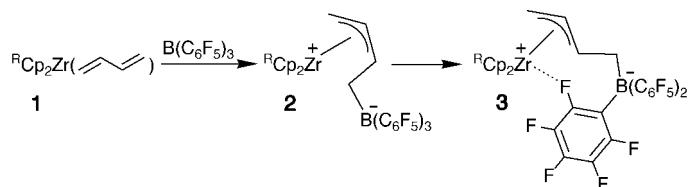


Bildung eines zwitterionischen Einkomponentenkatalysators für die Ethenpolymerisation auf Basis von Butadiennickelkomplexen: ein alternativer Aktivierungsweg bei homogenen Ziegler-Natta-Katalysatoren später Übergangsmetalle**

Joachim W. Strauch, Gerhard Erker,* Gerald Kehr und Roland Fröhlich

Die homogene Ziegler-Natta-Katalyse hat in den letzten Jahren ein erhebliches Interesse erfahren.^[1] Entscheidend für diese Entwicklung war die Vergrößerung der Bandbreite der eingesetzten Katalysatoren von den Metallocen-Katalysatoren mit Metallen der Gruppe 4 zu Ziegler-Natta-Systemen später Übergangsmetalle mit Imin-Chelatliganden.^[2] Sowohl in den Systemen mit frühen wie in denen mit späten Übergangsmetallen sind Alkylmetall-Komplexkationen L_nMR^+ (oder ihre Ionenpaar-Äquivalente^[3]) die katalytisch aktiven Spezies. Diese werden üblicherweise *in situ* bei Aktivierung mit Methylaluminoxan (MAO) durch Alkylierung des entsprechenden Metaldihalogenids und anschließenden Transfer eines Alkylianionen-Äquivalents gebildet. Andere Aktivatoren wie $B(C_6F_5)_3$, R_3C^+ oder R_3NH^+ ^[4] wurden ebenfalls erfolgreich eingesetzt.

Wir entwickelten vor kurzem eine alternative Aktivierungsmethode zur Erzeugung von homogenen Ziegler-Natta-Katalysatoren aus Metallocenen mit Übergangsmetallen der Gruppe 4 und verwandten Systemen. Die Addition von $B(C_6F_5)_3$ an Butadienzirconocenkomplexe **1** liefert dabei die zwitterionischen Metallocenspezies **3** (Schema 1). Diese



Schema 1. Bildung von **3** durch Addition von $B(C_6F_5)_3$ an **1**.

Systeme sind aktive neutrale Einkomponentenkatalysatoren für die Olefinpolymerisation, die keine weiteren Aktivatoren benötigen.^[5] Die Komplexe **3** erwiesen sich als ideal für experimentelle Untersuchungen zum mechanistischen Verlauf der Alken-C-C-Verknüpfung an solchen Katalysatoren.^[6] Wir berichten hier über die unseres Wissens erstmalige

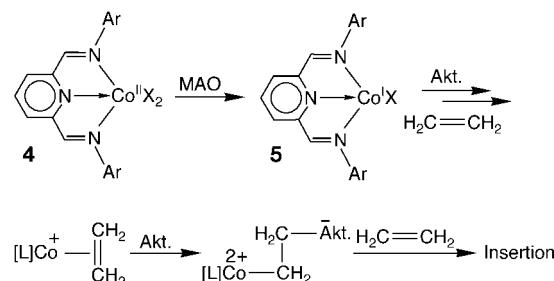
[*] Prof. Dr. G. Erker, Dipl.-Chem. J. W. Strauch, Dr. G. Kehr, Dr. R. Fröhlich^[1]
Organisch-Chemisches Institut
Westfälische Wilhelms-Universität Münster
Corrensstraße 40, 48149 Münster (Deutschland)
Fax: (+49) 251-833-36503
E-mail: erker@uni-muenster.de

[+] Röntgenkristallstrukturanalyse

[**] Diese Arbeit wurde von dem Fond der Chemischen Industrie (und dem Bundesministerium für Bildung und Forschung) und der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.

