

[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 Benzol aufgenommen, das Filtrat mit Wasser gewaschen, das Filtrat mit Benzol gewaschen, das Filtrat eingedampft und der Rückstand in Benzol gelöst, um 1.66 g (5.42 mmol) **5** zu erhalten.

Rückstand in Pentan aufgenommen, über eine Fritte abgesaugt und das Filtrat bis zur Trockne eingeengt. Der Rückstand wird im Hochvakuum sublimiert (80–100 °C): 1.1 g (4.5 mmol), 66% Reinprodukt. <sup>13</sup>C-NMR ( $\text{CDCl}_3$ , TMS, 75.5 MHz):  $\delta$  = 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):  $\nu$  = 1696 (s) (CO), 1661 (w), 1644 (w), 1619 (s) (C=C)  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\text{Fp}$  = 111 °C.

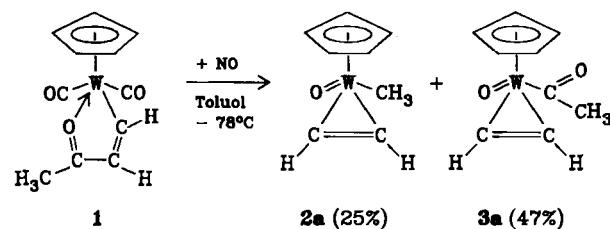
[11] 6: 1.21 g (2.8 mmol) 3 werden in Toluol unter Argon vorgelegt, mit Acetylendicarbonsäuredimethylester versetzt, 4 h geführt, über eine Fritte abgesaugt, und das Filtrat wird zur Trockne eingeengt. Der Rückstand wird in Pentan aufgenommen, über eine Fritte abgesaugt, und das Lösgungsmittel wird abgezogen. Ausbeute: 0.6 g (1.67 mmol), 59.8%.  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , TMS, 75.5 MHz):  $\delta$  = 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%);  $^1\text{H}$  NMR (KBr):  $\nu$  = 1734 (s), 1721 (s) (CO), 1609 (m), 1537 (m) ( $\text{C}=\text{C}$ )  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\text{Fp} = 159^\circ\text{C}$ .

## Stickstoffmonoxid als Quelle für Oxoliganden – Acetylen-Oxokomplexe von Wolfram\*\*

Von *Helmut G. Alt\** und *Heidi I. Hayen*

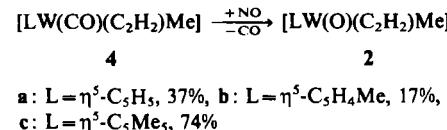
Der gängige Weg zur Herstellung von Organo-Oxokomplexen besteht in der thermischen oder photoinduzierten Umsetzung von Carbonylkomplexen mit Luft oder Sauerstoff<sup>[1-4]</sup>. Auch die Hydrolyse von Alkylübergangsmetallkomplexen eignet sich in besonderen Fällen<sup>[5]</sup>.

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 Acetyligranden.

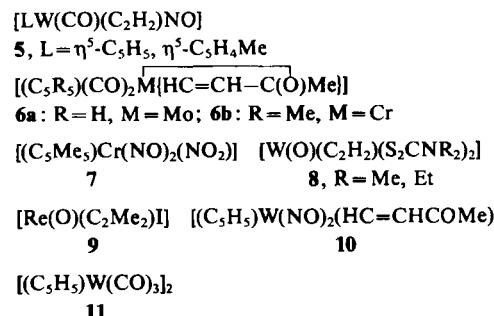


Der Mechanismus dieser augenblicklich ablaufenden Reaktion ist noch unklar. Es ist denkbar, daß NO aufgrund seiner leichten Reduzierbarkeit über einen unbeständigen Hyponitrito-Komplex zu Distickstoffmonoxid reagiert<sup>[6,7]</sup>, das ebenfalls als Sauerstoffquelle fungieren kann<sup>[8]</sup>. Im Reaktionsgas läßt sich kein N<sub>2</sub>O nachweisen. Mit NO<sub>2</sub> 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.



