(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

PATENTSCHRIFT

(12) Ausschließungspatent

(11) DD 299 442 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27.10.1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 22 B 34/32

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD C 22 B / 343 370 7	(22)	10.08.90	(44)	16.04.92
(31)	07/392,688	(32)	10.08.89	(33)	US
	07/454,554		21.12.89		

(71) siehe (73)
(72) Reagen, William K.; Conroy, Brian K., US
(73) Phillips Petroleum Company, Bartlesville, Oklahoma, US
(74) Bardehle, Pagenberg, Dost u. Partner, Rechtsanwälte und Patentanwälte, PF 86 06 20, W - 8000 München 86, DE

(54) **Chromverbindungen, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung**

(55) chromhaltige Verbindungen; Chrompyrrolide; Chromsalz; Metallamid; Elektronenpaardonator-Lösungsmittel; trägerfreie Katalysatoren; Trägerkatalysatoren; anorganisches Oxid; Träger; Trimerisation; Polymerisation; Olefine

(57) Neue chromhaltige Verbindungen, beispielsweise Chrompyrrolide, werden aus einem Gemisch aus einem Chromsalz, einem Metallamid und einem Elektronenpaardonator-Lösungsmittel, z. B. einem Ether, hergestellt. Diese neuen, chromhaltigen Verbindungen oder Chrompyrrolide können entweder als trägerfreie Katalysatoren oder als Trägerkatalysatoren, die auf ein anorganisches Oxid als Träger aufgebracht sind, zur Trimerisation und/oder Polymerisation von Olefinen verwendet werden.

ISSN 0433-6461

40 Seiten

Patentansprüche:

1. Chromverbindungen der allgemeinen Formel I

$$\{[Cr_m(C_4H_4N)_n](OC_4H_8)_p[Na]_q \qquad (I)$$

in der m, n, p und q die folgenden Bedeutungen haben:

m	n	p	q
5	10	4	0
1	4	0	0
1	4	2	2
1	5	1	0
1	5	5	2.

2. Verbindung nach Anspruch 1 mit folgender Formel: $Cr_5(C_4H_4N)_{10}(C_4H_8O)_4$.
3. Verbindung nach Anspruch 1 mit folgender Formel: $[Cr(C_4H_4N)_4]$.
4. Verbindung nach Anspruch 1 mit folgender Formel: $[Cr(C_4H_4N)_4][Na]_2 \cdot 2\ (OC_4H_8)$.
5. Verbindung nach Anspruch 1 mit folgender Formel: $[Cr(C_4H_4N)_5(OC_4H_8)]$.
6. Verbindung nach Anspruch 1 mit folgender Formel: $[Cr(C_4H_4N)_5(OC_4H_8)][Na]_2 \cdot 4\ (OC_4H_8)$.
7. Zusammensetzung, **gekennzeichnet durch** einen Gehalt an mindestens einer der Chromverbindungen (I) nach Anspruch 1.
8. Zusammensetzung nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet,** daß die Chromverbindung auf ein anorganisches Oxid als Träger aufgebracht ist.
9. Zusammensetzung nach Anspruch 7 oder 8, **dadurch gekennzeichnet,** daß sie zusätzlich eine aktivierende Verbindung enthält, die unter Metallalkylen und Lewis-Säuren ausgewählt ist.
10. Zusammensetzung nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet,** daß es sich bei dem Metallalkyl um Trialkylaluminium und vorzugsweise um Triethylaluminium handelt.
11. Verfahren zur Herstellung einer chromhaltigen Verbindung, **dadurch gekennzeichnet,** daß man ein Gemisch mit einem Gehalt an einem Chromsalz, einem Metallamid und einem Elektronenpaardonator-Lösungsmittel umsetzt.
12. Verfahren nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet,** daß Chromsalz unter Chromsäuren, Chromhalogeniden und Gemischen davon ausgewählt ist.
13. Verfahren nach Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet,** daß das Chromhalogenid unter Chrom(II)-chlorid, Chrom(III)-chlorid und Gemischen davon ausgewählt ist.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 11–13, **dadurch gekennzeichnet,** daß das Metallamid unter Alkalimetallamidsalzen, Erdalkalimetallamidsalzen, Silylamidsalzen und Gemischen davon ausgewählt ist.
15. Verfahren nach eine der Ansprüche 11–14, **dadurch gekennzeichnet,** daß das Metallamid 1 bis 20 Kohlenstoffatome aufweist.
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 11–15, **dadurch gekennzeichnet,** daß es sich bei dem Metallamid um eine ungesättigte Verbindung handelt.
17. Verfahren nach einem der Ansprüche 11–16, **dadurch gekennzeichnet,** daß es sich bei dem Metallamid um eine aromatische Verbindung handelt.
18. Verfahren nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet,** daß das Metallamid mindestens einen Aminliganden aufweist, der unter Pyrrolid-Liganden, Derivaten von Pyrrol-Liganden und Gemischen davon ausgewählt ist.
19. Verfahren nach einem der Ansprüche 11–18, **dadurch gekennzeichnet,** daß das Metallamid in dem Elektronenpaardonator-Lösungsmittel löslich ist.
20. Verfahren nach einem der Ansprüche 11–19, **dadurch gekennzeichnet,** daß das Elektronenpaardonator-Lösungsmittel 2 bis 20 Kohlenstoffatome aufweist.
21. Verfahren nach einem der Ansprüche 11–20, **dadurch gekennzeichnet,** daß es sich bei dem Elektronenpaardonator-Lösungsmittel um eine aliphatische Verbindung handelt.
22. Verfahren nach einem der Ansprüche 11–21, **dadurch gekennzeichnet,** daß es sich bei dem Elektronenpaardonator-Lösungsmittel um einen Ether handelt, der unter Tetrahydrofuran, Derivaten von Tetrahydrofuran, Dimethoxyethan, Derivaten von Dimethoxyethan und Gemischen davon ausgewählt ist.
23. Verfahren nach einem der Ansprüche 11–22, **dadurch gekennzeichnet,** daß das Gemisch in einem flüssigen Zustand gehalten wird.

24. Verfahren nach Anspruch 23, **dadurch gekennzeichnet,** daß das Gemisch für eine Zeitspanne von 1 Minute bis 1 Woche im flüssigen Zustand gehalten wird.
25. Verfahren nach einem der Ansprüche 11–24, **dadurch gekennzeichnet,** daß das Gemisch unter Rückfluß erwärmt wird.
26. Verfahren nach Anspruch 25, **dadurch gekennzeichnet,** daß die Flüssigkeit zur Entfernung von etwaigen Reaktionsnebenprodukten filtriert wird.
27. Verfahren nach Anspruch 26, **dadurch gekennzeichnet,** daß die auf diese Weise filtrierte Flüssigkeit zur Bildung eines Feststoffs behandelt wird.
28. Verfahren nach Anspruch 27, **dadurch gekennzeichnet,** daß die auf diese Weise filtrierte Flüssigkeit langsam eingedampft wird.
29. Verfahren nach Anspruch 27, **dadurch gekennzeichnet,** daß die auf diese Weise filtrierte Flüssigkeit mit einem nicht-polaren Lösungsmittel behandelt wird.
30. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 und 23–29, **dadurch gekennzeichnet,** daß das Reaktionsgemisch etwa 1 Mol Chrom(II)-chlorid, etwa 2 Mol Natriumpyrrol und Tetrahydrofuran enthält.
31. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 und 23–29, **dadurch gekennzeichnet,** daß das Reaktionsgemisch etwa 1 Mol Chrom(II)-chlorid, einen Überschuß an Natriumpyrrol und einen Überschuß an Tetrahydrofuran enthält.
32. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 und 23–29, **dadurch gekennzeichnet,** daß das Reaktionsgemisch etwa 1 Mol Chrom(III)-chlorid, etwa 3 Mol Natriumpyrrol und einen Überschuß an Dimethoxyethan enthält.
33. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 und 23–29, **dadurch gekennzeichnet,** daß das Reaktionsgemisch etwa 1 Mol Chrom(II)-chlorid, einen Überschuß an Dimethylpyrrol und einen Überschuß an Tetrahydrofuran enthält.
34. Verfahren nach einem der Ansprüche 11–33, **dadurch gekennzeichnet,** daß man die erhaltene Chromverbindung zusätzlich mit mindestens einer aktivierenden Verbindung, die unter Metallalkylen und Lewis-Säuren ausgewählt ist, unter Bildung eines Katalysators umsetzt.
35. Verfahren nach einem der Ansprüche 11–33, **dadurch gekennzeichnet,** daß man die erhaltene Chromverbindung zusätzlich mit mindestens einer aktivierenden Verbindung, die unter Metallalkylen und Lewis-Säuren ausgewählt ist, umsetzt und anschließend ein anorganisches Oxid als Träger zusetzt und ein festes Katalysatorprodukt gewinnt.
36. Verfahren nach einem der Ansprüche 11–33, **dadurch gekennzeichnet,** daß man zusätzlich das die chromhaltige Verbindung enthaltende Reaktionsgemisch mit einem anorganischen Oxid unter Bildung einer Aufschlämmung vermischt, mindestens eine aktivierende Verbindung, die unter Metallalkylen und Lewis-Säuren ausgewählt ist, zusetzt und ein festes Katalysatorprodukt gewinnt.
37. Verfahren nach Anspruch 35 oder 36, **dadurch gekennzeichnet,** daß man die aktivierende Verbindung in einer aromatischen Verbindung, vorzugsweise Toluol, löst.
38. Verfahren nach einem der Ansprüche 34–37, **dadurch gekennzeichnet,** daß es sich bei der aktivierenden Verbindung um eine Trialkylaluminiumverbindung, vorzugsweise Triethylaluminium, handelt.
39. Verfahren nach einem der Ansprüche 34–38, **dadurch gekennzeichnet,** daß es sich bei der Chromverbindung um ein Chrompyrrolid handelt.
40. Verfahren nach einem der Ansprüche 35–39, **dadurch gekennzeichnet,** daß es sich beim anorganischen Oxid um Aluminophosphat handelt.
41. Verwendung der Chromverbindungen oder der die Chromverbindung enthaltenden Zusammensetzungen nach einem der Ansprüche 1–40 zur Polymerisation und/oder Trimerisation von Olefinen.
42. Verwendung nach Anspruch 41, **dadurch gekennzeichnet,** daß das Olefin 2 bis 30 Kohlenstoffatome aufweist.
43. Verwendung nach Anspruch 42, **dadurch gekennzeichnet,** daß es sich bei dem Olefin um Ethylen handelt.
44. Verwendung nach einem der Ansprüche 41–43, **dadurch gekennzeichnet,** daß die Polymerisation und/oder Trimerisation in Gegenwart einer aktivierenden Verbindung, die unter Metallalkylen und Lewis-Säuren ausgewählt ist, durchgeführt wird.

Hierzu 9 Seiten Zeichnungen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Anwendung der vorliegenden Erfindung erfolgt auf dem Gebiet der Polymerisation und Trimerisation von Olefinen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Auf einen Träger aufgebrachte Chromoxidkatalysatoren stellen einen wichtigen Faktor bei der Herstellung von Olefinpolymeren, wie Polyethylen oder Copolymere von Ethylen und Hexen, dar. Diese Katalysatoren lassen sich bei verschiedenen Polymerisationsverfahren verwenden. Jedoch müssen die meisten bekannten Chromverbindungen zur Erzielung der katalytischen Aktivität auf einen Träger aufgebracht werden. Ferner eignen sich die meisten auf einen Träger aufgebrachten Chromverbindungen nur zur Olefinpolymerisation. Ist ein Olefincopolymer erwünscht, wird das Polymerisationsverfahren insofern komplizierter, als zwei unterschiedliche Monomere in den Polymerisationsreaktor eingespeist werden müssen. Aus dem Stand der Technik sind auch Olefin-Trimerisationskatalysatoren bekannt, denen jedoch üblicherweise die Selektivität in bezug auf das gewünschte Produkt fehlt und die nur geringe Produktausbeuten ergaben. Jedoch liefert eine wirksam durchgeführte Olefintrimerisation wertvolle Olefine, die ihrerseits trimerisiert oder gegebenenfalls einem Polymerisationsverfahren einverleibt werden können.

Ziel der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neue Chromverbindungen bereitzustellen, die sich für Katalysatoren zur Trimerisation und Polymerisation von Olefinen eignen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Erfindung betrifft Chromverbindungen der allgemeinen Formel I

$$\{[Cr_m(C_4H_4N)_n](OC_4H_8)_p[Na]_q \qquad (I)$$

in der m, n, p und q die folgenden Bedeutungen haben:

m	n	p	q
5	10	4	0
1	4	0	0
1	4	2	2
1	5	1	0
1	5	5	2.

Ferner betrifft die Erfindung Zusammensetzungen mit einem Gehalt an diesen Chromverbindungen.
Ferner betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung dieser Chromverbindungen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man ein Gemisch mit einem Gehalt an einem Chromsalz, einem Metallamid und einem Elektronenpaardonator-Lösungsmittel umsetzt.
Schließlich betrifft die Erfindung die Verwendung von derartigen Chromverbindungen und Zusammensetzungen bei der Polymerisation und/oder Trimerisation von Olefinen.

Fig. 1: ist eine mittels eines Computers erzeugte Kugel- und Stiftprojektion (ball and stick projection), ausgenommen die Chromatome, die als thermische Ellipsoide dargestellt sind, oder eine vereinfachte strukturelle Wiedergabe oder Formel eines Moleküls des Produkts I, $Cr_5(NC_4H_4)_{10}(OC_4H_8)_4$, bestimmt durch Einkristall-Röntgenkristallographie.
Fig. 2: ist eine weiter vereinfachte Kugel- und Stift-Projektion, ausgenommen die Chromatome, die als thermische Ellipsoide dargestellt sind, oder eine strukturelle Wiedergabe des gleichen Moleküls wie in Fig. 1.
Fig. 3: ist eine von einem Computer erzeugte, Ortep-Zeichnung der Struktur oder eine vereinfachte Strukturwiedergabe oder Formel eines Moleküls des Produkts III, $Cr(NC_4H_4)_4$, bestimmt durch Einkristall-Röntgenkristallographie.
Fig. 4: ist eine weiter vereinfachte Kugel- und Stift-Projektion, ausgenommen die Chromatome, die als thermische Ellipsoide dargestellt sind, oder eine strukturelle Wiedergabe des gleichen Moleküls wie in Fig. 3, wobei jedoch die gesamte Kristallstruktur oder das Kristallgitter mit der Formel $Cr(NC_4H_4)_4Na_2 \cdot 2\ OC_4H_8$ gezeigt ist.
Fig. 5: ist eine von einem Computer erzeugte Ortep-Zeichnung der Struktur oder eine vereinfachte strukturelle Wiedergabe oder Formel eines Moleküls des Produkts IV, $Cr(NC_4H_4)_5(OC_4H_8)$, bestimmt durch Einkristall-Röntgenkristallographie.
Fig. 6: ist eine weiter vereinfachte Kugel- und Stift-Projektion, ausgenommen die Chromatome, die als thermische Ellipsoide dargestellt sind, oder eine strukturelle Wiedergabe des gleichen Moleküls wie in Fig. 5, wobei jedoch die gesamte Kristallstruktur oder das Kristallgitter mit der Formel $[Cr(NC_4H_4)_5(OC_4H_8)][Na]_2 \cdot 4\ (OC_4H_8)$ gezeigt ist.
Fig. 7: ist eine von einem Computer erzeugte Ortep-Zeichnung eines Moleküls des Produkts V, $Cr(NC_4H_4)_3Cl(O_2C_2H_4(CH_3)_2)_3Na$, die die gesamte Kristallstruktur oder Kristallgitter umfaßt, bestimmt durch Einkristall-Röntgenkristallographie.
Fig. 8: ist eine weiter vereinfachte Kugel- und Stift-Projektion des gleichen Moleküls wie in Fig. 7.
Fig. 9: ist eine weiter vereinfachte Kugel- und Stift-Projektion von $Cr(NC_4H_4)_3Cl(O_2C_2H_4(CH_3)_2)$, ausgenommen das Chromatom, das als thermisches Ellipsoid dargestellt ist. Es handelt sich um das gleiche Molekül wie in Fig. 7 und 8, jedoch ist nicht die gesamte Kristallstruktur oder das gesamte Kristallgitter dargestellt.

Chromverbindungen

Die erfindungsgemäßen Chromverbindungen, die vorzugsweise zur Olefintrimerisation und gegebenenfalls zur Olefinpolymerisation verwendet werden können, lassen sich durch Umsetzung eines Reaktionsgemisches mit einem Gehalt an einem Chromsalz, einem Metallamid und einem Elektronenpaardonator-Lösungsmittel, z.B. einem Ether, herstellen. In der vorliegenden Beschreibung werden für die erfindungsgemäßen Chromverbindungen verschiedene gleichwertige Bezeichnungen verwendet, z.B. erfindungsgemäße oder neue Chromverbindung(en), Chromkomplex(e), Chrompyrrolkomplex(e) und/oder Chrompyrrolid(e).

Beim Chromsalz kann es sich um eines oder mehrere organische oder anorganische Chromsalze handeln, wobei der Oxidationszustand des Chroms 0 bis 6 beträgt. Für die Zwecke der vorliegenden Beschreibung fällt auch metallisches Chrom unter die Definition eines Chromsalzes. Im allgemeinen weist das Chromsalz die Formel CrX_n auf, wobei die Reste X gleich oder verschieden sein können und beliebige organische oder anorganische Reste bedeuten können und n eine ganze Zahl mit einem Wert von 1 bis 6 ist. Beispielsweise weisen die organischen Reste etwa 1 bis 20 Kohlenstoffatome auf und werden aus der Gruppe Alkoxy-, Ester-, Keton- und/oder Amidoreste ausgewählt. Bei den organischen Resten kann es sich um geradkettige oder verzweigte, cyclische oder acyclische, aromatische oder aliphatische Reste oder um gemischte aliphatische, aromatische und/oder cycloaliphatische Reste handeln. Beispiele für anorganische Reste sind Halogenide, Sulfate und/oder Oxide. Vorzugsweise handelt es sich bei dem Chromsalz um ein Halogenid, z.B. Chrom(II)-bromid, Chrom(III)-bromid, Chrom(II)-jodid, Chrom(III)-jodid, Chrom(II)-fluorid, Chrom(III)-fluorid, Chrom(II)-chlorid, Chrom(III)-chlorid und Gemische davon. Insbesondere handelt es sich bei dem Chromsalz um ein Chlorid, z.B. Chrom(II)-chlorid und/oder Chrom(III)-chlorid, und zwar wegen der einfachen Trennung der Reaktionsnebenprodukte, z.B. Natriumchlorid, sowie wegen der relativ niedrigen Kosten.

Beim Metallamid kann es sich um ein beliebiges Metallamid handeln, das mit einem Chromsalz unter Bildung eines Chromamidokomplexes reagiert. Breit ausgedrückt, kann es sich beim Metallamid um beliebige heteroleptische oder homoleptische Metallkomplexe oder -salze handeln, wobei es sich beim Amidrest um beliebige stickstoffhaltige organische Reste handelt. Das Metallamid kann entweder dem Reaktionsgemisch zugesetzt oder in situ gebildet werden. Im allgemeinen weist das Metallamid etwa 1 bis 20 Kohlenstoffatome auf. Beispiele für Metallamide sind primäre und/oder sekundäre Amine, beliebige Alkalimetallamide (Gruppe IA des Periodensystems unter Einschluß von Wasserstoff) und/oder beliebige Erdalkalimetallamide (Gruppe IIA des Periodensystems). Der Kohlenwasserstoffrest des Salzes des Metallamids wird unter geradkettigen oder verzweigten, cyclischen oder acyclischen, aromatischen oder aliphatischen Amiden und Gemischen aus zwei oder mehr dieser Bestandteile ausgewählt. Vorzugsweise wird das Metallamid unter den Metallamiden der Gruppen IA (unter Einfluß von Wasserstoff) und IIA ausgewählt, was auf die Einfachheit der Umsetzung mit Chromhalogeniden zurückzuführen ist.

Beispiele für bevorzugte Metallamide sind Lithiumdimethylamid, Lithiumdiethylamid, Lithiumdiisopropylamid, Lithiumdicyclohexylamid, Natriumbis-(trimethylsilyl)-amid, Natriumindolid, Natriumpyrrolid und Gemische aus zwei oder mehr dieser Verbindungen. Insbesondere handelt es sich bei dem Metallamid um ein Pyrrolid. Gemäß der vorliegenden Beschreibung ist ein Pyrrolid als eine Verbindung definiert, die einen fünfgliedrigen, stickstoffhaltigen Heterocyclus enthält, z.B. Pyrrol, Pyrrolderivate und Gemische davon. Bevorzugte Beispiele für Pyrrolide sind Pyrrol (Wasserstoffpyrrolid), Lithiumpyrrolid, Natriumpyrrolid, Kaliumpyrrolid, Cäsiumpyrrolid und/oder die Salze von substituierten Pyrroliden, was auf die hohe Reaktivität und Aktivität mit den übrigen Reaktanten zurückzuführen ist. Beispiele für Salze von substituierten Pyrroliden sind Natrium-2,5-dimethylpyrrolid und/oder -3,4-dimethylpyrrolid. Wenn es sich bei dem Metallamid um einen Pyrrolidliganden handelt, ist die erhaltene Chromverbindung ein Chrompyrrolid.

Beim Elektronenpaardonator-Lösungsmittel kann es sich um beliebige Elektronenpaardonator-Lösungsmittel handeln, die die Umsetzung zwischen dem Chromsalz und dem Metallamid beeinflussen. Ohne Festlegung auf eine Theorie wird angenommen, daß das Elektronenpaardonator-Lösungsmittel ein Reaktionslösungsmittel sowie einen möglichen Reaktanten darstellen kann. Beispiele für Elektronenpaardonator-Lösungsmittel sind stickstoffhaltige, sauerstoffhaltige, phosphorhaltige und/oder schwefelhaltige Verbindungen und/oder Ether.

Beispiele für stickstoffhaltige Verbindungen sind Nitrile, wie Acetonitril; Amine, wie Pyridin und/oder Pyridinderivate; und/oder Amide. Weitere Beispiele für stickstoffhaltige Verbindungen sind Nitromethan, Dimethylpyridin, Dimethylformamid, N-Methylformamid, Anilin, Nitrobenzol, Tetramethyldiaminomethan, Hexamethyldisilazan und/oder Pyrrolidon.

Beispiele für sauerstoffhaltige Verbindungen sind Aceton, Essigsäureethylester, Essigsäuremethylester, Methanol, Ethanol, Ethylmethylketon, Acetaldehyd, Furan und/oder Hexamethyldisiloxan.

Beispiele für phosphorhaltige Verbindungen sind Hexamethylphosphorsäureamid, Hexamethylphosphorigsäuretriamid, Triethylphosphit, Tributylphosphinoxid und/oder Triethylphosphin.

Beispiele für schwefelhaltige Verbindungen sind Schwefelkohlenstoff, Dimethylsulfoxid, Tetramethylensulfon, Thiophen und/oder Dimethylsulfid oder Gemische davon.

Beim Ether im Reaktionsgemisch kann es sich um eine oder mehrere Etherverbindungen handeln, die die Umsetzung zwischen dem Chromsalz und dem Metallamid beeinflussen. Ohne Festlegung auf eine Theorie wird angenommen, daß der Ether ein Reaktionslösungsmittel sowie einen möglichen Reaktanten darstellen kann. Beim Ether kann es sich um beliebige aliphatische und/oder aromatische Verbindungen mit einer R-O-R-Gruppe handeln, wobei die Reste R gleich oder verschieden sein können, vorzugsweise jedoch nicht Wasserstoff bedeuten. Aus Sicherheitsgründen werden als Ether aliphatische Ether bevorzugt, da aromatische Ether Humantoxine darstellen. Ferner werden Ether bevorzugt, die eine Umsetzung zwischen einem Chromhalogenid und einem Metallpyrrolid der Gruppe IA oder IIA erleichtern und auch leicht aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden können. Beispiele für derartige Verbindungen sind Tetrahydrofuran, Dioxan, Diethylether, Dimethoxyethan (Glyme), Diglyme, Triglyme und Gemische aus zwei oder mehr dieser Bestandteile. Insbesondere wird der Ether unter Tetrahydrofuran, Derivaten von Tetrahydrofuran, Dimethoxyethan, Derivaten von Dimethoxyethan und Gemischen davon ausgewählt, was auf die vorstehend erwähnten Gründe sowie auf die Tatsache, daß das bevorzugte Aminsalz in diesen Ethern löslich ist, zurückzuführen ist.

