durch Eingießen der Polymerisationslösung in einen Überschuß an Methanol, dem etwas Ionol als Stabilisator für das Polybutadien zugesetzt worden war. Das sich abscheidende Polymere wurde durch Dekantieren isoliert und im Vakuumtrockenschrank bei 50°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Die Ergebnisse der Polymerisationsversuche zeigt Tabelle 4. Zum Vergleich sind auch die bereits bekannten Ergebnisse für **1a** mit angeführt. Unter Standardbedingungen, d. h. bei einer Neodymkonzentration von $[Nd] = 1 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ und einer Butadienfangskonzentration von $[BD]_0 = 2 \text{ mol l}^{-1}$, katalysiert **1a** in Toluol bei 50°C mit einer Aktivität von $600 \text{ mol BD}(\text{mol Nd})^{-1} \text{ h}^{-1}$ und einer Selektivität von 94% die 1,4-*trans*-Polymerisation des Butadiens. Bei Zusatz von Methylaluminoxan (MAO) im Verhältnis Al/Nd = 30, das sich als optimal erwiesen hat, steigt unter gleichen

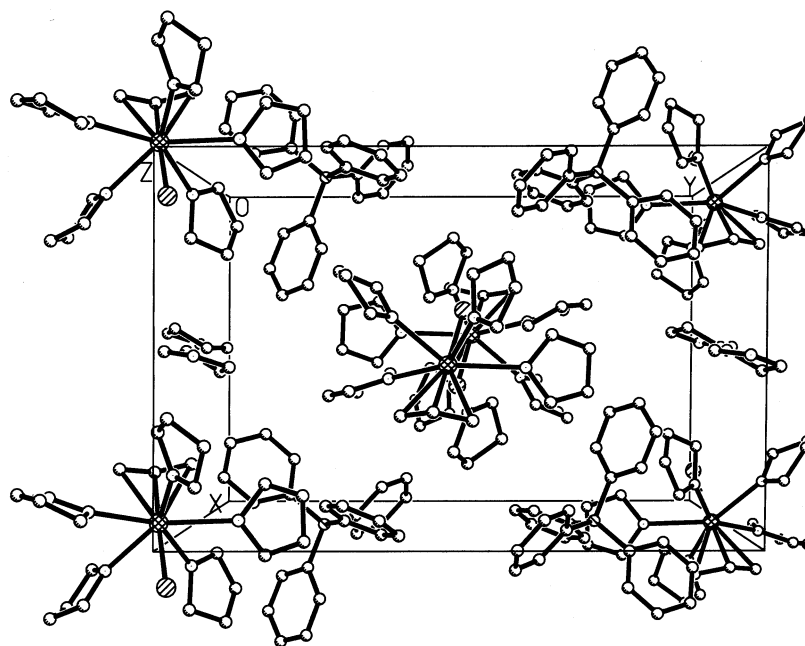


Abb. 4. Anordnung der Gitterbausteine in der Elementarzelle für $[Nd(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Cl}(\text{THF})_5]\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4 \cdot \text{THF}$ (**3a**).

Tabelle 4

Ergebnisse der Polymerisationsversuche mit **1a**, **1b** und **2b** ohne und mit Zusatz von Lewisäuren in Toluol bei 50°C und einer Butadienankonzentration von $[BD]_0 = 2 \text{ mol l}^{-1}$ ^a

Komplex	Lewisäure	[Nd] (mol l ⁻¹)	[Al]:[Nd]	[BD] ₀ : [Nd]	t _R (min)	A (%)	UZ	cis/trans/1,2 (%)
1a		1 × 10 ⁻³		2000	60	42	600	3/94/3
1a	MAO	1 × 10 ⁻³	30	2000	5,5	46	10000	58/38/4
1a	MAO	4 × 10 ⁻⁴	30	5000	6,5	30	14000	79/18/3
1b		1 × 10 ⁻³		2000	50	54	1300	7/89/4
1b	Al ⁱ Bu ₃	1 × 10 ⁻³	5	2000	45	31	800	76/20/4
1b	Al ⁱ Bu ₃	2 × 10 ⁻⁴	5	10000	240	29	680	85/13/2
2b	MAO	1 × 10 ⁻³	30	2000	3	93	35000	34/58/8
2b	MAO	2 × 10 ⁻⁴	30	10000	5	50	58000	66/25/9

^a t_R, Reaktionszeit; A, Ausbeute; UZ, Umsatzzahl in mol BD(mol Nd)⁻¹ h⁻¹.