Herstellung eines verwandten zwitterionischen „Butadien-Borat“-Ziegler-Natta-Katalysators mit einem späten Übergangsmetall durch Addition des elektrophilen Borans $B(C_6F_5)_3$ an einen Butadiennickelkomplex.

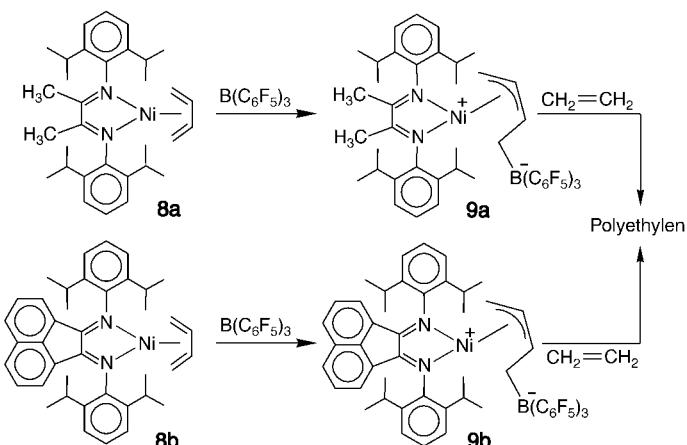
Die Chemie dieser Systeme könnte im Hinblick auf einige neue Befunde zu Ziegler-Natta-Katalysatoren auf Basis später Übergangsmetalle von besonderer Bedeutung sein. Es wurde beobachtet,^[7, 8] dass die Bis(imin)halogencobalt(II)-Chelatkomplexe **4** bei der Behandlung mit MAO nicht primär alkyliert, sondern zu den Co^{I} -Komplexen **5** reduziert werden (Schema 2).^[9, 10] Die nachfolgende Alkylierung von **5** und Abstraktion eines Alkylianions muss dann zu einem Kation



Schema 2. Reduktion von **4** zu **5** und anschließende Alkylierung.

führen, das keinen σ -gebundenen Alkylliganden enthält und als direkte Vorstufe des aktiven Katalysators anzusehen ist, obwohl ihm die notwendige Metall-Kohlenstoff- σ -Bindung fehlt.^[11] Eine mögliche Erklärung für die gleichwohl katalytische Aktivität bei der Olefinpolymerisation stützt sich auf die Annahme, dass die aktivierende Lewis-Säure an eine kationische $[L]_nCo(Ethen)^+$ -Zwischenstufe addiert (Schema 2). Unsere hier vorgestellte Reaktion unter Beteiligung eines Bis(imin)nickel-Chelatkomplexes kann als das Vinyl-Analogon eines solchen Aktivierungswegs ohne Beteiligung eines σ -Alkylliganden aufgefasst werden.

Die Reaktion von $[(\text{Biacetyl bis}(2,6-diisopropylphenylimin})\text{NiBr}_2]$ mit dem oligomeren „Butadien-Magnesium“-Reagens^[14] lieferte den bekannten (η^4 -Butadien)nickelkomplex **8a** (Schema 3).^[13] Die Addition von $B(C_6F_5)_3$ ^[12] an **8a** verlief glatt zum Chelatkomplex **9a** (Ausbeute nach Isolie-



Schema 3. Bildung der Katalysatoren **9a** und **9b** für die Ethenpolymerisation.

rung 81%). Einkristalle von **9a** für die Röntgenstrukturanalyse wurden aus Benzol erhalten (Abbildung 1). Die Struktur im Kristall verdeutlicht die Stabilisierung des zentralen Ni-Atoms durch den sperrigen Bis(imin)-Chelat-