Die Mengen der einzelnen Reaktanten, die zur Herstellung von einer oder mehreren der neuen Chromverbindungen verwendet werden, können je nach der gewünschten gebildeten Chromverbindung variieren. Je nach dem gewünschten Produkt können

beliebige Mengen der einzelnen Reaktanten zur Herstellung der neuen Chromverbindungen eingesetzt werden. Unterschiedliche stöchiometrische Verhältnisse bei der Reaktion können zu unterschiedlichen Chromverbindungen führen. Beispielsweise kann das Reaktionsprodukt aus 1 Mol Chrom(II) mit etwa 2 Mol Natriumpyrrolid zu anderen Produkten als die Umsetzung von etwa 1 Mol Chrom(II) mit einem Überschuß an Natriumpyrrolid führen. Ferner kann, wie bereits erwähnt, die Wahl von anderen, wenngleich ähnlichen Reaktanten zu unterschiedlichen Produkten führen. Beispielsweise können unterschiedliche Reaktionsprodukte entstehen, je nachdem, ob man Tetrahydrofuran oder Dimethoxyethan einsetzt.
Die drei Reaktanten können auf beliebige Weise unter Bedingungen vereinigt werden, die zur Bildung einer Lösung mit einem Gehalt an einer oder mehreren der erfindungsgemäßen Chromverbindungen führt. Die Umsetzung erfolgt vorzugsweise in Abwesenheit von Sauerstoff und somit unter einem Inertgas, wie Stickstoff und/oder Argon. Beim Reaktionsdruck kann es sich um beliebige Drücke handeln, die ausreichen, um die Reaktanten in flüssigem Zustand zu halten. Im allgemeinen sind Drücke im Bereich von etwa atmosphärischem Druck bis etwa 3 Atmosphären geeignet. Der Einfachheit halber wird im allgemeinen bei atmosphärischem Druck gearbeitet.
Bei der Reaktionstemperatur kann es sich um beliebige Temperaturen handeln, bei der der Ether in flüssiger Form vorliegt. Um eine wirksamere Reaktion zu gewährleisten, werden Temperaturen in der Nähe des Siedepunkts des Ethers bevorzugt. Insbesondere liegt die Reaktionstemperatur beim Siedepunkt des Ethers, wobei das Reaktionsgemisch für eine bestimmte Zeitdauer unter Rückfluß erwärmt wird.
Die Reaktionszeit ist je nach den Erfordernissen der Umsetzung bemessen. In Abhängigkeit von den Reaktanten sowie von der Reaktionstemperatur und dem Reaktionsdruck kann die Reaktionszeit von etwa 1 Minute bis etwa 1 Woche variieren. Im allgemeinen liegt die Reaktionszeit im Bereich von etwa 3 Stunden bis etwa 5 Tagen. Unter optimalen Bedingungen liegt die Reaktionszeit im Bereich von etwa 3 bis etwa 48 Stunden.
Nach beendeter Umsetzung kann ein festes Reaktionsprodukt nach beliebigen bekannten Verfahrensweisen gewonnen werden, vorzugsweise (jedoch nicht notwendigerweise) wird nach Beendigung der Umsetzung das Reaktionsgemisch zunächst filtriert, um etwaige Nebenprodukte, wie Salze, z.B. Natriumchlorid, vor einer weiteren Behandlung zu entfernen. Obgleich eine Entfernung von etwaigen Reaktionsnebenprodukten nicht erforderlich ist, wird eine derartige Entfernung durchgeführt, um die spätere Reinigung des Chromprodukts zu beschleunigen. Nach der Filtration besteht ein beispielhaftes Verfahren zur Gewinnung eines festen Reaktionsprodukts in der Entfernung von überschüssigem Elektronenpaardonator-Lösungsmittel, z.B. Ether, aus dem Reaktionsgemisch. Das überschüssige Elektronenpaardonator-Lösungsmittel, z.B. der Ether, kann nach beliebigen bekannten Verfahren entfernt werden. Beispiele für derartige Entfernungsverfahren sind ein langsames Abdampfen, eine Vakuumbehandlung und/oder eine Stickstoffspülung.
Weitere Verfahren zur Entfernung des Elektronenpaardonator-Lösungsmittels, z.B. des Ethers, können allein oder in Kombination miteinander eingesetzt werden. Beispielsweise kann das Reaktionsgemisch filtriert und sodann unter Vakuum getrocknet werden. Vorzugsweise wird das Reaktionsgemisch langsam erwärmt und im Temperaturbereich von etwa 10 bis etwa 300°C und vorzugsweise von etwa 25 bis etwa 200°C, aus Sicherheitsgründen unter Vakuum, belassen, um das überschüssige Elektronenpaardonator-Lösungsmittel, z.B. den Ether, zu entfernen. Beim festen Reaktionsprodukt handelt es sich um eine oder mehrere der erfindungsgemäßen Chromverbindungen.
Eine andere Möglichkeit besteht darin, das Reaktionsgemisch zur Entfernung von etwaigen festen Reaktionsnebenprodukten zu filtrieren und das filtrierte Reaktionsgemisch mit einem nichtpolaren organischen Lösungsmittel in Kontakt zu bringen. Eine Zugabe eines nichtpolaren, organischen Lösungsmittels bewirkt, daß eine oder mehrere der erfindungsgemäßen Chromverbindungen in Form eines festen Niederschlags gebildet werden. Beispiele für nichtpolare, organische Lösungsmittel sind Pentan, Hexan, Cyclohexan, Heptan und Gemische davon. Insbesondere wird das filtrierte Reaktionsgemisch mit Pentan versetzt, was in der leichten Zugänglichkeit und leichten Handhabbarkeit von Pentan begründet liegt.
Die ausgefällten erfindungsgemäßen Chromverbindungen können nach beliebigen bekannten Verfahren gewonnen werden. Die einfachste Vorgehensweise besteht darin, die erfindungsgemäßen gefällten Chromverbindungen durch Filtration zu gewinnen.
Wie bereits erwähnt, werden das Reaktionsgemisch und die erhaltenen festen Reaktionsprodukte ständig in einer sauerstofffreien Atmosphäre gehalten. Vorzugsweise wird aufgrund der leichten Zugänglichkeit und leichten Handhabung eine inerte Atmosphäre, z.B. Stickstoff, verwendet.
Zahlreiche Chromverbindungen lassen sich erfindungsgemäß herstellen, indem man die eingesetzten Reaktanten und/oder die Menge der jeweiligen Reaktanten variiert. Die gewonnene(n) neue(n) Chromverbindung(en) lassen sich zur Olefintrimerisation und/oder -polymerisation ohne weitere Reinigung einsetzen.
Gegebenenfalls kann die Chromverbindung nach beliebigen bekannten Verfahren gereinigt werden. Beispielsweise besteht eines der einfachsten Reinigungsverfahren darin, den gewaschenen Feststoff mit einem nichtpolaren, organischen Lösungsmittel, wie Toluol, zu waschen. Vorzugsweise handelt es sich zur Erzielung besonders günstiger Ergebnisse um ein nichtpolares aliphatisches organisches Lösungsmittel. Beispiele für Waschlösungsmittel sind Pentan, Hexan, Cyclohexan, Heptan und Gemische davon. Besonders bevorzugt ist Pentan als Waschlösungsmittel.
Die erfindungsgemäßen Chromverbindungen können als Trägerkatalysatoren und/oder trägerfreie Katalysatoren für die Olefintrimerisation und/oder -polymerisation verwendet werden. Ein auf einen Träger aufgebrachter Chromkatalysator läßt sich nach beliebigen bekannten Verfahren herstellen. Beliebige, für Chromkatalysatoren geeignete Träger können eingesetzt werden. Beispiele für Katalysatorträger sind anorganische Oxide, entweder allein oder in Kombination mit phosphatierten anorganischen Oxiden und Gemische davon. Besonders bevorzugt sind Träger, die aus folgender Gruppe ausgewählt sind: Siliciumdioxid, Siliciumdioxid-Aluminiumoxid, Aluminiumoxid, fluoridiertes Aluminiumoxid, siliertes Aluminiumoxid, Thoriumoxid, Aluminophosphat, Aluminiumphosphat, phosphatiertes Siliciumdioxid, phosphatiertes Aluminiumoxid, Siliciumdioxid-Titanoxid, kopräzipitiertes Siliciumdioxid/Titanoxid und Gemische davon, wobei derzeit fluoridiertes/siliertes Aluminiumoxid bevorzugt wird, und wobei einer oder mehrerer dieser Träger Chrom enthalten können. Der derzeit besonders bevorzugte Katalysatorträger ist aufgrund seiner besonders hohen Trimerisationsaktivität Aluminophosphat gemäß US-PS 4,364,855 (1982), worauf hier Bezug genommen wird.

Das auf einen Träger aufgebrachte Katalysatorsystem kann nach beliebigen bekannten Verfahren hergestellt werden. Beispielsweise wird das Reaktionsgemisch, das vorzugsweise zur Beseitigung von etwaigen teilchenförmigen Reaktionsprodukten filtriert worden ist und eine oder mehrere der neuen Chrompyrrolid-Verbindungen enthält, mit einem Katalysatorträger kombiniert und gründlich in Kontakt gebracht. Überschüssiges Elektronenpaardonator-Lösungsmittel, z.B. Ether, braucht vor dem Kontakt mit dem Katalysatorträger nicht entfernt zu werden. Jedoch kann eine feste Chrompyrrolid-Verbindung in einem Elektronenpaardonator-Lösungsmittel, z.B. einem Ether, erneut in Lösung gebracht werden, sofern dies erwünscht ist. Die Chrompyrrolid/Ether-Lösung ist üblicherweise blau oder blau/grün gefärbt, wenngleich auch andere Farben beobachtet werden können.

Der Katalysatorträger ist üblicherweise in der Elektronenpaardonator-Lösungsmittel/Chrompyrrolid-Komplex-Lösung unlöslich. Ein beliebiger Überschuß des Chrompyrrolids in bezug zum Katalysatorträger ist ausreichend. Jedoch sind im allgemeinen mindestens etwa 5g Chrompyrrolid-Verbindung pro 1g Katalysatorträger ausreichend. Vorzugsweise werden etwa 0,001 bis etwa 1g Chrompyrrolid-Verbindung pro 1g Träger und ganz besonders etwa 0,01 bis etwa 0,5g Chrompyrrolid-Verbindung pro 1g Träger verwendet, um eine besonders günstige Beladung des Trägers und einen besonders wirksamen Einsatz der Reagentien zu gewährleisten. Dieses Gemisch kann zu beliebigen Zeitpunkten, bei beliebigen Temperaturen und bei beliebigen Drücken in Kontakt gebracht werden, um den gründlichen Kontakt der Chrompyrrolid-Verbindung und des Trägers zu erreichen. Aus Einfachheitsgründen werden Umgebungstemperaturen und -drücke bevorzugt. Die Mischzeiten können bis zu etwa 24 Stunden betragen, wobei etwa 5 Sekunden bis etwa 10 Stunden bevorzugt und etwa 5 Sekunden bis etwa 8 Stunden besonders bevorzugt sind. Längere Zeiten bringen üblicherweise keinen zusätzlichen Nutzen, und kürzere Zeiten können sich für den gründlichen Kontakt als unzureichend erweisen.

Nachdem der Träger zugesetzt und gründlich mit dem Chrompyrrolid vereinigt worden ist, wird er durch Filtration gewonnen und unter Vakuum getrocknet. Anschließend wird eine aktivierende Verbindung, üblicherweise eine Lösung von einer oder mehreren Lewis-Säuren und/oder Metallalkylen, vorzugsweise in einem Kohlenwasserstofflösungsmittel, zu dem Gemisch aus Träger/ Chrompyrrolid gegeben. Gemäß der vorliegenden Beschreibung ist eine Lewis-Säure als eine beliebige Verbindung, bei der es sich um einen Elektronenakzeptor handelt, definiert. Vorzugsweise handelt es sich bei der aktivierenden Verbindung um eine Verbindung, die sowohl als Lewis-Säure als auch als Metallalkyl angesehen werden kann. Bevorzugte aktivierende Verbindungen, die sowohl Metallalkyle als auch Lewis-Säuren darstellen, sind Alkylaluminiumverbindungen, Derivate von Alkylaluminiumverbindungen, halogenierte Alkylaluminiumverbindungen und Gemische davon. Beispiele hierfür sind Triethylaluminium, Diethylaluminium, Ethylaluminiumsesquichlorid und Gemische davon. Besonders bevorzugt als Alkylaluminiumverbindung ist Triethylaluminium, womit die besten Ergebnisse in bezug auf die Katalysatoraktivität erzielt werden.

Beim Kohlenwasserstofflösungsmittel kann es sich um einen beliebigen Kohlenwasserstoff handeln, in dem sich die Lewis-Säure löst. Bevorzugte Kohlenwasserstoffe sind aromatische Verbindungen mit etwa 6 bis etwa 50 Kohlenstoffatomen pro Molekül. Wegen seiner leichten Entfernbarkeit und der minimalen Störung des gebildeten Katalysators ist Toluol als Kohlenwasserstofflösungsmittel besonders bevorzugt.

Beliebige Mengen an aktivierenden Verbindungen, wie Metallalkyle und/oder Lewis-Säuren, reichen zur Aktivierung und/oder zur Reaktion mit dem Chrompyrrolid-Katalysator aus. Üblicherweise können etwa 200g Lewis-Säure pro 1g Chrom verwendet werden. Vorzugsweise werden etwa 1 bis 100g aktivierende Verbindung, wie ein Metallalkyl und/oder eine Lewis-Säure, pro 1g Chrompyrrolid und insbesondere etwa 5 bis etwa 30g aktivierende Verbindung, wie ein Metallalkyl und/oder eine Lewis-Säure, pro 1g Chrompyrrolid verwendet, um eine besonders günstige Katalysatoraktivität zu erzielen. Jedoch kann die Menge der eingesetzten aktivierenden Verbindung je nach dem verwendeten Katalysatorträger variieren. Handelt es sich beispielsweise beim Träger um Siliciumdioxid und/oder Aluminiumoxid, so kann eine zu geringe Menge an aktivierender Verbindung, z.B. eines Metallalkyls und/oder einer Lewis-Säure, die Katalysatoraktivität verringern. Jedoch verringert eine ähnliche Menge an aktivierender Verbindung, z.B. eines Metallalkyls und/oder einer Lewis-Säure, bei Verwendung mit einem Aluminophosphat-Träger nicht immer in signifikanter Weise die Katalysatoraktivität.

Wie bereits erwähnt, wird das Gemisch aus Chrompyrrolid, Katalysatorträger und aktivierender Verbindung, wie Metallalkyl und/oder Lewis-Säure, ständig beim Mischen und/oder Kontaktieren unter einer trockenen, inerten Atmosphäre gehalten. Beliebige Drücke können während des Kontaktierens eingesetzt werden, wobei einfachheitshalber atmosphärischer Druck bevorzugt wird. Beim Kontaktieren können beliebige Temperaturen angewandt werden, wobei einfachheitshalber Raumtemperatur oder Umgebungstemperatur bevorzugt wird. Eine gewisse Sorgfalt sollte beim Mischen angewandt werden, so daß der physikalische Zusammenhalt von Chrompyrrolid, Katalysatorträger und erhaltenem, auf einen Träger aufgebrachten Katalysator nicht zerstört wird. Das Dreikomponentengemisch kann für beliebige Zeitspannen, die zur Herstellung und Aktivierung eines Chromkatalysators ausreichen, in Kontakt gebracht werden. Üblicherweise reichen Zeiten im Bereich von etwa 1 Minute bis etwa 1 Woche aus. Vorzugsweise werden Zeiten im Bereich von etwa 30 Minuten bis etwa 24 Stunden und insbesondere im Bereich von etwa 1 Stunde bis etwa 12 Stunden angewandt. Zu kurze Mischzeiten können zu einem unvollständigen Kontakt führen, während zu lange Mischzeiten keinen zusätzlichen katalytischen Nutzen mit sich bringen.

Ein alternatives und derzeit bevorzugtes Verfahren zur Herstellung eines auf einen Träger aufgebrachten Katalysators besteht darin, einen oder mehrere Feststoffe, erfindungsgemäße Chrompyrrolid-Verbindungen mit einem Kohlenwasserstofflösungsmittel, wie vorstehend erwähnt, z.B. Toluol, und eine aktivierende Verbindung, z.B. ein Metallalkyl und/oder eine Lewis-Säure, wie vorstehend erwähnt, z.B. Triethylaluminium, zu vereinigen. Dieses Gemisch kann für beliebige Zeitspannen gerührt werden, um die Chrompyrrolid-Verbindung bei beliebigen Drücken oder Temperaturen zu lösen. Üblicherweise betragen die Zeitspannen etwa 1 Minute bis etwa 1 Woche, vorzugsweise etwa 1 Stunde bis etwa 24 Stunden und insbesondere etwa 3 Stunden bis etwa 12 Stunden. Einfachheitshalber werden Umgebungstemperaturen und -drücke angewandt. Üblicherweise entsteht eine braune Lösung.

Nachdem die Lösung ausreichend gemischt worden ist, wird sie mit einem Träger versetzt und zur Gewährleistung des gründlichen Kontakts der Lösung und des Trägers gerührt. Bei der Trägermenge handelt es sich um eine beliebige Menge, die dazu ausreicht, als Träger für die Chrompyrrolid-Verbindung zu dienen. Im allgemeinen ist die erforderliche Menge des Trägers die gleiche wie beim vorstehend beschriebenen beispielhaften Verfahren dargelegt worden ist. Beliebige geeignete Drücke und Temperaturen können angewandt werden, obgleich einfachheitshalber Umgebungstemperatur und -druck bevorzugt werden.

Üblicherweise liegen die Misch- und/oder Kontaktzeiten im Bereich von etwa 30 Minuten bis etwa 1 Woche, vorzugsweise von etwa 3 Stunden bis etwa 48 Stunden. Insbesondere liegen die Misch- und/oder Kontaktzeiten im Bereich von etwa 5 Stunden bis etwa 24 Stunden, um einen maximalen Wirkungsgrad und einen gründlich in Kontakt gebrachten Träger zu erzielen.
Die Lösung kann filtriert werden, um ein festes katalytisches Produkt zu gewinnen. Das katalytische Produkt wird wie die Reaktanten und Reaktionsgemische vorzugsweise unter einer inerten Atmosphäre gehalten, um die chemische Stabilität aufrechtzuerhalten.
Wenn die Chromverbindung, z.B. ein Chrompyrrolid, gewonnen worden ist und als trägerfreier Trimerisations- und/oder Polymerisationskatalysator eingesetzt werden soll, können Olefine in Gegenwart von einem oder mehreren der erfindungsgemäßen homogenen Chromverbindungen, eines gesättigten Kohlenwasserstoffs als Lösungsmittel und einer aktivierenden Verbindung trimerisiert oder polymerisiert werden. Gegebenenfalls kann Wasserstoff in den Reaktor gegeben werden, um die Umsetzung zu beschleunigen.

Reaktanten
Reaktanten, die zur Anwendung bei der Polymerisation zusammen mit dem erfindungsgemäßen Katalysator und den erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden können, sind olefinische Verbidungen, die polymerisiert werden können, d.h. mit den gleichen oder mit anderen olefinischen Verbindungen reagieren. Erfindungsgemäße Katalysatoren können zur Polymerisation von mindestens einem linearen oder verzweigten Mono-1-olefin mit etwa 2 bis 8 Kohlenstoffatomen verwendet werden. Beispiele hierfür sind Ethylen, Propylen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Octen und Gemische davon.
Reaktanten zur Verwendung im erfindungsgemäßen Trimerisationsverfahren, d.h. einer Kombination von beliebigen drei Olefinen, sind olefinische Verbindungen, die a) mit sich selbst reagieren, d.h. trimerisieren können und wertvolle Produkte ergeben, z.B. kann die Selbstreaktion von Ethylen ein Hexen ergeben; und/oder b) olefinische Verbindungen, die mit anderen olefinischen Verbindungen reagieren, d.h. cotrimerisieren können, wodurch wertvolle Produkte entstehen, z.B. kann die Cotrimerisation von Ethylen + Hexen zu einem Decen und/oder 1-Tetradecen, die Cotrimerisation von Ethylen und 1-Buten zu einem Octen und von 1-Decen und Ethylen zu 1-Tetradecen und/oder 1-Docosen führen. Der hier verwendete Ausdruck „Trimerisation" soll auch die vorstehend definierte „Cotrimerisation" umfassen. Geeignete trimerisierbare olefinische Verbindungen sind Verbindungen mit etwa 2 bis etwa 30 Kohlenstoffatomen pro Molekül mit mindestens einer olefinischen Doppelbindung. Beispiele hierfür sind acyclische und cyclische Olefine, wie Ethylen, Propylen, 1-Buten, 2-Buten, Isobutylen, 1-Penten, 2-Penten, 1-Hexen, 2-Hexen, 3-Hexen, 1-Hepten, 2-Hepten, 3-Hepten, die vier normalen Octene, die vier normalen Nomene und Gemische von zwei oder mehr dieser Produkte. Werden verzweigte und/oder cyclische Olefine als Reaktanten eingesetzt, so wird ohne Festlegung hierauf angenommen, daß eine sterische Hinderung das Trimerisationsverfahren behindern kann. Daher sollten verzweigte und/oder cyclische Bereiche des Olefins von der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung entfernt sein.

Reaktionsbedingungen
Die Reaktionsprodukte, d.h. die Trimeren und/oder Polymeren, lassen sich aus den erfindungsgemäßen Katalysatorsystemen durch Lösungsreaktionen, Aufschlämmungsreaktionen und/oder Gasphasenreaktionen unter Anwendung herkömmlicher Ausrüstungen und Kontaktierverfahren herstellen. Das Kontaktieren des oder der Monomeren mit dem Katalysatorsystem kann auf beliebige Weise, wie sie auf dem Gebiet der festen Katalysatoren üblich ist, durchgeführt werden. Ein zweckmäßiges Verfahren besteht darin, das katalytische System in einem organischen Medium zu suspendieren und das Gemisch zu bewegen, um das Katalysatorsystem während des Trimerisations- und/oder Polymerisationsverfahrens immer in Suspension zu halten. Weitere bekannte Kontaktierverfahren, wie Wirbelschichtverfahren, Gravitationsbettverfahren und Festbettverfahren können ebenfalls angewandt werden. Gegebenenfalls kann der Reaktor mit Wasserstoff versetzt werden, um die Reaktion zu beschleunigen.
Die erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme eignen sich insbesondere zur Aufschlämmungstrimerisation und/oder -polymerisation. Das Aufschlämmungsverfahren wird im allgemeinen in einem inerten Verdünnungsmittel (Medium), wie Paraffin, Cycloparaffin oder aromatischen Kohlenwasserstoffen, durchgeführt. Ein beispielhaftes Reaktorverdünnungsmittel ist Isobutan. Handelt es sich beim Reaktanten vorwiegend um Ethylen, wird eine Temperatur im Bereich von etwa 60 bis etwa 110°C angewandt.

Produkte
Die olefinischen und/oder polymeren Produkte der Erfindung haben sich auf einer Vielzahl von Anwendungsgebieten als wertvoll erwiesen, beispielsweise als Monomere zur Herstellung von Homopolymeren, Copolymeren und/oder Terpolymeren. Die polymeren Produkte der Erfindung haben sich in einer Vielzahl von Anwendungsgebieten als wertvoll erwiesen, z.B. wie Polyethylen.
Ein besseres Verständnis der vorliegenden Erfindung und ihrer Vorteile ergibt sich aus den folgenden Beispielen.

Beispiele
Herstellung von chromhaltigen Verbindungen
Die Handhabung sämtlicher Reaktanten wurde entweder in einem Trockenbehälter unter Verwendung von Stickstoff oder in luftfreien Glasgeräten unter Anwendung von Vakuum oder Stickstoff durchgeführt. Tetrahydrofuran (THF), Toluol, Benzol, Diethylbenzol (Aldrich, 97% Gemisch aus 1,2-, 1,3- und 1,4-Isomeren) und Pentan wurden durch Destillation über Natriumbenzophenonketyl unter Stickstoff gereinigt und anschließend durch eine Stickstoffspülung entgast. Dimethoxyethan (DME) (Aldrich, wasserfrei) wurde durch eine Stickstoffspülung entgast und ohne weitere Reinigung eingesetzt. Pyrrol (Aldrich, (98%) wurde über Natrium vakuumdestilliert und anschließend durch Stickstoffspülung entgast. 2,5-Dimethylpyrrol wurde mit Calciumsulfat getrocknet und unter Vakuum destilliert. Natrium-2,5-dimethylpyrrolid (NaC_6H_8N) wurde durch Umsetzung von 2,5-Dimethylpyrrol mit einem Überschuß an Natrium (40-Gew.-%ige Dispersion in Testbenzin in unter Rückfluß siedendem Tetrahydrofuran unter Stickstoff hergestellt. Natriumpyrrolid wurde durch Umsetzung von Pyrrol mit einer äquivalenten Molmenge (1:1) an NaH (Aldrich, 60 Gew.-% in Mineralöl) oder Natrium (40-Gew.-%ige Dispersion in Testbenzin) in

Dimethoxyethan oder Tetrahydrofuran (THF) bei Umgebungstemperatur unter Stickstoff hergestellt. Triethylaluminium (TEA) (Aldrich, 1,0 m Hexane und 1,9 m Toluol) wurden in der gelieferten Form eingesetzt. Ketjen Grade B-Aluminiumoxid (Al_2O_3) und Davison 952-Siliciumdioxid (SiO_2) waren handelsübliche Materialien, die als Träger für die Katalysatorherstellung verwendet werden. Fluoridiertes Aluminiumoxid (F/Al_2O_3, 16 Gew.-% F) wurde durch Zugabe einer Lösung von NH_4HF_2 in Methanol zu Ketjen Grade B-Aluminiumoxid hergestellt. Phosphatiertes Siliciumdioxid (P/SiO_2, P/Si-Molverhältnis = 0,1) wurde durch Zugabe einer 10% H_3PO_4/Methanollösung zu Davison 952-Siliciumdioxid hergestellt. Das in den nachstehenden Versuchen verwendete Aluminophosphat ($AlPO_4$) wurde gemäß den Angaben von McDaniel et al., US-PS 4,364,855 (1982) hergestellt. Die Träger wurden aktiviert, indem man bis zu 25 g in ein mit einer Fritte versehenes Quarzrohr gab, mit Luft in Wirbelschicht hielt und bei 700°C, ausgenommen P/SiO_2 bei 350°C, 3 Stunden calcinierte. Sodann wurde der Luftstrom gegen einen Stickstoffstrom ausgewechselt, bis der Träger auf Umgebungstemperatur abgekühlt war.

Chrompyrrolid-Komplexe wurden typischerweise aus wasserfreiem Chrom(II)- oder (III)-chlorid und Natriumpyrrolid auf folgende Weise hergestellt:

Ein typisches Herstellungsverfahren zur Herstellung von Chrompyrrolid-Komplexen bestand in der Umsetzung der Chromchloride mit Natriumpyrrolid (NaC_4H_4N, als auch NaPy bezeichnet) in unter Rückfluß siedendem Tetrahydrofuran (THF). Ein stöchiometrisches Molverhältnis der Reaktanten von 1 $CrCl_2$ und 2 NaPy führte zur Isolierung eines polymeren Materials, Produkt II, als Hauptprodukt und eines fünfkernigen Komplexes, Produkt I ($Cr_5(NC_4H_4)_{10}(OC_4H_8)_4$) als Nebenprodukt; vgl. Gleichung 1. Die Anwendung eines molaren Überschusses an NaPy führte zur Isolierung des dianionischen, quadratisch-planaren Komplexes $\{Cr(NC_4H_4)4\}\{Na\}_2 \cdot 2\ OC_4H_8$, Produkt III, und des oktaedrischen Komplexes $\{Cr(C_4H_4N)_5(OC_4H_4)_8\}\{Na\}_2 \cdot 4\ OC_4H_8$, Produkt IV; vgl. Gleichung 2. Die einzelnen Produkte wurden durch Fällung (Produkt II) oder Kristallisation (Produkte I, III, IV) aus THF-Lösungen durch Zugabe von Pentan erhalten.

