

Mangan-haltige Initiatoren**Herstellung hochreaktiver Polyisobutene mit
Mangan(II)-Komplexen als Initiatoren****

*Mario Vierle, Yanmei Zhang, Eberhardt Herdtweck,
Martin Bohnenpoll, Oskar Nuyken* und Fritz E. Kühn**

Hochmolekulare Polyisobutene sind seit langem bekannt und haben zahlreiche Anwendungen gefunden.^[1] Niedermolekulare Polyisobutene sind durch Lewis-Säuren als Initiatoren wie Alkylaluminiumchloride oder Aluminium(III)chlorid zugänglich.^[1,2] Auf diese Art hergestellte Polyisobutene enthalten normalerweise weniger als 10% endständige Doppelbindungen und weisen eine Molekulargewichtsverteilung (PDI) zwischen 2 und 5 auf. Hochreaktive Polyisobutene unterscheiden sich von den gewöhnlichen Polyisobutenen durch einen höheren Anteil endständiger Doppelbindungen (< 60%) und werden als wichtige Zwischenprodukte bei der Herstellung von Zusatzstoffen für Schmiermittel und Treibstoffe eingesetzt.^[3] Da hauptsächlich die endständigen Doppelbindungen für Funktionalisierungen zugänglich sind, ist die Zahl solcher endständiger Doppelbindungen ein wichtiges Qualitätskriterium. Einstellbare mittlere Molekulargewichte von 500–5000 g mol⁻¹ und die Molekulargewichtsverteilungen sind von Bedeutung für die industrielle Anwendung hochreaktiver Polyisobutene. Verschiedene Herstellungswege wurden bereits beschrieben und patentiert,^[3,4] aber in allen bisher bekannten Fällen können hochreaktive Polyisobutene in guten Ausbeuten und mit einem Anteil an endständigen Doppelbindungen von über 80% nur bei Reaktionstemperaturen erhalten werden, die deutlich unter 0°C liegen. Die dazu nötige Kühlung der Reaktionsmischungen ist mit erheblichen Kosten verbunden, die die Wirtschaftlichkeit der Verfahren deutlich herabsetzen.

In der vorliegenden Arbeit wird eine neuartige Katalysemethode vorgestellt, die es ermöglicht, hochreaktive Polyisobutene mit einem mittleren Molekulargewicht zwischen

[*] Prof. Dr.-Ing. O. Nuyken, Dipl.-Chem. M. Vierle
Lehrstuhl für Makromolekulare Stoffe der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, 85747 Garching (Deutschland)
Fax: (+49) 89-289-13563
E-mail: oskar.nuyken@ch.tum.de

Priv.-Doz. Dr. F. E. Kühn, Dipl.-Chem. Y. Zhang, Dr. E. Herdtweck
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, 85747 Garching (Deutschland)
Fax: (+49) 89-289-13473
E-mail: fritz.kuehn@ch.tum.de

Dr. M. Bohnenpoll
BAYER AG, ZF-PK, 51378 Leverkusen (Deutschland)

[**] Die Verfasser danken dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG; Promotionsstipendium für Y.Z.) für finanzielle Unterstützung sowie Dr. G. Langstein und Dr. W. Obrecht (BAYER AG) für hilfreiche Diskussionen. Besonderer Dank geht an die BAYER AG für die großzügige Bereitstellung finanzieller Mittel und die Freigabe der vorliegenden Arbeit zur Publikation.

schen 2000 and 7000 g mol⁻¹ und mit einem Anteil endständiger Doppelbindungen von über 95 % bei Temperaturen zwischen 20 und 60 °C herzustellen.^[5]

Wir konnten nachweisen, dass Elemente der ersten Übergangsreihe mit der allgemeinen Formel [M(NCCH₃)₄] [BF₄]₂ (M^{II} = V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) und einige ihrer schwereren Homologen gute Aktivität als Initiatoren für die kationische Polymerisation von Cyclopentadien und Methylcyclopentadien sowohl in homogener als auch in heterogener Phase zeigen.^[6] Diese Komplexe initiieren jedoch auch bei erhöhten Temperaturen die Polymerisation anderer Monomere nicht.^[6b]

