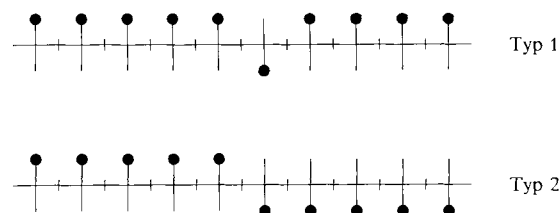


- [2] A. Krebs, J. Wilke, *Top. Curr. Chem.* 109 (1983) 189.  
 [3] L. R. Sita, R. D. Bickerstaff, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 5208.  
 [4] M. Veith, M. Grosser, *Z. Naturforsch. B* 37 (1982) 1375; M. Veith, *Angew. Chem.* 87 (1975) 287; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 263.  
 [5] 4:  $C_{30}H_{64}N_4SSi_2Ge_2$ , Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $a = 10.761(9)$ ,  $b = 31.85(3)$ ,  $c = 12.54(1)$  Å,  $\beta = 114.61(7)^\circ$ ,  $V = 3908$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.197$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 16.25$  cm<sup>-1</sup>. 4634 unabhängige Reflexe, von denen 1047 als unbeobachtet ( $F \leq 3 \sigma(F)$ ) eingestuft wurden. Reflex/Parameter-Verhältnis = 15.  $R = 0.057$ . – 5:  $C_{30}H_{64}N_4SSi_2Sn_2$ , Raumgruppe  $C2$ ,  $a = 17.135(9)$ ,  $b = 10.223(5)$ ,  $c = 14.233(7)$  Å,  $\beta = 125.63(4)^\circ$ ,  $V = 2026$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.305$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 12.52$  cm<sup>-1</sup>. 1410 unabhängige Reflexe, von denen 14 als nicht beobachtet ( $F \leq 3 \sigma(F)$ ) eingestuft wurden. Reflex/Parameter-Verhältnis = 8.2.  $R = 0.044$ . – Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53454, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.  
 [6] M. Veith, O. Recktenwald, *Top. Curr. Chem.* 104 (1982) 1.  
 [7] M. Veith, *Angew. Chem.* 99 (1987) 1; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 1.  
 [8] O. M. Nefedov, M. P. Egorov, A. M. Gal'minas, S. P. Kolesnikov, A. Krebs, J. Berndt, *J. Organomet. Chem.* 301 (1986) C21.  
 [9] A. H. Cowley, S. W. Hall, C. M. Nunn, J. M. Power, *Angew. Chem.* 100 (1988) 874; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 838.

## Doppelte Stereodifferenzierung bei der Bildung von isotaktischem Polypropylen an chiralen $(C_5H_4CHMePh)_2ZrCl_2$ /Methylalumoxan-Katalysatoren\*\*

Von Gerhard Erker\*, Rainer Nolte, Yi-Hung Tsay und Carl Krüger

Die Bildung zweier Arten von isotaktischem Polypropylen an löslichen  $(RC_5H_4)_2MX_2$ /Alkylalumoxan-Katalysatoren ( $M = Ti, Zr, Hf$ ) ist bekannt. Isotaktische Blockpolymere (Typ 2, Schema 1) können mit achiralen Übergangsmetallkomponenten (z. B.  $Cp_2TiPh_2$ ) hergestellt werden<sup>[1]</sup>; die Diastereoselektivität der Reaktion wird dabei durch Chiralitätszentren am Ende der wachsenden Kette bewirkt („chain end control“). An Katalysatoren aus den von Brintzinger et al. entwickelten chiralen, Cp-verbrückten Ansitanocen- und -zirconocenkomplexen erhält man isotaktisches Polypropylen vom Typ 1 (Schema 1)<sup>[2]</sup>. In diesem Fall ist für die Stereoselektivität das chirale Übergangsmetallzentrum entscheidend („enantiomorphic site control“). Auftretende „Fehler“ bei der Polymerbildung werden sofort korrigiert und nicht wie beim Typ 2 fortgepflanzt.



