

(*n*-Hexan): λ_{\max} = 269 nm ($\lg \epsilon$ = 4.62), 259 sh (4.16), 280 sh (4.21), 304 sh (3.83) [12]; UV (Cyclohexan): λ_{\max} = 272 nm ($\lg \epsilon$ = 4.279), 260 sh (4.176), 283 sh (4.230), 307 sh (3.857)).

[10] **5**: 2.94 g (6.82 mmol) **3** werden unter Argon in 80 mL THF vorgelegt und mit 458.3 mL (20.46 mmol) CO umgesetzt, THF wird abgezogen, der Rückstand in Pentan aufgenommen, über eine Fritte abgesaugt und das Filtrat bis zur Trockne eingengt. Der Rückstand wird im Hochvakuum sublimiert (80–100°C): 1.1 g (4.5 mmol), 66% Reinprodukt. ^{13}C -NMR (CDCl_3 , TMS, 75.5 MHz): δ = 194.05 (s, C-1); 136.51, 136.05 (s, C-2, C-3); 125.07 (s, C-4); 140.89 (s, C-5); 25.97, 23.06, 22.72, 20.38 (q, C-6, C-7, C-8, C-9); MS: m/z 244 (M^+ , 63%); IR (KBr): ν = 1696 (s) (CO), 1661 (w), 1644 (w), 1619 (s) (C=C) cm^{-1} ; Fp = 111°C.

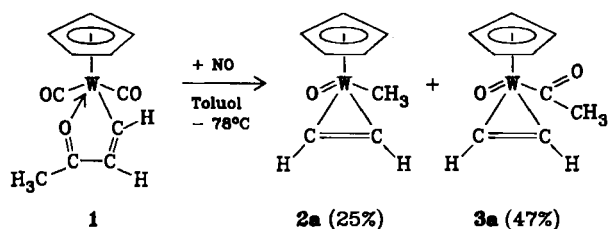
[11] **6**: 1.21 g (2.8 mmol) **3** werden in Toluol unter Argon vorgelegt, mit Acetylendicarbonsäuredimethylester versetzt, 4 h gerührt, über eine Fritte abgesaugt, und das Filtrat wird zur Trockne eingengt. Der Rückstand wird in Pentan aufgenommen, über eine Fritte abgesaugt, und das Lösungsmittel wird abgezogen. Ausbeute: 0.6 g (1.67 mmol), 59.8%. ^{13}C -NMR (CDCl_3 , TMS, 75.5 MHz): δ = 133.42, 133.35, 129.51, 126.18 (s, C-1, C-2, C-6, C-7); 132.38 (s, C-3); 169.87 (s, C-4); 52.12 (q, C-5); 25.05, 21.47, 20.93, 20.30 (q, C-8, C-9, C-10, C-11); MS: m/z 358 (M^+ , 29%); IR (KBr): ν = 1734 (s), 1721 (s) (CO), 1609 (m), 1537 (m) (C=C) cm^{-1} ; Fp = 159°C.

Stickstoffmonoxid als Quelle für Oxoliganden - Acetylen-Oxokomplexe von Wolfram**

Von Helmut G. Alt* und Heidi I. Hayen

Der gängige Weg zur Herstellung von Organo-Oxokomplexen besteht in der thermischen oder photoinduzierten Umsetzung von Carbonylkomplexen mit Luft oder Sauerstoff^[1–4]. Auch die Hydrolyse von Alkylübergangsmetallkomplexen eignet sich in besonderen Fällen^[5].

Wir berichten hier über die Umsetzung des metallacyclischen Alkenylketonkomplexes **1** mit Stickstoffmonoxid in Toluol, bei der Stickstoffmonoxid nicht als intakter Komplexligand an das Metall koordiniert wird, sondern seinen Sauerstoff zur Bildung eines terminalen Oxoliganden zur Verfügung stellt; gleichzeitig fragmentiert der Alkenylketonligand in einen Acetylen- und Methyl- oder Acetyliliganden.

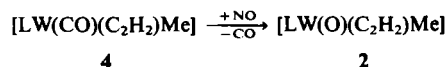


Der Mechanismus dieser augenblicklich ablaufenden Reaktion ist noch unklar. Es ist denkbar, daß NO aufgrund seiner leichten Reduzierbarkeit über einen unbeständigen Hyponitrito-Komplex zu Distickstoffmonoxid reagiert^[6,7], das ebenfalls als Sauerstoffquelle fungieren kann^[8]. Im Reaktionsgas läßt sich kein N_2O nachweisen. Mit NO_2 bildet **1** kein **2a** und **3a**, mit Luft entsteht erst nach ca. 30 min wenig **3a**.

Zur Herstellung von Acetylen-Oxokomplexen des Typs **2** kann auch die Umsetzung der Acetylen-Alkyl-Carbonylkomplexe **4a–c** mit NO als Sauerstoffquelle herangezogen werden.