Ersetzt man die [BF₄]⁻-Gegenionen, die über eines ihrer Fluoratome an das Metallatom gebunden sind,^[7] durch schwächer koordinierende Gegenionen, so beobachtet man nicht nur eine außerordentlich hohe Aktivität bei der Cyclopentadien-Polymerisation, sondern auch die Polymerisation und Copolymerisation anderer Monomere, darunter Isobuten. Die bisher besten Aktivitäten erhielten wir mit Mangan(II)-Komplexen der Formeln [Mn(NCCH₃)₆] [N₂C₃H₃{B(C₆F₅)₃}₂]₂ (**1**), [Mn(NCCH₃)₆][B(C₆F₅)₄]₂ (**2**) und [Mn(NCCH₃)₆][B(C₆H₃(m-CF₃)₂)₄]₂ (**3**). Die Komplexe **1**–**3** sind wie ihre BF₄-Analoga paramagnetisch, ihre Schwingungsspektren und die erhaltenen Elementaranalysen stehen mit den dargestellten Strukturformeln in Einklang. Um die Struktur der Komplexe und den nichtbindenden Charakter der Anionen zweifelsfrei zu belegen, wurde exemplarisch das Propionitril-Derivat von Verbindung **2** (**2a**) röntgenographisch untersucht (Abbildung 1).^[8]

Die Herstellung der Verbindungen **1**–**3** erfolgt auf einfache Weise durch Umsetzung von MnCl₂ mit AgX (X = Gegenion) in der Lösung eines geeigneten Nitrils. Verwandte Verbindungen mit anderen, üblicherweise deutlich stärker koordinierenden Gegenionen sind bereits seit den 60er Jahren des vergangenen Jahrhunderts bekannt.^[7,9] Synthese-Wege für die Anionen von **1**–**3** wurden erst wesentlich später beschrieben.^[10] Die Komplexe **1**–**3** neigen dazu, ein bis zwei Acetonitril-Moleküle zu verlieren, wenn sie über längere Zeit im Vakuum (Ölpumpe) getrocknet werden oder wenn man sie in Abwesenheit überschüssigen Acetonitrils auf über 80 °C

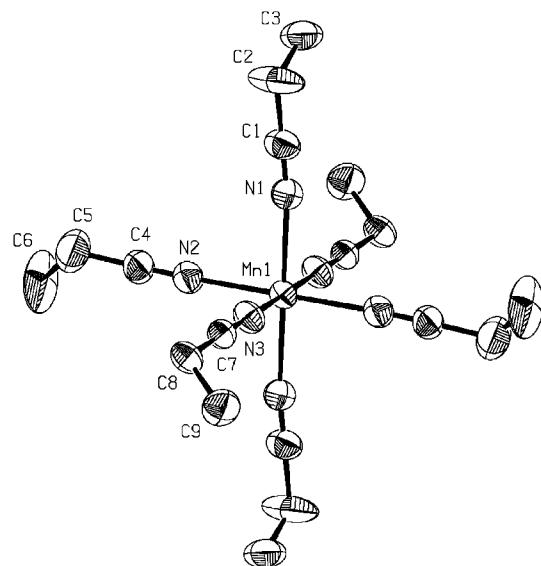


Abbildung 1. ORTEP-Darstellung des dikanionischen Teils der Struktur im Festkörper von Verbindung **2a**-Propionitril. Thermische Schwingungsellipsoide wurden auf einem 50%-Wahrscheinlichkeitsniveau gezeichnet. Die Wasserstoffatome sind der Übersicht wegen nicht wiedergegeben. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Mn1-N1 2.247(4), Mn1-N2 2.213(4), Mn1-N3 2.214(3); N1-Mn1-N2 86.18(12), N1-Mn1-N3 91.03(11), N1-Mn1-N1' 180, N1-Mn1-N2' 93.82(12), N1-Mn1-N3' 88.97(11), N2-Mn1-N3 87.52(12), N2-Mn1-N2' 180, N2-Mn1-N3' 92.48(12), N3-Mn1-N3' 180. Die Symmetrieebene für die Translation N → N' ist (1-x, 1-y, -z).