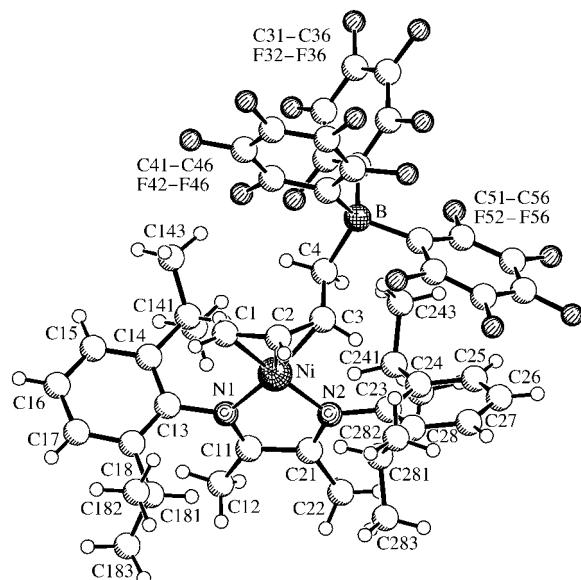


Abbildung 1. Struktur von **9a** im Kristall; ausgewählte Abstände [\AA] und -winkel [$^\circ$]: Ni-C1 2.007(2), Ni-C2 1.968(2), Ni-C3 2.048(2), Ni-C4 2.803(2), Ni-N1 1.920(1), Ni-N2 1.951(1), C1-C2 1.401(3), C2-C3 1.401(3), C3-C4 1.490(3), C4-B 1.672(3), B-C31 1.659(3), B-C41 1.665(3), B-C51 1.653(3), N1-C13 1.448(2), N1-C11 1.289(2), C11-C21 1.493(2), C21-N2 1.289(2), N2-C23 1.449(2); C1-Ni-C2 41.3(1), C1-Ni-C3 73.7(1), C1-Ni-N1 103.5(1), C1-Ni-N2 172.4(1), C2-Ni-C3 40.8(1), C2-Ni-N1 141.2(1), C2-Ni-N2 131.4(1), C3-Ni-N1 169.1(1), C3-Ni-N2 101.1(1), N1-Ni-N2 82.7(1), Ni-C1-C2 67.9(1), Ni-C2-C1 70.9(1), Ni-C2-C3 72.7(1), Ni-C3-C2 66.5(1), Ni-C3-C4 103.7(1), C1-C2-C3 120.4(2), C2-C3-C4 127.2(2), C3-C4-B 114.4(1), C13-N1-Ni 124.7(1), C11-N1-Ni 114.5(1), C11-N1-C13 120.8(1), N1-C11-C21 114.5(2), C11-C21-N2 114.2(1), C23-N2-Ni 126.2(1), C21-N2-Ni 113.4(1), C21-N2-C23 120.2(1); weitere Werte im Text.

liganden (Ni-N1 1.920(1), Ni-N2 1.951(1) \AA). Die C=N-Bindungen im fünfgliedrigen Metallacyclus sind kurz (C11-N1/C21-N2 1.289(2), C11-C21 1.493(2) \AA). Die Ebenen der sperrigen Aryl-Gruppen sind deutlich aus der Ebene des zentralen Metallacyclus in unterschiedliche Richtungen herausgedreht (Diederwinkel C14-C13-N1-C11 – 107.4(2) $^\circ$, C24-C23-N2-C21 76.0(2) $^\circ$), ein Strukturmerkmal, das offenbar wegen des unsymmetrischen Substitutionsmusters des verbleibenden Liganden am Ni auftritt. Das sperrige $B(C_6F_5)_3$ -Molekül hat regioselektiv an das vom Butadienliganden stammende endständige C4-Atom (C4-B 1.672(3) \AA) addiert, wobei die cisoide Anordnung des Butadiengerüsts erhalten blieb. **9a** enthält demzufolge einen *anti*-konfigurierten monosubstituierten η^3 -Allylliganden (Z-konfiguriert an der C2-C3-Bindung). Der sperrige Borat-Substituent befindet sich möglichst weit vom Kern des Nickelkomplexes entfernt (Ni-C3-C4-B 176.0(1) $^\circ$, Ni-C4-Abstand ca. 2.803(2) \AA).^[15] Die Ni-C1- (2.007(2) \AA) und Ni-C3-Bindungen (2.048(2) \AA) sind etwas länger als die zentrale Ni-C2-Bindung (1.968(2) \AA) der (π -Allyl)nickel-Einheit. C1 und C3 der π -Allyleinheit liegen nahezu in der Bis(imin)nickel-Ebene (N1-Ni-C3 169.1(1) $^\circ$, N2-Ni-C1 172.4(1) $^\circ$). Die C1-C2- und C2-C3-Bindungen sind