Bedingungen die Aktivität auf 10000 mol BD(mol Nd)⁻¹ h⁻¹ und zugleich erhöht sich der Anteil an 1,4-*cis*-Doppelbindungen im Polybutadien auf 58%. Erniedrigt man die Nd-Konzentration auf $[Nd] = 4 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$, so erfolgt ein weiterer Anstieg in der Aktivität auf 14000 mol BD(mol Nd)⁻¹ h⁻¹ und auch der *cis*-Selektivität bis auf ca. 80% [3,12]. Der dioxanfreie Komplex **1b** ist deutlich aktiver als **1a**. Unter Standardbedingungen ist die Aktivität mit 1300 mol BD(mol Nd)⁻¹ h⁻¹ mehr als doppelt so hoch, während die *trans*-Selektivität geringfügig auf 89% abnimmt. Durch Zugabe von Triisobutylaluminium im Verhältnis Al/Nd = 5 kann die Selektivität von *trans* zu *cis* umgepolt werden. Unter Standardbedingungen wird mit $[Nd] = 1 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ bei einer relativ niedrigen Aktivität von 800 mol BD(mol Nd)⁻¹ h⁻¹ eine *cis*-Selektivität von 76% erreicht, die sich bei der geringeren Konzentration $[Nd] = 2 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ bis auf 85% erhöht.

Der Pentamethylcyclopentadienyl-Komplex **2b** zeigt unter Standardbedingungen keine katalytische Aktivität, kann aber durch MAO-Zusatz außerordentlich stark aktiviert werden. Bei einem Verhältnis Al/Nd = 30 wird unter Standardbedingungen eine Umsatzzahl von 35000 mol BD(mol Nd)⁻¹ h⁻¹ sowie eine *cis*-Selektivität von 34% und mit der niedrigeren Nd-Konzentration von $[Nd] = 2 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ eine Umsatzzahl von ca. 60000 mol BD(mol Nd)⁻¹ h⁻¹ und eine *cis*-Selektivität von 66% erreicht. Bemerkenswert ist dabei der für die lanthanidkomplexkatalysierte Butadienpolymerisation ungewöhnlich hohe Anteil an 1,2-Verknüpfungen von fast 10%.

Der kationische Allylneodym-Komplex **3b** erwies sich unter Standardbedingungen ohne und mit Zusätzen von AlⁱBu₃ oder MAO als katalytisch inaktiv, wobei die in Toluol bereits bei Raumtemperatur rasch eintretende Zersetzung des Komplexes die Variationsmöglichkeiten in den Reaktionsbedingungen entscheidend einschränkt.

6. Diskussion und mechanistische Schlußfolgerungen

Wie in dieser Arbeit gezeigt wird, ist ausgehend von metallischem Neodym über das gut darstellbare Triiodid NdI₃·3,5THF die Tris(allyl)-Verbindung **1a** nach der Grignard-Methode direkt und in sehr hoher Ausbeute zugänglich und steht damit als Edukt zur Gewinnung weiterer Allylneodym-Verbindungen bzw. zur Katalysatorerzeugung für die Dienpolymerisation in günstiger Weise zur Verfügung. Außer durch Komproportionierung mit geeigneten NdX₃-Verbindungen können vor allem durch partielle Protolyse mit entsprechenden Brönsted-Säuren HX oder auch Trialkylammoniumsalzen R₃NH⁺X⁻ neue Bis(allyl)- und Mono(allyl)neodym(III)-Verbindungen rationell gewonnen werden. Dabei sind, bedingt durch die ionogene Bindung der Allylanionen in **1a**, auch C–H-acide Brönsted-Säuren für die partielle Protolyse geeignet, wie durch die glatte Synthese von **2a** demonstriert wird. Außerdem gelingt durch Einsatz von Trialkylammonium-Salzen mit 'nichtkoordinierenden' Anionen in Gegenwart geeigneter Donorliganden auch die Darstellung kationischer Mono(allyl)neodym-Komplexe, wie **3a**. Damit ist die Variabilität der Anzahl der Allylanionen am Nd(III) von 4 bis 1 sichergestellt, wobei generell im Komplex die Koordinationszahl 8 ausgebildet wird, die offensichtlich den stabilsten, koordinativ gesättigten Zustand des Nd(III)-Ions repräsentiert.