erwärmst. Die Verbindungen **1**–**3** sind für kürzere Zeiträume (Stunden) an Luft und gegenüber Feuchtigkeit stabil und können daher einfach in der Laboratmosphäre gehandhabt werden. Für eine längere Aufbewahrung empfiehlt sich Inertgasatmosphäre bei niedrigen Temperaturen. Unter derartigen Bedingungen bleibt die Initiatoraktivität auch nach Monaten unverändert.

Bei den Polymerisationen wurden die Reaktionstemperatur von 0–80 °C variiert und CH₂Cl₂/n-Hexan-Mischungen mit unterschiedlichen Anteilen der beiden Lösungsmittel

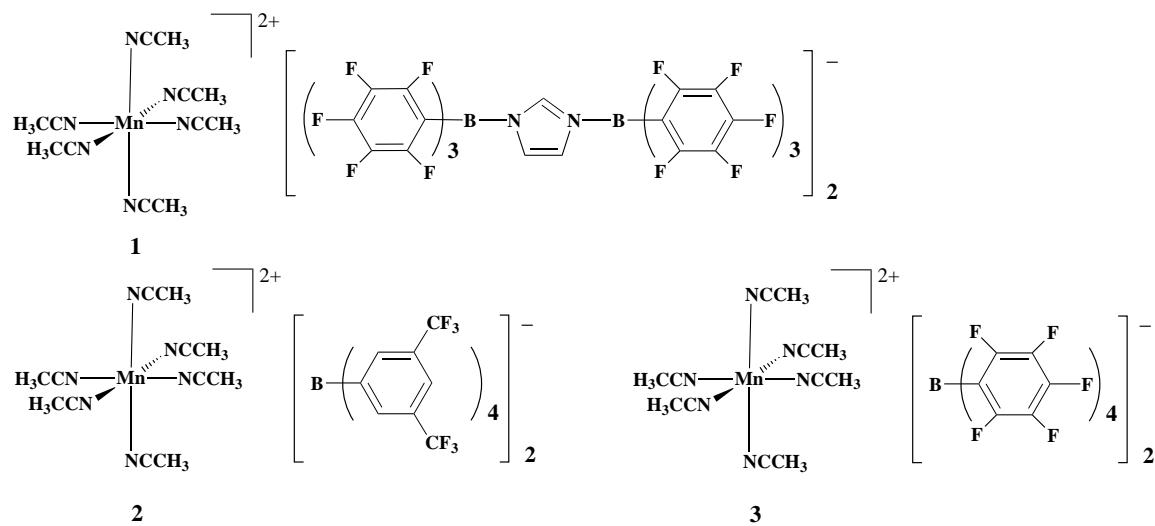


Tabelle 1: Polymerisation von Isobuten und Copolymerisation von Isobuten/Isopren mit den Initiatoren **1–3**.

Initiator	$c(\text{Init})$ [10^{-4} mol L $^{-1}$]	Homopolymerisation von Isobuten			Copolymerisation von Isobuten/Isopren			PDI
		Umsatz [%]	M_n [g mol $^{-1}$]	PDI	Isopren [Mol-%]	Umsatz [%]	M_n [g mol $^{-1}$]	
1	0.5	76	2820	2.3	4	7	3620	1.9
1	2.5	88	2530	2.4	50	1	1200	1.7
2	0.5	46	4900	1.8	4	16	8030	1.8
2	2.5	70	4100	2.1	50	—	—	—
3	0.5	13	4160	1.9	4	14	5940	1.5
3	2.5	22	4820	1.8	50	<1	2560	1.7

[a] Lösungsmittel: CH_2Cl_2 ; $c(\text{Isobuten}) = 1.38 \text{ mol L}^{-1}$; $T = 40^\circ\text{C}$; $t = 16 \text{ h}$.