gleich lang (1.401(3) \AA , C1-C2-C3 120.4(2) $^\circ$), die C3-C4-Bindung ist wie erwartet länger (1.490(3) \AA).

Die NMR-Spektren belegen eine analoge Struktur von **9a** in Lösung. Die Signalmuster der beiden Seiten des Bis(imin)-Liganden unterscheiden sich aufgrund der Gegenwart des η^3 -Allylliganden (^1H - und ^{13}C -NMR: Signale der Methylgruppen bei $\delta = 1.16/1.15$ bzw. 19.5/18.4 ppm). Die π -Allyleinheit weist charakteristische ^{13}C -NMR-Resonanzen bei $\delta = 54.3$ (C1), 110.9 (C2) und 100.7 ppm (C3) auf, und man beobachtet ein breites Signal ($\delta = 26$ ppm) für das am Boratom gebundene C4-Atom. Das ^1H -NMR-Spektrum von **9a** zeigt typische Signale für die π -Allyleinheit bei $\delta = 2.57$ ($1-\text{H}_{\text{syn}}$), 2.69 ($1-\text{H}_{\text{anti}}$) und 4.88 ppm ($2-\text{H}_{\text{meso}}$) mit Kopplungskonstanten von 7.2 ($^3J(\text{H}_{\text{syn}}, \text{H}_{\text{meso}})$) und 14.3 Hz ($^3J(\text{H}_{\text{anti}}, \text{H}_{\text{meso}})$) sowie Signale der diastereotopen Wasserstoffatome 4-H/4-H' bei $\delta = 2.00$ und 1.03 ppm. Der von Acenaphthochinonbis(imin) abgeleitete Komplex **9b** wurde analog hergestellt. Anhand der sehr ähnlichen spektroskopischen Daten lässt sich eine analoge Struktur wie die von **9a** mit *anti*-konfigurierter π -Allyleinheit vermuten.

Beide Komplexe **9a** und **9b** sind aktive Ziegler-Natta-Einkomponentenkatalysatoren für die Ethenpolymerisation, die keine weiteren Aktivatoren benötigen. Es musste lediglich Triisobutylaluminium als internes Trockenmittel bei den Polymerisationsexperimenten zugegeben werden, um eine Desaktivierung des Katalysators durch Hydrolyse bei den verwendeten sehr geringen Katalysatorkonzentrationen zu verhindern. Bei 25 °C und 2 bar Monomerdruck wurde an **9a** Polyethylen mit einer Aktivität a von 159 kg(PE) mol(Ni) $^{-1}$ h $^{-1}$ bar(Ethen) $^{-1}$ gebildet. Der Katalysator **9b** ist bei sonst gleichen Reaktionsbedingungen nur geringfügig weniger aktiv ($a = 106$). Das an diesen Katalysatoren erhaltenen Polyethylen hat eine verzweigte Struktur, wie sie üblicherweise bei homogenen metallorganischen Ziegler-Natta-Katalysatoren des Nickels gefunden wird.^[2, 16]

Die Katalysatoren **9a** und **9b** sind erste Beispiele für die erfolgreiche Anwendung der Metall-Butadien-Boran-Aktivierungsmethode zur Erzeugung von aktiven homogenen Ziegler-Natta-Katalysatoren später Übergangsmetalle. Die isolierten und gut charakterisierten Komplexe könnten strukturell und chemisch mit den aktiven Zwischenstufen bei den kürzlich beschriebenen Ziegler-Natta-Systemen ohne σ -Alkylliganden verwandt sein (Schema 2).^[7, 8] Wie es scheint, führt die Addition eines typischen Aktivators wie $B(C_6F_5)_3$ an einen geeigneten Metallalken- π -Komplex zu einer allgemein und breit anwendbaren Methode zur Bildung (oder In-situ-Erzeugung) von aktiven homogenen Ziegler-Natta-Katalysatoren.