Gleichung 1

$$\begin{array}{lll} & & Cr_5(C_4H_4N)_{10}(C_4H_8O)_4, \\ & & \text{fünfkerniger} \\ & \text{THF} & \text{Komplex (I),} \\ 1CrCl_2 & \text{Rückfluß, 20 Std.} & \text{Produkt I} \\ + & \text{---------->} & + \qquad\qquad 1) \\ 2NaPy & \text{Stickstoffatm.} & \text{polymerer} \\ & & \text{Komplex (II),} \\ & & \text{Produkt II,} \\ & & \text{(Hauptprodukt)} \end{array}$$

Gleichung 2

$$\begin{array}{lll} & & \{Cr(C_4H_4N)_4\}\{Na\}_2 \cdot 2OC_4H_8, \\ & & \text{quadratisch planares Cr(II),} \\ & \text{THF} & \text{Produkt III} \\ CrCl_2 & \text{Rückfluß, 2 Std.} & \text{(Hauptprodukt),} \\ + & \text{---------->} & \qquad\qquad 2) \\ NaPy & \text{Stickstoffatm.} & \{Cr(C_4H_4N)_5(OC_4H_8)\}\{Na\}_2 \cdot 4OC_4H_8, \\ (\text{Überschuß}) & & \text{octaedrisches Cr(III)} \\ & & \text{Produkt IV} \\ & & \text{Nebenprodukt)} \end{array}$$

Beispiel I

Zur Herstellung des fünfkernigen Komplexes, Produkt I, ($Cr_5(NC_4H_4)_{10}(OC_4H_8)_4$), und des polymeren Materials, Produkt II, wurden Chrom(II)-chlorid (2,0 g/16,27 mMol) mit Natriumpyrrolid (33,7 mMol) in Tetrahydrofuran vereinigt und 20 Stunden unter Rückfluß erwärmt. Sodann wurde das Reaktionsgemisch filtriert (Fritte mittlerer Porosität) und das Filtrat durch Zugabe von Pentan zur fraktionierenden Kristallisation beider Produkte, d.h. ($Cr_5(NC_4H_4)_{10}(OC_4H_8)_4$), Produkt I, und polymeres Material, Produkt II, verwendet. Das polymere Material kristallisierte als blauer Feststoff, gefolgt von ($Cr_5(NC_4H_4)_{10}(OC_4H_8)_4$) als trübe dunkelblaue/purpurfarbene Kristalle.

Analyse berechnet für $C_{56}H_{72}N_{10}Cr_5O_4$, Produkt I: C 55,62; H 6,00; N 11,58 Gew.-%. Gefunden: C 55,46; H 6,32; N 11,15 Gew.-%. Analyse gefunden für Produkt II: Cr 11,5; C 59,75, H 7,61; N 9,17 Gew.-%, wobei je nach den Fällungsbedingungen Variationen möglich sind. Eine Röntgenkristallstrukturanalyse von Produkt I ergab einen fünfkernigen Komplex unter Einschluß von brückenbildenden Amidopyrrolyl-, terminalen Amidopyrrolyl- und Tetrahydrofuran-Liganden (Fig. 1 und 2).

Beispiel II

Zur Herstellung von $\{Cr(NC_4H_4)_4\}\{Na\}_2 \cdot 2\,OC_4H_8$, Produkt III, und von $\{Cr(C_4H_4N)_5(OC_4H_8)\}\{Na\}_2 \cdot 4\,OC_4H_8$, Produkt IV, wurden Chrom(II)-chlorid (3,0 g/24,4 mMol) mit Natriumpyrrolid (100,9 mMol) in Tetrahydrofuran vereinigt und 2 Stunden unter Rückfluß erwärmt; vgl. Gleichung 2. Das Reaktionsgemisch wurde filtriert (Fritte mittlerer Porosität) und das Filtrat durch Zugabe von Pentan zur fraktionierenden Kristallisation beider Produkte, nämlich $\{Cr(NC_4H_4)\}\{Na\}_2 \cdot 2\,OC_4H_8$, Produkt III, und $\{Cr(C_4H_4N)_5(OC_4H_8)\}\{Na\}_2 \cdot 4\,OC_4H_8$, Produkt IV, verwendet. Das Produkt III kristallisierte in Form von durchscheinenden orangefarben/roten Kristallen, gefolgt von Produkt IV in Form von durchscheinenden, purpurfarbenen Kristallen. Ohne Festlegung hierauf wird angenommen, daß die Bildung des Produkts IV auf die Anwesenheit von Chrom(III)-chlorid im Chrom(II)-chlorid-Reagenz (Alfa, Chrom(II)-chlorid, wasserfrei, mit einem Gehalt an 5 bis 10 Gew.-% $CrCl_3$), das bei der Herstellung verwendet wurde, zurückzuführen ist.

Analyse berechnet für $C_{24}H_{32}N_4O_2CrNa_2$, Produkt III: C 56,94; H 6,32; N 11,07 Gew.-%. Gefunden: C 57,04; H 6,30; N 10,92 Gew.-%. Analyse berechnet für $C_{40}H_{60}N_5O_5CrNa_2$, Produkt IV: C 60,90; H 7,67; N 8,88 Gew.-%. Gefunden: C 60,81; H 7,74; N 9,44 Gew.-%. Die Röntgenkristallstrukturanalyse von Produkt III ergab einen quadratisch-planaren Komplex unter Einschluß von terminalen Amidopyrrolyl-Liganden (Fig. 4). Die Röntgenkristallstrukturanalyse von Produkt IV ergab einen octaedrischen Komplex unter Einschluß von terminalen Amidopyrrolyl- und Tetrahydrofuran-Liganden (Fig. 5 und 6).

Beispiel III

Das aus Natriumpyrrolid und $CrCl_3$ erhaltene Reaktionsprodukt war zur Herstellung eines aktiven Katalysators besonders bevorzugt. Pyrrol (7,0 ml/100,9 mMol) wurde mit NaH (4,2 g, 60%, ~105 mMol) in Dimethoxyethan bei Umgebungstemperatur vermischt, bis die Blasenbildung nachließ. Chrom(III)-chlorid (5,33 g/33,7 mMol) wurde bei Umgebungstemperatur zu der Lösung gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 5 Stunden unter Rückfluß erwärmt; vgl. Gleichung 3. Es ergab sich eine dunkelgrüne Lösung. Die Lösung wurde filtriert (Fritte mittlerer Porosität). Nach dem Abstreifen des Lösungsmittels unter Vakuum wurde das Produkt 12 Stunden unter Vakuum trocken gepumpt. Beim erhaltenen Chrompyrrolid-Komplex handelte es sich um einen grünen Feststoff, Produkt V. Es wurde bei der Herstellung eines aktiven Katalysators ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Gleichung 3

$$1CrCl_3 + 3NaPy \xrightarrow[\text{Rückfluß, 5 Std.}]{\text{DME}} \text{grüner Feststoff (V)}$$

Stickstoffatm.

Beispiel IV

Sämtliche Einkristall-Röntgenstrukturanalysen wurden von der Crystalytics Company, Lincoln, Nebraska, durchgeführt. In den Beispielen IV, V und VI sind die erhaltenen analytischen und die daraufhin von einem Computer erzeugten Daten enthalten. Eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse wurde für $[Cr_5(NC_4H_4)_{10}(OC_4H_8)_4]$, Produkt I, durchgeführt und ist in Fig. 1 und Fig. 2 gezeigt. Die Beschreibung der Einkristall-Probe und die Befestigung für die Gewinnung der Daten sind nachstehend angegeben:

Farbe: Dunkelblau

Gestalt: rechteckiges Parallelepiped

Abmessungen: 0,20 mm × 0,48 mm × 0,80 mm

Kristallbefestigung: Der Kristall wurde im Innern einer doppelwandigen Glaskapillare mit Epoxidharz unter N_2 versiegelt.

Kristallorientierung: Der Kristall wurde so ausgerichtet, daß sich seine längste Kante nahezu parallel zur phi-Achse des Diffraktometers befand.

Breite bei halber Höhe von ω-Scans: 0–38°.

Die Raumgruppen und Zelldaten sind folgende:

Kristallsystem: triklin

Raumgruppe und Nummer: $^2P\bar{1}\text{–}C_i^1$ (Nr. 2)

Anzahl von computerzentrierten Reflexionen bei der kleinsten Fehlerquadrat-Bearbeitung der Zellabmessungen:

Abmessungen: 15 $20 > 25°$ °C = 20 ± 1°

Gitterkonstanten mit geschätzten Standardabweichungen:

a = 10,803 (2) Å	α = 85,59 (2)°	V = 1 407,9 (6) Å
b = 9,825 (2) Å	β = 96,23 (2)°	Z = 1
c = 14,212 (4) Å	γ = 109,99 (2)°	λ = 0,71073 Å

Molekulargewicht: 1 209,24 amu

Berechnete Dichte: 1,427 g/cm^3

Linearer Absorptionskoeffizient: $^3\mu$ 0,96 mm^{-1}.

In den Tabellen I bis V sind die erhaltenen Parameter aufgeführt, die zur Gewinnung der in Fig. 1 und Fig. 2 gezeigten Molekülstruktur verwendet wurden.

Tabelle I

Atomkoordinaten für Nichtwasserstoffatome in kristallinem $[Cr_6(NC_4H_4)_{10}(OC_4H_8)_4]$[a]

Atomtyp[b]	Teilkoordinaten			äquivalente isotrope thermische Parameter
	10^4x	10^4y	10^4z	B, Å² × 10[c]
Cr_1	Ø[d]	Ø[d]	Ø[d]	25 (1)
Cr_2	636 (1)	2 281 (1)	1 500 (1)	24 (1)
Cr_3	−1 179 (1)	841 (1)	3 122 (1)	28 (1)
N_{1a}	−1 155 (3)	935 (3)	715 (2)	25 (1)
C_{1a}	−2 195 (4)	64 (4)	1 231 (3)	31 (1)
C_{2a}	−3 313 (4)	390 (5)	965 (3)	41 (1)
C_{3a}	−3 014 (4)	1 486 (5)	257 (3)	43 (1)
C_{4a}	−1 728 (4)	1 791 (4)	116 (3)	34 (1)
N_{1b}	1 566 (3)	1 902 (3)	331 (2)	29 (1)
C_{1b}	1 753 (4)	3 095 (4)	−308 (3)	36 (1)
C_{2b}	3 035 (5)	3 751 (5)	−432 (3)	51 (2)
C_{3b}	3 736 (4)	2 986 (5)	131 (3)	51 (2)
C_{4b}	2 823 (4)	1 865 (4)	587 (3)	38 (1)
N_{1c}	− 320 (3)	2 997 (3)	2 480 (2)	27 (1)
C_{1c}	375 (4)	3 732 (4)	3 273 (3)	34 (1)
C_{2c}	29 (5)	4 919 (4)	3 383 (3)	43 (1)
C_{3c}	− 908 (5)	4 967 (4)	2 631 (3)	42 (1)
C_{4c}	−1 105 (4)	3 809 (4)	2 101 (3)	32 (1)
N_{1d}	443 (3)	350 (3)	2 743 (2)	28 (1)
C_{1d}	1 600 (4)	715 (4)	3 289 (3)	36 (1)
C_{2d}	2 321 (4)	− 133 (5)	3 102 (3)	46 (2)
C_{3d}	1 567 (5)	−1 070 (5)	2 403 (3)	46 (2)
C_{4d}	422 (4)	− 763 (4)	2 203 (3)	36 (1)
N_{1e}	−1 972 (3)	−1 122 (3)	3 801 (2)	35 (1)
C_{1e}	−1 344 (5)	−2 107 (4)	4 069 (3)	41 (1)
C_{2e}	−2 189 (5)	−3 307 (4)	4 503 (3)	44 (1)
C_{3e}	−3 361 (5)	−3 061 (4)	4 531 (3)	47 (1)
C_{4e}	−3 206 (5)	−1 731 (4)	4 097 (3)	47 (1)
O_{1f}	2 351 (3)	3 985 (3)	1 883 (2)	32 (1)
C_{1f}	3 536 (4)	4 018 (4)	2 483 (3)	43 (1)
C_{2f}	4 470 (6)	5 479 (6)	2 336 (5)	76 (2)
C_{3f}	3 642 (5)	6 408 (5)	2 147 (4)	62 (2)
C_{4f}	2 396 (4)	5 463 (4)	1 635 (3)	40 (1)
O_{1q}	−2 551 (3)	1 543 (3)	3 659 (2)	35 (1)
C_{1q}	−3 763 (4)	1 733 (5)	3 232 (3)	44 (1)
C_{2q}	−4 097 (5)	2 625 (6)	3 907 (4)	57 (2)
C_{3q}	−3 524 (5)	2 241 (6)	4 845 (3)	57 (2)
C_{4q}	−2 319 (5)	1 977 (6)	4 633 (3)	50 (2)

a) Die Zahlen in Klammern sind die geschätzten Standardabweichungen der letzten signifikanten Stelle.
b) Die Atome sind in Übereinstimmung mit Fig. 1 bezeichnet.
c) Dies stellt ein Drittel der Spur des orthogonalisierten B_{ij}-Tensors dar.
d) Dies ist ein symmetriebedingter Wert, der daher ohne geschätzte Standardabweichung angegeben wird.

Tabelle II

Anisotrope thermische Parameter für Nichtwasserstoffatome in kristallinem $[Cr_6(NC_4H_4)_{10}(OC_4H_8)_4]$[a,b]

Atomtyp[c]	Anisotroper thermischer Parameter (Å² × 10)					
	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
Cr_1	20 (1)	23 (1)	32 (1)	5 (1)	5 (1)	− 4 (1)
Cr_2	23 (1)	22 (1)	27 (1)	7 (1)	3 (1)	− 2 (1)
Cr_3	27 (1)	26 (1)	34 (1)	11 (1)	8 (1)	1 (1)
N_{1a}	21 (1)	27 (1)	29 (1)	8 (1)	1 (1)	− 2 (1)
C_{1a}	28 (2)	31 (2)	30 (2)	4 (1)	8 (1)	− 4 (1)
C_{2a}	23 (2)	49 (2)	49 (2)	8 (2)	5 (2)	−16 (2)
C_{3a}	31 (2)	51 (2)	52 (2)	22 (2)	−7 (2)	−11 (2)
C_{4a}	36 (2)	32 (2)	34 (2)	15 (1)	−2 (1)	− 3 (1)
N_{1b}	24 (1)	25 (1)	35 (1)	3 (1)	5 (1)	− 4 (1)
C_{1b}	40 (2)	31 (2)	33 (2)	2 (1)	11 (1)	− 1 (1)
C_{2b}	46 (2)	42 (2)	54 (2)	−7 (2)	24 (2)	− 5 (2)
C_{3b}	25 (2)	50 (2)	71 (3)	−3 (2)	15 (2)	−27 (2)
C_{4b}	29 (2)	38 (2)	48 (2)	10 (1)	0 (2)	−15 (2)

Tabelle II (Forts.)

Atom-typ[c]	Anisotroper thermischer Parameter ($Å^2 \times 10$) B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
N_{1c}	28(1)	25(1)	30(1)	11(1)	3(1)	− 2(1)
C_{1c}	36(2)	35(2)	31(2)	10(1)	4(1)	− 3(1)
C_{2c}	52(2)	34(2)	43(2)	13(2)	6(2)	−13(1)
C_{3c}	51(2)	31(2)	50(2)	22(2)	5(2)	− 5(2)
C_{4c}	35(2)	34(2)	31(2)	16(1)	4(1)	1(1)
N_{1d}	32(1)	23(1)	31(1)	12(1)	6(1)	3(1)
C_{1d}	33(2)	32(2)	42(2)	9(1)	6(2)	− 0(1)
C_{2d}	36(2)	50(2)	59(2)	24(2)	6(2)	11(2)
C_{3d}	61(3)	44(2)	47(2)	36(2)	11(2)	3(2)
C_{4d}	49(2)	35(2)	31(2)	23(2)	4(2)	1(1)
N_{1e}	36(2)	30(1)	42(2)	13(1)	14(1)	4(1)
C_{1e}	46(2)	36(2)	46(2)	20(2)	10(2)	6(2)
C_{2e}	64(3)	30(2)	37(2)	15(2)	7(2)	4(1)
C_{3e}	55(3)	31(2)	46(2)	− 1(2)	18(2)	− 0(2)
C_{4e}	39(2)	38(2)	62(2)	9(2)	17(2)	4(2)
O_{1f}	29(1)	25(1)	40(1)	6(1)	− 1(1)	− 2(1)
C_{1f}	34(2)	44(2)	45(2)	9(2)	− 8(1)	− 6(2)
C_{2f}	45(3)	67(3)	95(4)	− 3(2)	−15(3)	− 6(3)
C_{3f}	59(3)	34(2)	78(3)	− 2(2)	− 6(3)	− 9(2)
C_{4f}	45(2)	23(1)	48(2)	7(1)	6(2)	− 1(1)
O_{1g}	34(1)	41(1)	37(1)	19(1)	7(1)	− 1(1)
C_{1g}	31(2)	56(2)	50(2)	20(2)	4(2)	− 5(2)
C_{2g}	47(3)	65(3)	72(3)	35(2)	2(2)	−12(2)
C_{3g}	60(3)	75(3)	50(2)	36(2)	16(2)	− 8(2)
C_{4g}	45(2)	77(3)	35(2)	27(2)	8(2)	− 5(2)

a) Die Zahlen in Klammern sind die geschätzten Standardabweichungen der letzten signifikanten Stelle.
b) Die Form des anisotropen thermischen Parameters ist in Referenz 8 auf Seite 6 des Strukturreports angegeben.
c) Die Atome sind in Übereinstimmung mit Fig. 1 bezeichnet.

Tabelle III

Atomkoordinaten für Wasserstoffatome in kristallinem $[Cr_6(NC_4H_4)_{10}(OC_4H_8)_4]$[a]

Atom-typ[b]	Teilkoordinaten 10^4x	10^4y	10^4z
H_{1a}	−2129	− 661	1707
H_{2a}	−4154	− 55	1219
H_{3a}	−3608	1937	− 69
H_{4a}	−1267	2508	−339
H_{1b}	1053	3405	−617
H_{2b}	3405	4593	−834
H_{3b}	4676	3202	189
H_{4b}	3031	1158	1020
H_{1c}	1013	3445	3687
H_{2c}	364	5592	3881
H_{3c}	−1331	5685	2512
H_{4c}	−1704	3580	1540
H_{1d}	1881	1460	3743
H_{2d}	3177	− 88	3396
H_{3d}	1807	−1790	2120
H_{4d}	− 291	−1252	1752
H_{1e}	− 446	−1976	3968
H_{2e}	−1997	−4161	4742
H_{3e}	−4139	−3699	4803
H_{4e}	−3873	−1286	4012
H_{1fa}	3351	3836	3136
H_{1fb}	3882	3308	2299
H_{2fa}	5068	5771	2893
H_{2fb}	4965	5524	1806
H_{3fa}	3462	6711	2728
H_{3fb}	4068	7245	1757
H_{4fa}	2417	5653	964
H_{4fb}	1641	5625	1839
H_{1ga}	−3631	2231	2623

Tabelle III (Forts.)

Atom-typ[b]	Teilkoordinaten 10^4x	10^4y	10^4z
H_{1gb}	−4455	813	3162
H_{2ga}	−5037	2381	3901
H_{2gb}	−3704	3640	3750
H_{3ga}	−4129	1385	5124
H_{3gb}	−3307	3025	5266
H_{4ga}	−2173	1220	5050
H_{4gb}	−1565	2846	4703

a) Wasserstoffatome wurden in die Strukturfaktorberechnung als idealisierte Atome (unter Annahme einer sp^2- oder sp^3-Hybridisierung der Kohlenstoffatome und einer C-H-Bindungslänge von 0,96Å), die auf ihren entsprechenden Kohlenstoffatomen „sitzen", aufgenommen. Die isotropen thermischen Parameter der einzelnen Wasserstoffatome wurden beim 1,2fachen des äquivalenten isotropen thermischen Parameters des Kohlenstoffatoms, an das sie kovalent gebunden sind, fixiert.

b) Wasserstoffatome sind mit den gleichen Ziffern und Buchstabenindizes wie die entsprechenden Kohlenstoffatome bezeichnet, wobei ggf. ein zusätzlicher Buchstaben-Index (a oder b) zur Untersuchung zwischen am gleichen Kohlenstoffatom gebundenen Wasserstoffatomen verwendet wird.

Tabelle IV

Bindungslängen von Nichtwasserstoffatomen in kristallinem $[Cr_5(NC_4H_4)_{10}(OC_4H_8)_4]$[a]

Typ[b]	Länge, Å	Typ[b]	Länge, Å
$Cr_1 \ldots Cr_2$	3,066 (1)	$O_{1f}–C_{1f}$	1,451 (5)
$Cr_2 \ldots Cr_3$	3,121 (1)	$O_{1f}–C_{4f}$	1,453 (5)
		$O_{1g}–C_{1g}$	1,448 (6)
$Cr_1–N_{1a}$	2,153 (3)	$O_{1g}–C_{4g}$	1,451 (5)
$Cr_1–N_{1b}$	2,092 (3)		
$Cr_2–N_{1a}$	2,178 (3)	$C_{1a}–C_{2a}$	1,360 (6)
$Cr_2–N_{1b}$	2,149 (3)	$C_{2a}–C_{3a}$	1,395 (6)
$Cr_2–N_{1c}$	2,112 (4)	$C_{3a}–C_{4a}$	1,351 (6)
$Cr_3–N_{1c}$	2,172 (3)	$C_{1b}–C_{2b}$	1,338 (6)
$Cr_3–N_{1d}$	2,101 (4)	$C_{2b}–C_{3b}$	1,393 (7)
$Cr_3–N_{1e}$	2,037 (3)	$C_{3b}–C_{4b}$	1,376 (6)
		$C_{1c}–C_{2c}$	1,365 (7)
$Cr_2–O_{1f}$	2,082 (2)	$C_{2c}–C_{3c}$	1,400 (6)
$Cr_3–O_{1g}$	2,068 (3)	$C_{3c}–C_{4c}$	1,356 (6)
		$C_{1d}–C_{2d}$	1,376 (7)
$N_{1a}–C_{1a}$	1,399 (4)	$C_{2d}–C_{3d}$	1,396 (6)
$N_{1a}–C_{4a}$	1,397 (5)	$C_{3d}–C_{4d}$	1,367 (8)
$N_{1b}–C_{1b}$	1,398 (5)	$C_{1e}–C_{2e}$	1,370 (5)
$N_{1b}–C_{4b}$	1,379 (6)	$C_{2e}–C_{3e}$	1,374 (8)
$N_{1c}–C_{1c}$	1,388 (4)	$C_{3e}–C_{4e}$	1,366 (6)
$N_{1c}–C_{4c}$	1,394 (6)		
$N_{1d}–C_{1d}$	1,349 (5)	$C_{1f}–C_{2f}$	1,460 (6)
$N_{1d}–C_{4d}$	1,377 (5)	$C_{2f}–C_{3f}$	1,474 (9)
$N_{1e}–C_{1e}$	1,370 (6)	$C_{3f}–C_{4f}$	1,496 (6)
$N_{1e}–C_{4e}$	1,361 (6)	$C_{1g}–C_{2g}$	1,496 (8)
		$C_{2g}–C_{3g}$	1,485 (7)
		$C_{3g}–C_{4g}$	1,476 (9)

a) Die Zahlen in Klammern sind die geschätzten Standardabweichungen der letzten signifikanten Stelle.

b) Die Atome sind in Übereinstimmung mit Fig. 1 bezeichnet.

Tabelle V

Bindungswinkel von Nichtwasserstoffatomen in kristallinem $[Cr_5(NC_4H_4)_{10}(OC_4H_8)_4]$[a]

Typ[b]	Winkel, °	Typ[b]	Winkel, °
$N_{1a}Cr_1N_{1b}$	84,84 (1)	$Cr_1N_{1a}Cr_2$	90,2 (1)
$N_{1a}Cr_1N_{1a'}$[c]	180,0 (–)[d]	$Cr_1N_{1a}C_{1a}$	121,2 (2)
$N_{1b}Cr_1N_{1a'}$[c]	95,2 (1)	$Cr_2N_{1a}C_{1a}$	118,0 (2)
$N_{1b}Cr_1N_{1b'}$[c]	180,0 (–)[d]	$Cr_1N_{1a}C_{4a}$	113,4 (2)
		$Cr_2N_{1a}C_{4a}$	110,6 (2)
$N_{1a}Cr_2N_{1b}$	82,9 (1)	$C_{1a}N_{1a}C_{4a}$	103,5 (3)
$N_{1a}Cr_2N_{1c}$	96,5 (1)	$Cr_1N_{1b}Cr_2$	92,6 (1)
$N_{1b}Cr_2N_{1c}$	168,9 (1)	$Cr_1N_{1b}C_{1b}$	117,9 (2)
$N_{1a}Cr_2O_{1f}$	162,4 (1)	$Cr_2N_{1b}C_{1b}$	107,6 (3)

Tabelle V (Forts.)