genutzt. Die besten Polymerausbeuten konnten im Temperaturbereich von $20\text{--}60^\circ\text{C}$ erhalten werden. Unterhalb der Raumtemperatur verläuft die Reaktion relativ langsam, oberhalb von 60°C scheint die Initiatordeaktivierung eine entscheidende Rolle zu spielen, wie aus NMR- und Thermoanalyse(TG)-Untersuchungen hervorgeht. Der beste Initiator für die Isobuten-Polymerisation ist **1**, unabhängig von der Reaktionstemperatur und Initiatorkonzentration, der am wenigsten aktive Komplex **3**. Tabelle 1 gibt die Initiatoraktivität von **1–3** bei ausgewählten Initiatorkonzentrationen wieder. Abbildung 2 zeigt eine typische Zeit/Umsatz-Kurve der Homopolymerisation von Isobuten. Die von **1–3** initiierte Homopolymerisation von Isobuten in Methylchlorid führt zu Polymeren mit relativ geringen Molekulargewichten, was hauptsächlich auf Protonenübertragungen zurückzuführen sein dürfte. $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchungen zeigen einen hohen Anteil olefinischer Endgruppen (terminales zu internes Olefin = 25:1). Daher sind diese Polymere als potenzielle Zwischenprodukte interessant, beispielsweise für die Herstellung von Ölzusatzstoffen oder Schmiermitteln. In allen von uns untersuchten Fällen konnte ein nahezu vollständiger Umsatz bei der Polymerisation erreicht werden.

Die Komplexe **1–3** initiieren aber nicht nur die Homopolymerisation von Isobuten, sondern auch die Copolymerisation von Isobuten mit Isopren konnte erfolgreich durchgeführt werden (Tabelle 1). Wie erwartet nimmt der Umsatz mit zunehmender Isoprenmenge in der Monomermischung ab. Darauf hinaus ist der Anteil an eingebautem Isopren im

Polymer grundsätzlich niedriger als sein Anteil an der Monomermischung (Tabelle 2). Die Abnahme des Molekulargewichts mit zunehmender Isoprenmenge in der Monomermischung ist ein deutliches Indiz für das Vorliegen eines kationischen Polymerisationsmechanismus. Isopren agiert dabei als Molekulargewichtsregler durch die Bildung re-

Tabelle 2: Copolymerisation von Isobuten/Isopren (IB/IP) mit **3** als Initiator.^[a]

IB/IP-Verhältnis [Mol-%:Mol-%]	Umsatz [%]	M_n [g mol $^{-1}$]	IP im Polymer [Mol-%]
100:0	33	6400	0
96:4	15	5900	2.3
92:8	20	4500	3.6
90:10	6	2800	7.7
80:20	2	3300	6.0

[a] Reaktionsbedingungen: $5 \times 10^{-6} \text{ mol}$; $T = 30^\circ\text{C}$, $t = 16 \text{ h}$, 20 mL CH_2Cl_2 . Alle erhaltenen Polymere sind in Toluol und Chloroform vollständig löslich und sind farblose, viskose Flüssigkeiten.

sonanzstabilisierter allylischer Kationen.^[11,12] Dennoch ist es sowohl mit **1** als auch mit **3** möglich, die Homopolymerisation von Isopren zu initiieren. Wie in Abbildung 3 gezeigt, wird das Copolymer mit dem höchsten Molekulargewicht bei der Verwendung von **2** erhalten. Alle hier beschriebenen Homo-