Experimentelles

9a: Eine Lösung von $B(C_6F_5)_3$ (198 mg, 387 μmol) in Toluol (15 mL) wurde tropfenweise unter Rühren zu einer Lösung des Butadiennickelkomplexes **8a** (200 mg, 387 μmol) in 15 mL Toluol bei –78 °C gegeben. Die Mischung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und 2 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand mit 20 mL Pentan gewaschen. Das Produkt wurde abfiltriert, mit Pentan (2 × 20 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute an **9a**: 321 mg (81%). Schmp. 212 °C (Zers.); Elementaranalyse ber. (%) für $C_{50}H_{46}BF_{15}N_2Ni$ (1029.4): C 58.34, H 4.50, N 2.72; gef.: C 58.64, H 4.81, N 2.76; ^1H -NMR ($[\text{D}_8]\text{Toluol}, 600 \text{ MHz}, 298 \text{ K}$): $\delta = 7.26$ (t, 1H), 7.09 (d, 1H), 7.05 (m, 2H),

6.96 (2d, 2H; Aryl), 4.88 (1H, $^3J=14.3$, 7.2 Hz; Allyl-2-H), 4.21 (br.s, 1H, 3-H), 2.69 (d, 1H, 1-H_{anti}), 2.57 (d, 1H, 1-H_{syn}), 2.00, 1.03 (br.s, je 1H, 4-H/H'), 3.73, 2.98, 2.64, 2.29 (sept., je 1H; CHMe₂), 1.57, 1.49, 1.12, 1.01, 0.98, 0.97, 0.92, 0.77 (d, je 3H; CH(CH₃)₂), 1.16, 1.15 ppm (s, je 3H, N=CCH₃); ¹³C-NMR ([D₆]Benzol, 150.8 MHz, 298 K): $\delta=173.1$, 172.5 (C=N), 148.1 (d, $^1J_{\text{CF}}=240$ Hz), 138.4 (d, $^1J_{\text{CF}}=250$ Hz), 136.7 (d, $^1J_{\text{CF}}=250$ Hz; o-, p-, m-B(C₆F₅)₃), 143.1, 141.1 (arom. C1), 138.2, 137.6, 137.5, 136.0 (arom. C2, C6), 128.0, 127.8, 124.2, 124.1, 123.8, 123.5 (arom. CH), 110.9 (Allyl-C2), 100.7 (C3), 54.3 (C1), ≈ 26 (br.s; C4), 30.6, 29.5, 29.1, 28.6 (CHMe₂), 24.4, 24.2, 24.0, 23.9, 23.3, 22.7, 22.2, 22.1 (CH(CH₃)₂), 19.5, 18.4 ppm (N=CCH₃).

Röntgenstrukturanalyse von **9a**: C₅₀H₄₆BF₁₅N₂Ni·0.5C₆H₆, $M_r=1068.46$, dunkelroter Kristall 0.50 × 0.40 × 0.30 mm, $a=14.550(1)$, $b=23.070(1)$, $c=15.141(1)$ Å, $\beta=99.91(1)$ °, $V=5006.5(5)$ Å³, $\rho_{\text{ber}}=1.418 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu=4.82 \text{ cm}^{-1}$, empirische Absorptionskorrektur mit SORTAV (0.795 < T < 0.869), $Z=4$, monoklin, Raumgruppe P2₁/n (Nr. 14), $\lambda=0.71073$ Å, $T=198$ K, ω - und φ -Scans, 31004 gemessene Reflexe ($\pm h, k, l$), $((\sin\theta)/\lambda)=0.65 \text{ \AA}^{-1}$, 11452 unabhängige ($R_{\text{int}}=0.035$) und 9345 beobachte Reflexe ($I>2\sigma(I)$), 659 verfeinerte Parameter, $R=0.040$, $wR^2=0.93$, max. Reselektronendichte $\pm 0.43 \text{ e A}^{-3}$, Wasserstoffatome berechnet und als reitend verfeinert. Der Datensatz wurde mit einem Nonius-Kappa-CCD-Diffraktometer mit rotierender Anode (FR591) aufgenommen; verwendete Programme siehe Lit. [17]. CCDC-180390 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html erhältlich (oder können bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: Cambridge Crystallographic Data Centre, 12, Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; oder deposit@ccdc.cam.ac.uk)).