Typ[b]	Winkel,°	Typ[b]	Winkel,°
$N_{1b}Cr_2O_{1f}$	89,5 (1)	$Cr_1N_{1b}C_{4b}$	120,6 (3)
$N_{1c}Cr_2O_{1f}$	87,9 (1)	$Cr_2N_{1b}C_{4b}$	113,0 (3)
		$C_{1b}N_{1b}C_{4b}$	104,4 (3)
$N_{1c}Cr_3N_{1d}$	88,1 (1)	$Cr_2N_{1c}Cr_3$	93,5 (1)
$N_{1c}Cr_3N_{1a}$	176,5 (1)	$Cr_2N_{1c}C_{1c}$	121,4 (3)
$N_{1d}Cr_3N_{1e}$	93,5 (1)	$Cr_3N_{1c}C_{1c}$	100,0 (2)
$N_{1c}Cr_3O_{1g}$	88,8 (1)	$Cr_2N_{1c}C_{4c}$	116,1 (2)
$N_{1d}Cr_3O_{1g}$	170,4 (1)	$Cr_3N_{1c}C_{4c}$	121,5 (2)
$N_{1e}Cr_3O_{1g}$	89,1 (1)	$C_{1c}N_{1c}C_{4c}$	104,2 (3)
		$Cr_3N_{1d}C_{1d}$	121,3 (3)
$N_{1a}C_{1a}C_{2a}$	110,6 (3)	$Cr_3N_{1d}C_{4d}$	127,8 (3)
$C_{1a}C_{2a}C_{3a}$	107,5 (4)	$C_{1d}N_{1d}C_{4d}$	106,4 (4)
$C_{2a}C_{3a}C_{4a}$	106,9 (4)	$Cr_3N_{1e}C_{1e}$	126,3 (3)
$C_{3a}C_{4a}N_{1a}$	111,5 (3)	$Cr_3N_{1e}C_{4e}$	128,3 (3)
$N_{1b}C_{1b}C_{2b}$	111,2 (4)	$C_{1e}N_{1e}C_{4e}$	105,3 (3)
$C_{1b}C_{2b}C_{3b}$	107,4 (4)		
$C_{2b}C_{3b}C_{4b}$	107,0 (4)	$Cr_2O_{1f}C_{1f}$	131,5 (2)
$C_{3b}C_{4b}N_{1b}$	110,1 (4)	$Cr_2O_{1f}C_{4f}$	118,9 (2)
$N_{1c}C_{1c}C_{2c}$	110,9 (4)	$C_{1f}O_{1f}C_{4f}$	109,1 (3)
$C_{1c}C_{2c}C_{3c}$	106,8 (4)	$Cr_3O_{1g}C_{1g}$	131,9 (3)
$C_{2c}C_{3c}C_{4c}$	107,2 (4)	$Cr_3O_{1g}C_{4g}$	118,6 (3)
$C_{3c}C_{4c}N_{1c}$	110,9 (3)	$C_{1g}O_{1g}C_{4g}$	109,5 (4)
$N_{1d}C_{1d}C_{2d}$	110,3 (4)		
$C_{1d}C_{2d}C_{3d}$	106,7 (4)	$O_{1f}C_{1f}C_{2f}$	105,0 (4)
$C_{2d}C_{3d}C_{4d}$	106,6 (5)	$C_{1f}C_{2f}C_{3f}$	104,9 (4)
$C_{3d}C_{4d}N_{1d}$	109,9 (3)	$C_{2f}C_{3f}C_{4f}$	104,4 (4)
$N_{1e}C_{1e}C_{2e}$	110,0 (4)	$C_{3f}C_{4f}O_{1f}$	105,4 (4)
$C_{1e}C_{2e}C_{3e}$	107,2 (4)	$O_{1g}C_{1g}C_{2g}$	104,8 (4)
$C_{2e}C_{3e}C_{4e}$	106,7 (4)	$C_{1g}C_{2g}C_{3g}$	104,2 (5)
$C_{3e}C_{4e}N_{1e}$	110,8 (5)	$C_{2g}C_{3g}C_{4g}$	104,2 (4)
		$C_{3g}C_{4g}O_{1g}$	106,1 (4)

a) Die Zahlen in Klammern sind die geschätzten Standardabweichungen der letzten signifikanten Stelle.
b) Die Atome sind in Übereinstimmung mit Fig. 1 bezeichnet.
c) Mit einem Strichindex (') versehene Atome stehen durch die Symmetrieoperation -x, -y, -z mit den nicht mit Strichindex versehenen Atomen in Beziehung, wobei die Teilkoordinaten (x, y, z) in Tabelle I angegeben sind.
d) Dies ist ein symmetriebedingter Wert, der daher ohne geschätzte Standardabweichung angegeben wird.

Beispiel V

Eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse wurde für $Cr(NC_4H_4)_4$, einem Teil von Produkt III, erhalten und ist in Fig. 3 dargestellt. Eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse wurde für $[Na]_2[Cr(NC_4H_4)_4]2(OC_4H_8)$, Produkt III, erstellt und ist in Fig. 4 abgebildet. Die Beschreibung der Einkristallprobe und die für die Gewinnung der Daten verwendete Befestigung sind nachstehend angegeben:
Farbe: rotorgangefarben
Form: rechteckiges Parallelepiped
Abmessungen: 0,50 mm × 0,55 mm × 0,65 mm
Kristallbefestigung: Der Kristall wurde an die Innenseite einer dünnwandigen Glaskapillare geklebt und unter N_2 versiegelt.
Kristallorientierung: Der Kristall war mit seiner längsten Kante nahezu parallel zur phi-Achse des Diffraktometers ausgerichtet.
Breite bei halber Höhe von ω-Scans: 0,86°
Die Raumgruppen- und Zelldaten sind folgende:
Kristallsystem: monoklin
Raumgruppe und Nummer:[2] $C2/c - C_{2h}$ (Nr. 15)
Anzahl der Computer-zentrierten Reflexionen bei der kleinsten Fehlerquadrat-Bearbeitung der Zellabmessungen
Abmessungen: 15 $20 > 25°$ °C = 20 ± 1°
Gitterkonstanten mit geschätzten Standardabweichungen:

a = 9,522 (2) Å	α = 90,00°	V = 2697 (1) Å
b = 15,118 (2) Å	β = 98,99 (1)°	Z = 4
c = 18,967 (3) Å	γ = 90,00°	λ = 0,71073 Å

Molekulargewicht: 506,52 amu
Berechnete Dichte: 1,248 g/cm^3
Linearer Absorptionskoeffizient: 0,47 mm^{-1}.

In den Tabellen VI bis X sind die erhaltenen Parameter, die zur Erzeugung der in Fig. 3 und Fig. 4 verwendeten Molekülstrukturen verwendet wurden, aufgeführt.

Tabelle VI
Atomkoordinaten für Nichtwasserstoffatome in kristallinem $(Na)_2[Cr(NC_4H_4)_4] - 2\,OC_4H_8$[a]

Atomtyp[b]	Teilkoordinaten 10^4x	10^4y	10^4z	äquivalenter isotroper thermischer Parameter B, $Å^2 \times 10$[c]
		Anion		
Cr	8[d]	2982 (1)	2588[d]	58 (1)
N_1	1981 (4)	2924 (2)	3183 (2)	56 (1)
N_2	8[d]	4343 (3)	2588[d]	52 (1)
N_3	8[d]	1612 (3)	2588[d]	78 (2)
C_{11}	3241 (5)	2958 (3)	3889 (3)	65 (2)
C_{12}	4224 (6)	2768 (3)	3587 (3)	73 (2)
C_{13}	3513 (7)	2638 (4)	4146 (3)	82 (2)
C_{14}	2894 (7)	2734 (4)	3884 (3)	76 (2)
C_{21}	987 (5)	4884 (3)	2926 (3)	68 (1)
C_{22}	582 (4)	5753 (3)	2766 (3)	69 (2)
C_{31}	398 (5)	1891 (3)	1996 (4)	94 (2)
C_{32}	236 (7)	213 (3)	2189 (5)	133 (6)
		Kation		
Na	2381 (2)	6879 (1)	1783 (1)	69 (1)
		Kristallisationslösungsmittel		
O_1	2865 (4)	5188 (2)	838 (2)	83 (1)
C_{41}	2759 (11)	5174 (5)	239 (4)	143 (4)
C_{42}	2884 (11)	4319 (5)	–79 (4)	148 (4)
C_{43}	1893 (18)	3786 (5)	264 (5)	142 (4)
C_{44}	1699 (9)	4231 (4)	982 (4)	128 (3)

a) Die Zahlen in Klammern sind die geschätzten Standardabweichungen der letzten signifikanten Stelle.
b) Die Atome sind in Übereinstimmung mit Fig. 1 und 2 bezeichnet.
c) Dies stellt ein Drittel der Spur des orthogonalisierten B_{ij}-Tensors dar.
d) Dies ist ein aus Symmetriegründen notwendiger Wert und ist daher ohne geschätzte Standardabweichung angegeben.

Tabelle VII
Anisotrope thermische Parameter für Nichtwasserstoffatome in kristallinem $(Na)_2[Cr(NC_4H_4)_4] - 2\,OC_4H_8$[a,b]

Atomtyp[c]	Anisotrope thermische Parameter ($Å^2 \times 10$) B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
		Anion				
Cr	64 (1)	34 (1)	55 (1)	8[d]	15 (1)	8[d]
N_1	69 (2)	44 (2)	56 (2)	6 (1)	12 (1)	6 (1)
N_2	64 (3)	39 (2)	56 (3)	8[d]	16 (2)	8[d]
N_3	65 (3)	38 (2)	187 (4)	8[d]	14 (3)	8[d]
C_{11}	79 (3)	58 (2)	78 (3)	– 6 (2)	18 (2)	2 (2)
C_{12}	78 (3)	62 (3)	84 (3)	4 (2)	7 (2)	– 8 (2)
C_{13}	183 (4)	79 (3)	58 (3)	22 (3)	– 8 (3)	8 (2)
C_{14}	86 (3)	86 (3)	58 (3)	16 (3)	16 (2)	5 (2)
C_{21}	66 (2)	45 (2)	78 (3)	– 2 (2)	15 (2)	– 6 (2)
C_{22}	69 (3)	38 (2)	185 (4)	– 7 (2)	27 (2)	– 9 (2)
C_{31}	65 (3)	61 (3)	152 (5)	6 (2)	9 (3)	–36 (3)
C_{32}	71 (5)	46 (2)	266 (15)	6 (3)	–28 (6)	–44 (4)
		Kation				
Na	78 (1)	57 (1)	81 (1)	– 2 (1)	15 (1)	–15 (1)
		Kristallisationslösungsmittel				
O_1	188 (2)	65 (2)	82 (2)	–18 (2)	38 (2)	–16 (2)
C_{41}	222 (8)	112 (5)	116 (5)	–46 (5)	92 (6)	–22 (4)
C_{42}	192 (8)	168 (8)	187 (5)	12 (6)	78 (5)	–32 (5)
C_{43}	147 (6)	189 (6)	177 (8)	–27 (5)	48 (6)	–69 (6)
C_{44}	177 (6)	77 (4)	124 (5)	–21 (4)	76 (5)	–14 (3)

a) Die Zahlen in Klammern sind die geschätzten Standardabweichungen der letzten signifikanten Stelle.
b) Die Form des anisotropen thermischen Parameters ist in Referenz 8 auf Seite 6 des Strukturreports angegeben.
c) Die Atome sind in Übereinstimmung mit Fig. 1 und 2 bezeichnet.
d) Dies ist ein symmetriebedingter Wert, der daher ohne geschätzte Standardabweichung angegeben ist.

Tabelle VIII
Atomkoordinaten für Wasserstoffatome in kristallinem $(Na)_2[Cr(NC_4H_4)_4] - 2\,OC_4H_8$

Atom-typ[b]	Teilkoordinaten 10^4x	10^4y	10^4z
	Anion		
H_{11}	3 456	3 881	2 541
H_{12}	5 235	2 748	3 688
H_{13}	3 922	2 488	4 629
H_{14}	1 341	2 679	4 164
H_{21}	1 665	4 687	3 285
H_{22}	1 871	6 262	2 985
H_{31}	786	1 274	1 565
H_{32}	483	−381	1 937
	Kristallisationslösungsmittel		
H_{41a}	2 258	5 576	−188
H_{41b}	3 718	5 388	385
H_{42a}	3 756	4 891	− 1
H_{42b}	2 464	4 348	−583
H_{43a}	995	3 787	− 39
H_{43b}	2 326	3 228	377
H_{44a}	2 295	3 973	1 384
H_{44b}	723	4 191	969

a) Wasserstoffatome wurden in die Strukturfaktorberechnung als idealisierte Atome (unter Annahme einer sp^2- oder sp^3- Hybridisierung der Kohlenstoffatome und einer C-H-Bindungslänge von 0,96Å), die auf ihren entsprechenden Kohlenstoffatomen „sitzen", aufgenommen. Die isotropen thermischen Parameter der einzelnen Wasserstoffatome wurden beim 1,2fachen des äquivalenten thermischen Parameters des Kohlenstoffatoms, an das sie kovalent gebunden sind, fixiert.
b) Wasserstoffatome sind mit den gleichen Ziffern-Indices wie die entsprechenden Kohlenstoffatome, an die sie kovalent gebunden sind, bezeichnet, wobei ggf. ein zusätzlicher Buchstaben-Index (a oder b) zur Unterscheidung zwischen den am gleichen Kohlenstoffatom gebundenen Wasserstoffatomen verwendet wird.

Tabelle IX
Anionenbindungslängen und Bindungswinkel für Nichtwasserstoffatome in kristallinem $[Na]_2[Cr(NC_4H_4)] - 2\,OC_4H_8$[a]

Typ[b]	Länge, Å	Typ[b]	Länge, Å
$Cr–N_1$	2,057 (3)	$C_{11}–C_{12}$	1,355 (7)
$Cr–N_2$	2,056 (4)	$C_{12}–C_{13}$	1,361 (9)
$Cr–N_3$	2,072 (5)	$C_{13}–C_{14}$	1,374 (9)
		$C_{21}–C_{22}$	1,372 (6)
$N_1–C_{11}$	1,369 (7)	$C_{22}–C_{22'}$[c]	1,379 (9)
$N_1–C_{14}$	1,344 (6)	$C_{31}–C_{32}$	1,376 (7)
$N_2–C_{21}$	1,360 (5)	$C_{32}–C_{32'}$[c]	1,327 (18)
$N_3–C_{31}$	1,344 (7)		
Typ[b]	**Winkel, °**	**Typ[b]**	**Winkel, °**
N_1CrN_2	92,5 (1)	$N_1C_{11}C_{12}$	110,5 (5)
N_1CrN_3	87,5 (1)	$C_{11}C_{12}C_{13}$	107,3 (5)
$N_1CrN_{1'}$[c]	175,1 (2)	$C_{12}C_{13}C_{14}$	106,4 (5)
N_2CrN_3	180,0 (–)[d]	$N_1C_{14}C_{13}$	110,9 (5)
		$N_2C_{21}C_{22}$	110,2 (4)
CrN_1C_{11}	127,5 (3)	$C_{21}C_{22}C_{22'}$[c]	106,8 (3)
CrN_1C_{14}	127,1 (4)	$N_3C_{31}C_{32}$	109,1 (6)
$C_{11}N_1C_{14}$	104,9 (4)	$C_{31}C_{32}C_{32'}$[c]	107,5 (5)
CrN_2C_{21}	127,0 (2)		
$C_{21}N_2C_{21'}$[c]	106,0 (5)		
CrN_3C_{31}	126,7 (3)		
$C_{31}N_3C_{31'}$[c]	106,7 (6)		

a) Die Zahlen in Klammern sind die geschätzten Standardabweichungen der letzten signifikanten Stelle.
b) Die Atome sind in Übereinstimmung mit Fig. 1 bezeichnet.
c) Mit einem Strichindex (') versehene Atome stehen durch die Symmetrieoperation -x, y, ½-z mit nicht mit Strichindex versehenen Atomen in Beziehung.

Tabelle X
Bildungslängen und -winkel von Nichtwasserstoffatomen des Kationen- und Kristallisationslösungsmittels in $[Na]_2[Cr(NC_4H_4)_4] - 2OC_4H_8$[a]

Typ[b]	Länge, Å	Typ[b]	Länge, Å
Na–O_1	2,313(4)	O_1–C_{41}	1,390(10)
		O_1–C_{44}	1,382(7)
Na...N_1-[c]	2,888(4)		
Na...N_3-[c]	2,830(4)	C_{41}–C_{42}	1,43(1)
		C_{42}–C_{43}	1,42(1)
		C_{43}–C_{44}	1,42(1)
Typ[b]	**Winkel, °**	**Typ[b]**	**Winkel, °**
O_1NaN_1-[c]	128,6(3)	$C_{41}O_1C_{44}$	107,9(5)
O_1NaN_3-[c]	121,8(3)		
N_1-NaN_3-[c]	59,9(3)	$O_1C_{41}C_{42}$	109,0(7)
		$C_{41}C_{42}C_{43}$	105,0(8)
NaO_1C_{41}	125,7(4)	$C_{42}C_{43}C_{44}$	107,0(7)
NaO_1C_{44}	121,8(4)	$O_1C_{44}C_{43}$	107,6(7)

a) Die Zahlen in Klammern sind die geschätzten Standardabweichungen der letzten signifikanten Stelle.
b) Die Atome sind in Übereinstimmung mit Fig. 2 bezeichnet.
c) Mit einem doppelten Strichindex (") versehene Atome stehen durch die Symmetrieoperation ½ – x, ½ + y, ½ – z mit den nicht mit Strichindex versehenen Atomen in Beziehung.

Beispiel VI
Einkristall-Röntgenstrukturanalysen wurden für $[Cr(NC_4H_4)_5(OC_4H_8)]$ (dargestellt in Fig. 5) und $[CR(NC_4H_4)_5(OC_4H_8)][Na]_2-4(OC_4H_8)$ (dargestellt in Fig. 6) erstellt. Die Beschreibung der Einkristallprobe und die für die Gewinnung der Daten verwendete Befestigung sind nachstehend angegeben:
Farbe: Purpurfarben
Form: rechteckiges Parallelepiped
Abmessungen: 0,50 mm × 0,55 mm × 0,63 mm
Kristallbefestigung: Der Kristall wurde an die Innenseite einer dünnwandigen Glaskapillare geklebt und unter N_2 versiegelt.
Kristallorientierung: Der Kristall war mit seiner längsten Kante nahezu parallel zur phi-Achse des Diffraktometers ausgerichtet.
Breite bei halber Höhe von ω-Scans: 0,42°
Die Raumgruppen- und Zelldaten sind folgende:
Kristallsystem: monoklin
Raumgruppe und Nummer:[2] $P2_1 - C_2^2$ (Nr. 4)
Anzahl der Computer-zentrierten Reflexionen bei der kleinsten Fehlerquadrat-Bearbeitung der Zellabmessungen
Abmessungen: 15 20 > 25° °C = 20 ± 1°
Gitterkonstanten mit geschätzten Standardabweichungen:

a = 10,042(z) Å	α = 90,00°	V = 2162(1) Å^3
b = 17,242(4) Å	β = 106,54(2)°	Z = 4
c = 13,025(3) Å	γ = 90,00°	λ = 0,71073 Å

Molekulargewicht: 788,93 amu
Berechnete Dichte: 1,212 g/cm^3
Linearer Absorptionskoeffizient:[3a] 0,32 mm^{-1}.

In den Tabellen XI bis XV sind die erhaltenen Parameter, die zur Erzeugung der in Fig. 5 und 6 dargestellten Molekülstruktur verwendet wurden, aufgeführt.

Tabelle XI
Atomkoordinaten für Nichtwasserstoffatome in kristallinem $[Cr(NC_4H_4)_5(OC_4H_8)][Na]_2 - 4OC_4H_8$[a]

Atom-typ[b]	Teilkoordinaten			äquivalenter isotroper thermischer Parameter
	10^4x	10^4y	10^4z	B, Å^2 × 10[c]
		Anion		
Cr	198(1)	1477	2531(1)	32(1)
N_{1a}	1694(5)	2026(3)	2028(4)	40(2)
C_{1a}	1749(7)	2782(4)	1742(6)	48(2)
C_{2a}	2929(8)	2962(5)	1420(7)	66(3)
C_{3a}	3661(7)	2236(5)	1554(6)	62(3)
C_{4a}	2899(6)	1695(5)	1913(5)	52(2)
N_{1b}	1651(5)	1087(3)	3885(4)	40(2)
C_{1b}	1463(8)	560(4)	4575(5)	48(2)

Tabelle XI (Forts.)

Atom-typ[b]	Teilkoordinaten			äquivalenter isotroper thermischer Parameter
	10^4x	10^4y	10^4z	$B, Å^2 \times 10^c$
C_{2b}	2572 (9)	518 (6)	5423 (8)	82 (4)
C_{3b}	3554 (8)	1064 (6)	5275 (6)	70 (3)
C_{4b}	2952 (6)	1382 (5)	4340 (5)	48 (2)
N_{1c}	−1326 (5)	1888 (3)	1250 (4)	38 (2)
C_{1c}	−1200 (8)	2172 (4)	266 (6)	51 (2)
C_{2c}	−2458 (8)	2270 (5)	− 476 (6)	58 (3)
C_{3c}	−3435 (8)	2038 (6)	56 (7)	75 (3)
C_{4c}	−2710 (7)	1826 (5)	1091 (6)	56 (3)
N_{1d}	− 32 (5)	2455 (4)	3445 (5)	43 (2)
C_{1d}	504 (7)	2562 (5)	4505 (6)	49 (2)
C_{2d}	107 (9)	3278 (5)	4774 (8)	72 (3)
C_{3d}	− 698 (8)	3629 (5)	3832 (6)	59 (3)
C_{4d}	− 769 (7)	3108 (4)	3055 (6)	52 (2)
N_{1e}	315 (5)	505 (4)	1690 (4)	40 (2)
C_{1e}	− 574 (8)	277 (5)	704 (6)	55 (3)
C_{2e}	− 197 (10)	−432 (5)	403 (7)	67 (3)
C_{3e}	990 (10)	−662 (6)	1256 (8)	79 (4)
C_{4e}	1265 (8)	− 92 (4)	2016 (7)	51 (3)
O_{1f}	−1356 (4)	926 (3)	3083 (4)	43 (1)
C_{1f}	−2047 (7)	1244 (5)	3800 (6)	57 (3)
C_{2f}	−3263 (10)	713 (6)	3706 (9)	98 (5)
C_{3f}	−2833 (11)	− 21 (6)	3402 (8)	93 (4)
C_{4f}	−1903 (8)	171 (5)	2724 (7)	64 (3)
		Kation 1		
Na_1	2254 (3)	3336 (2)	3737 (3)	75 (1)
		Kation 2		
Na_2	1430 (3)	974 (2)	126 (2)	62 (1)
		Kristallisationslösungsmittelmoleküle		
O_{1g}	4576 (6)	3329 (4)	4706 (5)	83 (2)
C_{1g}	5748 (9)	3100 (10)	4433 (9)	125 (6)
C_{2g}	6723 (12)	2831 (11)	5281 (9)	145 (7)
C_{3g}	6503 (15)	3272 (11)	6146 (11)	204 (8)
C_{4g}	5037 (14)	3498 (11)	5737 (10)	170 (8)
O_{1h}	2342 (7)	4602 (4)	3279 (6)	97 (3)
C_{1h}	1316 (11)	5151 (7)	2894 (10)	112 (5)
C_{2h}	2017 (16)	5830 (9)	2541 (11)	153 (7)
C_{3h}	3180 (12)	5561 (10)	2425 (10)	131 (6)
C_{4h}	3551 (13)	4848 (7)	3070 (11)	115 (6)
O_{1i}	1391 (7)	1752 (4)	−1377 (4)	80 (2)
C_{1i}	2235 (19)	1594 (11)	−1998 (13)	160 (8)
C_{2i}	2716 (17)	2287 (14)	−2337 (15)	165 (10)
C_{3i}	1991 (28)	2906 (11)	−1934 (14)	204 (12)
C_{4i}	1010 (16)	2533 (7)	−1523 (9)	128 (6)
O_{1j}	3037 (5)	155 (4)	− 264 (5)	72 (2)
C_{1j}	4389 (10)	48 (7)	427 (9)	113 (5)
C_{2j}	4998 (16)	−571 (10)	− 23 (16)	174 (8)
C_{3j}	4001 (11)	−840 (8)	−1006 (10)	127 (6)
C_{4j}	2728 (11)	−493 (7)	− 974 (8)	92 (4)

a) Die Zahlen in Klammern sind die geschätzten Standardabweichungen der letzten signifikanten Stelle.
b) Die Atome sind in Übereinstimmung mit Fig. 1 und 2 bezeichnet.
c) Dies stellt ein Drittel der Spur des orthogonalisierten B_{ij}-Tensors dar.

Tabelle XII

Anisotrope thermische Parameter für Nicht-Wasserstoffatome in kristallinem $[Cr(NC_4H_4)_6(OC_4H_8)][Na]_2 - 4OC_4H_9$[a,b]

Atom-typ[c]	Anisotroper thermische Parameter (Å² × 10) B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
		Anion				
Cr	29(1)	31(1)	38(1)	1(1)	12(1)	1(1)
N_{1a}	33(2)	44(3)	44(3)	– 1(2)	11(2)	5(2)
C_{1a}	48(4)	37(3)	59(4)	– 0(3)	15(3)	3(3)
C_{2a}	55(4)	61(5)	90(5)	–19(4)	34(4)	13(4)
C_{3a}	37(3)	82(6)	76(5)	– 9(3)	33(3)	2(4)
C_{4a}	40(3)	64(5)	52(4)	4(3)	16(3)	– 5(3)
N_{1b}	36(2)	44(3)	36(3)	7(2)	5(2)	12(2)
C_{1b}	52(4)	51(4)	40(3)	– 1(3)	9(3)	10(3)
C_{2b}	73(5)	85(6)	83(6)	2(5)	13(4)	44(5)
C_{3b}	51(4)	88(6)	54(4)	0(4)	–13(3)	12(4)
C_{4b}	41(3)	55(4)	45(3)	0(3)	5(2)	4(4)
N_{1c}	33(2)	41(3)	39(3)	4(2)	9(2)	1(2)
C_{1c}	52(4)	51(4)	51(4)	6(3)	16(3)	5(3)
C_{2c}	64(5)	62(5)	37(4)	– 1(4)	– 4(3)	4(4)
C_{3c}	32(3)	92(6)	89(6)	4(4)	– 3(4)	29(5)
C_{4c}	42(3)	78(5)	48(4)	– 1(3)	9(3)	14(4)
N_{1d}	31(2)	44(3)	56(3)	4(2)	13(2)	– 1(3)
C_{1d}	44(3)	60(5)	39(4)	– 5(3)	8(3)	– 11(3)
C_{2d}	63(4)	70(6)	84(6)	–11(4)	20(4)	– 47(5)
C_{3d}	69(4)	43(4)	73(5)	9(3)	32(4)	– 14(4)
C_{4d}	42(3)	53(4)	63(4)	8(3)	17(3)	3(4)
N_{1e}	47(3)	36(3)	39(3)	– 3(2)	17(2)	– 7(2)
C_{1e}	59(4)	49(4)	53(4)	–15(3)	11(3)	– 1(4)
C_{2e}	92(5)	48(4)	69(5)	–20(4)	36(4)	– 26(4)
C_{3e}	91(6)	45(5)	106(7)	4(4)	37(5)	– 13(5)
C_{4e}	62(4)	23(3)	69(5)	7(3)	20(4)	– 7(3)
O_{1f}	40(2)	42(2)	51(2)	– 4(2)	20(2)	2(2)
C_{1f}	61(4)	64(5)	60(4)	– 2(3)	39(3)	4(4)
C_{2f}	81(6)	95(7)	144(8)	–24(5)	74(6)	1(6)
C_{3f}	109(7)	80(6)	117(7)	–26(5)	75(6)	– 3(6)
C_{4f}	61(4)	53(4)	85(5)	–27(4)	30(4)	– 16(4)
		Kation 1				
Na_1	57(2)	71(2)	95(2)	–13(1)	21(2)	– 2(2)
		Kation 2				
Na_2	68(2)	69(2)	56(2)	– 2(1)	30(1)	– 3(2)
		Kristallisationslösungsmittelmoleküle				
O_{1g}	58(3)	95(4)	92(4)	– 8(3)	15(3)	– 2(4)
C_{1g}	54(5)	215(14)	108(8)	0(7)	29(5)	– 7(9)
C_{2g}	96(7)	226(15)	121(9)	52(9)	43(7)	51(10)
C_{3g}	129(10)	277(19)	148(11)	52(12)	–56(9)	–134(13)
C_{4g}	134(10)	250(18)	128(10)	44(11)	39(9)	– 89(11)
O_{1h}	71(4)	68(4)	152(6)	– 8(3)	32(4)	– 3(4)
C_{1h}	92(7)	95(8)	144(9)	– 2(6)	28(7)	– 3(7)
C_{2h}	212(14)	108(9)	140(10)	36(10)	50(10)	66(9)
C_{3h}	99(8)	175(14)	101(8)	– 6(9)	– 2(6)	32(9)
C_{4h}	99(8)	79(7)	168(11)	–13(6)	38(8)	29(8)
O_{1i}	98(4)	82(4)	73(3)	8(3)	47(3)	13(3)
C_{1i}	230(15)	128(11)	168(12)	8(11)	131(12)	74(10)
C_{2i}	112(10)	222(21)	156(15)	1(12)	28(10)	23(16)
C_{3i}	370(26)	124(12)	135(12)	–93(15)	99(15)	34(10)
C_{4i}	223(13)	81(7)	106(8)	32(8)	91(9)	31(6)
O_{1j}	59(3)	64(3)	94(4)	5(3)	22(3)	– 21(3)
C_{1j}	88(7)	101(8)	133(9)	19(6)	2(6)	– 58(7)
C_{2j}	94(8)	190(14)	205(13)	73(10)	–11(9)	– 90(13)
C_{3j}	83(7)	130(10)	160(10)	16(7)	20(7)	– 86(9)
C_{4j}	82(6)	104(8)	92(7)	– 7(6)	29(5)	– 41(6)

a) Die Zahlen in Klammern sind die geschätzten Standardabweichungen der letzten signifikanten Stelle.
b) Die Form des anisotropen thermischen Parameters ist in Referenz 8 auf Seite 6 des Strukturberichtes angegeben.
c) Die Atome sind in Übereinstimmung mit Fig. 1 und 2 bezeichnet.