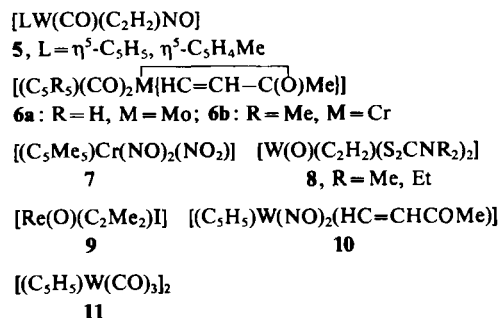
[*] Priv.-Doz. Dr. H. G. Alt, H. I. Hayen
Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität
Universitätsstraße 30, D-8580 Bayreuth

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.



a: $\text{L} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$, 37%, **b**: $\text{L} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me}$, 17%,
c: $\text{L} = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$, 74%

Aus **4a** und **4b** bilden sich außerdem die Acetylen-Nitrosylkomplexe **5**^[9] (38 bzw. 61%). Die zu **1** analogen Chrom- und Molybdänverbindungen ergeben mit NO bei gleichen Reaktionsbedingungen keine Oxokomplexe: Bei der Umsetzung von **6a** mit NO konnte kein einheitliches Produkt erhalten werden; **6b** reagierte mit NO zum Dininitrosylkomplex **7**.



In den IR-Spektren (vgl. ^[10]) der Acetylen-Oxokomplexe **2a–c** und **3a** findet man jeweils eine relativ intensive Bande um 940 cm^{-1} , die für die $\text{W}=\text{O}$ -Valenzschwingung charakteristisch ist^[1–5]. Die $\nu(\text{CC})$ -Absorption des C_2H_2 -Liganden erkennt man als starke Bande im Bereich von 1580–1630 cm^{-1} . Ähnliche Werte werden auch von den Alkin-Oxokomplexen **8**^[4] und **9**^[11] berichtet. In den ^1H -NMR-Spektren^[10] fällt die große Tieffeldverschiebung der Methyligandensignale auf. Dies ist auf die Positivierung des Zentralmetalls durch den Oxoliganden zurückzuführen, die sich gleichartig auf die chemische Verschiebung der C_2H_2 -Protonen im ^1H - und der C_2H_2 -Kohlenstoffatome im ^{13}C -NMR-Spektrum auswirkt. Im Oxokomplex **8**, $\text{R} = \text{Me}$ ^[4], hat der Alkinligand eine relativ niedrige Barriere der Rotation um die Metall-Alkin-Bindung ($\Delta G^\ddagger = 66.4$ kJ/mol); die C_2H_2 -Signale der Komplexe **2a–c** und **3a** verändern sich beim Aufheizen der Proben auf 130°C (in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$, unter Druck) nicht. Dies läßt den Schluß zu, daß die Komplexe **2a–c** und **3a** hohen Wolframacyclopropen-Charakter aufweisen und Wolfram somit in seiner höchsten formalen Oxidationszahl +6 vorliegt.

Die selektive Nitrosylierung von **1** gelingt, wenn Nitrosylchlorid als Nitrosylierungsmittel eingesetzt wird: Hierbei entstehen zu etwa gleichen Teilen der beständige Alkenyl-Dinitrosylkomplex **10**^[13] und die bekannte Verbindung **11**.

Arbeitsvorschrift

Alle Operationen wurden unter Schutzgas und mit wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt. Umsetzung von **1** mit NO: 0.24 g (0.64 mmol) **1** [12] wurden in 20 mL Toluol gelöst, die Lösung wurde auf -78°C abgekühlt und dann mit NO-Gas im Überschuß zur Reaktion gebracht. Die Farbe der Reaktionslösung änderte sich sofort von dunkelrot nach orange. Bei der anschließenden Säulenchromatographie (Silicagel/Pentan) wurde mit Ether der gelbe Oxokomplex **2a** und mit Tetrahydrofuran (THF) die orange Acetylverbindung **3a** eluiert. Beide Lösungen wurden im Hochvakuum jeweils zur Trockne gebracht. **2a**: Fp = 77–80°C (unter Argon), m/z 306 (bezogen auf ^{184}W). Ausbeute 0.05 g (25%). **3a**, bei Raumtemperatur: Öl, m/z 334 (bezogen auf ^{184}W). Ausbeute 0.10 g (47%).

