

Oberflächenverbindungen von Übergangsmetallen. XLI [1]

Darstellung und Eigenschaften von Chromorganen aus Phillips-Katalysatoren und Ethylen

Q. Xing, W. Milius und H. L. Krauss*

Bayreuth, Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität

J. Blümel, H. Hilbig, F. H. Köhler und W. Strauß

München, Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität

G. Bayreuther

Regensburg, Institut für angewandte Physik der Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 14. September 1998

Inhaltsübersicht. Bei der Umsetzung von reduzierten Phillips-Katalysatoren mit Ethylen bei 300 °C wird der Katalysator nach kurzer Zeit deaktiviert; gleichzeitig entstehen trägergebundene Chrom-Organyle. Diese können vom Silicagel-Träger mit HCl und anderen Säuren gespalten und mit CH₃OH extrahiert werden. Durch Chromatographie werden Fraktionen von Organochrom-Verbindungen erhalten, die sich um CH₂-Einheiten unterscheiden. XPS-, ¹/₂H-NMR- und Massenspektren sowie magnetische Messungen beweisen, daß Homologe des Typs (R_nCp)CrCl₂(CH₃OH)

(R_nCp = alkyliertes Cyclopentadienyl) vorliegen. Der R_nCp-Ligand bildet sich durch oxidative Verknüpfung, – ggf. unter CC-Spaltung – von Chrom-gebundenem Olefin. Gemäß UV/Vis- und Massenspektren können Cl⁻ und CH₃OH durch andere Anionen und Donormoleküle ersetzt werden. Ohne Donor werden zweikernige, Cl-verbrückte Moleküle erhalten, von denen [(1,2,3-Me₃Cp)CrCl₂]₂ durch Kristallstrukturanalyse gesichert wurde. Einwirkung von O₂ führt reversibel zu Chrom(V)-Derivaten vom Typ (R_nCp)Cr(O)Cl₂.

Surface Compounds of Transition Metals. XLI [1]

Preparation and Properties of Organochromium Compounds by Reaction of Phillips Catalysts with Ethylene

Abstract. Reaction of reduced Phillips catalysts with ethylene at 300 °C deactivates the catalyst; supported organochromium compounds are formed. These can be cleaved from the silica support by HCl and other acids, and transferred into solution by extraction with CH₃OH. Chromatography yields fractions of organochromium compounds which differ by CH₂ moieties. XPS, ¹/₂H NMR, and mass spectra as well as magnetic measurements prove that an ensemble of (R_nCp)CrCl₂(CH₃OH) (R_nCp = alkylated cyclopentadienyl) has been formed. The R_nCp ligand results from a chromium-assisted oxidative coupling of the olefin with or without CC-cleavage. According to

UV/Vis and mass spectroscopy Cl⁻ and CH₃OH can be substituted for other anions and donor molecules. Without a donor dinuclear, Cl-bridged molecules are obtained, of which [(1,2,3-Me₃Cp)CrCl₂]₂ was established by crystal structure analysis. Reaction with O₂ reversibly leads to chromium(V) compounds of the type (R₂Cp)Cr(O)Cl₂.

Keywords: Surface compounds; cyclopentadienyl complexes; organochromium complexes; Phillips catalysts; crystal structure; magnetic measurements; NMR-spectroscopy; reversible oxygen absorption.

1 Einleitung

Wie schon früher berichtet, setzen sich reduzierte Phillips-Katalysatoren, d. h. Chrom(II,III)-Oberflächenverbindungen auf Silicagel [2, 3] mit Ethylen bei

höherer Temperatur in einer Redoxreaktion unter Bildung von Organochromverbindungen um; gleichzeitig werden die Katalysatoren bezüglich der Olefinpolymerisation inaktiv [4]. Bei dieser Reaktion ändert sich die Farbe des Katalysators von violett nach blaugrün (Abb. 1), ein Teil der Chromspezies („Cr^{II}A“) wird oxidiert, während die restlichen unberührt bleiben [4 a–d]. Als Reduktionsprodukte bilden sich H₂ sowie niedere Alkane (CH₄ bis n-C₄H₁₀) [4 c, d, g–i].

* Prof. Dr. H. L. Krauss
Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität
D-95440 Bayreuth

Nach der Reaktion liegen Chrom-Oberflächenspezies vor, die durch HCl-Gas vom Silicagel abgespalten und mit Methanol, Aceton oder anderen Donor-Lösungsmitteln gelöst werden können. Nach Entfernen des Lösungsmittels hinterbleibt ein tiefblaues Öl, aus dem sich chromatographisch grüne (solvatisiertes CrCl_2) und farblose (Kohlenwasserstoff-) Verunreinigungen entfernen lassen [4 a–g, j]. Wie neuere Übersichten zeigen [5] gibt es über die ablaufenden Reaktionen, insbesondere über die Bildung von Organochromfragmenten, nur wenige gesicherte Ergebnisse.

Kürzlich gelang es, das Hauptprodukt der genannten Reaktion durch HPLC in Fraktionen homologer Produkte zu trennen, die sich um jeweils 14 Masseneinheiten unterscheiden [4j]. Ziel der vorliegenden Arbeit war es, diese Fraktionen durch verschiedene analytische Methoden genauer zu charakterisieren.

2 Ergebnisse

2.1 Umsetzung und chromatographische Trennung

Im Phillips-Katalysator-System reagieren sowohl Oberflächen-Chrom(VI)- als auch -Chrom(II)-Verbindungen mit Ethylen unter Bildung Träger-gebundener Chromorganyle [4 b, d, j]. Im ersten Fall sind hohe Temperaturen nötig; im hier untersuchten zweiten Fall beginnt die Reaktion bei 120°C , bei 300°C läuft sie optimal [4 d, e]. Das eingesetzte Edukt enthält überwiegend (ca. 85%) ein Ensemble von zwei Oberflächen-Chrom(II)-Komponenten [3 e], von denen sich eine (Oberflächen- Cr^{IIA}) quantitativ mit Ethylen umsetzt [4 d], während die andere (Oberflächen- Cr^{IIB}) offenbar unverändert bleibt. Da der Katalysator bei der Reaktion deaktiviert wird, ist Oberflächen- Cr^{IIA} also einerseits mit der Polymerisations-aktiven Spezies verknüpft, andererseits ist es der Vorläufer der Chromorganyle.

Da sich die Chromorganyle während der Polymerisation bilden, wird keine einheitliche Verbindung erhalten, sondern ein Gemisch von Homologen, die sich im einfachsten Fall durch die Zahl der eingebauten Ethylenmoleküle unterscheiden sollten. Die Mindestzahl ist vier C_2H_4 -Bausteine pro Chromorganyl [4 d, e]; Versuche die Zahl der Homologen durch Variation der Umsetzungsbedingungen (Temperatur, Ethylenpartialdruck, Reaktionszeit) zu verringern waren nicht erfolgreich. Auch nach der Abspaltung der Organochrom-Fragmente vom Träger durch HCl trat bei deren Extraktion mit polaren Lösungsmitteln (Methanol, THF Aceton usw.) keine Bevorzugung von Verbindungen mit wenigen CH_2 -Bausteinen auf, die Chromorganyle wurden vielmehr quantitativ extrahiert [4 d–f]. Daraus folgt, daß unterschiedlich lange Kohlenwasserstoff-Substituenten für die Löslichkeit keine Rolle spielen.