Schema 1. Isotaktisches Polypropylen Typ 1 („enantiomorphic site control“) und Typ 2 („chain end control“).

[\*] Prof. Dr. G. Erker, Dipl.-Chem. R. Nolte  
 Institut für Organische Chemie der Universität  
 Am Hubland, D-8700 Würzburg

Dr. Y.-H. Tsay, Prof. Dr. C. Krüger  
 Max-Planck-Institut für Kohlenforschung  
 Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie, vom Bundesministerium für Forschung und Technologie und von der Alfred-Krupp-von-Bohlen-und-Halbach-Stiftung gefördert.

Es ist eigentlich zu erwarten, daß diese unterschiedlichen Arten diastereoselektiver Steuerung der C-C-Verknüpfung von Propen-Einheiten nicht unabhängig voneinander sind, sondern sich an einem chiralen Katalysator gegenseitig verstärken oder abschwächen. Den Einfluß doppelter Stereodifferenzierung<sup>[3]</sup> bei der Bildung von isotaktischem Polypropylen konnten wir jetzt erstmals bei Verwendung eines  $rac$ -( $C_5H_4CHMePh$ )<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>/(AlMeO)<sub>n</sub> Katalysators experimentell zeigen.

Wir haben die bekannte Verbindung Bis[(1-phenylethyl)cyclopentadienyl]zirconiumdichlorid **1**<sup>[4]</sup> nach einer neuen Variante synthetisiert: Aus 6-Methyl-6-phenylfulven und Isobutyllithium in Ether entstand (1-Phenylethyl)cyclopentadienyl-lithium (60%), das in THF mit Zirkoniumtetrachlorid im Molverhältnis 2/1 **1** als Diastereomeregemisch (73%) ergab. Durch mehrfache fraktionierende Kristallisation haben wir daraus  $rac$ -**1** mit < 1%  $meso$ -Diastereomer erhalten<sup>[5a]</sup>.

Die Verbindung  $rac$ -**1** wurde röntgenkristallographisch untersucht (Abb. 1)<sup>[5b]</sup>. Bemerkenswert ist die chirale, annä-

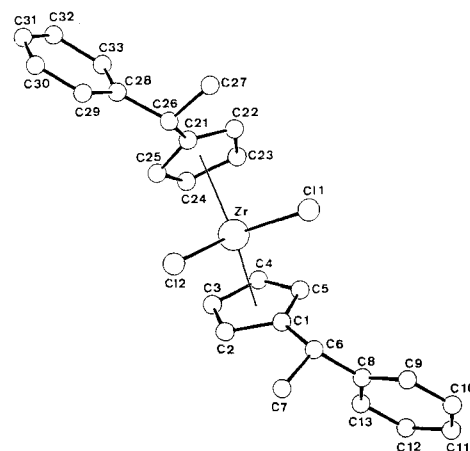
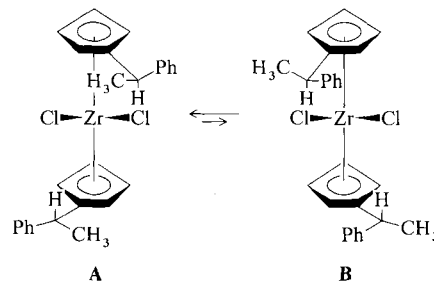


Abb. 1. Struktur von  $rac$ -**1** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Zr-Cl1 2.462(2), Zr-Cl2 2.456(2); Cl1-Zr-Cl2 96.6(1), C1-C6-C7 113(1), C1-C6-C8 111.8(9), C7-C6-C8 111(1).

hernd  $C_2$ -symmetrische Metallocen-Konformation dieses Komplexes im Kristall. Die chiralen Substituenten an den Cyclopentadienyl-Einheiten sind *synclinal* angeordnet. Die beobachtete Orientierung der Cyclopentadienyl-Einheiten (Methylgruppen an C6 bzw. C26 nach innen, Phenylgruppen nach außen, **A**), dürfte sterisch besonders günstig sein. Vermutlich ist **A** auch in Lösung gegenüber der  $R^*C_5H_4$ -M-rotationsisomeren Form **B** begünstigt.