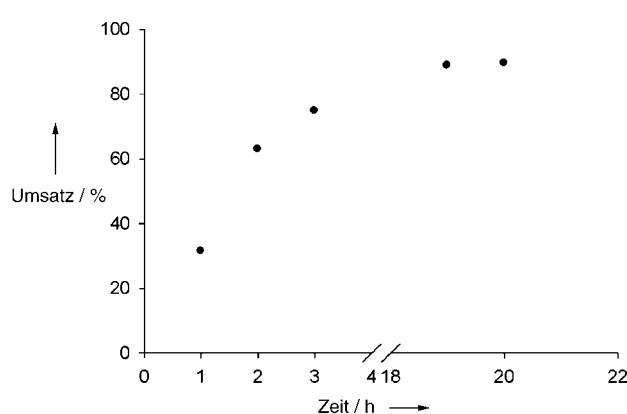


Abbildung 2: Umsatz/Zeitkurve der Homopolymerisation von Isobuten. Initiator **2**; $c(\mathbf{2}) = 1.35 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; $c(\text{Isobuten}) = 1.78 \text{ mol L}^{-1}$; Lösungsmittel: 186 mL CH_2Cl_2 ; Reaktionstemperatur: (T) 30°C .

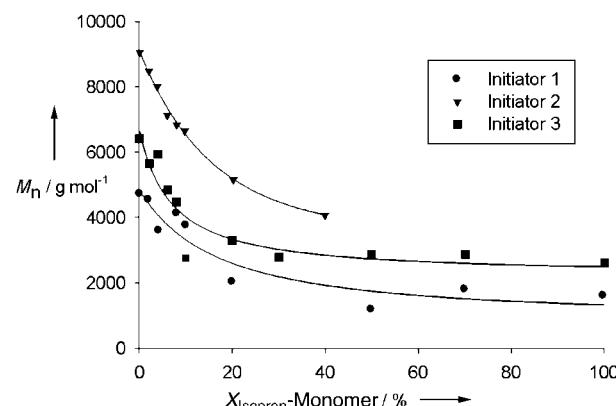


Abbildung 3: Abhängigkeit des Molekulargewichts der Isobuten/Isopren-Copolymeren von der Zusammensetzung der Reaktionsmischung. Bedingungen: Reaktionszeit (t) = 16 h, $c(\text{Initiator}) = 2.5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $c(\text{Isobuten}) = 1.38 \text{ mol L}^{-1}$, $T = 30^\circ\text{C}$, Lösungsmittel: CH_2Cl_2 .

und Copolymeren sind vollständig in polaren aprotischen Lösungsmitteln löslich.

Zusätzlich zu den bisher beschriebenen Experimenten wurden Isobutenhomopolymerisationen in Lösungsmittelgemischen mit variabler Anteilen von CH_2Cl_2 und *n*-Hexan durchgeführt. Hauptsächlich wegen der Löslichkeitsprobleme von **1–3** in *n*-Hexan nimmt die Polymerausbeute wie auch das Molekulargewicht der Polymere mit wachsenden *n*-Hexananteil im Lösungsmittelgemisch ab. Dies unterstützt auch die Annahme des Vorliegens eines kationischen Polymerisationsmechanismus, da die schlechtere Stabilisierung des wachsenden kationischen Kettenendes durch das unpolare *n*-Hexan mehr Protonenübertragungen hervorruft, was zu niedrigeren Produkt-Molekulargewichten führt. Ab 60 Vol.-% *n*-Hexan im Lösungsmittelgemisch wird keine Polymerisation mehr beobachtet.

Zusammenfassend betrachtet können Komplexe der Zusammensetzung $[\text{Mn}(\text{NCCH}_3)_6][\text{A}]_2$, wobei A ein nicht koordinierendes Anion ist, als Initiatoren für die Synthese von hochreaktiven Polyisobutenen und die Copolymerisation von Isobuten und Isopren im Temperaturbereich von 20–60°C eingesetzt werden. Die Durchführung der Isobutenpolymerisation bei Raumtemperatur ist ein erheblicher Vorteil gegenüber der bisherigen Synthese, die bei Temperaturen von deutlich unter 0°C erfolgt und deshalb eine beträchtliche Kühlung erfordert. Ein weiterer großer Vorteil ist die Zugänglichkeit von Produkten mit hohem Anteil endständiger Doppelbindungen (>95% gemäß $^1\text{H-NMR}$ -Messungen). Der vergleichsweise hohe Anteil eingebauten Isoprens in die Isobuten/Isopren-Copolymeren ist ein wichtiger Schritt auf dem Weg zur Herstellung von Butylkautschuk mit den hier vorgestellten Initiatoren.