Fortschritte brachte die Chromatographie mit Do-

nor-Solventien, wodurch sowohl homologe Chromorganyle getrennt als auch (durch Zersetzung entstandene) Begleitstoffe (CrCl_2 , CrCl_3 , rein organische Produkte) entfernt werden konnten. Der Nachweis der Fraktionen erfolgte durch Lichtabsorption simultan bei 625 nm (blau) und 254 nm (farblos); trotz Optimierung der HPLC-Bedingungen konnte eine starke Überlappung der homologen Fraktionen nicht vermieden werden. Von den blauen Fraktionen wurden bei jedem Maximum, jeder Schulter und dem Ende der letzten Fraktion UV/Vis- und Massenspektren aufgenommen. Dabei erwiesen sich alle optischen Spektren als identisch mit dem des eingesetzten Gemisches und sehr ähnlich dem Spektrum c in Abb. 1. Die letzte blaue Fraktion enthielt das Chromorganyl mit dem kleinsten Molgewicht bei einem C/Cr-Verhältnis von 8, (künftige Bezeichnung: C_8 -Fraktion), für die anderen Fraktionen ergaben sich Werte von 9, 10, 11, 12 und 13 [4f]. Das Auftreten ungerader C/Cr-Verhältnisse beweist, daß nicht nur intaktes Ethylen in die Chromorganyle eingebaut wird, sondern daß vor oder beim Einbau auch eine C–C-Spaltung auftreten kann. Die quantitative Auswertung ergab, daß Verbindungen mit ungeradzahligem C/Cr-Verhältnis zu etwa 10% weniger vertreten waren als mit geradzahligem. Es sei erwähnt, daß das Massenspektrum ungetrennter Chromorganylgemische ähnliche Informationen liefert [4 b, e]. Eine analog strukturierte Gruppe von Fraktionen wurde auch von den organischen Zersetzungsprodukten erhalten [4 f, Abb. 6].

Eindampfen der blauen Fraktionen zur Trockene und Erhitzen oder Sublimation [4 d] führten zu blau-grünen, solvensfreien und – wie die weiteren Untersuchungen zeigten – zweikernigen Organochrom-Verbindungen. Diese können durch Donor-Solventien wieder gespalten oder in anderen Solventien wie z. B. Toluol unverändert gelöst werden. Belege dafür liefern die folgenden Abschnitte.

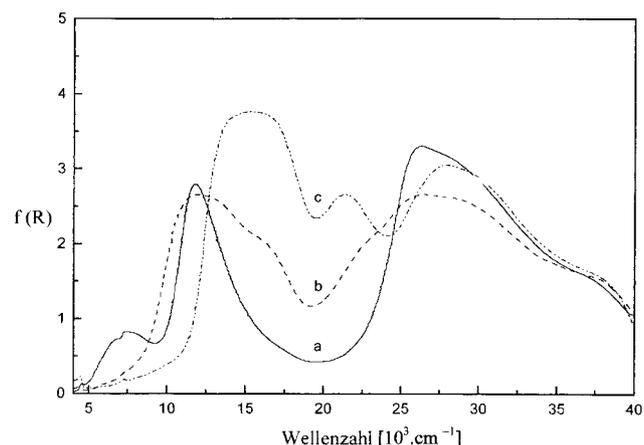


Abb. 1 UV/Vis-Spektren von Oberflächenchrom (vgl. 4.1) auf Silicagel: (a) Ausgangsprodukt unter Argon (hellgrün); (b) nach Zugabe von Ethylen bei Raumtemperatur (violett); (c) nach Reaktion mit Ethylen bei 300°C (tief blaugrün).

2.2. NMR-Spektroskopie

Die charakteristische blaue Farbe der Chromorganyle erinnerte an Halbsandwichkomplexe des Typs CpCrX_2D (Cp = Cyclopentadienyl, X = Halogen, D = Donor), die erstmals von Fischer et al. [6] erhalten wurden. Auch diese Verbindungen spalten in einer Gleichgewichtsreaktion gemäß $2 \text{CpCrX}_2(\text{Donor}) \rightleftharpoons [\text{CpCrX}_2]_2 + 2 \text{Donor}$ schwache Donoren ab. Dabei wird ein Farbwechsel von blau nach grün beobachtet, ähnlich dem oben für unsere Chromorganyle beschriebenen. Am Gleichgewicht sind Cr^{III} -Komplexe beteiligt, die drei ungepaarte Elektronen pro Chrom und charakteristisch verschobene NMR-Banden haben [7]. Zum Beispiel erscheint das $^1\text{H-NMR}$ -Signal der Cp-Protonen von $\text{CpCrCl}_2(\text{Donor})$ bei 305 K im Bereich $250 \pm 20 \text{ ppm}$ bei hoher Frequenz. Die korrespondierende Zweikernverbindung ist antiferromagnetisch und an der verminderten Signalverschiebung der Cp-Protonen (nahe 150 ppm bei 305 K) leicht zu erkennen (Abb. 2).

Im Hinblick auf das vorliegende Problem wurden zunächst $\text{CpCrCl}_2(\text{CH}_3\text{OH})$ und $(\text{MeCp})\text{CrCl}_2(\text{CH}_3\text{OH})$ durch Reaktion von Cyclopentadien und Methylcyclopentadien mit Oberflächen-Chrom(II) hergestellt. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren dieser Verbindungen sind in Abb. 2 wiedergegeben. Für $\text{CpCrCl}_2(\text{CH}_3\text{OH})$ erscheint das Cp-Signal im erwarteten Bereich mit der paramagnetischen Verschiebung (siehe Experimentelles) $\delta^{\text{para}} = 248$. Die Methylprotonen des Donors CH_3OH sind zum Chrom γ -ständig und damit analog zu H2/5 des Donors in $\text{CpCrCl}_2(\text{THF})$, wofür

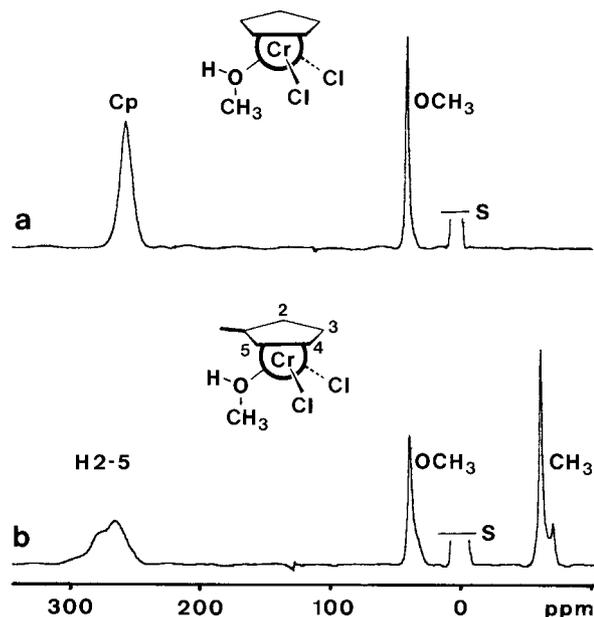


Abb. 2 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $\text{CpCrCl}_2(\text{CH}_3\text{OH})$ (a) und $(\text{MeCp})\text{CrCl}_2(\text{CH}_3\text{OH})$ (b) gelöst in $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ bei 305 K. S = Solvens sowie diamagnetische Verunreinigungen. Die ppm-Skala ist willkürlich relativ zu TMS angegeben, δ^{para} -Werte sind daher nicht direkt ablesbar.

$\delta^{\text{para}} = 31.8$ gefunden wurde [7b]. In guter Übereinstimmung damit ergibt sich für das Chrom-gebundene CH_3OH $\delta^{\text{para}} = 33.7$. β -ständige Protonen weisen extrem breite Signale mit $\delta^{\text{para}} > 1200$ auf, die nur mit $^2\text{H-NMR}$ -Spektroskopie registrierbar sind [7c, e]. Dementsprechend konnten die OH-Protonen nicht lokalisiert werden.

Dieser Befund wird durch das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $(\text{MeCp})\text{CrCl}_2(\text{CH}_3\text{OH})$ bestätigt. Die Protonen 2–5 liefern zwei Signale ($\delta^{\text{para}} = 259$ und 272); gegenüber dem Cp-Komplex tritt ein neues Signal auf ($\delta^{\text{para}} = -66.2$), das der CH_3 -Gruppe des MeCp-Liganden zugeordnet werden muß; das Signal des Donors CH_3OH ist mit $\delta^{\text{para}} = 32.9$ sehr ähnlich verschoben wie im Cp-Komplex. Weitere kleine Signale (bei -70 ppm und als Schulter bei 30 ppm) die auch bei analysenreinem $(\text{MeCp})\text{CrCl}_2(\text{CH}_3\text{OH})$ auftreten, dürften zu nicht näher untersuchten Isomeren gehören. Als diagnostisch besonders günstig erweist sich somit der Signalverschiebungsbereich bei 30 und -60 ppm , während die Signale bei 250 ppm schwerer registrierbar sind und stark überlappen.