Wir haben das  $rac$ -**1**/Methylalumoxan-System als Katalysator zur Polymerisation von Propen in Lösung verwendet. In einem typischen Experiment erhielten wir mit  $rac$ -**1**/(AlMeO)<sub>n</sub> (Verhältnis Al/Zr = 3400) in Toluol bei -79 °C isotaktisches Polypropylen (Katalysatoraktivität: 143 g Po-

lymer pro g Zr und h). Die Konfiguration des Polymers ( $\bar{M}_n = 10\,000$ ) wurde am Rohprodukt  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopisch bestimmt<sup>[1,6]</sup>. Unter unseren Bedingungen (1,2,4-Trichlorbenzol, 50 MHz, 92 °C) sind die Methylgruppensignale der Pentaden hinreichend aufgelöst (Abb. 2 oben). Das Polymer wurde durch übliche statistische Auswertung quantitativ analysiert<sup>[6]</sup>. Es besteht aus ca. 35% isotaktischem Polypropylen vom Typ 1 („enantiomorph site control“,  $\alpha = 0.94$ , mittlere Länge der nur m-Diaden enthaltenden Sequenzen  $\langle m \rangle_{n,\alpha} = 16$ ) und ca. 65% vom Typ 2 („chain end control“,  $\sigma = 0.85$ ,  $\langle m \rangle_{n,\sigma} = 6.7$ ). Die gefundenen (berechneten) rel. Intensitäten der Methyl- $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale betragen: mmmm 0.60 (0.60), mmrm 0.16 (0.15), rmmr 0.02 (0.01), mmrr 0.06 (0.05), mmrm + rmrr 0.12 (0.13), mrrm 0.03 (0.02), rrrr 0.00 (0.00), rrrm 0.00 (0.00), mrrm 0.01 (0.01) (Abb. 2 oben). Die Stereoselektivität der Propen-C-C-Verknüpfung am *rac*-1/(AlMeO)<sub>n</sub>-Katalysator ändert sich mit steigender Temperatur nur wenig (–55 °C: 32% Typ 1,  $\alpha = 0.95$ , 68% Typ 2,  $\sigma = 0.79$ ; –33 °C: 24% Typ 1,  $\alpha = 0.96$ , 76% Typ 2,  $\sigma = 0.74$ ).

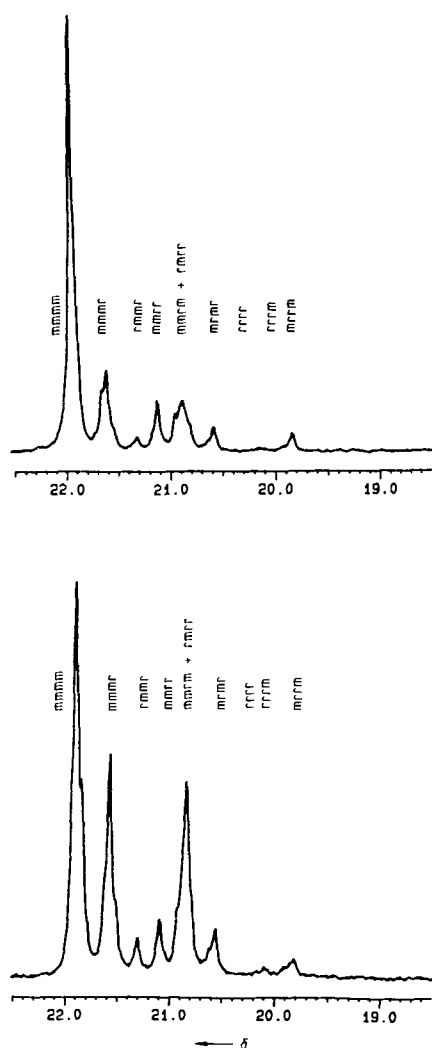


Abb. 2.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren (Methylgruppensignale) von Polypropylen, erhalten an Katalysatoren aus  $(\text{C}_5\text{H}_4\text{CHMePh})_2\text{ZrCl}_2$ /Methylalumoxan bei –79 °C. Oben: *rac*-1/*meso*-1 > 99/1; unten: 45/55.