9b: Die Umsetzung von **8b** (200 mg, 326 µmol) mit B(C₆F₅)₃ (16.7 mg, 326 µmol) wurde analog zur Synthese von **9a** ausgeführt (Ausbeute **9b**: 334 mg (91%)); Schmp. 182°C. Elementaranalyse ber. (%) für C₅₈H₄₆BF₁₅N₂Ni (1125.5): C 61.90, H 4.12, N 2.49; gef.: C 62.09, H 4.57, N 2.40. ¹H-NMR ([D₆]Benzol, 600 MHz, 298 K): $\delta=7.40$ (t, 1H), 7.20 (d, 1H), 7.19–7.13 (m, 4H; Ph), 7.13, 7.08, 6.62, 6.59, 6.54, 6.47 (Acenaphth.-H), 5.10 (1H; Allyl-2-H), 4.64 (1H; 3-H), 2.99 (1H; 1-H_{anti}), 2.87 (1H; 1-H_{syn}), 2.32, 1.45 (br.s, je 1H; 4-H/H'), 4.04, 3.41, 3.17, 2.84 (sept., je 1H; CHMe₂), 1.57, 1.53, 1.45, 1.20, 1.03, 0.96, 0.77, 0.74 ppm (d, je 3H; CH(CH₃)₃).

Polymerisationen: Ein 1-L-Glasautoklav wurde mit Toluol (200 mL) und Triisobutylaluminium (0.5 mL) beschickt. Die Mischung wurde bei 25°C gerührt (700 rpm) und mit Ethen (2 bar) gesättigt. Die Polymerisation wurde durch Injizieren einer Lösung des entsprechenden zwitterionischen Komplexes in Toluol (hergestellt *in situ* durch Reaktion von ca. 35 µmol **8a** oder **8b** mit einer äquimolaren Menge B(C₆F₅)₃ in 8 mL Toluol) gestartet. Nach 1 h wurde die Polymerisation durch Zugabe von 15 mL HCl_{aq} in Methanol beendet. Das Polymer wurde mit Methanol (100 mL) ausgefällt, nach Filtration isoliert, mit HCl_{aq} (6N, 100 mL), Wasser (200 mL) und Aceton (50 mL) gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet.

Eingegangen am 20. März 2002 [Z18937]

- [1] H.-H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, B. Rieger, R. M. Waymouth, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1255–1283; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1143–1170.
- [2] G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, D. F. Wass, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 448–468; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 428–447; S. D. Ittel, L. K. Johnson, M. Brookhart, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1169–1203.
- [3] X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10015–10031.
- [4] H. Sinn, W. Kaminsky, *Adv. Organomet. Chem.* **1980**, *18*, 99–149; X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3623–

3625; J. C. W. Chien, W.-M. Tsai, M. D. Rausch, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8570–8571; M. Bochmann, A. J. Jaggar, J. C. Nicholls, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 830–832; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 780–782; Übersicht: E. Y.-X. Chen, T. J. Marks, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1391–1434.