An Hand dieser Ergebnisse wurde die Fraktionierung der blauen Chromorganyle (Abschnitt 2.1) im Bereich $\pm 100 \text{ ppm}$ genauer verfolgt (Abb. 3). Abb. 3 zeigt das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rohprodukts. Neben einer größeren Menge organischer Bestandteile,

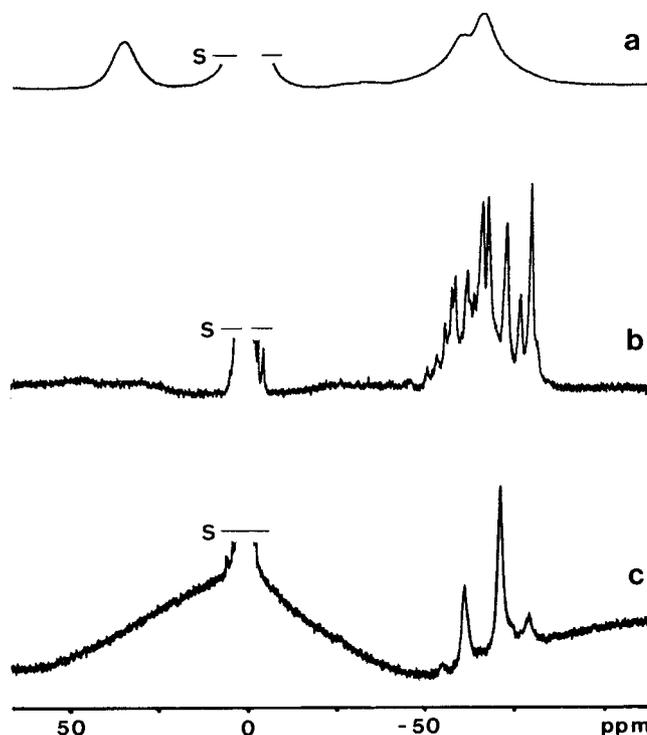


Abb. 3 NMR-Spektren der blauen Chromorganyle bei 305 K in $[\text{D}_6]\text{Aceton}$. (a) $^1\text{H-NMR}$, eingesetztes Olefin: C_2H_4 , Ablösung mit CH_3OH ; (b) $^2\text{H-NMR}$, eingesetztes Olefin C_2D_4 , Ablösung mit CH_3OH ; (c) wie (a), nach chromatographischer Reinigung und Entfernen von Methanol. S und Skala wie in Abb. 2.

deren Signale abgeschnitten wurden (S), finden sich Chrom-gebundenes CH_3OH ($\delta^{\text{para}} = 33.0$) und Protonen, die in β -Stellung zum Cp-Ring stehen ($\delta^{\text{para}} = -58.9$ und -65.0). Diese Signale sind erheblich breiter als in Abb. 3, was auf mehrere sich überlappende Signale hindeutet. Eine wesentlich bessere Signalauflösung war von $^2\text{H-NMR}$ -Spektren zu erwarten [7c, e]; daher wurden weitere Versuche mit deuteriertem Ethylen durchgeführt. Tatsächlich zeigt das Spektrum in Abb. 3b im Bereich -40 bis -90 ppm zahlreiche Signale. Sie müssen alle von Alkylsubstituenten R am Cp-Liganden stammen und deuten auf die Bildung von verschiedenen Isomeren des Typs $(\text{R}_n\text{Cp})\text{CrCl}_2(\text{CH}_3\text{OH})$ hin. Es sei angemerkt, daß in Abb. 3b für den Donor CH_3OH kein Signal erscheint, weil mit undeuteriertem Methanol gearbeitet wurde. Ein Vergleich der Abbildungen 3a und 3b zeigt, daß, unbeschadet der unterschiedlichen Signalauflösung, verschiedene präparative Ansätze zu verschiedenen Isomerenverhältnissen führten.

Nach der chromatographischen Trennung der blauen Chromorganyle wurde aus dem „Schwanz“ der C_8 -Fraktion ein Produkt erhalten, das nach Entfernen der Solventien (einschließlich Donor) und Auflösen in $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ das Spektrum in Abb. 3c ergab. Das Signalmuster ($\delta^{\text{para}} = -61.9$ und -71.9) ist mit einem Cp-Liganden vereinbar, der drei Methylgruppen trägt. Demnach sollte $(1,2,3\text{-Me}_3\text{Cp})\text{CrCl}_2(\text{CD}_3\text{COCD}_3)$ oder $(1,2,4\text{-Me}_3\text{Cp})\text{CrCl}_2(\text{CD}_3\text{COCD}_3)$ vorliegen, wobei der Donor kein Signal ergibt. Wie die zusätzlichen kleinen Signale zeigen, enthielt die Probe noch mindestens ein weiteres Isomer in geringer Menge. Ethyl-Substituenten an Cp lassen sich nicht prinzipiell ausschließen; das entsprechende Signal wäre bei $\delta = 0.2$ ppm rel. zu TMS zu erwarten [7b], würde hier jedoch in den Signalen von geringfügigen diamagnetischen Verunreinigungen untergehen.

2.3 SIMS-, XPS- und magnetische Messungen

An den mit Ethylen umgesetzten Katalysatoren wurden SIMS- und XPS-Messungen durchgeführt, um Informationen über eventuell gebildete Organometallverbindungen noch vor deren Abspaltung vom Träger zu erhalten. Im SIMS-Spektrum konnten zwar keine C-haltigen Fragmente, wohl aber Sekundärionen der Zusammensetzung SiCrO , SiCrO_2 , Cr_2O_3 und SiCr_2O_2 nachgewiesen werden.

Zur Messung der Bindungsenergien der Chrom-2p-Elektronen wurden von den gleichen Proben sowie von $(\text{CpCrCl}_2)_2$ und dem Ausgangskatalysator als Standard XPS-Spektren aufgenommen. Die Ergebnisse der Spektrenauswertung finden sich in Tab. 1. Die Werte für den Standardkatalysator liegen im erwarteten Bereich [8]; im Rahmen der Meßgenauigkeit bleiben Oberflächen-Cr^{II}B und Cr^{III} bei der Umsetzung mit Ethylen und HCl unverändert. Oberflä-

Tabelle 1 XPS-Ergebnisse

Probe	Cr-Typ ^{a)}	Cr _{2p 3/2} ^{b)}	Cr _{2p 1/2} ^{b)}	Gehalt in %
Standard-Katalysator	Cr ^{II} A	576.3	585.5	57
	Cr ^{II} B	577.1	586.7	19
	Cr ^{III}	577.6	587.1	24
nach Umsetzung mit Ethylen	Cr(org)	576.4	585.9	53
	Cr ^{II} B	577.1	586.7	17
	Cr ^{III}	577.6	587.1	30
nach Umsetzung mit HCl-Gas ^{c)}	Cr(org)	575.9	585.4	53
	Cr ^{II} B	577.1	586.7	17
	Cr ^{III}	577.6	587.1	30
$(\text{CpCrCl}_2)_2$	Cr(org)	575.9	585.4	100
$(\text{MeCpCrCl}_2)_2$	Cr(org)	575.9	585.4	100

^{a)} Cr^{II}A/B = gegenüber Ethylen reaktive/nicht reaktive Spezies; Cr(org) = Chromorganyl.

^{b)} Elektronenbindungsenergien in eV.

^{c)} Jedoch vor Extraktion der Chromorganyle aus dem Katalysator.

chen-Cr(II)A jedoch wandelt sich nach Aussage der Elektronenbindungsenergien schrittweise um: Nach Reaktionsende stimmen die Energien mit denen der Halbsandwich-Vergleichsmoleküle überein.

Die Messung der magnetischen Suszeptibilität wurde mit dem Gemisch der blauen Chromorganyle sowie mit der C_8 -Fraktion nach vorsichtigem Abziehen des Solvens Methanol durchgeführt. Wie Abb. 4 zeigt, wurde für beide Proben normaler Paramagnetismus gefunden. Aus der Steigung der Geraden ergaben sich magnetische Momente von 3.63 und 3.49 B.M. pro Chrom. Der Vergleich mit den reinen Spinmomenten von Chromionen (low-spin Cr^{II} und Cr^{IV} 2.83 B.M., Cr^{III} 3.87 B.M., high-spin Cr^{II} 4.90 B.M.) spricht für Cr^{III}-Verbindungen. Dieses Resultat ist mit dem Vorliegen von Halbsandwichverbindungen des Typs $(\text{R}_n\text{Cp})\text{CrCl}_2(\text{CH}_3\text{OH})$ vereinbar.