Aus **4a** und **4b** bilden sich außerdem die Acetylen-Ni-trosylkomplexe **5<sup>19</sup>** (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 Dini-trosylkomplex **7**.



In den IR-Spektren (vgl. <sup>[10]</sup>) der Acetylen-Oxokomplexe **2a-c** und **3a** findet man jeweils eine relativ intensive Bande um  $940\text{ cm}^{-1}$ , die für die  $\text{W}=\text{O}$ -Valenzschwingung charakteristisch ist<sup>[1-5]</sup>. Die  $\nu(\text{CC})$ -Absorption des  $\text{C}_2\text{H}_2$ -Liganden erkennt man als starke Bande im Bereich von  $1580-1630\text{ cm}^{-1}$ . Ähnliche Werte werden auch von den Alkin-Oxokomplexen **8**<sup>[4]</sup> und **9**<sup>[11]</sup> berichtet. In den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren<sup>[10]</sup> fällt die große Tieffeldverschiebung der Methylligandsignale auf. Dies ist auf die Positivierung des Zentralmetalls durch den Oxoliganden zurückzuführen, die sich gleichartig auf die chemische Verschiebung der  $\text{C}_2\text{H}_2$ -Protonen im  $^1\text{H}$ - und der  $\text{C}_2\text{H}_2$ -Kohlenstoffatome im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum auswirkt. Im Oxokomplex **8**,  $\text{R} = \text{Me}$ <sup>[4]</sup>, hat der Alkinligand eine relativ niedrige Barriere der Rotation um die Metall-Alkin-Bindung ( $\Delta G^+ = 66.4\text{ kJ/mol}$ ); die  $\text{C}_2\text{H}_2$ -Signale der Komplexe **2a-c** und **3a** verändern sich beim Aufheizen der Proben auf  $130^\circ\text{C}$  (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**<sup>[13]</sup> 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  $-78^{\circ}\text{C}$  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:  $\text{Fp} = 77-80^{\circ}\text{C}$  (unter Argon),  $m/z$  306 (bezogen auf  $^{184}\text{W}$ ). Ausbeute 0.05 g (25%). 3a, bei Raumtemperatur: Öl,  $m/z$  334 (bezogen auf  $^{184}\text{W}$ ), Ausbeute 0.10 g (47%).

[\*] 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.