Experimentelles

Synthese von $[\text{Mn}^{II}(\text{NCMe})_6][(\text{F}_5\text{C}_6)_3\text{B}-\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2-\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_2$ (**1**): Zu einer Lösung von $\text{Ag}[(\text{F}_5\text{C}_6)_3\text{B}-\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2-\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ (0.95 g, 0.87 mmol) in trockenem MeCN (10 ml) wird MnCl_2 (74 mg, 0.44 mmol) zugegeben und die Reaktionsmischung 12 h bei Raumtemperatur im Dunklen gerührt. Nach dem Abfiltrieren des Lösungsmittels verbleibt ein blass rosafarbener Rückstand. Das Filtrat wird im Ölumpenvakuum auf 3 mL konzentriert und auf –35°C gekühlt. 0.89 g von **1** werden erhalten (81 % Ausbeute). Das Produkt wird bei –35°C gelagert. IR (KBr): $\bar{\nu} = 2312, 2286 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu(\text{CN})$); Elementaranalyse: $\text{B}_4\text{C}_{60}\text{F}_{60}\text{H}_{24}\text{MnN}_{10}$ (2483.3116): ber.: C 43.53, H 0.97, N 5.64; gef.: C 42.96, H 1.00, N 5.41.

Polymerisation von Isobuten: Ein Polymerisationsautoklav (Büchi Ecoclave 3500, ausgerüstet mit einem 250 mL Glasreaktor, Gaseinleitungs vorrichtung und Septen) wird getrocknet und mit Argon gespült. 185 mL trockenes CH_2Cl_2 werden überführt und temperiert. Unter Verwendung von flüssigem Stickstoff werden 17 g Isobuten in einen separaten Metallzylinder einkondensiert und gewogen. Danach wird das Isobuten aufgetaut und bis zur Sättigung (konstanter Druck ca. 3 bar) in den Autoklav eingeleitet. Daraufhin wird der Initiator, gelöst in 5 mL CH_2Cl_2 , mit Überdruck in die Reaktionsmischung eingespritzt. Die Einspritzvorrichtung wird mit 10 mL CH_2Cl_2 ($V(\text{CH}_2\text{Cl}_2)_{\text{tot}} = 200 \text{ mL}$, $c(\text{Init}) = 1.25 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) gewaschen. Nach einer kurzen Induktionsperiode, die vom jeweils verwendeten Initiator abhängt, beginnt die Reaktion wobei die Reaktionstemperatur auf 32°C ansteigt. Proben werden während der gesamten Polymerisation mit Spritzen aus der Polymerisations Apparatur entnommen, um den Polymerisationsfortschritt bestim-

men zu können. Nachdem der Überdruck im Autoklav auf nahezu Atmosphärendruck reduziert wurde, wird die Reaktion durch Hinzufügen von 50 mL MeOH beendet. Als Oxidationsstabilisator dient 2,2'-Methylen-bis(6-di-*tert*-butyl-4-methylphenol). Die Reaktionsmischung wird aus dem Autoklaven entfernt und im Ölumpenvakuum zur Trockne eingeengt. Das verbleibende Polymer wird bis zum Erreichen einer Gewichtskonstanz weiter im Vakuum getrocknet. Nach fünfständiger Polymerisation werden 15.18 g Polyisobuten erhalten (Gesamtumsatz: 90%, berechnet nach Gewichtsprozent). $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchungen zeigen ein Verhältnis interner zu externer Doppelbindung von etwa 1:25.