Eingegangen am 10. Januar,
ergänzt am 3. April 1985 [Z 1129/Z 1156]

- [1] a) W. A. Herrmann, R. Serrano, H. Bock, *Angew. Chem.* 96 (1984) 364; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 383; b) W. A. Herrmann, R. Serrano, U. Küsthardt, M. L. Ziegler, E. Guggolz, T. Zahn, *Angew. Chem.* 96 (1984) 498; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 515; c) W. A. Herrmann, R. Serrano, A. Schäfer, U. Küsthardt, M. L. Ziegler, E. Guggolz, *J. Organomet. Chem.* 272 (1984) 55.
- [2] A. H. Klahn-Oliva, D. Sutton, *Organometallics* 3 (1984) 1313.
- [3] N. G. Boki, Y. V. Gatilov, Y. T. Struchkov, N. A. Ustynyuk, *J. Organomet. Chem.* 54 (1973) 213.
- [4] J. L. Templeton, B. C. Ward, C. J.-J. Chen, J. W. McDonald, W. E. Newton, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 1248.
- [5] I. Feinstein-Jaffe, D. Gibson, S. J. Lippard, R. R. Schrock, A. Spool, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 6305.
- [6] J. A. McCleverty, *Chem. Rev.* 79 (1979) 53.
- [7] A. R. Middleton, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1981, 1898.
- [8] F. Bottomley, I. J. B. Lin, P. S. White, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 703.
- [9] H. G. Alt, H. I. Hayen, *Angew. Chem.* 95 (1983) 1030; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 1008; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 1364.
- [10] 2a: IR: $\nu(\text{CC})=1585$ (THF), $\nu(\text{W=O})=940\text{ cm}^{-1}$ (KBr). $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$, -20°C , 2.04 interner Standard): $\delta=6.07$ (s, C_5H_5), $\delta(\text{A})=10.35$ (d, q; $^3J(\text{HH})=1.3\text{ Hz}$), $\delta(\text{B})=8.90$ (d) (AB-System, $J(\text{A,B})=0.5\text{ Hz}$; $^2J(\text{WH})=9.7$ und 7.0 Hz ; C_2H_2), 1.71 (d, $^4J(\text{HH})=1.3\text{ Hz}$; CH_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$, -20°C , 29.75 interner Standard): $\delta(\text{C}_5\text{H}_5)=105.3$, $\delta(\text{C}_2\text{H}_2)=152.6$, 148.4 , $\delta(\text{CH}_3)=2.3$; $^1J(\text{WC})=89.7\text{ Hz}$. - 3a: IR: $\nu(\text{C=O})=1630$, $\nu(\text{CC})=1630$ (THF), $\nu(\text{W=O})=950\text{ cm}^{-1}$ (Nujol). $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$, -20°C , 2.04 interner Standard): $\delta=6.10$ (s, C_5H_5), $\delta(\text{A})=10.38$ (d), $\delta(\text{B})=8.80$ (d) (AB-System, $J(\text{A,B})=0.5\text{ Hz}$; $^2J(\text{WH})=6.8$ und 6.6 Hz ; C_2H_2); 2.75 (s, CH_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$, -20°C , 29.75 interner Standard): $\delta(\text{C}_5\text{H}_5)=105.9$, $\delta(\text{C=O})=261.4$, $\delta(\text{C}_2\text{H}_2)=144.0$, 139.3 ; $^1J(\text{WC})=23.9$ und 58.1 Hz , $\delta(\text{CH}_3)=52.1$.
- [11] J. M. Mayer, T. H. Tulip, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 3878.
- [12] a) H. G. Alt, *Angew. Chem.* 88 (1976) 800; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 759; b) H. G. Alt, *Chem. Ber.* 110 (1977) 2862.
- [13] IR: $\nu(\text{NO})=1780$, 1625 , $\nu(\text{C=O})=1605\text{ cm}^{-1}$ (THF). $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$, -20°C , 2.04 interner Standard): $\delta=6.23$ (s, 5 H, C_5H_5), $\delta(\text{A})=7.80$ (d, 1 H), $\delta(\text{B})=5.12$ (d, 1 H) (AB-System, $J(\text{A,B})=6.1\text{ Hz}$), $\delta=1.90$ (s, 3 H, Me). $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$, -20°C , 29.25 interner Standard): $\delta=105.7$ (C_5H_5), 175.5 (CO), 148.4 , 92.5 ($-\text{CH}=\text{CH}-$), 27.7 (Me). MS: m/z 414 (bezogen auf ^{184}W), Zers. 171°C .

Polymerisation von Propen und Buten mit einem chiralen Zirconocen und Methylaluminoxan als Cokatalysator**

Von Walter Kaminsky*, Klaus Külper, Hans H. Brintzinger und Ferdinand R. W. P. Wild

Mit löslichen Ziegler-Natta-Katalysatoren auf der Basis von Bis(cyclopentadienyl)zirconium(IV)-Verbindungen und Methylaluminoxan konnte bisher nur ataktisches Polypropylen hergestellt werden^[1,2]. Kürzlich zeigte Ewen^[3], daß mit dem sterisch starren [Ethylenbis(-1-indenyl)]titan-dichlorid (Gemisch aus Mesoform und Racemat)^[4] Gemische aus z. B. 63% isotaktischem und 37% ataktischem Polypropylen entstehen.