Nach dem Löslichkeitsverhalten liegt ein einheitlicher Polymertyp vor. Am *rac*-1/(AlMeO)<sub>n</sub>-Katalysator entsteht offenbar ein Blockpolymer aus isotaktischem Polypropylen der Typen 1 und 2. Doppelte Stereodifferenzierung (durch das chirale Metallzentrum und das chirale Kettenende) sollte

dabei eine Vergrößerung von  $\langle m \rangle_{n,\alpha}$  (gleichsinniges Paar) und eine Verkleinerung von  $\langle m \rangle_{n,\sigma}$  (ungleichsinniges Paar) bewirken, generelle isotaktische Stereokontrolle durch das Kettenende vorausgesetzt<sup>[7,8]</sup>.

Wegfall der Chiralitätsinformation des Übergangsmetallzentrums unter sonst weitgehend gleichen sterischen Verhältnissen läßt bei dieser Interpretation die Bildung eines rein isotaktischen Typ-2-Polymers erwarten. Dafür gibt es experimentelle Hinweise. Die C-C-Verknüpfung von Propen an einem löslichen Katalysator aus Methylalumoxan und einem 55/45-Gemisch aus *meso*- und *rac*-1 lieferte bei tiefen Temperaturen isotaktische Blockpolymere vom Typ 2 (–50 °C: Al/Zr = 830; 132 g Polypropylen pro g Zr und h,  $\bar{M}_n = 28\,000$ ,  $\sigma = 0.79$ ; –79 °C: Al/Zr = 860; 10 g Polypropylen pro g Zr und h,  $\bar{M}_n = 35\,000$ ,  $\sigma = 0.81$ ,  $\langle m \rangle_{n,\sigma} \approx 5.3$ ; gefundene (berechnete) rel. Intensitäten der Methyl- $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale: mmmm 0.43 (0.43), mmrm 0.21 (0.20), rmmr 0.03 (0.02), mmrr 0.05 (0.05), mmrm + rmrr 0.22 (0.21), mrrm 0.04 (0.05), rrrr 0.00 (0.00), rrrm 0.01 (0.01), mrrm 0.02 (0.02); (Abb. 2 unten)<sup>[9]</sup>.

Bei der Entwicklung asymmetrischer Synthesen von niedermolekularen organischen Verbindungen durch Olefin-C-C-Verknüpfungsreaktionen an optisch aktiven homogenen Ziegler-Katalysatoren<sup>[10]</sup> muß die stereochemisch unproduktive Steuerung durch das chirale Kettenende ausgeschaltet werden. Bei konformativ frei beweglichen gewinkelten Metallocen-Systemen kann dies möglicherweise durch die Verwendung sperriger, chiraler tertiärer Alkyl-Substituenten an den Cyclopentadienyl-Einheiten erreicht werden, die sich im Gegensatz zu den bei 1 verwendeten sekundären Alkyl-Substituenten *trans*-ständig in den lateralen Sektoren der gewinkelten Metallocen-Einheit anordnen<sup>[11]</sup>.