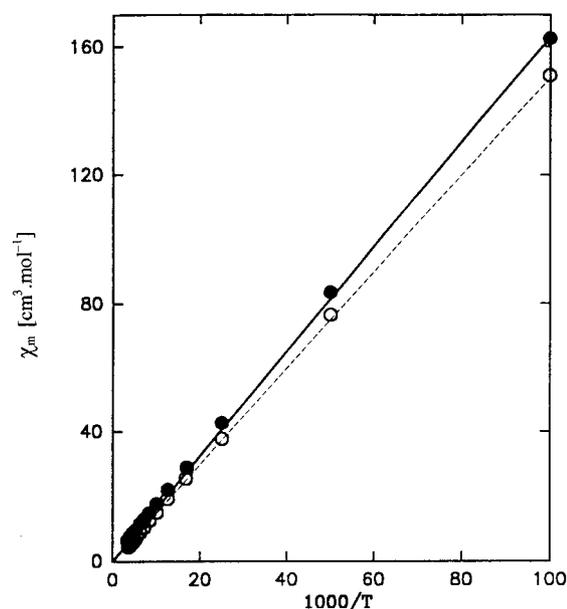


Abb. 4 Korrigierte magnetische Suszeptibilität als Funktion der inversen Temperatur.

• Chromorganylgemisch, ° C_8 -Fraktion.

2.4 Kristallstrukturanalyse

Der chromatographische „Schwanz“ C₈-Fraktion wurde für die Kristallzucht eingesetzt. Dazu wurde Methanol abgezogen und der verbleibende Feststoff in Toluol gelöst. Durch Einengen der Lösung bei -8 °C wurden nach drei Monaten zwei (monokline) Kristalle erhalten, von denen einer bei -100 °C verwertbare Röntgenreflexe lieferte. Aufgrund der Analyse lag das *trans*-Dimer von Dichloro(1,2,3-trimethylcyclopentadienyl)chrom vor (Abb. 5). Die Verbrückung erfolgt über zwei Chloro-Liganden, die mit den zwei Chromatomen im Rahmen der Standardabweichung ein Quadrat bilden. Darin betragen der mittlere Cr-μCl-Abstand 237.9 pm und der Cr-Cr-Abstand 336.4 pm. Näherungsweise senkrecht dazu steht die Ebene, in welcher die Bindungen zu den beiden übrigen Liganden liegen, dem terminalen Chlor (Cr-Cl = 229.4 pm, gemittelt) und dem Cyclopentadienyl (Cr-Cp-Ebene = 186.9 pm). Wie erwartet sind die Bindungsparameter denen von [CpCrCl₂]₂ und [(C₅Me)₅CrCl₂]₂ ähnlich [7 a, d].

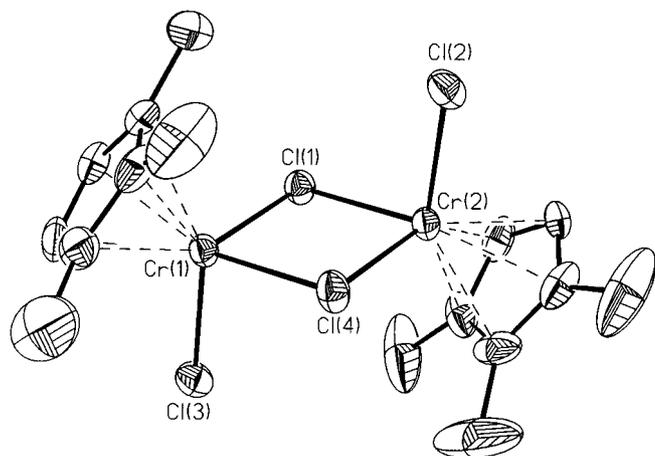


Abb. 5 Molekülstruktur von [(1,2,3-Me₃Cp)CrCl₂]₂ (ORTEP, H-Atome zur besseren Übersicht weggelassen)

2.5 Massenspektroskopie

Wie einleitend erwähnt, zeigten bereits die ersten Massenspektren der blauen Chromorganyle [4 b] eine Struktur, die auf das Vorkommen von ein- und zweikernigen Molekülen schließen ließ; es lagen Serien vom Molekülionen mit $\Delta m/z = 14$ (CH₂) vor. Dabei blieb offen, ob es sich bei den Peaks um genuine Ionen aus einem Gemisch von Organylen mit verschieden langen Polymerketten handelt oder ob die Serien durch Abspaltung von CH₂ erst im Massenspektrometer gebildet werden. Auch die Fraktionen der chromatographischen Trennung dieser Arbeit sind wegen der starken Überlappung massenspektroskopisch nicht einheitlich. Dagegen zeigte die MS-Analyse des Endes der C₈-Fraktion, daß hier eine einheit-

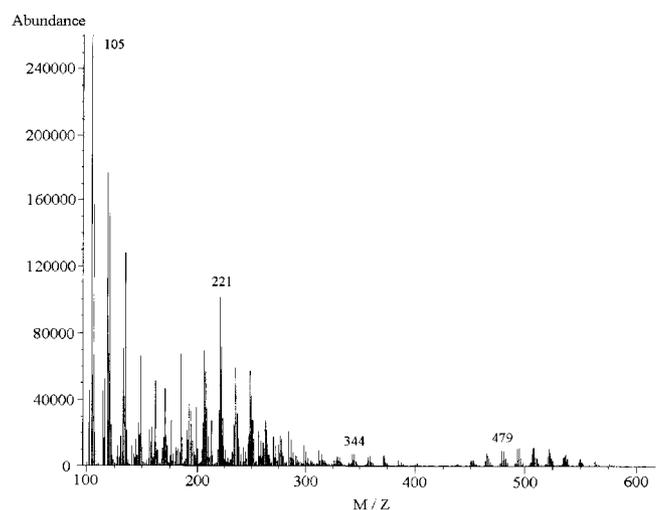
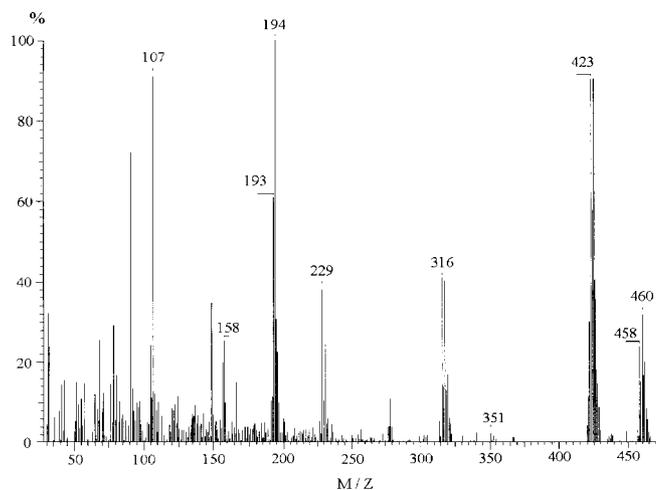


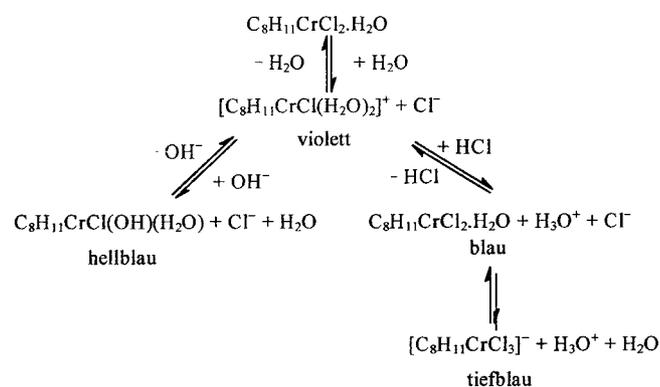
Abb. 6 Oben: Massenspektrum der C₈-Fraktion der HPLC-Trennung, unten: Massenspektrum der ungetrennten Chromorganyle.

liche Verbindung vorliegt (Abb. 6 oben). Daraus folgt, daß im MS-Muster der ungetrennten Gemische (Abb. 6 unten) der Massenabstand $\Delta m/z = 14$ auf das Vorliegen eines Ensembles homologer Verbindungen mit CH₂ als Aufbaueinheit zurückzuführen ist. Das bestätigt auch die Zuordnung der HPLC-Fraktionen zu einer Folge von homologen Komplexen, die sich jeweils um CH₂ unterscheiden.