Für die Katalyse der Butadienpolymerisation ist die Koordination des Butadiens am Nd(III)-Ion in Nachbarposition zum Allylanion erforderlich. Damit hängt die katalytische Aktivität entscheidend davon ab, in welchem Ausmaß das Neodym im Allylkomplex für eine π-Koordination des Butadiens zugänglich ist, die entweder einzählig (η^2) in der single-*trans* oder zweizählig (η^4) in der single-*cis*-Konfiguration durch Ion-Quadrupol-Wechselwirkung unter Ligandenverdrängung erfolgen kann.

Im Tris(allyl)-Komplex **1a** oder **1b** sind alle drei Allylanionen katalytisch aktiv. Auf diese Weise werden drei Polybutadienkettengliederung [7], deren Doppel-

bindungen ebenfalls jeweils eine Koordinationstelle am Nd(III) besetzen und die erforderliche Butadienkoordination für den Einschubschritt erschweren können. Die katalytische Aktivität ist deshalb nur relativ gering und wird in **1a** durch das vorhandene Dioxan zusätzlich erniedrigt. Aus sterischen Gründen kann die Butadienkoordination möglicherweise nur einzählig in der *single-trans*-Konfiguration erfolgen. Dann führt die Einschubreaktion in die Allyl-Neodym-Bindung gemäß der *anti-cis*-/syn-*trans*-Korrelation [4] zu einer neuen Butenylgruppe in der *syn*-Konfiguration, aus der im nächsten Einschubschritt eine *trans*-Doppelbindung resultiert, wenn, wie vorauszusetzen ist, die *anti-syn*-Isomerisierung deutlich langsamer als die Einschubreaktion erfolgt. Die *trans*-Selektivität von **1a** und **1b** wird damit auf die durch die Koordinationsverhältnisse im Tris(polybutadienyl)-Komplex bedingte η^2 -Koordination des Butadiens in der *single-trans*-Konfiguration zurückgeführt.

Bei Zugabe der aluminiumorganischen Lewis-Säuren MAO oder Al^iBu_3 kann aus **1a** bzw. **1b** durch Abspaltung von zwei Allylanionen ein Mono(allyl)neodym-Komplex gebildet werden, in dem die koordinative Absättigung durch schwächer gebundene Sauerstoff- und/oder Alkylbrücken eine zweizählige Butadienkoordination in der *single-cis*-Konfiguration ermöglicht. Dann ergibt sich durch Einschubreaktion eine *anti*-Butenylgruppe und, wenn diese nicht zur *syn*-Form isomerisiert, daraus anschließend eine *cis*-Doppelbindung. Beide Cokatalysatoren führen praktisch zu einer gleich hohen *cis*-Selektivität von 80 bzw. 85%. Das MAO bewirkt jedoch eine um den Faktor 20 höhere Umsatzzahl, die aus einer größeren Konzentration des katalytisch aktiven Butadienkomplexes infolge besserer Zugänglichkeit des Neodyms im MAO-haltigen Katalysatorkomplex resultieren kann.

Beim Übergang von **1a** zu **2a** wird mit der Einführung des C_5Me_5 -Anions die Koordinationszahl 8 erreicht und dadurch die für die Katalyse erforderliche Butadienkoordination am Neodym unterbunden. Erst wenn durch den Zusatz von MAO ein Allylanion abgespalten wird, ist die Butadienkoordination am Neodym möglich. Die resultierende sehr hohe katalytische Aktivität läßt auf relativ günstige Bildungsbedingungen für den katalytisch aktiven Butadienkomplex schließen, wobei der Anstieg der *cis*-Selektivität mit abnehmender Nd-Konzentration durch eine zunehmende η^4 -*cis*-Koordination des Butadiens als Folge einer Gleichgewichtsverschiebung verstanden werden kann.