Tabelle XIII
Atomkoordinaten für Wasserstoffatome in kristallinem $[Cr(NC_4H_4)_5(OC_4H_8)][Na]_2 - 4OC_4H_8$[a]

Atomtyp[b]	Teilkoordinaten 10^4x	10^4y	10^4z
	Anion		
H_{1a}	1061	3156	1756
H_{2a}	3182	3406	1151
H_{3a}	4547	2153	1428
H_{4a}	3162	1162	2059
H_{1b}	637	254	4479
H_{2b}	2692	174	6022
H_{3b}	4453	1179	5753
H_{4b}	3373	1775	4016
H_{1c}	– 326	2281	132
H_{2c}	–2637	2453	–1199
H_{3c}	–4426	2031	– 243
H_{4c}	–3137	1655	1623
H_{1d}	1070	2197	4997
H_{2d}	349	3499	5480
H_{3d}	–1115	4135	3762
H_{4d}	–1278	3184	2317
H_{1e}	–1346	578	293
H_{2e}	– 630	– 712	– 243
H_{3e}	1503	–1135	1285
H_{4e}	1939	– 107	2676
H_{1fa}	–1447	1250	4520
H_{1fb}	–2359	1762	3588
H_{2fa}	–4069	899	3170
H_{2fb}	–3468	674	4280
H_{3fa}	–2341	– 312	4022
H_{3fb}	–3620	– 314	2996
H_{4fa}	–2417	184	1980
H_{4fb}	–1165	– 201	2831
	Kristallisationslösungsmittel		
H_{1ga}	6103	3536	4135
H_{1gb}	5503	2694	3909
H_{2ga}	6629	2283	5371
H_{2gb}	7629	2940	5209
H_{3ga}	6644	2947	6766
H_{3gb}	7102	3717	6322
H_{4ga}	4960	4045	5839
H_{4gb}	4493	3223	6118
H_{1ha}	596	4950	2301
H_{1hb}	921	5310	3451
H_{2ha}	2205	6231	3073
H_{2hb}	1449	6034	1874
H_{3ha}	3066	5447	1684
H_{3hb}	3908	5936	2669
H_{4ha}	4260	4953	3725
H_{4hb}	3874	4459	2671
H_{1ia}	3007	1289	–1594
H_{1ib}	1721	1306	–2615
H_{2ia}	3703	2328	–2031
H_{2ib}	2496	2303	–3103
H_{3ia}	1541	3249	–2509
H_{3ib}	2638	3159	–1381
H_{4ia}	101	2580	–2020
H_{4ib}	1010	2761	– 851
H_{1ja}	4929	513	470
H_{1jb}	4341	– 91	1129
H_{2ja}	5823	– 388	– 178
H_{2jb}	5232	– 992	479
H_{3ja}	3930	–1396	–1018
H_{3jb}	4261	– 668	–1623
H_{4ja}	2185	– 862	– 715
H_{4jb}	2215	– 324	–1678

a) Wasserstoffatome wurden in die Strukturfaktorberechnung als idealisierte Atome (unter Annahme einer sp^2- oder sp^3-Hybridisierung der Kohlenstoffatome und einer C–H-Bindungslänge von 0,96 Å), die auf ihren entsprechenden Kohlenstoffatomen „sitzen", aufgenommen. Die isotropen thermischen Parameter der einzelnen Wasserstoffatome wurden beim 1,2fachen des äquivalenten thermischen Parameters des Kohlenstoffatoms, an das sie kovalent gebunden sind, fixiert.
b) Wasserstoffatome sind mit den gleichen Ziffern- und Buchstabenindizes wie die entsprechenden Kohlenstoffatome bezeichnet, wobei ggf. ein zusätzlicher Buchstaben-Index (a oder b) zur Unterscheidung zwischen am gleichen Kohlenstoffatom gebundenen Wasserstoffatomen verwendet wird.

Tabelle XIV
Bindungslängen von Nichtwasserstoffatomen in kristallinem $[Cr(NC_4H_4)_5(OC_4H_8)][Na]_2 - 4C_4H_8$[a]

Typ[b]	Länge, Å	Typ[b]	Länge, Å
$Cr–N_{1a}$	2,035 (6)	$Na_1–O_{1g}$	2,314 (6)
$Cr–N_{1b}$	2,056 (5)	$Na_1–O_{1h}$	2,271 (8)
$Cr–N_{1c}$	2,044 (5)		
$Cr–N_{1d}$	2,114 (6)	$Na_2–O_{1i}$	2,365 (7)
$Cr–N_{1e}$	2,024 (6)	$Na_2–O_{1j}$	2,307 (7)
$Cr–O_{1f}$	2,120 (5)	$C_{1g}–C_{2g}$	1,33 (2)
		$C_{2g}–C_{3g}$	1,43 (2)
$N_{1a}–C_{1a}$	1,36 (1)	$C_{3g}–C_{4g}$	1,47 (2)
$N_{1a}–C_{4a}$	1,38 (1)	$C_{1h}–C_{2h}$	1,51 (2)
$N_{1b}–C_{1b}$	1,33 (1)	$C_{2h}–C_{3h}$	1,30 (2)
$N_{1b}–C_{4b}$	1,37 (1)	$C_{3h}–C_{4h}$	1,48 (2)
$N_{1c}–C_{1c}$	1,41 (1)	$C_{1i}–C_{2i}$	1,41 (3)
$N_{1c}–C_{4c}$	1,35 (1)	$C_{2i}–C_{3i}$	1,47 (3)
$N_{1d}–C_{1d}$	1,34 (1)	$C_{3i}–C_{4i}$	1,40 (3)
$N_{1d}–C_{4d}$	1,36 (1)	$C_{1j}–C_{2j}$	1,44 (2)
$N_{1e}–C_{1e}$	1,40 (1)	$C_{2j}–C_{3j}$	1,46 (2)
$N_{1e}–C_{4e}$	1,39 (1)	$C_{3j}–C_{4j}$	1,42 (2)
$O_{1f}–C_{1f}$	1,42 (1)	$O_{1g}–C_{1g}$	1,38 (1)
$O_{1f}–C_{4f}$	1,44 (1)	$O_{1g}–C_{4g}$	1,32 (1)
		$O_{1h}–C_{1h}$	1,38 (1)
$C_{1a}–C_{2a}$	1,39 (1)	$O_{1h}–C_{4h}$	1,39 (2)
$C_{2a}–C_{3a}$	1,38 (1)	$O_{1i}–C_{1i}$	1,36 (2)
$C_{3a}–C_{4a}$	1,37 (1)	$O_{1i}–C_{4i}$	1,40 (1)
$C_{1b}–C_{2b}$	1,33 (1)	$O_{1j}–C_{1j}$	1,41 (1)
$C_{2b}–C_{3b}$	1,42 (1)	$O_{1j}–C_{4j}$	1,43 (1)
$C_{3b}–C_{4b}$	1,31 (1)		
$C_{1c}–C_{2c}$	1,37 (1)	$Na_1–C_{1a}$	2,678 (8)
$C_{2c}–C_{3c}$	1,41 (1)	$Na_1–N_{1d}$	2,688 (7)
$C_{3c}–C_{4c}$	1,39 (1)	$Na_1–C_{1d}$	2,621 (9)
$C_{1d}–C_{2d}$	1,37 (1)		
$C_{2d}–C_{3d}$	1,40 (1)		
$C_{3d}–C_{4d}$	1,34 (1)	$Na_2–C_{4a}$	2,681 (7)
$C_{1e}–C_{2e}$	1,37 (1)	$Na_2–C_{1e}$	2,630 (9)
$C_{2e}–C_{3e}$	1,43 (1)		
$C_{3e}–C_{4e}$	1,37 (1)		
$C_{1f}–C_{2f}$	1,50 (1)		
$C_{2f}–C_{3f}$	1,43 (2)		
$C_{3f}–C_{4f}$	1,49 (2)		

a) Die Zahlen in Klammern sind die geschätzten Standardabweichungen der letzten signifikanten Stelle.
b) Die Atome sind in Übereinstimmung mit Fig. 1 bezeichnet.

Tabelle XV
Bindungswinkel von Nichtwasserstoffatomen in kristallinem $[Cr(NC_4H_4)_5(OC_4H_8)][Na]_2 - 4OC_4H_8$[a]

Typ[b]	Winkel, °	Typ[b]	Winkel, °
$N_{1a}CrN_{1b}$	91,2 (2)	$O_{1g}Na_1O_{1h}$	92,3 (3)
$N_{1a}CrN_{1c}$	91,4 (2)	$O_{1g}Na_1C_{1a}$	114,3 (3)
$N_{1a}CrN_{1d}$	91,1 (2)	$O_{1g}Na_1N_{1d}$	139,6 (3)
$N_{1a}CrN_{1e}$	92,8 (2)	$O_{1g}Na_1C_{1d}$	118,0 (3)
$N_{1a}CrO_{1f}$	178,7 (2)	$O_{1h}Na_1C_{1a}$	95,6 (3)
$N_{1b}CrN_{1c}$	176,2 (2)	$O_{1h}Na_1N_{1d}$	127,0 (2)
$N_{1b}CrN_{1d}$	86,7 (2)	$O_{1h}Na_1C_{1d}$	132,1 (3)
$N_{1b}CrN_{1e}$	93,3 (2)	$C_{1a}Na_1N_{1d}$	75,1 (2)
$N_{1b}CrO_{1f}$	88,5 (2)	$C_{1a}Na_1C_{1d}$	103,1 (3)

Tabelle XV (Forts.)

Typ[b]	Winkel,°	Typ[b]	Winkel,°
$N_{1c}CrN_{1d}$	90,4 (2)	$N_{1d}Na_1C_{1d}$	29,3 (2)
$N_{1c}CrN_{1e}$	89,4 (2)		
$N_{1c}CrO_{1f}$	88,8 (2)	$O_{1f}Na_2O_{1j}$	90,7 (3)
$N_{1d}CrN_{1e}$	176,1 (2)	$O_{1f}Na_2C_{4e}$	109,3 (3)
$N_{1d}CrO_{1f}$	87,6 (2)	$O_{1f}Na_2C_{1e}$	131,5 (2)
$N_{1e}CrO_{1f}$	88,5 (2)	$O_{1j}Na_2C_{4e}$	103,2 (2)
		$O_{1j}Na_2C_{1e}$	115,1 (3)
$CrN_{1a}C_{1a}$	128,7 (5)	$C_{4e}Na_2C_{1e}$	103,9 (3)
$CrN_{1a}C_{4a}$	126,3 (5)		
$CrN_{1b}C_{1b}$	127,0 (4)	$Na_1O_{1g}C_{1g}$	131,4 (6)
$CrN_{1b}C_{4b}$	127,3 (5)	$Na_1O_{1g}C_{4g}$	124,0 (8)
$CrN_{1c}C_{1c}$	128,5 (5)	$Na_1O_{1h}C_{1h}$	132,2 (7)
$CrN_{1c}C_{4c}$	126,7 (5)	$Na_1O_{1h}C_{4h}$	116,6 (6)
$CrN_{1d}C_{1d}$	127,7 (5)	$Na_2O_{1i}C_{1i}$	120,9 (8)
$CrN_{1d}C_{4d}$	125,7 (5)	$Na_2O_{1i}C_{1i}$	126,8 (7)
$CrN_{1e}C_{1e}$	127,7 (5)	$Na_2O_{1j}C_{1j}$	123,1 (6)
$CrN_{1e}C_{4e}$	126,2 (4)	$Na_2O_{1j}C_{4j}$	125,8 (5)
$CrO_{1f}C_{1f}$	126,4 (4)	$C_{1g}O_{1g}C_{4g}$	104,3 (8)
$CrO_{1f}C_{4f}$	123,1 (5)	$C_{1h}O_{1h}C_{4h}$	108,9 (9)
		$C_{1i}O_{1i}C_{4i}$	107,8 (11)
$C_{1a}N_{1a}C_{4a}$	105,0 (6)	$C_{1j}O_{1j}C_{4j}$	107,7 (7)
$C_{1b}N_{1b}C_{4b}$	105,2 (5)		
$C_{1c}N_{1c}C_{4c}$	104,0 (5)	$O_{1g}C_{1g}C_{2g}$	111 (1)
$C_{1d}N_{1d}C_{4d}$	106,6 (6)	$C_{1g}C_{2g}C_{3g}$	103 (1)
$C_{1e}N_{1e}C_{4e}$	106,0 (6)	$C_{2g}C_{3g}C_{4g}$	103 (1)
		$C_{3g}C_{4g}O_{1g}$	110 (1)
$C_{1f}O_{1f}C_{4f}$	110,5 (6)	$O_{1h}C_{1h}C_{2h}$	106 (1)
		$C_{1h}C_{2h}C_{3h}$	108 (1)
$N_{1a}C_{1a}C_{2a}$	111,1 (7)	$C_{2h}C_{3h}C_{4h}$	109 (1)
$C_{1a}C_{2a}C_{3a}$	106,1 (8)	$C_{3h}C_{4h}O_{1h}$	106 (1)
$C_{2a}C_{3a}C_{4a}$	107,5 (7)	$O_{1i}C_{1i}C_{2i}$	110 (2)
$C_{3a}C_{4a}N_{1a}$	110,3 (7)	$C_{1i}C_{2i}C_{3i}$	105 (2)
$N_{1b}C_{1b}C_{2b}$	110,6 (7)	$C_{2i}C_{3i}C_{4i}$	106 (2)
$C_{1b}C_{2b}C_{3b}$	107,6 (8)	$C_{3i}C_{4i}O_{1i}$	107 (1)
$C_{2b}C_{3b}C_{4b}$	104,4 (7)	$O_{1j}C_{1j}C_{2j}$	106 (1)
$C_{3b}C_{4b}N_{1b}$	112,2 (7)	$C_{1j}C_{2j}C_{3j}$	109 (1)
$N_{1c}C_{1c}C_{2c}$	112,4 (7)	$C_{2j}C_{3j}C_{4j}$	104 (1)
$C_{1c}C_{2c}C_{3c}$	104,5 (7)	$C_{3j}C_{4j}O_{1j}$	108 (1)
$C_{2c}C_{3c}C_{4c}$	107,8 (7)		
$C_{3c}C_{4c}N_{1c}$	111,2 (7)	$Na_1C_{1a}N_{1a}$	95,0 (4)
$N_{1d}C_{1d}C_{2d}$	109,0 (7)	$Na_1C_{1e}C_{2a}$	106,7 (5)
$C_{1d}C_{2d}C_{3d}$	107,6 (8)	$Na_1N_{1d}Cr$	107,7 (3)
$C_{2d}C_{3d}C_{4d}$	105,4 (8)	$Na_1N_{1d}C_{1d}$	72,6 (4)
$C_{3d}C_{4d}N_{1d}$	111,5 (7)	$Na_1N_{1d}C_{4d}$	86,4 (4)
$N_{1e}C_{1e}C_{2e}$	111,0 (7)	$Na_1C_{1d}N_{1d}$	78,1 (4)
$C_{1e}C_{2e}C_{3e}$	105,2 (7)	$Na_1C_{1d}C_{2d}$	85,1 (6)
$C_{2e}C_{3e}C_{4e}$	108,4 (8)		
$C_{3e}C_{4e}N_{1e}$	109,5 (7)	$Na_2C_{4a}N_{1a}$	90,2 (3)
		$Na_2C_{4a}C_{3a}$	104,0 (5)
$O_{1f}C_{1f}C_{2f}$	104,4 (7)	$Na_2C_{1e}N_{1e}$	78,1 (4)
$C_{1f}C_{2f}C_{3f}$	105,0 (9)	$Na_2C_{1e}C_{2e}$	91,7 (6)
$C_{2f}C_{3f}C_{4f}$	104,9 (9)		
$C_{3f}C_{4f}O_{1f}$	104,7 (7)		

a) Die Zahlen in Klammern sind die geschätzten Standardabweichungen der letzten signifikanten Stelle.
b) Die Atome sind in Übereinstimmung mit Fig. 1 bezeichnet.

Beispiel VII

Das durch Umsetzung von Natrium-2,5-dimethylpyrrolid und $CrCl_2$ erhaltene Produkt, das bei der Herstellung eines aktiven Katalysators verwendet wurde, war ein hellblauer Feststoff (Produkt VI). 2,5-Dimethylpyrrol (5,0 ml/49,1 mMol) wurde mit überschüssigem Natrium (40% Dispersion in Testbenzin) in Tetrahydrofuran (125 ml) bei Umgebungstemperatur vermischt. Das Gemisch wurde 12 Stunden unter Stickstoff unter Rückfluß erwärmt und anschließend zur Entfernung von überschüssigem Natrium filtriert. Das Natrium-2,5-dimethylpyrrolid wurde in situ verwendet und mit Chrom(2)-chlorid (3,03 g/24,7 mMol) bei Umgebungstemperatur vereinigt. Das Reaktionsgemisch wurde 48 Stunden unter Stickstoff unter Rückfluß erwärmt. Die graugrüne Lösung wurde bei Umgebungstemperatur filtriert (Fritte mittlerer Porosität). Das Lösungsmittel wurde unter Vakuum abgestreift und sodann wurde das Produkt 12 Stunden unter Vakuum trockengepumpt. Man erhielt einen grau/grünen Feststoff.

Dieser grau/grüne Feststoff wurde mit Pentan gewaschen, wodurch man einen hellblauen Feststoff (Produkt VI) erhielt, der durch Filtration gewonnen wurde. Das Produkt VI wurde ohne weitere Reinigung zur Herstellung eines aktiven Katalysators verwendet.

Beispiel VIII

Sämtliche Polymerisationsansätze wurden in einem 2 Liter fassenden Reaktor unter Aufschlämmungsbedingungen (Teilchenform) durchgeführt. Beim Verdünnungsmittel handelte es sich um Isobutan. Die Reaktortemperatur betrug 90°C. Der Reaktordruck wurde während der Polymerisation auf 550 psig gehalten, wobei Ethylen nach Bedarf eingespeist wurde.
Die tatsächliche Beschickung des Reaktors wurde gemäß folgendem Verfahren durchgeführt. Nach mindestens 15minütigem Spülen des Reaktors bei 100°C mit einem Stickstoffstrom wurde die Reaktortemperatur auf 90°C abgesenkt, und eine vorgewogene Menge an auf einen Träger aufgebrachten Chrompyrrolid-Katalysator wurde bei einem leichten Gegenstrom von Stickstoff eingeführt. Sodann wurde der Reaktor mit 1 Liter Isobutan versetzt und schließlich mit Ethylen unter Druck gesetzt. Das verbrauchte Ethylen wurde unter Verwendung eines vorher geeichten Ethylen-Durchflußmeßgeräts bestimmt. Proben des flüssigen Produktgemisches wurden nach einer Ansatzzeit von 30 Minuten entnommen, ohne eine Druckentlastung des Reaktors vorzunehmen. Dies wurde durchgeführt, indem man einen Stahlprobennahmezylinder auf 200 bis 300 psig füllte, wobei der Zylinder an den Reaktor mit einem Tauchrohr, das sich mit einer Frittenspitze in den Boden des Reaktorgefäßes erstreckte, angepaßt war. Auf diese Weise entnommene Proben wurden durch Gaschromatographie und Gaschromatographie-Massenspektrometrie analysiert. Die Selektivitäten wurden auf 100% normalisiert. Feste Produkte wurden durch Belüften des Reaktors auf Atmosphärenbedingungen und Abtrennen der Flüssigkeit vom festen Material durch Dekantieren erhalten. Die Feststoffe wurden sodann bei 100°C in einem Vakuumtrockenschrank getrocknet und gewogen. Die Ausbeute an festem Produkt wurde festgestellt, indem man die vereinigten Feststoffe und Katalysatorrückstände wog und davon die vorgewogene Katalysatorbeschickung subtrahierte. Die Ausbeute an flüchtigen Produkten wurde bestimmt, indem man die Ausbeute an festen Produkten von der Grammzahl an verbrauchtem Ethylen gemäß der Aufzeichnung des Durchflußmeßgeräts subtrahierte.
Die Aktivität lag typischerweise im Bereich von 300 bis 1500g Produkt/g Katalysator/Stunde, berechnet für eine Ansatzzeit von 30 Minuten, wie aus Tabelle XVI hervorgeht. Das erhaltene Produkt bestand typischerweise aus 97–99,5 Gew.-% Flüssigkeit und 0,5 bis 3 Gew.-% Polymer (Wachs). Die flüssige Fraktion enthielt typischerweise 85% Hexene, 11% Decene, 2% Tetradecene, bezogen auf das Gesamtgewicht der flüssigen Fraktion. Der Rest des flüssigen Produktgemisches bestand aus einer Verteilung von Olefinen in Spurenmengen, die typischerweise insgesamt etwa 1 bis 2 Gew.-% des Produktgemisches ausmachten; vgl. Tabelle XVII.
Aktive Katalysatoren wurden aus den Chrompyrrolid-Komplexen folgendermaßen hergestellt. Bei sämtlichen Toluol- und/oder Pentan-Spülungen wurden etwa 15 bis etwa 30ml Flüssigkeit verwendet.

Ansatz 1: 0,158g Produkt V (hergestellt in THF-Lösungsmittel), das zur Entfernung von restlichem THF 4 Stunden unter einer Stickstoffspülung auf 80°C erwärmt worden war, wurden bei Umgebungstemperatur mit 15ml Toluol aufgeschlämmt. 9,0ml einer 1-m-TEA-Lösung in Hexanen wurden zu der Lösung gegeben. Sodann wurde 24 Stunden gerührt. Die Bildung einer braunen Lösung und die vollständige Auflösung des Produkts V erfolgten unmittelbar bei der TEA-Zugabe. $AlPO_4$ (P/Al-Molverhältnis = 0,4) (2,00g) wurde zu der Lösung gegeben. Der Rührvorgang wurde 24 Stunden fortgesetzt. Der auf den Träger aufgebrachte Katalysator wurde aus der Lösung in Form eines braunen Feststoffs abfiltriert und sodann zweimal mit Toluol und anschließend zweimal mit Pentan gespült. 0,3143g des Katalysators wurden direkt in den Polymerisationsreaktor gegeben. 1,0ml einer 0,5-%-Lösung von TEA in Heptanen wurde nach der Beschickung des Reaktors mit dem Katalysator, aber vor der Beschickung mit Isobutan (Reaktorlösungsmittel) zur Reinigung von Einsatzmaterial-Giften vorgelegt.

Ansatz 2: 0,081g Produkt V (hergestellt in THF-Lösungsmittel), das zur Entfernung von restlichem THF 4 Stunden unter einer Stickstoffspülung auf 80°C erwärmt worden war, wurden bei Umgebungstemperatur mit 15ml Diethylbenzol aufgeschlämmt. 2,0ml einer 1-m-TEA-Lösung in Hexanen wurden zu der Lösung gegeben. Sodann wurde 24 Stunden gerührt. Die Bildung einer braunen Lösung und die vollständige Auflösung des Produkts V erfolgten unmittelbar bei der TEA-Zugabe. $AlPO_4$ (P/Al-Molverhältnis = 0,4) (1,50g) wurde zu der Lösung gegeben. Der Rührvorgang wurde 1 Stunde fortgesetzt. Der auf den Träger aufgebrachte Katalysator wurde aus der Lösung in Form eines braunen Feststoffs abfiltriert und sodann zweimal mit Dimethylbenzol und anschließend zweimal mit Pentan gespült. 0,433g des Katalysators wurden direkt in den Polymerisationsreaktor gegeben. 3,0ml einer 0,5-%-Lösung von TEA in Heptanen wurden nach der Beschickung des Reaktors mit dem Katalysator, aber vor der Beschickung mit Isobutan (Reaktorlösungsmittel) zur Reinigung von Einsatzmaterial-Giften vorgelegt.