Wird jedoch das chirale [Ethylenbis(4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)]zirconiumdichlorid 1 (Abb. 1) und als Cokatalysator Methylaluminoxan der Struktur $[\text{Al}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_n$ verwendet, so erhält man hoch isotaktisches Polypropylen. Für diese Polymerisation wurde das Racemat von 1 eingesetzt. Der in Toluol lösliche Anteil kann auf 0.2 Gew.-% gesenkt werden und liegt damit noch erheblich unter den Werten (2–7%), die mit heterogenen Katalysatoren auf der

Basis von $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2/\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3/\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ erreichbar sind^[6].

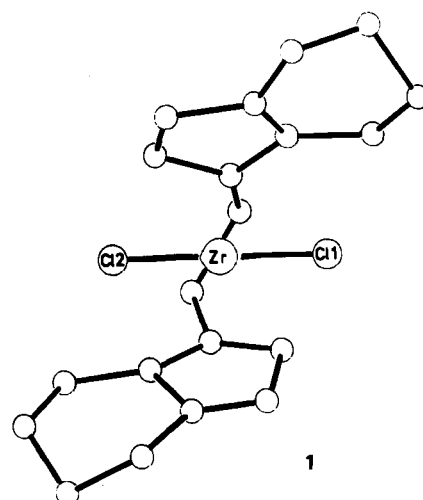


Abb. 1. Struktur von chiralem $[\text{C}_2\text{H}_4(4,5,6,7\text{-Tetrahydro-1-indenyl})_2\text{ZrCl}_2]$ 1 [5] im Kristall.

Erstaunlich ist die hohe Aktivität des chiralen Katalysators 1 (Tabelle 1). So genügen davon weniger als 10^{-5} mol/L, um bei 60°C in der Stunde 7700 kg Polypropylen pro mol Zr zu erzeugen.

Tabelle 1. Polymerisation von Propen oder Buten mit 1 und Methylaluminoxan. Bedingungen: $8.4 \cdot 10^{-6}$ mol/L *rac*-1 in 330 mL Toluol, 70 mL α -Olefin, $1.6 \cdot 10^{-2}$ mol/L Al-Einheiten von Methylaluminoxan (M_n 1.200) bei unterschiedlichen Temperaturen (Pol. = Polymer, M_n = mittleres Molekulargewicht).

α -Olefin	T [$^\circ\text{C}$]	t [min]	Ausb. [g]	Aktivität [$\frac{\text{kg Pol.}}{\text{mol Zr} \cdot \text{h}}$]	M_n
Propen	-20	360	1.5	80	300 000
Propen	-10	270	4.5	300	280 000
Propen	0	255	12.5	880	130 000
Propen	8	180	13.0	1300	85 000
Propen	15	170	26.7	2900	55 000
Propen	20	120	31.3	4750	41 000
Propen	60	90	38.7	7700	800
1-Buten	-10	330	9.1	500	150 000
1-Buten	+20	200	29.2	2640	50 000

Unter ähnlichen Bedingungen werden mit Bis(cyclopentadienyl)dimethylzirconium in der Stunde nur 2730 kg ataktisches Polypropylen pro mol Zr gebildet. Das chirale Zirconocen 1 liefert also nicht nur isotaktisches Polypropylen, sondern hat auch eine um den Faktor 2–3 größere Polymerisationsaktivität als Katalysatoren, die nur ataktisches Polypropylen bilden. Während sich die Polymerisationsgeschwindigkeiten von Ethylen:Propen mit Bis(cyclopentadienyl)zirconium-Verbindungen wie 25:1 verhalten, sinkt dieses Verhältnis hier auf ca. 10:1^[7,8]. Dies bedeutet, daß Propen vom Zirconocen 1 relativ besser polymerisiert wird als von Bis(cyclopentadienyl)zirconium-Verbindungen.

Neben der hohen Aktivität von 1 gegenüber Propen, die mindestens die Werte von heterogenen Katalysatoren erreicht, sind auch die Eigenschaften der gebildeten Polypropylene bemerkenswert (Tabelle 2). Im Gegensatz zu technischem Polypropylen, das eine Molekulargewichtsverteilung M_w/M_n von minimal 5 aufweist, haben die mit 1

[*] Prof. Dr. W. Kaminsky, Dipl.-Chem. K. Külper
Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Universität
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13
Prof. Dr. H. H. Brintzinger, Dr. F. R. W. P. Wild
Fakultät für Chemie der Universität
Postfach 55 60, D-7750 Konstanz 1

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. Wir danken der Hoechst AG für Hilfe bei der Polymeranalytik.