Im kationischen Komplex **3a** verhindern die durch Ionen-Dipol-Wechselwirkung stärker koordinierten THF-Liganden und möglicherweise auch das zur π -Koordination befähigte Teträphenylborat-Anion [13] die Butadienkoordination, so daß, bedingt auch durch die ungünstigen Löslichkeits- und Stabilitätsverhältnisse,

kein katalytisch aktiver Komplex gewonnen werden konnte.

7. Experimenteller Teil

Alle Arbeiten erfolgten unter sorgfältigem Ausschuß von Luft und Feuchtigkeit unter gereinigtem Argon als Schutzgas. Die verwendeten Lösungsmittel (Tetrahydrofuran, Dioxan, Toluol, *n*-Hexan) wurden über Natrium-Benzophenon bis zum Auftreten der violetten Farbe des Dinatriumbenzophenons am Rückfluß gekocht und vor Gebrauch unter Argon frisch abdestilliert. Das für die Polymerisationsversuche verwendete Butadien wurde aus der Druckgasflasche bei -40°C in ein Schlenkgefäß kondensiert, dann bei Zimmertemperatur acht Stunden über Natriumtetraethylaluminat am Rückfluß gekocht und zur Verwendung in eine ausgeflamte Vorlage frisch abdestilliert.

Folgende Verbindungen standen als handelsübliche Produkte zur Verfügung: Neodympulver-40 mesh (Aldrich), wasserfreies Neodym(III)-chlorid (Aldrich), Pentamethylcyclopentadien (Aldrich), Allyliodid (Aldrich), Magnesiumspäne für Grignardreaktionen (Aldrich), Methyliodid (Aldrich), Trimethylammoniumchlorid (Aldrich), Natriumteträphenylborat (Aldrich). Butadien wurde uns freundlicherweise von der Firma DOW Chemicals, Werk Schkopau, zur Verfügung gestellt.

Zur Bestimmung des Neodymgehaltes der Verbindungen wurde eine Probenmenge unter Argon in dünnwandige Glaskölbchen eingewogen. Nach Zerschlagen des Probenkölbchens unter stark verdünnter Salzsäure und Auflösen der Verbindungen wurde der Metallgehalt durch indirekte komplexometrische Titration mit 0,02 molarer Komplexon-III-Lösung gegen Xylenolorange bei pH 5–6 und Rücktitration mit 0,02 molarer Bleinitrat-Lösung bestimmt. Zur Bestimmung des Allylgehaltes der Verbindungen wurde das bei der Protolyse entweichende Propen aufgefangen und das Volumen mittels einer temperierbaren Gasbürette bestimmt. Die Berechnung der Propenmenge erfolgte mittels Zustandsgleichung für ideale Gase unter Abzug des entsprechenden Lösungsmitteldampfdrucks. Die quantitative Bestimmung des Chlorgehaltes erfolgte nach der Methode von Volhard–Caldwell nach Auflösen der Verbindung in verdünnter Salpetersäure.

Die ^1H -NMR-Spektren wurden mit einem Spektrometer Varian Gemini 300 BB (300 MHz) in ketyliertem THF- d_8 bei Zimmertemperatur aufgenommen. Die Aufnahme sämtlicher IR-Spektren zur Mikrostrukturbestimmung der Polymere erfolgte mit dem Gerät der Firma Perkin Elmer 16F-PC. Dazu wurden die Polymerproben in Schwefelkohlenstoff gelöst und zwischen KBr-Küvetten im Wellenzahlenbereich von 1200 bis 400 cm^{-1} vermessen. Die quantitative Auswertung

erfolgte nach Literaturangaben unter Verwendung empirisch korrigierter Extinktionskoeffizienten [14,15].