Ansatz 3: 0,093g Produkt V (hergestellt in DME-Lösungsmittel) wurden bei Umgebungstemperatur mit 15ml Toluol aufgeschlämmt. 5,0ml einer 1-m-TEA-Lösung in Hexanen wurden zu der Lösung gegeben. Sodann wurde 24 Stunden gerührt. Die Bildung einer braunen Lösung und die vollständige Auflösung des Produkts V erfolgten unmittelbar bei der TEA-Zugabe. $AlPO_4$ (P/Al-Molverhältnis = 0,4) (1,0g) wurde zu der Lösung gegeben. Der Rührvorgang wurde 24 Stunden fortgesetzt. Der auf den Träger aufgebrachte Katalysator wurde aus der Lösung in Form eines braunen Feststoffs abfiltriert und sodann zweimal mit Toluol und anschließend zweimal mit Pentan gespült. 0,1564g des Katalysators wurden direkt in den Polymerisationsreaktor gegeben. 3,0ml einer 0,5-%-Lösung von TEA in Heptanen wurden nach der Beschickung des Reaktors mit dem Katalysator, aber vor der Beschickung mit Isobutan (Reaktorlösungsmittel) zur Reinigung von Einsatzmaterial-Giften vorgelegt.

Ansatz 4: 0,080g Produkt I (hergestellt in THF- Lösungsmittel) wurden bei Umgebungstemperatur mit 15ml Toluol aufgeschlämmt. 6,0ml einer 1-m-TEA-Lösung in Hexanen wurden zu der Lösung gegeben. Sodann wurde die Lösung 16 Stunden gerührt. Die Bildung einer braunen Lösung und die vollständige Auflösung des Produkts I erfolgten unmittelbar bei der TEA-Zugabe. $AlPO_4$ (P/Al-Molverhältnis = 0,4) (1,50g) wurde zu der Lösung gegeben. Der Rührvorgang wurde 16 Stunden

fortgesetzt. Der auf den Träger aufgebrachte Katalysator wurde aus der Lösung in Form eines braunen Feststoffs abfiltriert und sodann zweimal mit Toluol und anschließend zweimal mit Pentan gespült. 1,988g des Katalysators wurden direkt in den Polymerisationsreaktor gegeben.

Ansatz 5: 0,079g Produkt II (hergestellt in THF-Lösungsmittel) wurden bei Umgebungstemperatur mit 15ml Toluol aufgeschlämmt. 2,0ml einer 1,9-m-TEA-Lösung in Toluol wurden zu der Lösung gegeben. Sodann wurde 8 Stunden gerührt. Die Bildung einer braunen Lösung und die vollständige Auflösung des Produkts II erfolgten unmittelbar bei der TEA-Zugabe. $AlPO_4$ (P/Al-Molverhältnis = 0,4) (0,50g) wurde zu der Lösung gegeben. Der Rührvorgang wurde 16 Stunden fortgesetzt. Der auf den Träger aufgebrachte Katalysator wurde aus der Lösung in Form eines braunen Feststoffs abfiltriert und sodann anschließend zweimal mit Toluol und zweimal mit Pentan gespült. 0,4829g des Katalysators wurden direkt in den Polymerisationsreaktor gegeben.

Ansatz 6: 0,071g Produkt V (hergestellt in THF-Lösungsmittel), das zum Entfernen von restlichem THF 4 Stunden unter einer Stickstoffspülung auf 80°C erwärmt worden war, wurden bei Umgebungstemperatur mit 15ml Toluol aufgeschlämmt. 2,0ml einer 1-m-TEA-Lösung in Hexanen wurden zu der Lösung gegeben. Sodann wurde 1 Stunde gerührt. Die Bildung einer braunen Lösung und die vollständige Auflösung des Produkts V erfolgten unmittelbar bei der TEA-Zugabe. SiO_2 (2,52g) wurde zu der Lösung gegeben. Der Rührvorgang wurde 2 Minuten fortgesetzt. Der auf den Träger aufgebrachte Katalysator wurde aus der Lösung in Form eines braunen Feststoffs abfiltriert und sodann zweimal mit Toluol und anschließend zweimal mit Pentan gespült. Der gesamte Katalysator wurde direkt in den Polymerisationsreaktor gegeben.

Ansatz 7: 0,103g Produkt II (hergestellt in THF-Lösungsmittel) wurden bei Umgebungstemperatur mit 15ml Toluol aufgeschlämmt. 1,0ml einer 1,9-m-TEA-Lösung in Toluol wurde zu der Lösung gegeben. Sodann wurde 10 Minuten gerührt. Die Bildung einer braunen Lösung und die vollständige Auflösung des Produkts II erfolgten unmittelbar bei der TEA-Zugabe. Al_2O_3 (2,27g) wurde zu der Lösung gegeben. Der Rührvorgang wurde 2 Minuten fortgesetzt. Der auf den Träger aufgebrachte Katalysator wurde aus der Lösung in Form eines braunen Feststoffs abfiltriert und sodann zweimal mit Toluol und anschließend zweimal mit Pentan gespült. 1,2926g des Katalysators wurden direkt in den Polymerisationsreaktor gegeben.

Ansatz 8: 0,120g Produkt I (hergestellt in THF-Lösungsmittel) wurden bei Umgebungstemperatur mit 15ml Toluol aufgeschlämmt. 2,0ml einer 1-m-TEA-Lösung in Hexanen wurden zu der Lösung gegeben. Sodann wurde 2 Tage gerührt. Die Bildung einer braunen Lösung und die vollständige Auflösung des Produkts I erfolgten unmittelbar bei der TEA-Zugabe. SiO_2 (1,0g) wurde zu der Lösung gegeben. Der Rührvorgang wurde 3 Wochen fortgesetzt. Der auf den Träger aufgebrachte Katalysator wurde aus der Lösung in Form eines braunen Feststoffs abfiltriert und sodann zweimal mit Toluol und anschließend zweimal mit Pentan gespült. Der gesamte Katalysator wurde direkt in den Polymerisationsreaktor gegeben.

Ansatz 9: 0,106g Produkt III (hergestellt in THF-Lösungsmittel) wurden bei Umgebungstemperatur mit 15ml Toluol aufgeschlämmt. 2,5ml einer 1,9-m-TEA-Lösung in Toluol wurden zu der Lösung gegeben. Sodann wurde 2 Stunden gerührt. Die Bildung einer braunen Lösung und die vollständige Auflösung des Produkts III erfolgten unmittelbar bei der TEA-Zugabe. $AlPO_4$ (P/Al-Molverhältnis = 0,4) (0,65g) wurde zu der Lösung gegeben. Der Rührvorgang wurde 2 Stunden fortgesetzt. Der auf den Träger aufgebrachte Katalysator wurde aus der Lösung in Form eines braunen Feststoffs abfiltriert und sodann zweimal mit Toluol und anschließend zweimal mit Pentan gespült. Der gesamte Katalysator wurde direkt in den Polymerisationsreaktor gegeben. 1,5ml einer 1,0-%-TEA-Lösung in Pentan wurden nach der Beschickung des Reaktors mit dem Katalysator, aber vor der Beschickung mit Isobutan (Reaktorlösungsmittel) zur Reinigung von Einsatzmaterial-Giften vorgelegt.

Ansatz 10: 0,030g Produkt V (hergestellt in THF-Lösungsmittel), das zur Entfernung von restlichem THF 4 Stunden unter Stickstoffspülung auf 80°C erwärmt worden war, wurden bei Umgebungstemperatur mit 15ml Toluol aufgeschlämmt. 3,0ml einer 1-m-TEA-Lösung in Hexanen wurden zu der Lösung gegeben. Sodann wurde 16 Stunden gerührt. Die Bildung einer braunen Lösung und die vollständige Auflösung des Produkts V erfolgten unmittelbar bei der TEA-Zugabe. $AlPO_4$ (P/Al = 0,9) (2,0g) wurde zu der Lösung gegeben. Der Rührvorgang wurde 16 Stunden fortgesetzt. Der auf den Träger aufgebrachte Katalysator wurde aus der Lösung in Form eines braunen Feststoffs abfiltriert und sodann zweimal mit Toluol und anschließend zweimal mit Pentan gespült. 0,322g des Katalysators wurden direkt in den Polymerisationsreaktor gegeben.

Ansatz 11: 0,067g Produkt V (hergestellt in THF-Lösungsmittel) wurden bei Umgebungstemperatur mit 15ml Pentan aufgeschlämmt. 4,0ml einer 1-m-TEA-Lösung in Hexanen wurden zu der Lösung gegeben. Sodann wurde 24 Stunden gerührt. Die Bildung einer braunen Lösung und die vollständige Auflösung des Produkts V erfolgten unmittelbar bei der TEA-Zugabe. $AlPO_4$ (P/Al-Molverhältnis = 0,4) (1,0g) wurde zu der Lösung gegeben. Der Rührvorgang wurde 24 Stunden fortgesetzt. Der auf den Träger aufgebrachte Katalysator wurde aus der Lösung in Form eines braunen Feststoffs abfiltriert und sodann zweimal mit Pentan gespült. Der gesamte Katalysator wurde direkt in den Polymerisationsreaktor gegeben. 3,0ml einer 0,5-%-Lösung von TEA in Heptanen wurden nach der Beschickung des Reaktors, aber vor der Beschickung mit Isobutan (Reaktorlösungsmittel) zur Reinigung von Einsatzmaterial-Giften vorgelegt.

Ansatz 12: 0,073g Produkt V (hergestellt in THF-Lösungsmittel), das zur Entfernung von restlichem THF 4 Stunden unter einer Stickstoffspülung auf 80°C erwärmt worden war, wurde bei Umgebungstemperatur in 15ml Toluol aufgeschlämmt. 6,0ml einer 1-m-TEA-Lösung in Hexanen wurden zugesetzt. Sodann wurde die Lösung 24 Stunden gerührt. Die Bildung einer braunen Lösung und die vollständige Auflösung des Produkts V erfolgten unmittelbar bei der TEA-Zugabe. P/SiO_2 (7,0g) wurde zu der Lösung gegeben. Der Rührvorgang wurde 24 Stunden fortgesetzt, wobei nahezu Entfärbung eintrat. Der auf den Träger aufgebrachte Katalysator wurde aus der Lösung in Form eines braunen Feststoffs abfiltriert und sodann zweimal mit Toluol und anschließend zweimal mit Pentan gespült. 2,85g des Katalysators wurden direkt in den Polymerisationsreaktor gegeben.

Ansatz 13: 0,125g Produkt II wurden bei Umgebungstemperatur mit 15ml Diethylbenzol aufgeschlämmt. 9,0ml einer 1-m-TEA-Lösung in Hexanen wurden zu der Lösung gegeben. Sodann wurde 8 Stunden gerührt. Die Bildung einer braunen Lösung und die vollständige Auflösung des Produkts II erfolgten unmittelbar bei der TEA-Zugabe. F/Al_2O_3 (2,0g) wurde zu der Lösung gegeben. Der Rührvorgang wurde 12 Stunden fortgesetzt. Der auf den Träger aufgebrachte Katalysator wurde aus der Lösung in Form eines braunen Feststoffs abfiltriert und sodann zweimal mit Toluol und anschließend zweimal mit Pentan gespült. 0,5477g des Katalysators wurden direkt in den Polymerisationsreaktor gegeben.

Ansatz 14: 0,125g Produkt VI wurden bei Umgebungstemperatur mit 15ml Toluol aufgeschlämmt. 1,5ml einer 1-m-TEA-Lösung in Hexanen wurden zugesetzt. Sodann wurde die Lösung 10 Minuten gerührt. Die Bildung einer rotbraunen Lösung und die vollständige Auflösung des Produkts VI erfolgten unmittelbar bei der TEA-Zugabe. SiO_2 (2,0g) wurde zu der Lösung gegeben. Der Rührvorgang wurde 1 Minute fortgesetzt, wobei nahezu Entfärbung eintrat. Der Siliciumdioxid-Trägerkatalysator wurde aus der Lösung in Form eines rotbraunen Feststoffs abfiltriert und sodann zweimal mit Toluol und anschließend zweimal mit Pentan gespült. Der gesamte Katalysator wurde direkt in den Polymerisationsreaktor gegeben.

Ansatz 15: 0,30g Produkt V (hergestellt in DME-Lösungsmittel) wurden mit 15ml Dimethoxyethan gelöst, wobei eine grüne Lösung entstand. Diese Lösung wurde sodann mit 0,6g $AlPO_4$ (P/Al-Molverhältnis = 0,4) (2,00g) vermischt. Das Gemisch wurde 1 Stunde gerührt. Das grüne, auf den Träger aufgebrachte Material wurde aus der Lösung abfiltriert, zweimal mit Dimethoxyethan gespült und bei 90°C mit einer Stickstoffspülung getrocknet. Dieses Material wurde sodann mit 15ml Toluol und 3ml Triethylaluminium (Aldrich, 1,0m Hexane) weitere 3 Stunden gerührt. Der braune, auf einen Träger aufgebrachte Katalysator wurde durch Filtration gewonnen, zweimal mit Pentan gespült und unter Vakuum getrocknet. 0,4609g des Katalysators wurden direkt in den Polymerisationsreaktor gegeben. 3,0ml einer 0,5-%-Lösung von TEA in Heptanen wurden nach der Beschickung des Reaktors mit dem Katalysator, aber vor der Beschickung mit Isobutan (Reaktorlösungsmittel) zur Reinigung von Einsatzmaterial-Giften vorgelegt.

Ansatz 16: 0,058g Produkt V (hergestellt in THF-Lösungsmittel, das zur Entfernung von restlichem THF 4 Stunden unter einer Stickstoffspülung erwärmt worden war, wurden bei Umgebungstemperatur mit 15ml Benzol aufgeschlämmt. 4,0ml einer 1-m-TEA-Lösung in Hexanen wurden zugesetzt. Sodann wurde die Lösung 2 Stunden gerührt. Die Bildung einer braunen Lösung und die vollständige Auflösung des Produkts V erfolgten unmittelbar bei der TEA-Zugabe. $AlPO_4$ (P/Al-Molverhältnis = 0,4) (1,0g) wurde zu der Lösung gegeben. Der Rührvorgang wurde 1 Stunde fortgesetzt. Der auf den Träger aufgebrachte Katalysator wurde aus der Lösung in Form eines braunen Feststoffs abfiltriert und sodann zweimal mit Benzol und anschließend zweimal mit Pentan gespült. Der gesamte Katalysator wurde direkt in den Polymerisationsreaktor gegeben. 3,0ml einer 0,5-%-Lösung von TEA in Heptanen wurden nach der Beschickung des Reaktors mit dem Katalysator, aber vor der Beschickung mit Isobutan (Reaktorlösungsmittel) zur Reinigung von Einsatzmaterial-Giften vorgelegt.

Ansatz 17: 0,1610g Produkt I wurden direkt bei 90°C in den Reaktor gegeben. Der Reaktor wurde mit 1 Liter Isobutan beschickt und mit Ethylen auf einen Druck von 550 psig gebracht. Es wurde kein Ethylenverbrauch festgestellt. Daher wurde der Reaktor mit 50 psig Wasserstoff beschickt, was den Ethylenverbrauch nicht einleitete. Der Ethylenverbrauch begann nach Zugabe von 2,0ml einer 1-m-Lösung von TEA in Hexanen.

Ansatz 18: 0,3528g Produkt VI wurden direkt bei 90°C in den Reaktor gegeben. Der Reaktor wurde mit 1 Liter Isobutan beschickt und mit Ethylen auf einen Druck von 550 psig gebracht. Es wurde kein Ethylenverbrauch festgestellt. Daher wurden 2,0ml einer 1-m-Lösung von TEA in Hexanen zugegeben, was den Ethylenverbrauch einleitete.

Ansatz 19: 0,3482g Produkt VI wurden direkt bei 90°C in den Reaktor gegeben. Der Reaktor wurde ferner vor einer Zugabe von 1 Liter Isobutan mit 2,0ml einer 1-m-Lösung von TEA in Hexanen versetzt. Sodann wurde der Reaktor mit Ethylen auf einen Druck von 550 psig gebracht. Es wurde kein Ethylenverbrauch festgestellt. Daher wurde der Reaktor mit 30 psig Wasserstoff beschickt, was den Ethylenverbrauch einleitete.

Ansatz 20: 0,202g Produkt V, hergestellt in Dimethoxyethan (DME) als Lösungsmittel, 6,0ml einer 1,9-m-TEA-Lösung in Toluol und 2,0g $AlPO_4$ (P/Al-Molverhältnis = 0,4) wurden bei Umgebungstemperatur mit 15ml Toluol vermischt. Die Bildung einer braunen Lösung und die vollständige Auflösung des Produkts V erfolgten unmittelbar beim Vermischen. Die braune Lösung wurde 48 Stunden gerührt. Der auf den Träger aufgebrachte Katalysator wurde aus der Lösung in Form eines braunen Feststoffs abfiltriert und sodann zweimal mit Toluol und anschließend zweimal mit Pentan gespült. 0,0671g des Katalysators wurden direkt in den Polymerisationsreaktor gegeben. 1,0ml einer 0,5-%-Lösung von TEA in Heptanen wurde nach der Beschickung des Reaktors mit dem Katalysator, aber vor der Beschickung mit Isobutan (Reaktorlösungsmittel) zur Reinigung von Einsatzmaterial-Giften vorgelegt.

Die Daten in Tabelle XVI zeigen, daß die erfindungsgemäßen Chromverbindungen entweder in Form von auf einen Träger aufgebrachten Katalysatoren (Ansätze 1 bis 16, 20) oder als trägerfreie Katalysatoren (Ansätze 17 bis 19) zur Polymerisation und/oder Trimerisation von Olefinen verwendet werden können. Ferner lassen sich die Bedingungen variieren, um die Menge an trimerem Produkt zu erhöhen (Ansätze 1 bis 5 und 9) oder um eine höhere Ausbeute an festem oder polymerem Produkt zu erzielen (Ansätze 6, 7 und 13). Die Ansätze 1, 3 und 20 zeigen, daß hohe Aktivitäten erreichbar sind.

Tabelle XVI

Ansatz[a]	Katalysator	Träger[b]	Produkte	Aktivität[c]
1	(V)/TEA/Toluol	$AlPO_4$	98,4% Flüssigkeit, 1,6% Feststoffe	1030
2	(V)/TEA/Diethylbenzol	$AlPO_4$	99,4% Flüssigkeit, 0,6% Feststoffe	730
3	(V)/TEA/Toluol	$AlPO_4$	99,4% Flüssigkeit, 0,6% Feststoffe	1450
4	(I)/TEA/Toluol	$AlPO_4$	98,6% Flüssigkeit, 1,4% Feststoffe	360[d]
5	(II)/TEA/Toluol	$AlPO_4$	98,2% Flüssigkeit, 1,8% Feststoffe	580
6	(V)/TEA/Toluol	SiO_2	89,0% Flüssigkeit, 11,0% Feststoffe	80
7	(II)/TEA/Toluol	Al_2O_3	55,8% Flüssigkeit, 44,2% Feststoffe	50
8	(I)/TEA/Toluol	SiO_2	93,3% Flüssigkeit, 6,7% Feststoffe	400
9	(III)/TEA/Toluol	$AlPO_4$	99,8% Flüssigkeit, 0,2% Feststoffe	100
10	(V)/TEA/Toluol	$AlPO_4$ (0,9)	96,8% Flüssigkeit, 3,2% Feststoffe	930
11	(V)/TEA/Pentan	$AlPO_4$	(Spuren) Flüssigkeit, (Spuren) Feststoffe	nicht-reaktiv
12	(V)/TEA/Toluol	P/SiO_2	98,1% Flüssigkeit, 1,9% Feststoffe	90
13	(II)/TEA/Diethylbenzol	F/Al_2O_3	88,0% Flüssigkeit, 12,0% Feststoffe	300
14	(VI)/TEA/Toluol	SiO_2	94,3% Flüssigkeit, 5,7% Feststoffe	40
15	(V)/DME	$AlPO_4$	98,0% Flüssigkeit, 2,0% Feststoffe	550
16	(V)/TEA/Benzol	$AlPO_4$	99,1% Flüssigkeit, 0,9% Feststoffe	500
17	(I)/TEA	trägerfrei	98,3% Flüssigkeit, 1,7% Feststoffe	340
18	(VI)/TEA	trägerfrei	99,4% Flüssigkeit, 0,6% Feststoffe	180
19	(VI)/TEA	trägerfrei	98,1% Flüssigkeit, 1,9% Feststoffe	230
20	(V)/TEA	$AlPO_4$	99,5% Flüssigkeit, 0,5% Feststoffe	2760

a) Sämtliche Ansätze wurden bei 90°C mit Isobutan als Lösungsmittel und bei einem Gesamtdruck von 550 psi durchgeführt.
b) P/Al-Molverhältnis = 0,4; mit Ausnahme von Ansatz 10, wo das P/Al-Molverhältnis 0,9 betrug.
c) Gramm Produkt/Gramm Chrom/Stunde, bezogen auf eine Ansatzzeit von 30 Minuten.
d) Es wird angenommen, daß der Wert aufgrund eines experimentellen Fehlers niedriger als der tatsächliche Wert ist; ein tatsächlicher Wert in der Nähe von 2000 wird angenommen.

Tabelle XVII

Ansatz	C4	1-Hexen	C6	C8	C10	C12	C14	C16–C28
1	0,05	81,92	7,76	0,49	9,12	0,09	0,52	0,05
2	0,10	78,80	7,49	0,58	11,36	0,10	1,01	0,56
3	0,06	82,19	7,68	0,45	8,85	0,08	0,58	0,11
5	0,10	83,40	7,08	0,62	8,08	0,05	0,42	0,25
6	0,55	78,70	5,52	1,84	11,24	0,42	1,26	0,47
16	0,08	72,85	13,61	0,31	12,06	0,09	0,93	0,09
19	6,03	71,66	6,09	3,61	9,42	1,17	1,41	0,61

Beispiel IX

Einkristall-Röntgenstrukturanalysen wurden für $Cr(NC_4H_4)_3Cl(O_2C_2H_4(CH_3)_2)_3Na$ (dargestellt in Fig. 7 und 8) und $Cr(NC_4H_4)_3Cl(O_2C_2H_4(CH_3)_2)$ (dargestellt in Fig. 9) erstellt. Diese Kristalle wurden gemäß dem Verfahren von Beispiel III hergestellt. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden aus der dunkelgrünen, filtrierten Lösung, die bei Umgebungstemperatur und Umgebungsdruck unter Stickstoff als inerter Atmosphäre etwa 2 Tage gehalten worden war, erhalten. Analyse berechnet für $C_{24}H_{42}N_3O_6CrNaCl$: C 49–78; H 7,31; N 7,26 Gew.-%. Gefunden C 49,80; H 7,39; N 7,18 Gew.-%. Die Beschreibung der Einkristallprobe und die für die Gewinnung der Daten verwendete Befestigung sind nachstehend angegeben:

Farbe: grün-schwarz

Form: rechteckiges Parallelepiped

Abmessungen: 0,44 mm × 0,62 mm × 0,62 mm.

Kristallbefestigung: Der Kristall wurde an die Innenseite einer dünnwandigen Glaskapillare unter N_2 geklebt.

Kristallorientierung: Der Kristall war mit einer seiner längeren Kanten nahezu parallel zur phi-Achse des Diffraktometers ausgerichtet.

Breite bei halber Höhe von ω-Scans: 0,38°.

Die Raumgruppen- und Zelldaten sind folgende:

Kristallsystem: monoklin

Raumgruppe und Nummer:[2] $P2_1/c$–c^5_{2h} (Nr. 14)

Anzahl der Computer-zentrierten Reflexionen bei der kleinsten Fehlerquadrat-Bearbeitung der Zellabmessungen:

15 20 >25° °C = 20 ± 1

Gitterkonstanten mit geschätzten Standardabweichungen:

a = 8,135 (2) Å	α = 90,00°	V = 3027 (1) Å^3
b = 22,337 (5) Å	β = 91,67 (2)°	Z = 4
c = 16,667 (4) Å	γ = 90,00°	λ = 0,71073 Å

Molekulargewicht: 579,05 amu
Berechnete Dichte: 1,271 g/cm^3
Linearer Absorptionskoeffizient:[3a] 0,51 mm^{-1}

In den Tabellen XVIII bis XXII sind die erhaltenen Parameter, die zur Erzeugung der in Fig. 7 und 8 dargestellten Molekülstruktur verwendet wurden, aufgeführt.