In Abb. 6 oben gehört $m/z = 458$ zum Molekülion Cr₂Cl₄C₁₆H₂₂⁺. Das folgt aus dem experimentellen Isotopenmuster, das mit der Theorie gut übereinstimmt sowie aus dem Vergleich mit Tandem-Massenspektren [4 e]. Das Molekülion entspricht der strukturell gesicherten Verbindung [(1,2,3-Me₃Cp)CrCl₂]₂ (Abb. 5) – eine Bestätigung der bisherigen Ergebnisse. Die markanten Signalgruppen des Spektrums ergeben sich durch sukzessive Abspaltung von Cl, (R_nCp)CrCl₂ und HCl sowie durch verzweigte Abspaltung, die – ausgehend von $m/z = 423$ für (Cr₂Cl₃C₁₆H₂₂⁺) – durch Verlust von R_nCp-Ligand oder (R_nCp)CrCl abläuft [4 f].

2.6 Optische Spektroskopie, Austausch von Donor und Chlorid

Zur weiteren Charakterisierung der Komplexe dienen ihre UV/Vis- und IR-Spektren in Hexan, Benzol und Wasser. Unabhängig von der Anzahl der CH₂-Gruppen (Kettenlänge) zeigen die Verbindungen im UV/Vis-Bereich Maxima bei ca. 15.9×10^3 und 20.6×10^3 cm⁻¹. (Die exakte Lage der Maxima und Minima variiert etwas mit Art und Polarität des Lösemittels.) Die jeweiligen Extinktionskoeffizienten betragen in Methanol $263 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$ bzw. $97 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$. In Wasser ist die Lage der Maxima vom p_H-Wert abhängig (wechselnde Beteiligung von OH⁻, H₂O und X⁻ als Donor). Im IR-Spektrum zeigen die Chromorganyle in wässriger Lösung drei Banden unterhalb von 3000 cm⁻¹ mit Maxima bei 2966, 2930 und 2872 cm⁻¹. Sowohl die Lage als auch die Struktur der Banden entspricht den Werten, die bereits früher [4 d, f; 6] für in Methanol gelöste Cp-Chromorganyle erhalten wurden. Das spektroskopische Verhalten in Wasser läßt sich mit folgendem Schema verstehen:

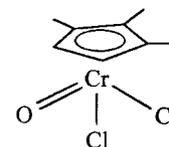


Das im Gleichgewicht abspaltbare Chloridion läßt sich gegen andere Anionen, z. B. [BPh₄]⁻ austauschen. Das Borat zeigt im Massenspektrum erwartungsgemäß einen (M + H)⁺-Peak mit $m/z = 514$ für Donorfreies [(C₈H₁₁)CrCl][BPh₄]. Auch andere Anionen konnten eingeführt werden. Dazu wurden die Chromorganyl-Fragmente vom Katalysatorträger nicht mit HCl, sondern mit H₂SO₄, CH₃COOH und CF₃COOH (jeweils wasserfrei) abgespalten. Nach chromatographischer Aufarbeitung ließen sich (C₈H₁₁)CrSO₄, (C₈H₁₁)Cr(OCOCH₃)₂ und (C₈H₁₁)Cr(OCOCF₃)₂ massenspektroskopisch nachweisen. Die UV/Vis- und die IR-Spektren stimmten mit den genannten Merkmalen der Chlorverbindungen überein.

2.7 Reaktion mit Sauerstoff

In trockenen, aprotischen, oxidationsstabilen Lösungsmitteln wie CH₂Cl₂ reagieren die blauen Chromorganylchloride mit O₂ unter Bildung einer roten Lösung. Setzt man die HPLC-Fraktion ein, die laut Voruntersuchung C₈H₁₁- und C₉H₁₃-Liganden enthält, so tre-

ten im Massenspektrum die Molekülonen von (C₈H₁₁)Cr(O)Cl₂ ($m/z = 245$) und (C₉H₁₃)Cr(O)Cl₂ ($m/z = 259$) auf. Das IR-Spektrum gleicht dem von (1,2,3-Me₃Cp)CrCl₂(Donor) und zeigt eine zusätzliche Bande bei 950 cm⁻¹, die wir einer Cr=O-Streckschwingung zuordnen. Das UV/Vis-Spektrum zeigt zwei Banden bei 17.8×10^3 und 20.1×10^3 cm⁻¹ sowie ein Minimum bei 12.5×10^3 cm⁻¹; es stimmt somit dem schon früher erhaltenen [9] und mit dem Spektrum von (C₅Me₅)Cr(O)Br₂ [10] überein. Aus diesen Experimenten folgt, daß die Chromorganyle unter den genannten Bedingungen zu Chrom(V)-oxoorganyle oxidiert werden. Im Fall der C₈-Fraktion ist folgende Struktur zu formulieren:



Im Hochvakuum oder unter Inertgas wird der Sauerstoff leicht wieder abgegeben; unter Rückbildung von [(1,2,3-Me₃Cp)CrCl₂]₂ (MS-Nachweis) geht dabei die Farbe der Lösung von rot in blau-grün über. Die entsprechende Umsetzung von Cr-Organyl mit O₂ in wässriger Lösung führt dagegen zur irreversiblen Zersetzung des Organyls. Es entstehen Cr^{III}-hydroxychlorid und Trimethyloxocyclopentadienol, letzteres im Gleichgewicht mit dem entsprechenden Trimethyldioxocyclopenten (qualitativer Nachweis durch IR-Spektroskopie und Reaktion mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin [4 f]).

3 Diskussion

Die Aufklärung der Reaktionsschritte im Phillips-Verfahren zur Polymerisation von Ethylen leidet darunter, daß heterogen unter hohem Druck gearbeitet wird und daß hochmolekulare, schwer lösliche Produkte entstehen. Kinetische Messungen und die Analyse des Produktspektrums unter systematischer Variation der Reaktionsparameter sind daher sehr erschwert. Um den bescheidenen Aufklärungsgrad des Verfahrens [5] zu verbessern, haben wir versucht, zu niedermolekularen Produkten zu gelangen. Der Einsatz längerer 1-Olefine [4 g-i, 11] führt zwar zu löslichen (Kamm-)Polymeren, niedere Molmassen werden dagegen auch bei höheren Reaktionstemperaturen [4 b, c] nicht erreicht: Ab ca. 120 °C und zunehmend bis 300 °C erhält man – neben niederen Alkanen und H₂ – trägergebundene Chrom(III)-organyle, die wegen ihrer tief blaugrünen Farbe gut zu beobachten sind [4 a-g, j]. Wie die Kapitel 2.1 und 2.6 zeigen, lassen sich diese Chromorganyle durch wasserfreie Säuren vom Träger abspalten und durch HPLC fraktionieren. Damit nun schien sich eine erste Möglichkeit zu eröffnen, über die Charakterisierung kleiner

Moleküle zu Aussagen über die ursprünglichen katalytischen aktiven Zentren zu kommen.

Der Zusammenhang mit den aktiven Zentren ist folgender. Im reduzierten Katalysator findet man Oberflächen-Cr^{II}A, -Cr^{II}B und -Cr^{III} sowie Cr₂O₃ [3 b, e, f, 4 e, 12, 13]; von diesen Spezies ist jedoch nur Oberflächen-Cr^{II}A hochreaktiv und reagiert mit Ethylen bei höherer Temperatur, bevorzugt bei 300 °C, quantitativ unter Bildung der beschriebenen Chromorganyle. Weil dabei die Polymerisationsaktivität verloren geht, ist zu schließen, daß die aktive Spezies oder ihr Precursor in Oberflächen-Cr^{II}A enthalten ist.