7.1. Darstellungsvorschriften

7.1.1. $NdI_3 \cdot 3,5THF$

In einem 1 l Dreihalskolben mit aufgesetztem Rückflußkühler, Tropftrichter und Argonzuleitung werden 25 g (0,17 mol) Neodympulver-40 mesh in 300 ml THF suspendiert. Zum Start der Reaktion werden unter Rühren ca. 3 ml Methyleniodid bei Raumtemperatur zudosiert und die Mischung auf 60°C erwärmt. Nach dem Anspringen der Reaktion, erkennbar an einer auftretenden Trübung der Lösung, werden die restlichen 22 ml (insgesamt 25 ml; 83,2 g; 0,31 mol) Methyleniodid zügig zugegeben und die Suspension fünf Stunden am Rückfluß gekocht. Anschließend wird auf –40°C abgekühlt, der entstandene graue Feststoff über eine Umlauffritte abfiltriert und mit 500 ml frischem THF extrahiert. Zur Isolierung wird die erhaltene Suspension über Nacht bei –40°C gekühlt, dann der Feststoff abfiltriert und zwei Stunden bei Raumtemperatur im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 101 g (75% d. Theorie), hellblauer kristalliner Feststoff.

7.1.2. C_3H_5MgI -Grignardreagenz

In einem 1 l Dreihalskolben mit aufgesetztem Rückflußkühler, Tropftrichter und Argonzuleitung werden 24 g (1 mol) Magnesiumspäne mit 180 ml getrocknetem Diethylether bedeckt und auf 0°C abgekühlt. Dazu werden 3 ml Allyliodid gegeben und nach Anspringen der Reaktion, erkennbar an einer auftretenden Trübung der Reaktionsmischung, wird auf –15°C abgekühlt und weitere 43 ml (insgesamt 0,5 mol) Allyliodid, verdünnt mit 120 ml Diethylether, innerhalb von 1,5 Stunden tropfenweise zudosiert. Nach beendeter Zugabe wird zur Vervollständigung der Reaktion noch eine Stunde bei –15°C gerührt, dann das Kühlbad entfernt und langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Die erhaltene dunkelgraue Grignard-Lösung wird vom restlichen Magnesium dekantiert und ihr Gehalt durch acidimetrische Titration nach Protolyse in Wasser mit 0,1 normaler Salzsäure gegen Methylrot bestimmt.

Ausbeute: 50% bezogen auf Allyliodid.

7.1.3. $Nd(\pi-C_3H_5)_3 \cdot C_4H_8O_2$ (**1a**)

In einem Schlenkgefäß werden 20 g (25,74 mmol) $NdI_3 \cdot 3,5THF$ in 400 ml THF suspendiert und bei Raumtemperatur unter Rühren 116 ml (85 mmol) einer 0,73 molaren etherischen Allylmagnesiumiodid-Lösung tropfenweise im Verlaufe von 20 min zugegeben. Nach beendeter Zugabe werden von der nun grünen Suspension bei 30°C und vermindertem Druck ca. 150 ml Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand drei

Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend filtriert man das suspendierte $MgI_2 \cdot 6THF$ ab und engt die erhaltene klare gelbgrüne Lösung im Vakuum bei 35°C bis zur Trockne ein. Der zurückbleibende rotbraune Feststoff wird nun mit 80 ml Dioxan aufgenommen, die Lösung nochmals klar filtriert und anschließend das Lösungsmittel langsam im Vakuum bis auf ca. 5 ml eingeengt. Dabei scheidet sich Tris(allyl)neodym als Dioxanaddukt als kristalliner gelbgrüner Feststoff aus der Lösung ab. Zur Vervollständigung der Fällung werden unter kräftigem Rühren 50 ml Toluol zugegeben und die Suspension für zwei Stunden bei –40°C gekühlt. Danach wird der Feststoff abfiltriert und bei Raumtemperatur im Vakuum eine Stunde getrocknet.

Ausbeute: 7,3 g (80% d. Theorie), gelbgrüne Kristalle.

Analyse: Nd: gef.: 40,42%, ber.: 40,56%; Propen/Nd = 2,98.