Copolymerisation von Isobuten und Isopren: Die Copolymerisation wird in Glasdruckröhren in einem mit Inertgas gefüllten Handschuhkasten durchgeführt, um eine größere Effizienz zu erreichen. Zwölf Röhren können dabei gleichzeitig vorbereitet werden. Jedes Röhren wird mit 20 mL getrocknetem CH_2Cl_2 bei –40°C gefüllt und der Initiator hinzugefügt ($c(\text{Initiator}) = 2.5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$). Ein Magnetührstäbchen, eine variable Menge an Isobuten, das in ein separates Röhren kondensiert wird, sowie frisch destilliertes Isopren werden zugegeben. Danach werden die Röhren druckfest verschlossen und rasch aus dem Handschuhkasten entfernt. Die Polymerisation wird in einem thermostatisiertem Wasserbad ausgerüstet mit einem Magnetührer durchgeführt. Schließlich wird die Reaktion durch Hinzufügen von 5 mL Methanol beendet und 0.2 g 2,2'-Methylen-bis(6-di-*tert*-butyl-4-methylphenol) als Oxidationsstabilisator zugesetzt. Die Lösungsmittel werden im Ölumpenvakuum entfernt und das zurückbleibende Polymer bei 30°C im Feinvakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Zur Vermeidung von Oxidationen werden die polymeren Produkte unter Schutzgas aufbewahrt (detaillierte Umsätze siehe Tabellen 1 und 2).

Eingegangen am 18. Oktober 2002 [Z50393]

Stichwörter: Copolymerisationen · Homogene Katalyse · Homopolymerisationen · Mangan · Polyisobutene

- [1] H. Güterbock, *Polyisobutylen und Mischpolymerisate*, Springer, Berlin, **1959**, S. 77–104.
- [2] W. Immel in *Ullmann's Enzyklopädie der Technischen Chemie*, Vol. 19, 4. Auflage, VCH, Weinheim, **1980**, S. 216.
- [3] P. Börzel, K. Bronstert, F. Hovermann (BASF AG), DE 2,702,604 **1978** [*Chem. Abstr.* **1978**, 89, 130182].
- [4] a) H.-P. Rath (BASF AG), WO 99/64482 **1999** [*Chem. Abstr.* **1999**, 113, 23299]; b) J. T. Nolan, Jr., H. Chafetz (Texaco Inc.), US 3166546 **1965** [*Chem. Abstr.* **1965**, 62, 44376]; c) J. T. Nolan Jr., H. Chafetz (Texaco Inc.), US 3024226 **1962** [*Chem. Abstr.* **1962**, 56, 74115]; d) R. E. Booth, F. E. Evans, R. E. Eibeck, M. A. Robinson (Allied Chem. Corp.), US 4227027 **1980** [*Chem. Abstr.* **1981**, 94, 30326]; e) J. P. Kennedy, B. L. Goodall, A. V. Lubnun (Univ. of Akron), US 5,340,881 **1994** [*Chem. Abstr.* **1995**, 122, 32399].
- [5] M. Vierle, D. Schön, M. Bohnenpoll, F. E. Kühn, O. Nuyken (BAYER AG), Patentanmeldung DE 10211418.8 (15.03.2002).
- [6] a) F. E. Kühn, J. R. Ismeier, D. Schön, W. M. Xue, G. Zhang, O. Nuyken, *Macromol. Rapid Commun.* **1999**, 20, 555; b) F. E. Kühn, D. Schön, G. Zhang, O. Nuyken, *J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem.* **2000**, 37, 971; c) M. Pillinger, I. S. Gonçalves, A. A. Valente, P. Ferreira, D. Schön, O. Nuyken, F. E. Kühn, *Des. Monomers Polym.* **2001**, 4, 269; d) M. Pillinger, I. S. Gonçalves, P. Ferreira, J. Rocha, M. Schäfer, D. Schön, O. Nuyken, F. E. Kühn, *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, 22, 1306; e) M. Pillinger, I. S. Gonçalves, A. D. Lopes, P. Ferreira, J. Rocha, G. Zhang, M. Schäfer, O. Nuyken, F. E. Kühn, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, 4, 696.
- [7] R. T. Henriques, E. Herdtweck, F. E. Kühn, A. D. Lopes, J. Mink, C. C. Romão, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 1293.