- [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. Küsthadt, 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. Küsthadt, 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. Bokiy, V. Y. V. Gatalov, 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] J. 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).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{D}_6$ )Aceton,  $-20^\circ\text{C}$ , 2.04 interner Standard:  $\delta=6.07$  (s,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ),  $\delta(A)=10.35$  (d, q; q:  $^1\text{J}(\text{HH})=1.3 \text{ Hz}$ ,  $\delta(\text{B})=8.90$  (d) (AB-System,  $^1\text{J}(\text{AB})=0.5 \text{ Hz}$ ;  $^2\text{J}(\text{WH})=9.7$  und  $7.0 \text{ Hz}$ ;  $\text{C}_2\text{H}_2$ ),  $1.71$  (d,  $^4\text{J}(\text{HH})=1.3 \text{ Hz}$ ;  $\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}[^1\text{H}]$ -NMR ( $\text{D}_6$ )Aceton,  $-20^\circ\text{C}$ , 29.75, interner Standard:  $\delta(\text{C}_5\text{H}_5)=105.3$ ,  $\delta(\text{C}_2\text{H}_2)=152.6$ ,  $148.4$ ,  $\delta(\text{CH}_3)=2.3$ ;  $^1\text{J}(\text{WC})=89.7 \text{ Hz}$ . - 3a: IR:  $\nu(\text{C=O})=1630$ ,  $\nu(\text{CC})=1630$  (THF),  $\nu(\text{W=O})=950 \text{ cm}^{-1}$  (Nujol).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{D}_6$ )Aceton,  $-20^\circ\text{C}$ , 2.04, interner Standard:  $\delta=6.10$  (s,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ),  $\delta(\text{A})=10.38$  (d,  $\delta(\text{B})=8.80$  (d) (AB-System,  $^1\text{J}(\text{AB})=0.5 \text{ Hz}$ ;  $^2\text{J}(\text{WH})=6.8$  und  $6.6 \text{ Hz}$ ;  $\text{C}_2\text{H}_2$ ),  $2.75$  (s,  $\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}[^1\text{H}]$ -NMR ( $\text{D}_6$ )Aceton,  $-20^\circ\text{C}$ , 29.75 interner Standard:  $\delta(\text{C}_5\text{H}_5)=105.9$ ,  $\delta(\text{C=O})=261.4$ ,  $\delta(\text{C}_2\text{H}_2)=144.0$ ,  $139.3$ ;  $^1\text{J}(\text{WC})=23.9$  und  $58.1 \text{ Hz}$ ,  $\delta(\text{CH}_3)=52.1$ .
- [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).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{D}_6$ )Aceton,  $-20^\circ\text{C}$ , 2.04 interner Standard:  $\delta=6.23$  (s,  $5\text{H}$ ,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ),  $\delta(\text{A})=7.80$  (d, 1H),  $\delta(\text{B})=5.12$  (d, 1H) (AB-System,  $^1\text{J}(\text{AB})=6.1 \text{ Hz}$ ),  $\delta=1.90$  (s, 3H, Me).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{D}_6$ )Aceton,  $-20^\circ\text{C}$ , 29.25 interner Standard:  $\delta=105.7$  ( $\text{C}_5\text{H}_5$ ),  $175.5$  (CO),  $148.4$ ,  $92.5$  ( $-\text{CH}=\text{CH}-$ ),  $27.7$  (Me). MS:  $m/z$  414 (bezogen auf  $^{184}\text{W}$ ), Zers.  $171^\circ\text{C}$ .

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

Von Walter Kaminsky\*, Klaus Küpper, 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<sup>[1,2]</sup>. Kürzlich zeigte Ewen<sup>[3]</sup>, daß mit dem sterisch starren [Ethylenbis(-1-indenyl)]titan-dichlorid (Gemisch aus Mesoform und Racemat)<sup>[4]</sup> 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  $[\text{Al}(\text{CH}_3)-\text{O}]_n$  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<sup>[6]</sup>.

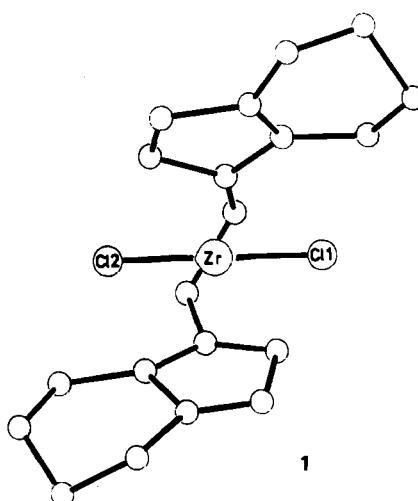


Abb. 1. Struktur von chiralem  $[\text{C}_2\text{H}_4(4,5,6,7\text{-Tetrahydro-1-indenyl})_2\text{ZrCl}_2]$  1 [5] im Kristall.

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

Tabelle 1. Polymerisation von Propen oder Buten mit 1 und Methylaluminoxan. Bedingungen:  $8.4 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$  rac-1 in 330 mL Toluol, 70 mL  $\alpha$ -Olefin,  $1.6 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$  Al-Einheiten von Methylaluminoxan ( $M_n = 1200$ ) bei unterschiedlichen Temperaturen (Pol. = Polymer,  $M_n$  = mittleres Molekulargewicht).

$\alpha$ -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 Zirkonocen 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:<sup>[7,8]</sup>. Dies bedeutet, daß Propen vom Zirkonocen 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. Küpper

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 5560, D-7750 Konstanz 1

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