7.1.4. $Nd(\pi-C_3H_5)_3$ (**1b**)

3 g (8,45 mmol) $Nd(C_3H_5)_3 \cdot \text{Dioxan}$ werden in 200 ml *n*-Hexan suspendiert und bei 40°C eine Stunde lang gerührt. Danach wird der feinteilige gelbgrüne Feststoff abfiltriert und 1 h bei Raumtemperatur im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 2,1 g (93% d. Theorie).

Analyse: Nd: gef.: 54,10%, ber.: 53,93%; Propen/Nd = 3,00.

7.1.5. $[Nd(\pi-C_5Me_5)(\pi-C_3H_5)_2 \cdot C_4H_8O_2]$ (**2a**)

1,73 g (4,87 mmol) $Nd(C_3H_5)_3 \cdot \text{Dioxan}$ wurden in 50 ml Dioxan gelöst und die erhaltene gelbgrüne Lösung auf 40°C erwärmt. Dazu wurden im Verlaufe von 5 min unter Rühren 0,76 ml (0,66 g, 4,87 mmol) Pentamethylcyclopentadien, gelöst in 10 ml Dioxan, tropfenweise zugegeben. Nach beendeter Zugabe wurde zur Vervollständigung der Reaktion noch zwei Stunden bei 40°C gerührt, dann auf Raumtemperatur abgekühlt und über eine G4-Fritte klar filtriert. Die klare Lösung wurde im Vakuum bei Raumtemperatur bis zur beginnenden Kristallisation eingeengt und danach soweit erwärmt, bis sich die Kristalle gerade wieder lösten. Bei sehr langsamer Abkühlung der Reaktionslösung erneut auf Raumtemperatur schieden sich rote Kristalle der angegebenen Zusammensetzung ab. Die Isolierung erfolgte durch Dekantieren.

Ausbeute: nicht bestimmt.

Analyse: Röntgenkristallstrukturanalyse.

7.1.6. $[Nd(\pi-C_5Me_5)(\pi-C_3H_5)_2 \cdot 0,7C_4H_8O_2]$ (**2b**)

Die Darstellung erfolgte gemäß der unter Section 7.1.5 angegebenen Verfahrensweise.

Zur Isolierung des Reaktionsproduktes wurde das Lösungsmittel im Vakuum bis auf ca. 2 ml abdestilliert und anschließend unter kräftigem Rühren 40 ml *n*-

Hexan zugegeben. Dabei fiel ein grüner, mikrokristalliner Feststoff aus, der abfiltriert und bei Raumtemperatur im Vakuum eine Stunde getrocknet wurde.

Ausbeute: 1,27 g (72% d. Theorie).

Analyse: Nd: gef.: 39,81%, ber.: 39,89%; Propen/ Nd = 1,92.

$^1\text{H-NMR}$: H_{anti} (4 Protonen) $-18,9$ ppm; H_{syn} (4 Protonen) $-2,2$ ppm; H_{methin} (2 Protonen) $+13,1$ ppm; $\text{H}_{C_5Me_5}$ (15 Protonen) $+5,7$ ppm.

7.1.7. $[\text{Nd}(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Cl}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})_5]\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\cdot\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ (**3a**)

0,94 g (2,65 mmol) $\text{Nd}(\text{C}_3\text{H}_5)_3\cdot\text{Dioxan}$ werden in 35 ml THF gelöst, die erhaltene gelbgrüne Lösung auf -20°C abgekühlt und anschließend 0,50 g (1,26 mmol; 0,48 Äquivalente) $\text{NdCl}_3\cdot 2\text{THF}$ fest zugegeben. Die erhaltene hellgrüne Suspension wird ca. eine Stunde bei -20 bis -5°C gerührt, wobei sich das suspendierte Neodymchlorid löst und eine klare grüne Lösung gebildet wird, zu welcher nach Erwärmen auf 0°C 1,50 g (3,97 mmol) Trimethylammoniumtetraphenylborat langsam fest zugegeben werden. Nach beendeter Zugabe läßt man auf Raumtemperatur erwärmen und rührt zur Vervollständigung der Reaktion die Mischung noch eine Stunde. Anschließend wird die grüne Reaktionslösung über eine G4-Fritte klar filtriert und die erhaltene klare Lösung bei 35°C und vermindertem Druck bis auf ca. 10 ml eingengt. Dabei scheidet sich das Reaktionsprodukt als grüner kristalliner Feststoff ab. Die Isolierung erfolgte durch Dekantieren.