Bei der Bildung der Chromorganyle wird Oberflächen-Cr^{II}A oxidiert. Das folgt aus den XPS-Spektren, der magnetischen Suszeptibilität und den NMR-Spektren, die alle die Oxidationsstufe III belegen. Angesichts der Beständigkeit der Chromorganyle gegen Säuren (bei der Abspaltung vom Träger) war eine Cr-C- σ -Bindung unwahrscheinlich [4 e]. Statt dessen wurden durch Kristallstrukturanalyse und indirekt durch NMR-Spektroskopie π -gebundene Cp-Liganden nachgewiesen und die Chromorganyle als Halbsandwich-Komplexe vom Typ CpCrX₂ [6, 7 a, b, d] identifiziert, die entweder dimerisieren oder – in Gegenwart von Donorlösungsmitteln – CpCrX₂(Donor) bilden. Der Chromophor ist die CpCrX₂-Einheit, weswegen alle gemessenen UV/Vis-Spektren sehr ähnlich sind. Die Banden verschieben sich geringfügig mit dem Donor und X⁻ (= Cl⁻, CH₃COO⁻ und ¹/₂SO₄²⁻); die Substitution des Cp-Liganden hat kaum Einfluß.

Mittels HPLC und Massenspektroskopie wurde eine Serie von Halbsandwich-Komplexen nachgewiesen, die 8 bis 16 C-Atome pro Chrom enthalten. Laut Kristallstrukturanalyse enthält ein C₈-Isomer den 1,2,3-Me₃Cp-Liganden. Die NMR-Spektroskopie beweist, daß in der C₈-Fraktion auch andere Isomere des Cp-Liganden auftreten. Wir schließen daraus, daß die Serie von Chromorganylen, die sich laut Massenspektroskopie um CH₂-Einheiten unterscheiden, durch unterschiedliche Substitution der Cp-Liganden zustandekommt.

Überraschend ist die Bildung der alkylierten Cp-Liganden aus Ethylen, die insbesondere auch durch den Einsatz von C₂D₄ und ²H-NMR-Spektroskopie belegt wurde. Über die Übergangsmetall-vermittelte Synthese von Cp-Liganden aus Bruchstücken anderer Liganden wurde mehrfach berichtet [14], auch über die Bildung von 1,2,3-substituierten Derivaten [14 b, h, i]. Nach unserem Wissen ist die Bildung aus Ethylen jedoch neu.

Für einen möglichen Reaktionsweg gibt es Randbedingungen, die aus den oben beschriebenen Experimenten folgen. (a) Da zugleich H₂ und Alkane entstehen, können z. B. Alkine und 1,3-Diene beteiligt sein. (b) Es werden mindestens vier C₂-Bausteine pro Chrom verknüpft. (c) Es muß teilweise zur Spaltung von C₂-Bausteinen kommen, denn es werden in er-

heblichem Ausmaß auch Fraktionen mit einer ungeraden Zahl von C-Atomen pro Chrom beobachtet. Eine Spaltung von Alkin ist für die Entstehung (C₅Me₃)Cr-Einheiten bereits erwogen worden [14 a]. Außerdem wurden Carben- und Allylkomplexe sowie Metallacyklen als Intermediate diskutiert [4 h, i, 13 b, 15], wobei für Metallacyclohexatriene die Umwandlung in Cp-Metallkomplexe gut bekannt ist [16]. Für eine weitergehende Erörterung sind zusätzliche Experimente nötig.

Die beobachtete Reaktivität der Chromhalbsandwich-Derivate (R_nCp)CrX₂(Donor) beruht im wesentlichen auf der Austauschbarkeit von X⁻ gegen andere Säurereste und der Labilität des Donors; damit entspricht sie früheren Erfahrungen [5 c, 6, 7]. Besonders bemerkenswert ist die Reaktion mit O₂ zu Molekülen des Typs (R_nCp)Cr(O)X₂. Im Fall von (1,2,3-Me₃Cp)Cr(O)Cl₂ wurde nachgewiesen, daß der Sauerstoff unter Rückbildung von [(1,2,3-Me₃Cp)CrCl₂]₂ leicht wieder abgegeben wird. Verbindungen dieses Typs könnten somit als Sauerstoffüberträger unter milden Bedingungen in Frage kommen.

4 Experimentelles

Alle Arbeiten wurden, wenn nicht anders erwähnt, in Schlenktechnik unter Argon ausgeführt. Alle verwendeten Gase, Lösemittel und sonstigen Reagentien wurden sorgfältig von Sauerstoff und Wasser befreit; in der Regel geschah dies durch Einsatz von Oberflächen-Chrom(II) [3 a, e, 17], bei Olefinen von Oberflächen-Mangan(II) [17, 18]. Sauerstoff wurde mit Magnesiumperchlorat getrocknet.

4.1 Präparative Verfahren

Die Präparation von Oberflächen-Chrom(II) wurde bereits früher beschrieben [3 a–f, 17]. In der vorliegenden Arbeit wurden zur Optimierung des Gehalts von Oberflächen-Cr^{II}A die folgenden Parameter festgelegt. Träger: Kieselgel Merck 7733, Dotierung in wässriger Suspension mit CrO₃, Chromkonzentration im fertigen Präparat ca. 1%, Aktivierung bei 800 °C im Sauerstoffstrom über 1 Std., Reduktion bei 350 °C im CO-Strom für 1 Std. In dem resultierenden, hellgrünen Produkt hat das Chrom eine mittlere Oxidationszahl von 2,14 bis 2,24; der Oberflächen-Cr^{II}A-Anteil liegt bei etwa 75% des Oberflächen-Cr^{II} [12 a].

Die Umsetzung des so hergestellten Produkts mit Ethylen erfolgte im kg-Maßstab in einem Drehrohrofen bei 300 °C mit einem strömendem Ethylen/Argon-Gemisch (1:10 v/v) bei Atmosphärendruck. Sofort nach Zugabe des Olefins erfolgte ein Farbumschlag nach violett, dann innerhalb weniger Minuten nach tief blaugrün. Nach 80 min war die Reaktion beendet. Neben unverbrauchtem Ethylen fanden sich im Abgas n-Butene, n-Butan sowie geringe Mengen Propen, Methan und Butadien [4 f, 19]. Der Katalysator war nun inaktiv bezüglich der Polymerisation von Olefinen. Kleinere Ansätze (25 g) wurden in einer Wirbelbetanlage gefahren; die Umsetzung des Katalysators mit Ethylen-d₄ erfolgte stets im Wirbelbettverfahren in einer Umlaufanordnung

[4f]. – Die so hergestellten, trägergebundenen Chromorganyle wurden zunächst bei Raumtemperatur mit gasförmigem HCl vom Träger abgespalten; das (noch adsorbierte) Produkt färbte sich dabei dunkelblau. Eine analoge Abspaltung ließ sich durch Schwefelsäure, Essigsäure und Trifluoressigsäure erreichen. Durch Auswaschen mit Methanol oder anderen wasserfreien Donor-Lösemitteln wurde eine tiefblaue Rohlösung der Chromorganyle erhalten. Das zurückbleibende Kieselgel war durch beigemischtes Cr_2O_3 grün gefärbt. Aus der methanolischen Lösung ließen sich Cr^{II} - und Cr^{III} -chlorid sowie geringe Mengen an Kohlenwasserstoffen durch Chromatographie an einer Sephadex-Säule (LH-20, Pharmacia) weitgehend abtrennen (Laufmittel: Methanol). Weitere Beimischungen konnten durch Wechsel des Lösemittels (Wasser \rightarrow Hexan \rightarrow Methanol) entfernt werden. Bezogen auf die Gewichtszunahme der Katalysatoren bei der Umsetzung mit Ethylen lagen die Ausbeuten an den so gereinigten Chromorganylen bei 50% (Drehrohrofen) bis 85% (Wirbelbett).

Die weitere Reinigung und Fraktionierung erfolgte durch HPLC (GRAS-UV Var, Fa. Chrompak, Simultandektion der Extinktion bei 254 und 625 nm) mit Diol-Säulen (analytische Säule: Bischoff, $250 \times 4,6$ mm, präparative Säule: Merck 300×25 mm); Laufmittel n-Hexan/Ethanol mit linearem Gradienten, 1 ml/min (analytisch) bzw. 3.5 ml/min (präparativ). Alle Trennungen wurden bei Raumtemperatur unter Schutzgas (He) vorgenommen. Das Gerät erlaubte im stopped-flow-modus die Aufnahme von optischen Spektren und (nach Eindampfen) von Massenspektren der einzelnen Fraktionen.