- [8] a) Röntgenstrukturanalyse der Verbindung **2a**·Propionitril: $C_{18}H_{30}MnN_6 \cdot 2(C_{24}BF_{20}) \cdot C_3H_5N$, $M_r = 1798.60$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/a$, $a = 17.9484(4)$, $b = 18.6777(5)$, $c = 23.9134(6)$ Å, $\beta = 90.660(1)^\circ$, $V = 8016.1(3)$ Å³; $Z = 4$; $\rho_{\text{ber.}} = 1.490$ g cm⁻³, $F_{000} = 3572$, $\mu = 0.302$ mm⁻¹, 23890 Reflexe wurden integriert und LP-korrigiert (Kappa-CCD-Diffraktometer; NONIUS MACH3) am Fenster einer Drehanode (NONIUS FR591) mit graphitmonochromatisierter $Mo_K\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å) bei 153 K in einem Bereich von $2.31^\circ < \Theta < 25.35^\circ$. Eine Absorptionskorrektur und eine Zersetzungskorrektur wurde während des Skalierungsprozesses angebracht ($R_{\text{int.}} = 0.044$); 10762 [5979: $I_o > 2\sigma(I_o)$] unabhängige Reflexe (1094 Parameter); $R_1 = 0.0487$ [$I_o > 2\sigma(I_o)$], $wR_2 = 0.1145$ [alle Daten], GOF = 0.972; Shift/Error-Verhältnis < 0.001. Die asymmetrische Einheitszelle enthält zwei kristallographisch unabhängige Mn-Kationen. Beide liegen auf einem Inversionszentrum. Bei Mn2 konnte eine Fehlordnung eines Methylen-Kohlenstoffatoms über zwei Positionen (72:28) klar gelöst werden. Die zwei Anionen und ein C_3H_5N Lösungsmittelmolekül sind wohl geordnet. Zwei weiter Lösungsmittelmoleküle konnten nicht zufriedenstellend modelliert werden und wurden unter Benutzung der SQUEEZE-Prozedur herausgerechnet. Die Streufaktoren der Neutralatome und anomale Dispersionskorrekturen für die Nichtwasserstoffatome wurden den *International Tables for Crystallography* entnommen. CCDC-195403 (**2a**·Propionitril) 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); b) Data Collection Software for Nonius kappa-CCD devices, Delft (Niederlanden), **2001**; c) Z. Otwinowski, W. Minor, *Methods Enzymol.* **1997**, 276, 307; d) SIR92: A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, M. C. Burla, G. Polidori, M. Camalli, *J. Appl. Crystallogr.* **1994**, 27, 435; e) *International Tables for Crystallography, Vol. C* (Hrsg.: A. J. C. Wilson), Kluwer Academic, Dordrecht, **1992**, Tabellen 6.1.1.4, 4.2.6.8 und 4.2.4.2; f) A. L. Spek, PLATON, *A Multipurpose Crystallographic Tool*, Utrecht University (Niederlanden), **2001**; g) G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Program for the Solution of Crystal Structures, Universität Göttingen, **1998**.
- [9] a) B. J. Hathaway, D. G. Holah, A. E. Underhill, *J. Chem. Soc.* **1962**, 2444; b) B. J. Hathaway, D. G. Holah, *J. Chem. Soc.* **1964**, 2400; c) J. P. Fackler, D. G. Holah, *Inorg. Chem.* **1965**, 4, 945; d) W. E. Buschmann, J. S. Miller, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 1731.
- [10] a) B. H. Lipshutz, W. Vaccaro, B. Huff, *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 4095; b) H. S. Kasmai, *J. Chem. Educ.* **1996**, 76, 830; c) F. Castellanos, J. P. Fouassier, C. Priou, J. Cavezzan, *J. Appl. Polym. Sci.* **1996**, 60, 705; d) R. E. LaPointe, G. R. Roof, K. A. Abbound, J. Klosin, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 9560.
- [11] J. P. Kennedy, B. Ivan, *Designed Polymers by Carbocationic Macromolecular Engineering*, Hanser, New York, **1992**, S. 103.
- [12] J. Si, J. P. Kennedy, *J. Polym. Sci. Part A* **1994**, 32, 2011.