Tabelle XVIII
Atomkoordinaten für Nichtwasserstoff-Atome in kristallinem $[Cr_6(NC_4H_4)_3(Cl)(O_2C_2H_4(CH_3)_2)_3Na]$[a]

Atom-typ[b]	Teilkoordinaten 10^4x	10^4y	10^4z	äquivalente isotrope thermische Parameter B, Å$^2 \times 10$[c]
Cr	−1 030 (1)	559 (1)	3 005 (1)	30 (1)
Cl	135 (1)	− 26 (1)	1 981 (1)	41 (1)
Na	−2 167 (2)	−1 011 (1)	1 832 (1)	46 (1)
N_1	−3 062 (4)	65 (2)	2 907 (2)	35 (1)
C_{11}	−4 107 (5)	63 (2)	2 251 (3)	40 (1)
C_{12}	−5 189 (5)	− 409 (2)	2 291 (3)	51 (1)
C_{13}	−4 810 (5)	− 713 (2)	2 998 (3)	51 (1)
C_{14}	−3 512 (5)	− 414 (2)	3 361 (3)	46 (1)
N_2	−1 817 (4)	1 027 (2)	3 950 (2)	37 (1)
C_{21}	−1 188 (6)	1 558 (2)	4 234 (3)	47 (1)
C_{22}	−2 205 (7)	1 790 (2)	4 799 (3)	60 (2)
C_{23}	−3 499 (7)	1 398 (2)	4 874 (3)	60 (2)
C_{24}	−3 248 (5)	934 (2)	4 349 (2)	43 (1)
N_3	−1 892 (4)	1 185 (2)	2 260 (2)	35 (1)
C_{31}	−3 100 (5)	1 588 (2)	2 434 (3)	41 (1)
C_{32}	−3 573 (6)	1 901 (2)	1 757 (3)	53 (1)
C_{33}	−2 631 (6)	1 686 (2)	1 130 (3)	51 (1)
C_{34}	−1 620 (6)	1 249 (2)	1 453 (3)	46 (1)
O_{1a}	1 317 (3)	971 (1)	3 154 (2)	40 (1)
O_{2a}	153 (3)	− 12 (1)	3 878 (2)	40 (1)
C_{1a}	2 459 (5)	631 (2)	3 651 (3)	53 (1)
C_{2a}	1 443 (6)	329 (2)	4 268 (3)	53 (1)
C_{3a}	2 156 (6)	1 247 (2)	2 495 (3)	58 (2)
C_{4a}	653 (6)	− 625 (2)	3 733 (3)	49 (1)
O_{1b}	−2 558 (4)	− 783 (2)	398 (2)	62 (1)
O_{2b}	−3 877 (5)	−1 772 (2)	1 111 (2)	76 (1)
C_{1b}	−3 618 (9)	−1 166 (3)	−25 (4)	89 (2)
C_{2b}	−3 627 (9)	−1 765 (3)	302 (4)	83 (2)
C_{3b}	−2 410 (8)	− 207 (3)	61 (4)	79 (2)
C_{4b}	−4 149 (9)	−2 328 (3)	1 440 (5)	106 (3)
O_{1c}	−1 334 (4)	−1 823 (2)	2 911 (2)	65 (1)
O_{2c}	235 (5)	−1 589 (2)	1 529 (3)	87 (2)
C_{1c}	71 (7)	−2 144 (3)	2 724 (4)	83 (2)
C_{2c}	951 (8)	−1 913 (4)	2 067 (4)	107 (3)
C_{3c}	−2 090 (8)	−2 017 (3)	3 614 (4)	83 (2)
C_{4c}	1 224 (8)	−1 393 (2)	900 (4)	88 (2)

a) Die Zahlen in Klammern sind die geschätzten Standardabweichungen der letzten signifikanten Stelle.
b) Die Atome sind in Übereinstimmung mit Fig. 1 bezeichnet.
c) Dies stellt ein Drittel der Spur des orthogonalisierten B_{ij}-Tensors dar.

Tabelle XIX
Anisotrope thermische Parameter für Nichtwasserstoffatome in kristallinem $[Cr(NC_4H_4)_3(Cl)O_2C_2H_4(CH_3)_2)_3Na]$[a,b]

Atom-typ[c]	Anisotroper thermischer Parameter (Å² × 10)					
	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
Cr	28(1)	31(1)	30(1)	2(1)	– 0(1)	– 2(1)
Cl	39(1)	43(1)	41(1)	2(1)	5(1)	– 9(1)
Na	47(1)	48(1)	44(1)	0(1)	3(1)	– 4(1)
N_1	31(1)	39(2)	35(2)	0(1)	2(1)	– 3(1)
C_{11}	31(2)	47(2)	41(2)	0(2)	– 1(2)	– 7(2)
C_{12}	33(2)	59(3)	61(3)	– 3(2)	– 4(2)	–16(2)
C_{13}	35(2)	39(2)	79(3)	– 6(2)	8(2)	3(2)
C_{14}	39(2)	45(2)	54(2)	1(2)	2(2)	10(2)
N_2	36(2)	38(2)	36(2)	7(1)	– 3(1)	– 8(1)
C_{21}	55(2)	38(2)	47(2)	9(2)	– 6(2)	– 5(2)
C_{22}	88(3)	46(3)	44(2)	32(2)	– 9(2)	–12(2)
C_{23}	65(3)	74(3)	42(2)	32(2)	7(2)	0(2)
C_{24}	37(2)	55(2)	37(2)	14(2)	– 0(2)	1(2)
N_3	38(2)	35(2)	32(2)	3(1)	0(1)	– 0(1)
C_{31}	35(2)	43(2)	43(2)	6(2)	– 3(2)	1(2)
C_{32}	52(2)	47(2)	58(3)	8(2)	–11(2)	6(2)
C_{33}	62(3)	51(3)	39(2)	– 2(2)	– 8(2)	12(2)
C_{34}	52(2)	45(2)	40(2)	– 1(2)	2(2)	2(2)
O_{1a}	32(1)	40(1)	50(2)	– 1(1)	– 3(1)	– 5(1)
O_{2a}	40(1)	38(1)	41(1)	6(1)	– 7(1)	– 1(1)
C_{1a}	33(2)	50(3)	73(3)	4(2)	–13(2)	–10(2)
C_{2a}	53(2)	55(3)	51(2)	10(2)	–24(2)	–10(2)
C_{3a}	45(2)	53(3)	76(3)	–15(2)	8(2)	– 5(3)
C_{4a}	50(2)	40(2)	58(3)	12(2)	– 8(2)	– 1(2)
O_{1b}	76(2)	63(2)	47(2)	–14(2)	– 5(2)	1(2)
O_{2b}	101(3)	62(2)	63(2)	–28(2)	– 5(2)	– 2(2)
C_{1b}	120(5)	91(4)	56(3)	–29(4)	–25(3)	– 3(3)
C_{2b}	116(5)	64(3)	68(4)	–18(3)	–24(3)	–12(3)
C_{3b}	81(4)	84(4)	72(4)	– 9(3)	– 1(3)	19(3)
C_{4b}	118(5)	84(4)	113(5)	–51(4)	–38(4)	29(4)
O_{1c}	61(2)	64(2)	70(2)	8(2)	0(2)	4(2)
O_{2c}	74(2)	76(3)	112(3)	29(2)	31(2)	30(2)
C_{1c}	73(3)	65(3)	113(5)	23(3)	9(3)	25(3)
C_{2c}	83(4)	143(6)	96(5)	61(4)	24(4)	14(5)
C_{3c}	84(4)	64(3)	101(5)	– 8(3)	3(4)	16(3)
C_{4c}	77(4)	98(5)	90(5)	13(3)	29(3)	– 5(4)

a) Die Zahlen in Klammern sind die geschätzten Standardabweichungen der letzten signifikanten Stelle.
b) Die Form des anisotropen thermischen Parameters ist in Referenz 8 auf Seite 6 des Strukturreports angegeben.
c) Die Atome sind in Übereinstimmung mit Fig. 1 bezeichnet.

Tabelle XX
Atomkoordinaten für Wasserstoffatome in kristallinem $[Cr(NC_4H_4)_3(Cl)(O_2C_2H_4(CH_3)_2)_3Na]$[a]

Atom-typ[b]	Teilkoordinaten		
	10^4x	10^4y	10^4z
H_{11}	–4089	350	1823
H_{12}	–6043	– 509	1905
H_{13}	–5349	–1064	3195
H_{14}	–2993	– 526	3863
H_{21}	– 188	1740	4063
H_{22}	–2044	2158	5089
H_{23}	–4404	1441	5226
H_{24}	–3967	597	4273
H_{31}	–3554	1644	2954
H_{32}	–4392	2210	1720
H_{33}	–2680	1817	581
H_{34}	– 840	1021	1159
H_{1aa}	3014	339	3336
H_{1ab}	3254	892	3906
H_{2aa}	967	626	4606
H_{2ab}	2127	67	4588

Tabelle XX (Forts.)

Atom-typ[b]	Teilkoordinaten 10^4x	10^4y	10^4z
H_{3aa}	1391	1487	2185
H_{3ab}	2589	938	2162
H_{3ac}	3040	1495	2096
H_{4aa}	– 256	– 834	3484
H_{4ab}	926	– 806	4242
H_{4ac}	1586	– 646	3395
H_{1ba}	–4712	–1006	– 11
H_{1bb}	–3277	–1188	–570
H_{2ba}	–2588	–1951	204
H_{2bb}	–4492	–1988	37
H_{3ba}	–1696	26	407
H_{3bb}	–3461	– 14	7
H_{3bc}	–1935	–3243	–458
H_{4ba}	–4380	–2289	2000
H_{4bb}	–3108	–2524	1385
H_{4bc}	–4998	–2561	1178
H_{1ca}	795	–2146	3189
H_{1cb}	– 255	–2547	2596
H_{2ca}	1398	–2252	1795
H_{2cb}	1931	–1676	2294
H_{3ca}	–3168	–1848	3661
H_{3cb}	–1397	–1884	4055
H_{3cc}	–2164	–2446	3624
H_{4ca}	456	–1357	454
H_{4cb}	2033	–1690	780
H_{4cc}	1756	–1015	996

a) Die 6-Methylgruppen wurden als starre Rotoren mit sp^3-hybridisierter Geometrie und CH-Bindungslängen von 0,96 Å behandelt. Die anfängliche Orientierung der einzelnen Methylgruppen wurde aus den Differenz-Fourier-Positionen der Wasserstoffatome bestimmt. Die Endorientierung der einzelnen Methylgruppen wurde durch 3 Rotationsparameter bestimt. Die Positionen für die als starre Rotoren behandelten Methylgruppen ergaben O–C–H-Winkel von 103 bis 115°. Die übrigen Wasserstoffatome wurden in die Strukturfaktorenberechnungen als idealisierte Atome (unter Annahme einer sp^2 oder sp^3-Hybridisierung der Kohlenstoffatome und einer CH-Bindungslänge von 0,96 Å), die auf ihren entsprechenden Kohlenstoffatomen „sitzen", aufgenommen. Die isotropen thermischen Parameter der einzelnen Wasserstoffatome wurden beim 1,2fachen des äquivalenten isotropen thermischen Parameters des Kohlenstoffatoms, an das sie kovalent gebunden sind, fixiert.

b) Wasserstoffatome sind mit den gleichen tiefgestellten Indizes wie die entsprechenden Kohlenstoffatome bezeichnet, wobei ggf. ein zusätzlicher Buchstaben-Index (a, b oder c) zur Unterscheidung zwischen am gleichen Kohlenstoffatom gebundenen Wasserstoffatomen verwendet wird.

Tabelle XXI

Bindungslängen von Nichtwasserstoffatomen in kristallinem $[Cr(NC_4H_4)_3(Cl)(O_2C_2H_4(CH_3)_2)_3Na]$[a]

Typ[b]	Länge, Å	Typ[b]	Länge, Å
Cr–Cl	2,369 (1)	$Cr–N_1$	1,990 (3)
		$Cr–N_2$	2,010 (3)
$Cr–O_{1a}$	2,128 (3)	$Cr–N_3$	1,986 (3)
$Cr–O_{2a}$	2,142 (3)		
$N_1–C_{11}$	1,365 (5)	$C_{11}–C_{12}$	1,376 (6)
$N_1–C_{14}$	1,366 (6)	$C_{12}–C_{13}$	1,386 (7)
$N_2–C_{21}$	1,370 (6)	$C_{13}–C_{14}$	1,376 (6)
$N_2–C_{24}$	1,374 (5)	$C_{21}–C_{22}$	1,373 (7)
$N_3–C_{31}$	1,370 (5)	$C_{22}–C_{23}$	1,377 (8)
$N_3–C_{34}$	1,376 (6)	$C_{23}–C_{24}$	1,375 (7)
		$C_{31}–C_{32}$	1,373 (7)
$O_{1a}–C_{1a}$	1,443 (5)	$C_{32}–C_{33}$	1,399 (7)
$O_{1a}–C_{3a}$	1,448 (6)	$C_{33}–C_{34}$	1,375 (7)
$O_{2a}–C_{2a}$	1,437 (5)		
$O_{2a}–C_{4a}$	1,450 (5)	$C_{1a}–C_{2a}$	1,498 (7)
$O_{1b}–C_{1b}$	1,391 (8)	$C_{1b}–C_{2b}$	1,445 (9)
$O_{1b}–C_{3b}$	1,410 (7)	$C_{1c}–C_{2c}$	1,422 (10)
$O_{2b}–C_{2b}$	1,370 (7)		
$O_{2b}–C_{4b}$	1,379 (8)	Na ... Cr	4,108 (2)
$O_{1c}–C_{1c}$	1,392 (7)		
$O_{1c}–C_{3c}$	1,408 (8)	Na–Cl	2,896 (2)
$O_{2c}–O_{2c}$	1,278 (9)		
$O_{2c}–C_{4c}$	1,409 (8)	$Na–N_1$	3,098 (4)

Tabelle XXI (Forts.)

Typ[b]	Länge, Å	Typ[b]	Länge, Å
$Na–C_{11}$	2,967 (5)	$Na–O_{1b}$	2,454 (4)
$Na–C_{12}$	2,924 (5)	$Na–O_{2b}$	2,483 (4)
$Na–C_{13}$	3,015 (5)	$Na–O_{1c}$	2,629 (5)
$Na–C_{14}$	3,104 (5)	$Na–O_{2c}$	2,408 (5)
$Na–C_{g1}$[c]	2,788 (–)		

a) Die Zahlen in Klammern sind die geschätzten Standardabweichungen der letzten signifikanten Stelle.
b) Die Atome sind in Übereinstimmung mit Fig. 1 bezeichnet.
c) Das Symbol C_{g1} wird zur Bezeichnung der Schwerpunkte für den fünfgliedrigen Ring mit einem Gehalt an N_1, C_{11}, C_{12}, C_{13} und C_{14} verwendet. Dieser Wert ist daher ohne geschätzte Standardabweichungen angegeben.

Tabelle XXII

Bindungswinkel von Nichtwasserstoffatomen in kristallinem $[Cr(NC_4H_4)_3(Cl)(O_2C_2H_4(CH_3)_2)_3Na]$[a]

Typ[b]	Winkel, °	Typ[b]	Winkel, °
$ClCrN_1$	89,1 (1)	$ClCrN_2$	173,9 (1)
N_1CrN_2	94,0 (1)	$ClCrN_3$	94,5 (1)
N_1CrN_3	93,5 (1)	N_2CrN_3	90,5 (1)
$ClCrO_{1a}$	86,9 (1)	N_1CrO_{1a}	171,9 (1)
N_2CrO_{1a}	89,4 (1)	N_3CrO_{1a}	93,8 (1)
$ClCrO_{2a}$	88,9 (1)	N_1CrO_{2a}	94,7 (1)
N_2CrO_{2a}	85,7 (1)	N_3CrO_{2a}	171,2 (1)
$O_{1a}CrO_{2a}$	78,2 (1)		
CrN_1C_{11}	124,4 (3)	$C_{11}N_1C_{14}$	105,7 (3)
CrN_1C_{14}	128,6 (3)	$C_{21}N_2C_{24}$	106,1 (4)
CrN_2C_{21}	126,6 (3)	$C_{31}N_3C_{34}$	106,0 (3)
CrN_2C_{24}	126,5 (3)		
CrN_3C_{31}	125,0 (3)	$CrO_{1a}C_{1a}$	113,5 (2)
CrN_3C_{34}	128,3 (3)	$CrO_{1a}C_{3a}$	122,5 (3)
		$C_{1a}O_{1a}C_{3a}$	110,5 (3)
$N_1C_{11}C_{12}$	110,3 (4)	$CrO_{2a}C_{2a}$	107,4 (2)
$C_{11}C_{12}C_{13}$	106,9 (4)	$CrO_{2a}C_{4a}$	124,9 (3)
$C_{12}C_{13}C_{14}$	106,5 (4)	$C_{2a}O_{2a}C_{4a}$	111,8 (3)
$N_1C_{14}C_{13}$	110,6 (4)	$C_{1b}O_{1b}C_{3b}$	114,7 (4)
$N_2C_{21}C_{22}$	109,7 (4)	$C_{2b}O_{2b}C_{4b}$	115,6 (5)
$C_{21}C_{22}C_{23}$	107,4 (4)	$C_{1c}O_{1c}C_{3c}$	114,2 (5)
$C_{22}C_{23}C_{24}$	107,1 (4)	$C_{2c}O_{2c}C_{4c}$	116,0 (5)
$N_2C_{24}C_{23}$	109,7 (4)		
$N_3C_{31}C_{32}$	110,3 (4)	$O_{1a}C_{1a}C_{2a}$	105,8 (3)
$C_{31}C_{32}C_{33}$	107,0 (4)	$O_{2a}C_{2a}C_{1a}$	109,8 (4)
$C_{32}C_{33}C_{34}$	106,6 (4)	$O_{1b}C_{1b}C_{2b}$	112,8 (5)
$N_3C_{34}C_{33}$	110,2 (4)	$O_{2b}C_{2b}C_{1b}$	112,6 (5)
		$O_{1c}C_{1c}C_{2c}$	114,9 (6)
$ClNaC_{g1}$[c]	83,6 (–)	$O_{2c}C_{2c}C_{1c}$	121,1 (6)
$ClNaO_{1b}$	89,5 (1)	$C_{g1}NaO_{1b}$[c]	111,1 (–)
$ClNaO_{2b}$	156,0 (1)	$C_{g1}NaO_{2b}$[c]	110,2 (–)
$ClNaO_{1c}$	108,2 (1)	$C_{g1}NaO_{1c}$[c]	99,4 (–)
$ClNaO_{2c}$	84,2 (1)	$C_{g1}NaO_{2c}$[c]	155,9 (–)
$ClNaN_1$	61,5 (1)	$O_{1b}NaO_{2b}$	67,4 (2)
$ClNaC_{11}$	73,3 (2)	$O_{1b}NaO_{1c}$	146,4 (2)
$ClNaC_{12}$	100,0 (2)	$O_{1b}NaO_{2c}$	89,4 (2)
$ClNaC_{13}$	104,4 (2)	$O_{2b}NaO_{1c}$	89,3 (2)
$ClNaC_{14}$	81,1 (2)	$O_{2b}NaO_{2c}$	88,8 (2)
		$O_{1c}NaO_{2c}$	65,1 (2)
N_1NaC_{11}	25,9 (2)		
N_1NaC_{14}	25,5 (2)	N_1NaC_{12}	43,8 (2)
$C_{11}NaC_{12}$	27,0 (2)	N_1NaC_{13}	43,2 (2)
$C_{12}NaC_{13}$	26,9 (2)	$C_{11}NaC_{13}$	43,5 (2)
$C_{13}NaC_{14}$	25,9 (2)	$C_{12}NaC_{14}$	42,9 (2)
		$C_{11}NaC_{14}$	41,9 (2)

a) Die Zahlen in Klammern sind die geschätzten Standardabweichungen der letzten signifikanten Stelle.
b) Die Atome sind in Übereinstimmung mit Fig. 1 bezeichnet.
c) Das Symbol C_{g1} wird zur Bezeichnung der Schwerpunkte für den fünfgliedrigen Ring mit einem Gehalt an N_1, C_{11}, C_{12}, C_{13} und C_{14} verwendet. Dieser Wert ist daher ohne geschätzte Standardabweichung angegeben.

Bericht über das Ergebnis der vorläufigen Prüfung der Neuheit und der technisch-ökonomischen Effektivität:

(a) Fehlmeldung
(b) Fehlmeldung
(c) Fehlmeldung
(d) Fehlmeldung
(e) Die Anwendung der Erfindung erfolgt auf dem Gebiet der Polymerisation von Olefinen.
(f) Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Katalysatoren führen zu günstigen Ergebnissen bei der Polymerisation von Olefinen.
(g) Die Ergebnisse von Erprobungen der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Katalysatoren sind aus den Ausführungsbeispielen VIII und IX ersichtlich.