Durch HPLC gereinigte Gemische der Chromorganyle wurden in wässriger Lösung mit Säuren und Basen umgesetzt (Austausch der Chlorid-Anionen). Ebenfalls in wässriger Lösung erfolgte die Einführung des voluminösen Anions Natriumtetraphenylborat. Makroskopische Kristalle des Salzes konnten nicht erhalten werden.

Die Umsetzung mit Sauerstoff wurde in Dichloromethan durchgeführt. Durch die Lösung der Organyle wurde ca. 2 Minuten trockener Sauerstoff geleitet und anschließend das geschlossene Reaktionsgefäß bis zur Farbänderung nach rot geschüttelt. Die rohe Produktlösung wurde sofort über eine Silicagel-Säule (Grace 952) chromatographiert. Die (rote) Lösung war nur unter Sauerstoff stabil. – Wurde eine wäßrige Lösung der Chromorganyle mit Sauerstoff umgesetzt, verfärbte sich die zunächst violette Lösung über rostrot nach grünblau; dabei schied sich ein rotbraunes, Chromfreies Öl ab. Dieses konnte IR-spektroskopisch als Keton charakterisiert werden (IR-Spektrum, Hydrazon-Bildung).

Als Vergleichssubstanzen wurden $[\text{CpCrCl}_2]_2$ und $[(\text{MeCp})\text{CrCl}_2]_2$ nach [20] aus Oberflächen- Cr^{II} und gasförmig zugeführtem CpH bzw. MeCpH hergestellt; sie erwiesen sich als elementaranalytisch rein. Die Darstellung von $\text{Cr}(\text{Ot-Bu})_4$ und IClCr_2Cr erfolgte nach [21, 22].

4.2 Analytische Verfahren

NIR/Vis/UV Spektren der Feststoffe wurden in Reflexion mit einem Spektralphotometer Beckman DK2 mit Ulbrichtkugel aufgezeichnet und nach Kubelka-Munk-Schuster auf $R = f(\xi)$ umgerechnet. Optische Spektren gelöster Stoffe (s. u.) wurden in Durchsicht mit einem Varian Cary 3 vermessen. Die FTIR-Daten lieferte ein Biorad-Gerät Digilab

FTS 15/80 mit einer Barnes-Zelle für Reflexionsmessungen an Feststoffen. Zur Gewinnung von Spektren gelöster Stoffe wurden die Lösungen unter Argon auf KBr-Pulver getropft, bei normaler Temperatur zur Trockne eingedampft und in Reflexion vermessen.

XPS- und SIMS-Messungen wurden mit einem UHV-Kombinationsgerät der Fa. Leybold durchgeführt [24] (XPS mit $\text{MgK}\alpha$ -Strahlung, SIMS mit Argon-Kanone). Die Elektronenbindungsenergien und der Anteil der Komponenten in den Proben wurden durch Signalanpassung (Deconvolution) ermittelt [4f].

Massenspektren wurden sowohl vom Gemisch der homologen Chromorganyle wie auch von den Fraktionen der HPLC-Trennung aufgenommen (LC 1090/II + particle beam LC/MS interface 59980B + MS 5989A mit EI-, PCI- und NCI-Quelle, Hewlett-Packard, bzw. MAT 8500, Finnigan) [4f].

Die magnetischen Messungen erfolgten mit einem SQUID-Magnetometer VTS 50-1 (S.H.E., San Diego) im Temperaturbereich von 10 bis 220 K bei 1 bis 40 kGauss. Die Bezugsgröße für die Berechnung des magnetischen Moments wurde durch Elementaranalyse jeweils der gesamten Probe nach der magnetischen Messung erhalten. Dadurch konnten auch in der Substanz verbliebene Solvensreste bei der diamagnetischen Korrektur berücksichtigt werden [4f].

Die NMR-Spektren wurden mit den Geräten Bruker CXP 200 und MSL 300 bei 32°C in $[\text{D}_6]$ Aceton aufgenommen und die Signalverschiebungen relativ zum Lösungsmittelsignal gemessen. Durch Vergleich mit entsprechenden Signalen analoger diamagnetischer Verbindungen wurden daraus die paramagnetischen Verschiebungen (δ^{para}) gewonnen, die allein auf die Wirkung der ungepaarten Elektronen zurückgehen. Als Referenzmoleküle dienten CH_3OH mit $\delta = 4.78$ ppm, CpTiCl_3 mit $\delta = 7.06$ ppm [25 a, b] und $(\text{MeCp})\text{TiCl}_3$ mit $d(\text{H}_2-5\delta) = 6.72$ ppm und $\delta(\text{CH}_3) = 2.36$ ppm [25 c]. Für die ^2H -NMR-Spektren wurde Aceton als Solvens und die selben δ -Werte als Referenz verwendet.

Für die Strukturbestimmung wurde die im Ende der letzten HPLC-Fraktion gelöste Chromverbindung in Toluol übergeführt und bei 3 hPa/RT als grüne Festsubstanz isoliert. Diese wurde erneut in einer kleinen Menge Toluol aufgelöst und das Lösemittel bei -8°C sehr langsam abgezogen (ca. $0,5\text{ mm}^3$ pro Stunde). Es gelang so, in drei Monaten einen für die Kristallstrukturanalyse geeigneten Kristall zu gewinnen: $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{Cl}_4\text{Cr}_2$, Molmasse 460,1, Kristallgröße $0,15 \times 0,15 \times 0,20$ mm, monoklin, Raumgruppe $\text{P}2_1/\text{c}$, $Z = 4$, $a = 981,2(2)$, $b = 1387,8(3)$, $c = 1468,2(3)$ pm, $\beta = 105,72(3)^\circ$, $V = 1925,8(7) \cdot 10^6$ pm 3 , $d_{\text{ber.}} = 1,587$ g cm $^{-3}$; Absorptionskoeffizient $1,676$ mm $^{-1}$. Die Messung der Reflexintensitäten erfolgte mit einem Diffraktometer Siemens P4 (MoK α -Strahlung, $\lambda = 71,073$ pm, Graphitmonochromator), Meßbereich $3^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$, ω -Scan-Modus; 4582 gemessene Reflexe, 3396 unabhängige Reflexe, davon 2522 beobachtet ($F_o \geq 2,0 \sigma(F_o)$).

Datenaufbereitung, Strukturauflösung und -verfeinerung: Lorentz- und -Polarisationskorrektur, empirische Absorptionskorrektur mittels ψ -Scans (min./max. Transmission: 0,4961/0,5468); Strukturlösung mittels direkter Methoden (Programm-Paket Siemens SHELXTL-PLUS); Verfeinerung von 200 Parametern gegen F, alle Nichtwasserstoffatome anisotrop, H-Atome mit festem U-Wert ($0,08 \text{ \AA}^2$) isotrop gerechnet; R/wR-Wert: 0,050/0,029 (Wichtungsfunktion $w^{-1} = \sigma^2(F_o)$); max./min. Resterlektronendichte: $0,51/-0,46$ e/ 10^6 pm 3 [26].