- [5] B. Temme, G. Erker, J. Karl, H. Luftmann, R. Fröhlich, S. Kotila, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1867–1869; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1755–1757; Übersicht: G. Erker, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 309–317.
- [6] M. Dahlmann, G. Erker, M. Nissinen, R. Fröhlich, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2820–2828; M. Dahlmann, G. Erker, K. Bergander, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7986–7998.
- [7] T. M. Kooistra, Q. Knijnenburg, J. M. M. Smits, A. D. Horton, P. H. M. Budzelaar, A. W. Gal, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4855–4858; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4719–4722.
- [8] V. C. Gibson, M. J. Humphries, K. P. Tellmann, D. F. Wass, A. J. P. White, D. J. Williams, *Chem. Commun.* **2001**, 2252–2253.
- [9] Ein Elektronentransfer wurde schon früher bei der Aktivierung von Ziegler-Natta-Katalysatoren auf Metallocenbasis beobachtet oder angewendet: R. F. Jordan, *Adv. Organomet. Chem.* **1991**, *32*, 325–387.
- [10] Für neuere Hinweise für einen Elektronentransfer bei Reaktionen mit B(C₆F₅)₃ siehe z.B. C. J. Harlan, T. Hascall, E. Fujita, J. R. Norton, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7274–7275; C. J. Beddoes, A. D. Burrows, N. G. Connally, M. Green, J. M. Lynam, T. J. Paget, *Organometallics* **2001**, *20*, 231–233; R. J. Kwaan, C. J. Harlan, J. R. Norton, *Organometallics* **2001**, *20*, 3818–3820.
- [11] Für formal ähnliche homogene Ziegler-Natta-Katalysatoren mit Metallen der Gruppe 4 ohne σ-Alkylliganden siehe: J. Cano, P. Royo, M. Lanfranchi, M. A. Pellinghelli, A. Tiripicchio, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2563–2565; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2495–2497; J. Jin, D. R. Wilson, E. Y.-X. Chen, *Chem. Commun.* **2002**, 708–709, zit. Lit.
- [12] A. G. Massey, A. J. Park, *J. Organomet. Chem.* **1964**, *2*, 245–250; A. G. Massey, A. J. Park in *Organometallic Synthesis*, Vol. 3 (Hrsg.: R. B. King, J. J. Eisch), Elsevier, New York, **1986**, S. 461.
- [13] J. C. M. Sinnema, G. H. B. Fendesak, H. tom Dieck, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *390*, 237–250.
- [14] H. Yasuda, Y. Kajihara, K. Mashima, K. Nagasuna, K. Lee, A. Nakamura, *Organometallics*, **1982**, *1*, 388–396, zit. Lit.
- [15] Für strukturell verwandte Metallocenkomplexe mit Metallen der Gruppe 4 siehe: J. Karl, G. Erker, R. Fröhlich, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *535*, 59–62; M. Dahlmann, G. Erker, R. Fröhlich, O. Meyer, *Organometallics* **2000**, *19*, 2956–2967.
- [16] Das so erhaltene Polyethylen enthält erwartungsgemäß überwiegend Methylverzweigungen: L. K. Johnson, C. M. Killian, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6414–6415; C. M. Killian, D. J. Tempel, L. K. Johnson, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11664–11665; C. M. Killian, L. K. Johnson, M. Brookhart, *Organometallics* **1997**, *16*, 2005–2007; B. L. Small, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7143–7144; S. A. Svejda, L. K. Johnson, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10634–10635; NMR-Charakterisierung: G. B. Galland, R. F. de Souza, R. S. Mauler, F. F. Nunes, *Macromolecules* **1999**, *32*, 1620–1625.
- [17] Verwendete Programme: Datensammlung mit COLLECT (B. V. Nonius, **1998**), Datenreduktion mit Denzo-SMN (Z. Otwinowski, W. Minor, *Methods Enzymol.* **1997**, *276*, 307–326), Absorptionskorrektur mit SORTAV (R. H. Blessing, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1995**, *51*, 33–37; R. H. Blessing, *J. Appl. Crystallogr.* **1997**, *30*, 421–426), Strukturlösung mit SHELLXS-97 (G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 467–473), Strukturverfeinerung mit SHELLXL-97 (G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, **1997**), graphische Darstellung mit SCHAKAL (E. Keller, Universität Freiburg, **1997**).