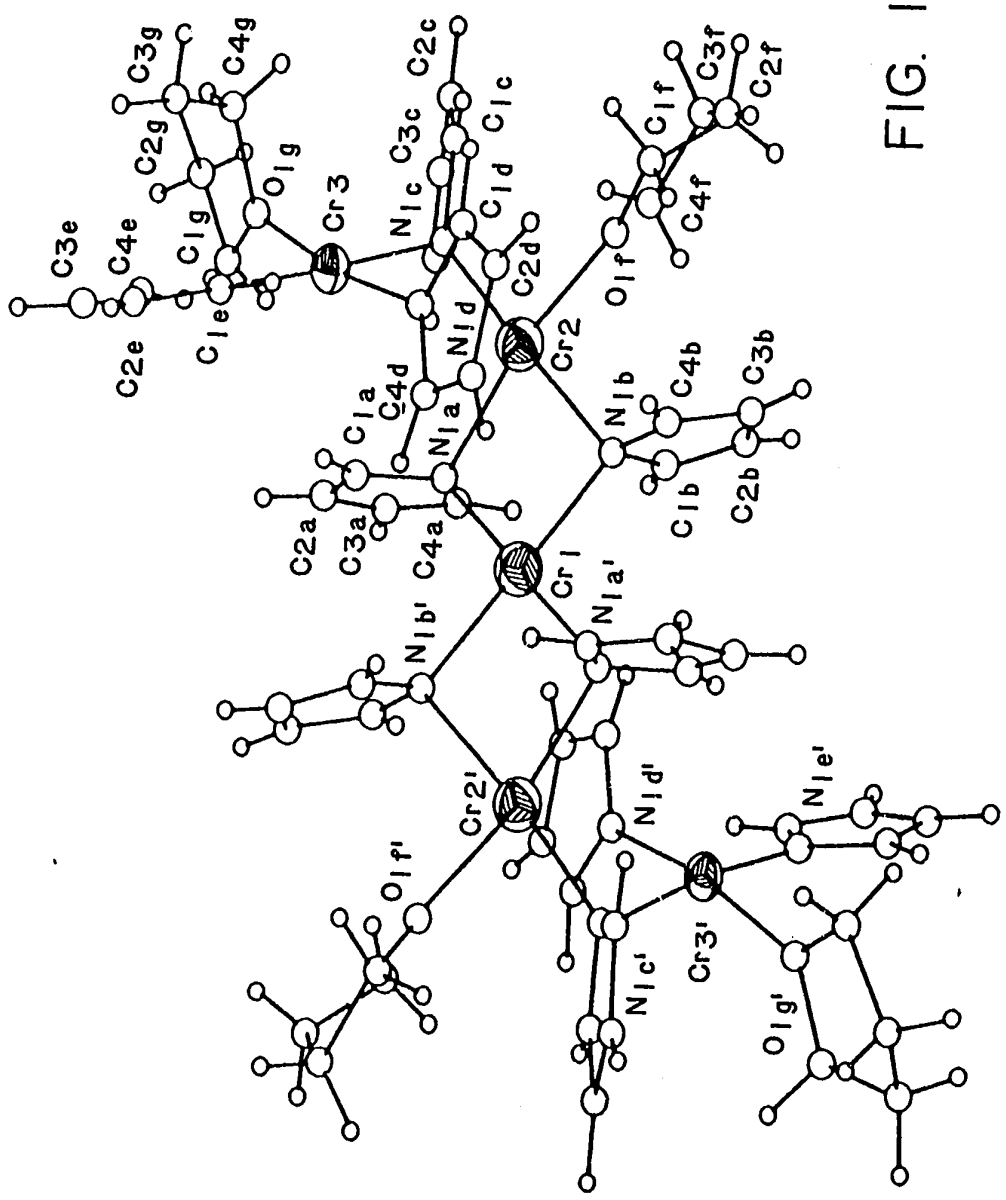

FIG. 1

10 89-0683213

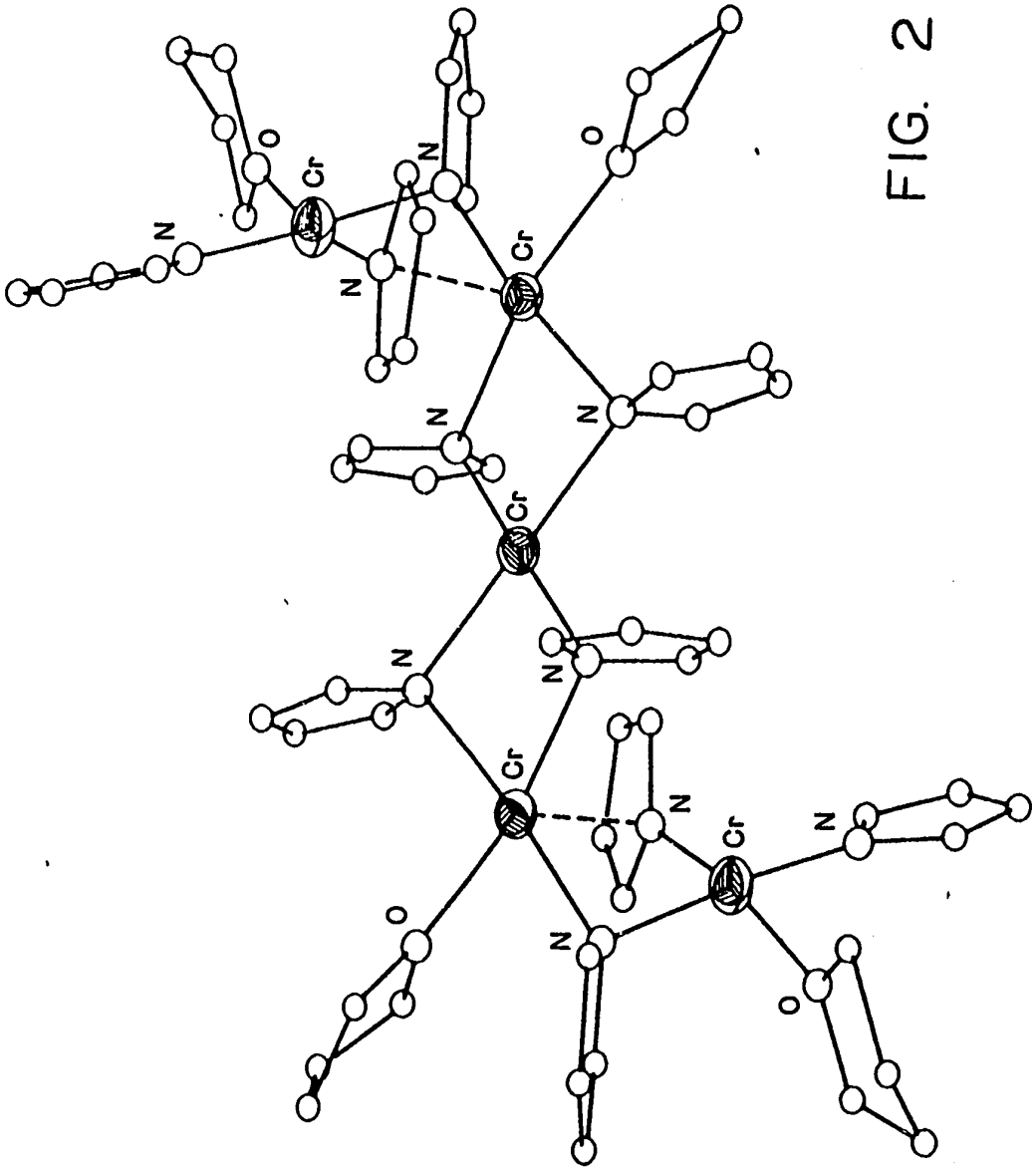

FIG. 2

10 894 06823213

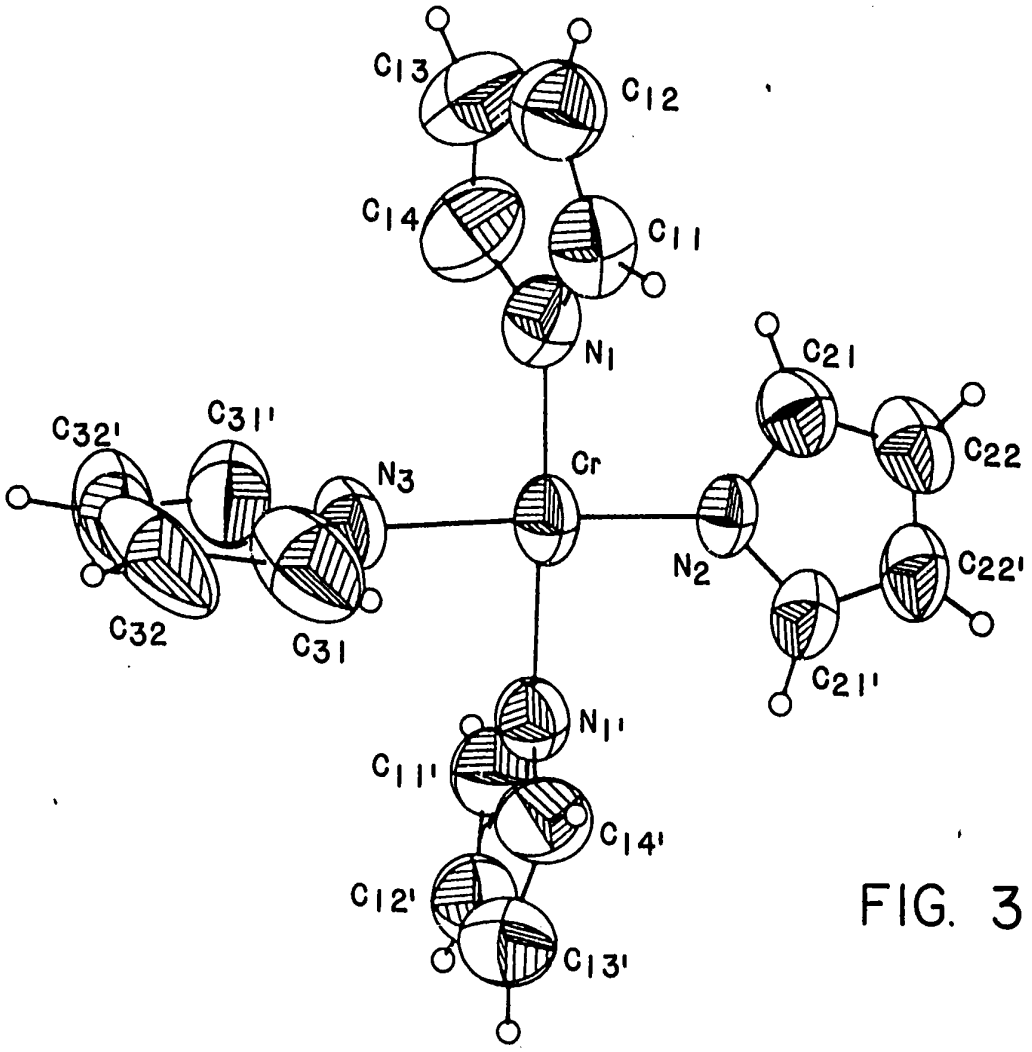

FIG. 3

0299442

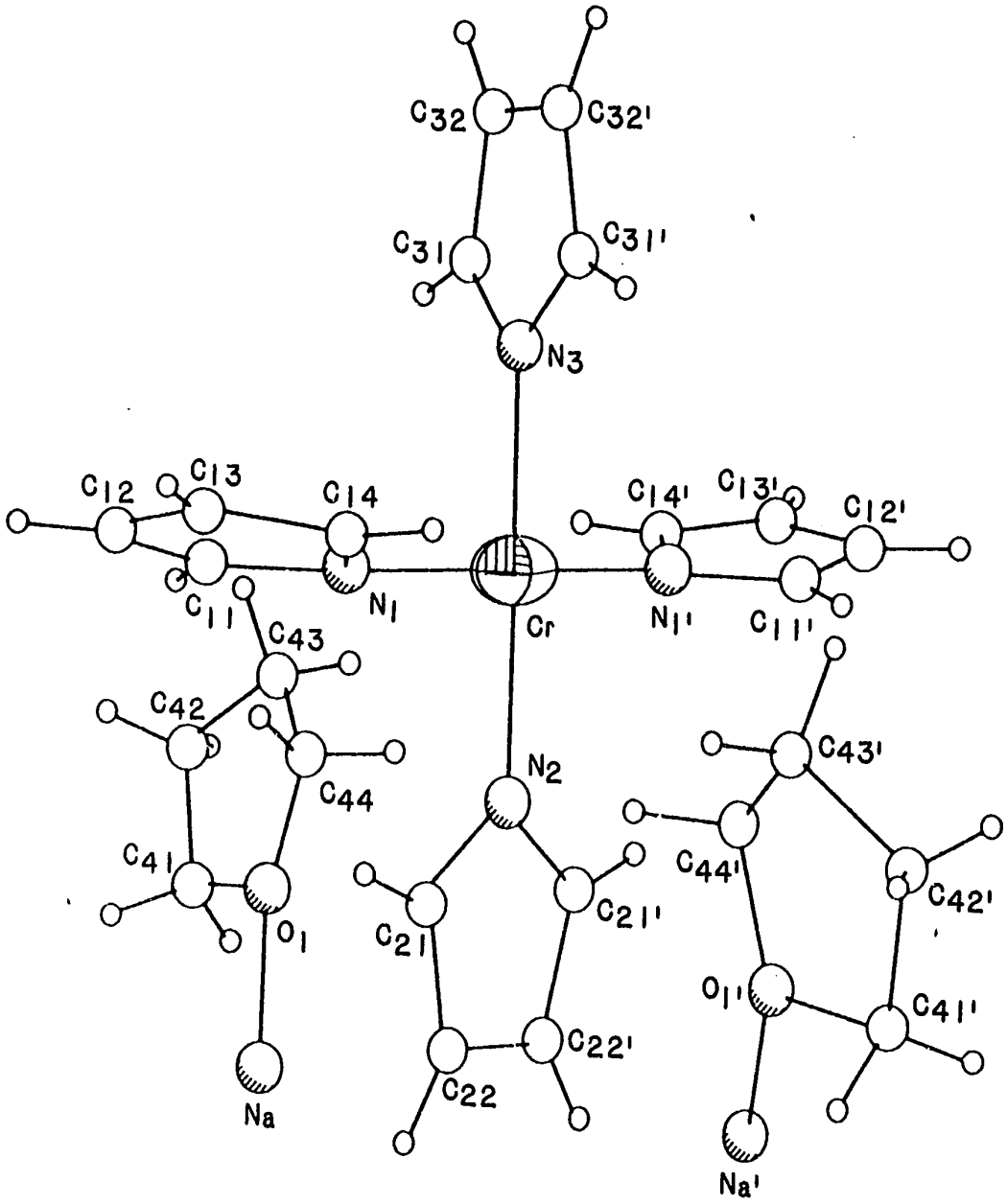

FIG. 4

WO 89/06213

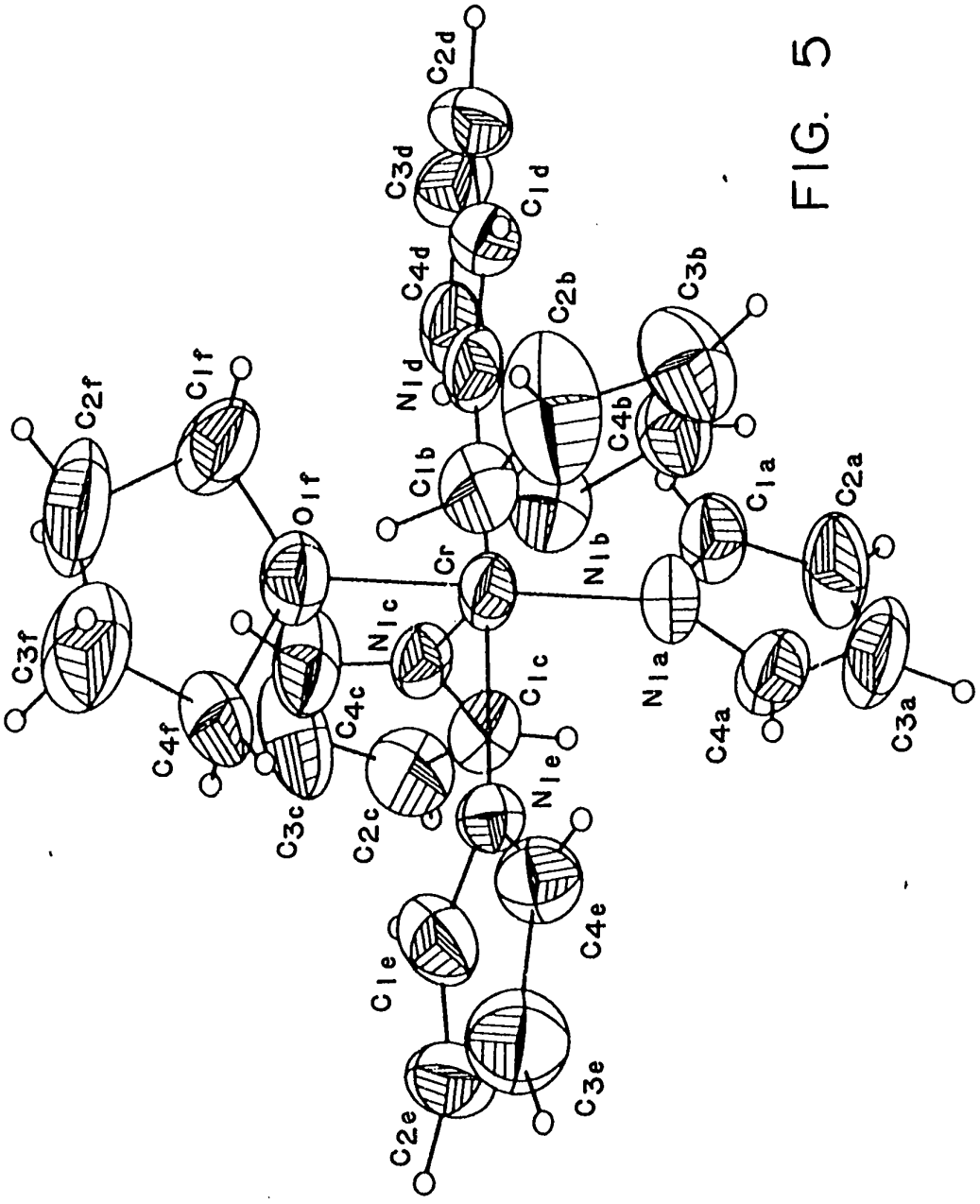

FIG. 5

14 191-0653215

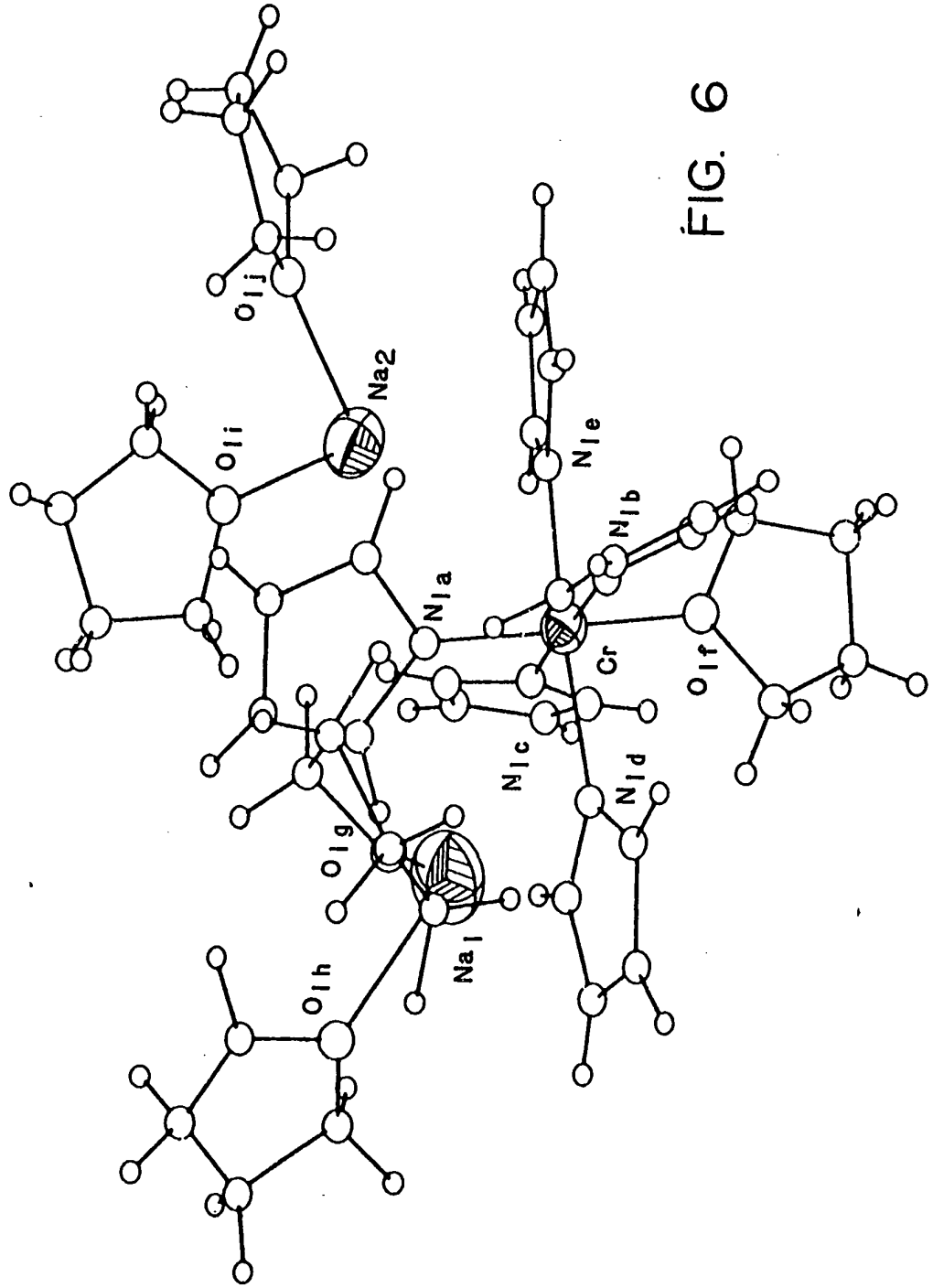

FIG. 6

10198-0683213

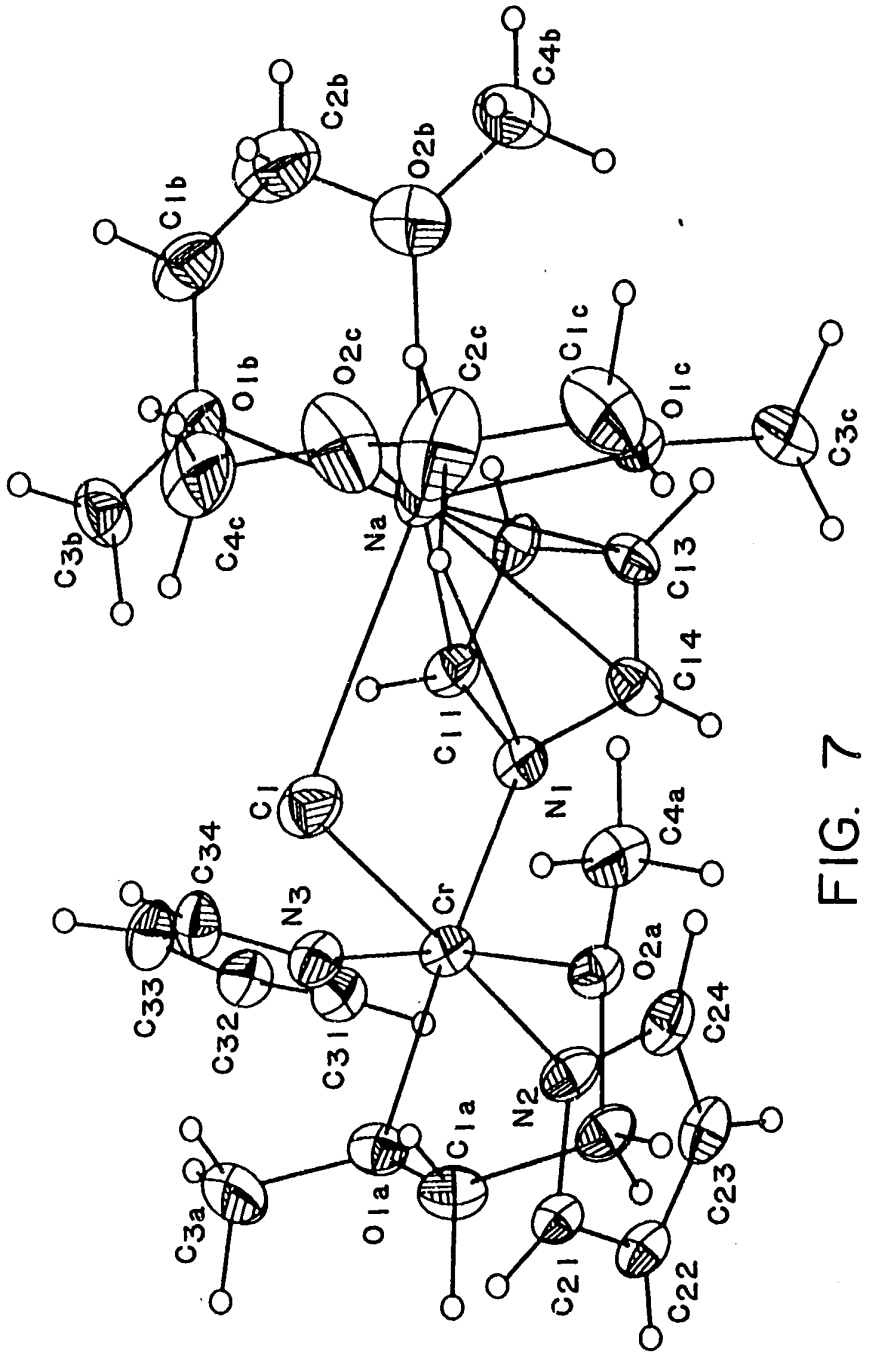

FIG. 7

10 890-0683216

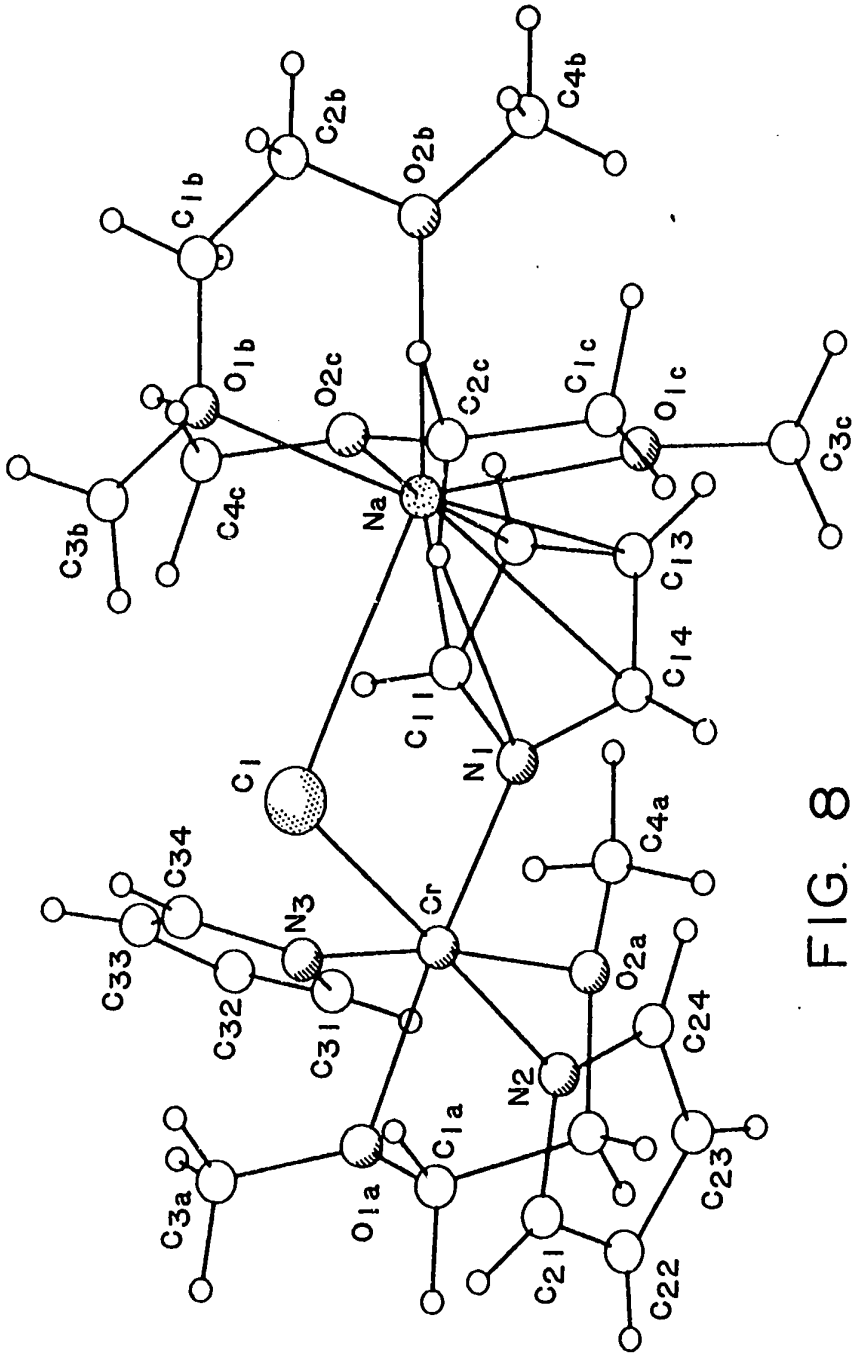

FIG. 8

10 690-0683216

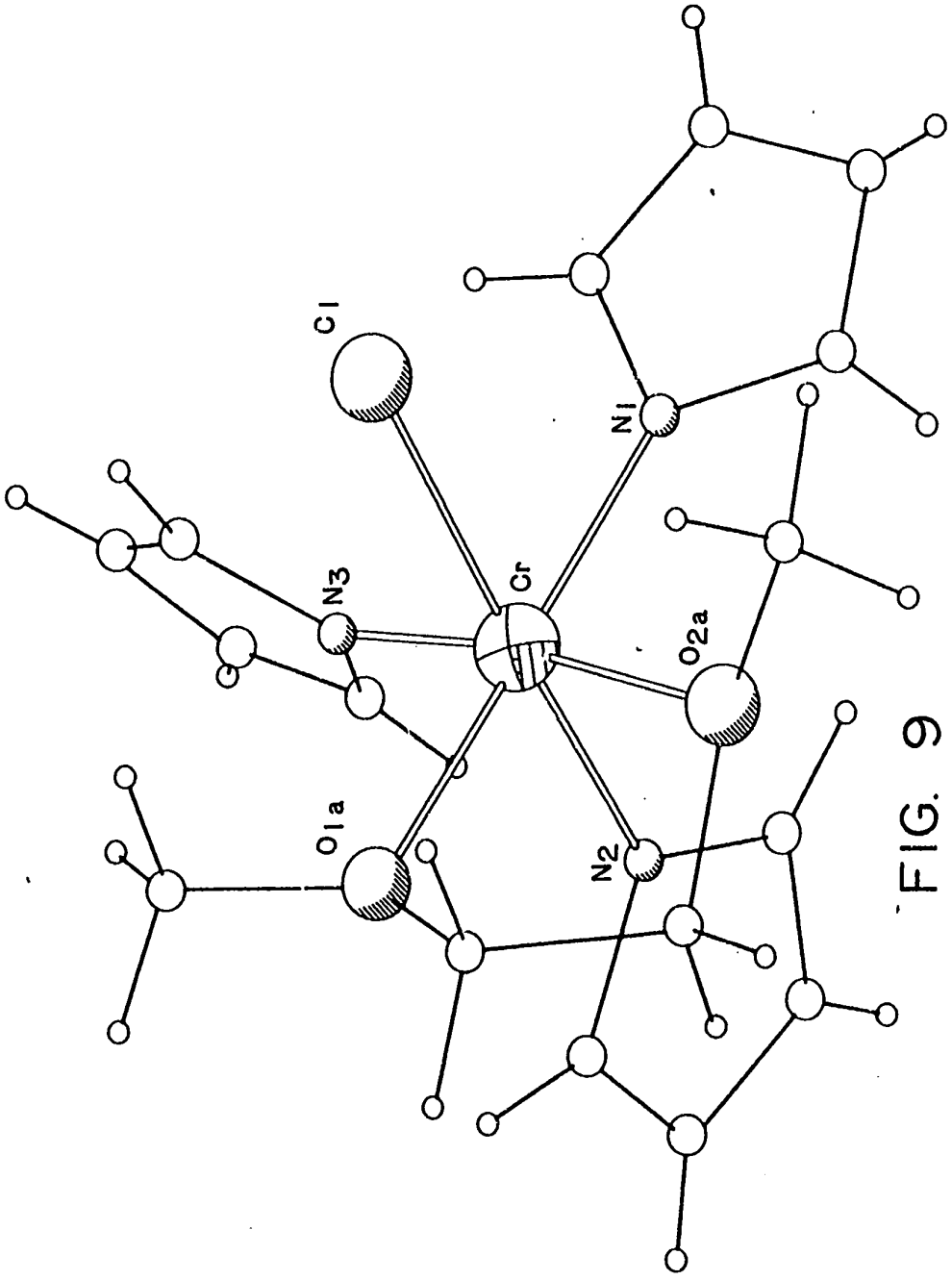

FIG. 9

10 890-0683213