Prof. Alexander Wokaun, ETH Zürich und Prof. Peter Morys, Universität Bayreuth sind wir für die Durchführung und Interpretation von SIMS-Aufnahmen und spektroskopischen Messungen verbunden. Wir bedanken uns weiterhin bei den Firmen Hewlett-Packard, Waldbronn, und Chrompack, Frankfurt/Main für die leihweise Überlassung von Geräten. Schließlich gilt unser Dank der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 213) und dem Fonds der chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

Literatur

- [1] XL. Mitteilung: H. Schmidt, W. Riederer, H. L. Krauss, *J. Prakt. Chem.* **1996**, 338, 627.
- [2] a) A. Clark, J. P. Hogan, R. L. Banks, W. S. Lanning, *Ind. Eng. Chem.* **1956**, 48, 1152; b) V. A. Topchiev, B. A. Krentsch, A. J. Perelman, K. G. Miesserov, *J. Polym. Sci.* **1959**, 34, 129; c) J. P. Hogan, *J. Polym. Sci. Part A-1*, **1970**, 8, 2673; d) Phillips Petroleum Co. (J. P. Hogan, R. L. Banks) U.S. Pat. 2825721 (Mar. 4, 1958) [C. A. **1958**, 52, P8621h].
- [3] a) H. L. Krauss, H. Stach, *Inorg. Nucl. Lett.* **1968**, 4, 393; b) H. L. Krauss, H. Stach, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1969**, 366, 280; c) H. L. Krauss, H. Stach, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1969**, 366, 34; d) H. Stach, *Dissertation*, Technische Hochschule München 1968; e) H. L. Krauss, B. Rebenstorf, U. Westphal, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1975**, 414, 97; f) H. L. Krauss, U. Westphal, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, 430, 218; g) L. M. Baker, W. L. Carrick, *J. Org. Chem.* **1970**, 35, 774.
- [4] a) H. L. Krauss, H. Schmidt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1972**, 392, 258; b) H. Schmidt, *Dissertation*, Technische Hochschule München 1973; c) E. Hums, *Dissertation*, Universität Bayreuth 1981; d) K. Hagen, *Dissertation*, Universität Bayreuth 1982; e) H. A. Schmidt, *Dissertation*, Universität Bayreuth 1992; f) Q. Xing, *Dissertation*, Universität Bayreuth 1993; g) H. L. Krauss, K. Hagen, E. Hums, *J. Mol. Cat.* **1985**, 28, 233; h) H. L. Krauss, E. Hums, *Z. Naturforsch. B* **1979**, 34, 1628; i) H. L. Krauss, E. Hums, *Z. Naturforsch. B* **1983**, 38, 1412; j) Q. Xing, W. Milius, H. L. Krauss, *J. Mol. Catal.* **1994**, 90, 75.
- [5] a) M. P. McDaniel, *Adv. Catalysis* **1985**, 33, 47; b) C. E. Marsden, *Plast., Rubber Compos. Process. Appl.* **1994**, 21, 193; c) K. H. Theopold, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 15.
- [6] E. O. Fischer, K. Ulm, P. Kuzel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1963**, 319, 253.
- [7] a) F. H. Köhler, R. Cao, K. Ackermann, J. Sedlmair, *Z. Naturforsch. B* **1983**, 38, 1406; b) B. Bräunlein, F. H. Köhler, W. Strauß, H. Zeh, *Z. Naturforsch.* **1995**, 50, 1739; c) F. H. Köhler, G. Müller, H. Zeh, *Chem. Ber.* **1989**, 122, 897; d) F. H. Köhler, J. Lachmann, G. Müller, H. Zeh, H. Brunner, J. Pfauntsch, L. Wachter, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 365, C15; e) H. Atzkern, P. Bergerat, M. Fritz, J. Hiermeier, P. Hudeczek, O. Kahn, B. Kanellakopoulos, F. H. Köhler, M. Ruhs, *Chem. Ber.* **1994**, 127, 277; f) N. Hebandanz, F. H. Köhler, F. Scherbaum, B. Schlesinger, *Magn. Reson. Chem.* **1989**, 27, 798.
- [8] a) U. Westphal, *Dissertation*, Freie Universität Berlin 1977; b) R. Merryfield, M. McDaniel, G. Parks, *J. Catal.* **1982**, 77, 355.
- [9] H. L. Krauss, H. Schmidt, *React. Kinet. Catal. Lett.* **1975**, 3, 83.
- [10] D. B. Morse, T. B. Rauchfuß, S. R. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 8234.
- [11] K. Weiss, H. L. Krauss, *J. Catal.* **1984**, 88, 424.
- [12] a) R. Hoepfl, *Dissertation*, Universität Bayreuth 1981; b) P. Blümel, *Dissertation*, Freie Universität Berlin, 1979.
- [13] a) E. Garrone, G. Ghiotti, C. Morterra, A. Zecchina, *Z. Naturforsch. B* **1987**, 42, 728; b) E. Garrone, G. Ghiotti, A. Zecchina, in: *Olefin Metathesis and Polymerization Catalysts*, 393, Y. Imamoglu (Ed.), *Kluwer Acad. Publ.*, Dordrecht **1990**; c) G. Ghiotti, E. Garrone, A. Zecchina, *J. Mol. Catal.* **1991**, 65, 73; c)
- [14] a) H. Benn, G. Wilke, D. Henneberg, *Angew. Chem.* **1973**, 85, 1052; b) E. Sappa, A. Tiripicchio, A. M. Mannoni Lanfredi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1978**, 552; c) S. F. Pedersen, R. R. Schrock, M. R. Churchill, H. J. Wasserman, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 6808; d) R. R. Schrock, S. F. Pedersen, M. R. Churchill, J. W. Ziller, *Organometallics* **1984**, 3, 1574; e) G. A. Carriedo, J. A. K. Howard, D. B. Lewis, G. E. Lewis, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 905; f) H. van der Heijden, A. W. Gal, P. Pasman, A. G. Orpen, *Organometallics* **1985**, 4, 1847; g) J. R. Morrow, J. L. Templeton, J. A. Bandy, C. Bannister, C. K. Prout, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 1923; h) J. W. Ewan Jr., R. P. Hughes, A. L. Rheingold, *Organometallics* **1987**, 6, 1578; i) B. T. Donovan, R. P. Hughes, H. A. Trujillo, A. L. Rheingold, *Organometallics* **1992**, 11, 64; j) H. Nehl, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 1519.
- [15] H. L. Krauss, Q. Xing, in: *Education in Advanced Chemistry*, B. Marciniec, J. J. Ziolkowski (Ed.), Vol. 2, Poznan-Wroclaw **1996**.
- [16] a) J. R. Bleeke, W. Peng, *Organometallics*, **1987**, 6, 1576; b) J. R. Bleeke, Y. Xie, W. Peng, M. Chiang, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 4118; c) R. Ferede, N. T. Allison, *Organometallics*, **1983**, 2, 463; d) R. Ferede, J. F. Hinton, W. A. Korfmacher, J. P. Freeman, N. T. Allison, *Organometallics* **1985**, 4, 614; e) G. P. Elliot, W. R. Roper, J. M. Waters, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 811; f) N. A. Grabowski, R. P. Hughes, B. S. Jaynes, B. S. Rheingold, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1694.
- [17] H. L. Krauss in: *G. Brauer: Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry*, W. Herrmann (Ed.), Thieme Verlag Stuttgart, New York, **1996**, 124, 130.
- [18] a) B. Horvath, R. Möseler, E. G. Horvath, H. L. Krauss, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1975**, 418, 1; b) R. Möseler, B. Horvath, D. Lindenau, E. G. Horvath, H. L. Krauss, *Z. Naturforsch. B* **1976**, 31, 892.
- [19] A. Schimmel, *Dissertation*, Universität Bayreuth 1985.
- [20] H. L. Krauss, U. Westphal, *Z. Naturforsch. B* **1978**, 33, 1278.
- [21] H. L. Krauss, G. Münster, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1967**, 352, 24.
- [22] M. Moran, *Trans. Met. Chem.* **1981**, 6, 173.
- [23] G. Kortüm, *Reflexionsspektroskopie*, Springer, Berlin, 1969.
- [24] C. Schild, *Dissertation*, Universität Bayreuth, 1991.
- [25] a) A. N. Nesmeyanov, O. V. Nogina, E. I. Fedin, V. A. Dubovitskii, B. A. Kvasov, P. V. Petrovskii, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* **205**, **1972**, 857; b) A. Glivicki, J. D. McCowan, *Can. J. Chem.* **51**, **1973**, 2609; c) A. N. Nesmeyanov, E. I. Fedin, O. V. Nogina, N. S. Kotchetkova, V. A. Dubovitskii, P. V. Petrovskii, *Tetrahedron, Suppl. 8, Part II*, **1966**, 389.
- [26] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ unter Angabe des vollständigen Literaturzitats und der Hinterlegungsnummer CCDC-102462 angefordert werden (Fax: Int. Vorwahl + (12 23) 3 36-0 33; E-mail: deposit@chemcrys.cam.ac.uk.).