Eingegangen am 15. November 1988 [Z 3050]

- [1] J. A. Ewen, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 6355.
- [2] W. Kaminsky, K. Küber, H. H. Brintzinger, F. R. W. P. Wild, *Angew. Chem.* 97 (1985) 507; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 507.
- [3] S. Masamune, W. Choy, J. S. Petersen, L. R. Sita, *Angew. Chem.* 97 (1985) 1; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 1.
- [4] J. C. Leblanc, C. Moise, *J. Organomet. Chem.* 120 (1976) 65; P. Renaut, G. Tainturier, B. Gautheron, *ibid.* 148 (1978) 35; S. Couturier, B. Gautheron, *ibid.* 157 (1978) C61; E. Cesarotti, R. Ugo, H. B. Kagan, *Angew. Chem.* 91 (1979) 842; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 779.
- [5] a) *rac*-1:  $\text{Fp} = 188^\circ\text{C}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , –20 °C); korrekte Elementaranalyse (C, H);  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz):  $\delta = 146.1, 128.6, 127.7, 126.5$  (Ph-C), 139.1, 116.9, 115.0, 112.5, 112.2 (Cp-C), 40.2 (CH), 22.0 ( $\text{CH}_3$ );  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz):  $\delta = 7.33\text{--}7.14$  (m, 10H, Ph-H), 6.51, 6.18, 6.09, 5.86 (m, je 2H, Cp-H), 4.32 (q, 2H, CH), 1.57 (d, 6H,  $\text{CH}_3$ ); *meso*-1:  $\delta = 6.51, 6.23, 6.13, 5.86$  (m, je 2H, Cp-H), sonst identisch mit *rac*-1; b) Kristallstrukturanalyse von *rac*-1:  $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{Zr}$ ,  $M = 500.6$ , orthorhombisch,  $Pna2_1$ ,  $a = 12.503$  (6),  $b = 6.677$  (2),  $c = 28.097$  (11) Å,  $V = 2345.6$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.42$  g cm<sup>–3</sup>,  $\mu = 7.0$  cm<sup>–1</sup>, Enraf-Nonius-Diffraktometer, 5672 gemessene Reflexe, davon 1506 beobachtet ( $I \geq 2\sigma(I)$ ),  $R = 0.034$ ,  $R_w = 0.034$  für 262 Parameter. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53643, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [6] Die statistische Auswertung erfolgte nach einem Modell, das zwei steuernde Einflüsse berücksichtigt. Dabei geben  $\alpha$  und  $\sigma$  Wahrscheinlichkeiten der Bildung einer m-Diade, kontrolliert durch das chirale Metallzentrum bzw. das chirale Kettenende (Bernoulli-Modell) an: Y. Inoue, Y. Itabashi, R. Chujo, Y. Doi, *Polymer* 25 (1984) 1640; siehe auch M. Farina, *Top. Stereochem.* 17 (1987) 1, zit. Lit.
- [7] Für Beispiele syndiospezifischer Propenpolymerisationen an Katalysatoren aus Metallocenverbindungen des Zirconiums oder Hafniums siehe J. A. Ewen, R. L. Jones, A. Razavi, J. D. Ferrara, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 6255.
- [8] Nach der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Analyse bildet sich an einem (Neomenthyl- $\text{C}_5\text{H}_4$ )<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>/Methylalumoxan-Katalysator ein nahezu identisches isotaktisches Typ-1/2-Block-Polypropylen (G. Erker, S. Dehnicke, unveröffentlicht). Ein analoges Experiment wurde beschrieben, jedoch anders gedeutet: W. Kaminsky, M. Buschermöhle, *NATO ASI Ser. Ser. C* 215 (1987) 503.