Ausbeute: nicht bestimmt.

Analyse: Röntgenkristallstrukturanalyse.

7.1.8. $[\text{Nd}(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Cl}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})_{4,3}]\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ (**3b**)

Die Darstellung erfolgte gemäß Section 7.1.7 Nach einer Stunde Trocknung der abfiltrierten Kristalle bei Raumtemperatur im Vakuum wird eine hellgrüne, mikrokristalline Substanz der angegebenen Zusammensetzung erhalten.

Ausbeute: 2,85 g (80% d. Theorie).

Analyse: Nd: gef.: 16,17%, ber.: 16,01%; Cl: gef.: 4,21%, ber.: 4,18%; Propen/ Nd = 1,05.

8. Kristallographische Daten

Die vollständigen kristallographischen Daten für die Strukturanalysen sind im Cambridge Crystallographic

Data Centre unter der Nr. CCDC148445 für die Verbindung $[\text{Nd}(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{C}_3\text{H}_5)_2\cdot\text{C}_4\text{H}_8\text{O}]$ (**2a**) und der Nr. CCDC148446 für die Verbindung $[\text{Nd}(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Cl}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})_5]\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\cdot\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ (**3a**) hinterlegt. Kopien dieser Angaben sind kostenlos erhältlich von The Director, CCDC, 12, Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK (Fax: +44-1223-336033; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk oder <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Anerkennung

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG), dem Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie (BMBF) und dem Fonds der Chemischen Industrie (FCI) für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- [1] R. Taube, J. Langlotz, J. Sieler, T. Gelbrich, K. Tittes, J. Organomet. Chem. 597 (2000) 92.
- [2] R. Taube, H. Windisch, S. Maiwald, Macromol. Symp. 89 (1995) 393.
- [3] R. Taube, H. Windisch, S. Maiwald, H. Hemling, H. Schumann, J. Organomet. Chem. 513 (1996) 49.
- [4] R. Taube, G. Sylvester, Stereospecific polymerization of butadiene and isoprene. In: B. Cornils, W.A. Herrmann (Eds.), Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds, vol. 1, VCH, Weinheim, 1996, S. 280–318.
- [5] R. Taube, H. Windisch, H. Hemling, H. Schumann, J. Organomet. Chem. 555 (1998) 201.
- [6] S. Maiwald, R. Taube, H. Hemling, H. Schumann, J. Organomet. Chem. 552 (1998) 195.
- [7] R. Taube, Catalytic Reaction mechanisms and structure–reactivity relationships in the stereospecific butadiene polymerization. In: W. Kaminsky (Ed.), Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization, Springer, Berlin, 1999, S. 531–547.
- [8] G.M. Sheldrick, SADABS, Program for Scaling and Correction of Area Detector Data, University of Göttingen, Germany, 1997.
- [9] G.M. Sheldrick, SHELXS 97, Program Used to Solve Structure, University of Göttingen, Germany, 1997.
- [10] G.M. Sheldrick, SHELXS 97, Program Used to Refine Structure, University of Göttingen, Germany, 1997.
- [11] R. Taube, S. Maiwald, J. Sieler, J. Organomet. Chem. 513 (1996) 37.
- [12] S. Maiwald, H. Weißenborn, H. Windisch, C. Sommer, G. Müller, R. Taube, Macromol. Chem. 198 (1997) 3305.
- [13] C. Schaverien, Adv. Organomet. Chem. 36 (1994) 313.
- [14] E.O. Schmalz, W. Kimmer, Z. Anal. Chem. 181 (1961) 229.
- [15] M. Kraft, Struktur und Absorptionsspektroskopie der Kunststoffe, VCH, Weinheim, 1973, S. 93.