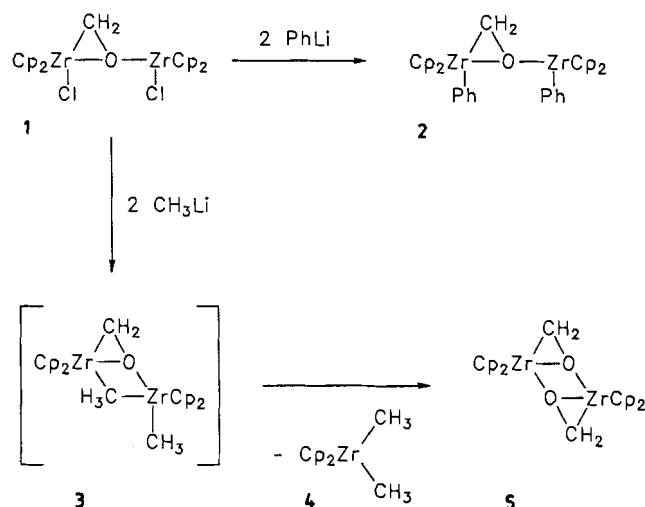
- [9] Die diastereomeren Katalysatoren aus *meso*- und *rac*-1 sind unterschiedlich reaktiv. Unter den Reaktionsbedingungen ( $T < -30^\circ\text{C}$ ) fällt der auf das weniger aktive *rac*-1/(AlMeO)<sub>3</sub> zurückzuführende Polypropylenanteil stereochemisch offenbar nicht mehr ins Gewicht.
- [10] P. Pino, P. Cioni, J. Wei, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 6189.
- [11] R. A. Howie, G. P. McQuillan, D. W. Thompson, *J. Organomet. Chem.* 268 (1984) 149; G. Erker, T. Mühlenbernd, R. Benn, A. Růžířská, Y.-H. Tsay, C. Krüger, *Angew. Chem.* 97 (1985) 336; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 321; G. Erker, R. Nolte, C. Krüger, R. Schlund, R. Benn, H. Grondey, R. Mynott, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.

## Dimeres [Cp<sub>2</sub>Zr(CH<sub>2</sub>O)], ein neuer ( $\eta^2$ -Formaldehyd)metall-Komplex aus Kohlenmonoxid\*\*

Von Gerhard Erker\*, Ursula Hoffmann, Roland Zwettler, Peter Betz und Carl Krüger

Die Bildung von Formaldehyd aus H<sub>2</sub> und CO ist in dem für metallkatalysierte Reaktionen in kondensierter Phase interessanten Temperaturbereich endotherm<sup>[1]</sup>, die von  $\eta^2$ -Formaldehyd-Liganden in der Koordinationssphäre eines Metalls ist dagegen im allgemeinen exotherm. Trotzdem sind bisher nur wenige ( $\eta^2$ -CH<sub>2</sub>O)ML<sub>n</sub>-Komplexe bekannt, bei denen die Formaldehyd-Einheit über eine Carbonylierungsreaktion hergestellt wurde<sup>[2]</sup>. Wir stellen hier die sehr ergiebige Synthese eines reaktiven ( $\eta^2$ -Formaldehyd)zirconocen-Komplexes vor und beschreiben einige grundlegende Reaktionsweisen der Metallaoxiran-Einheit.

Nach Floriani et al.<sup>[3]</sup> wird Kohlenmonoxid bei Raumtemperatur und Normaldruck zum zweikernigen Komplex 1 hydrozirconiert. Mit 2 Moläquivalenten Phenyllithium kann daraus problemlos das stabile Substitutionsprodukt 2 hergestellt werden<sup>[4]</sup>. Nicht unerwartet nimmt die Umsetzung mit Methylolithium einen anderen Verlauf. Vermutlich entsteht hier die methylüberbrückte Verbindung 3 als ein Zwischenprodukt, das unter den Reaktionsbedingungen sehr leicht in seine einkernigen Organometallkomponenten zerfällt. Wir haben als stabile Reaktionsprodukte Dimethylzirconocen 4 (quantitative Ausbeute) und dimeres ( $\eta^2$ -Formaldehyd)zirconocen 5 (67%) isoliert.



[\*] Prof. Dr. G. Erker, Dipl.-Chem. U. Hoffmann, Dipl.-Chem. R. Zwettler  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Am Hubland, D-8700 Würzburg

Dr. P. Betz, Prof. Dr. C. Krüger  
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung  
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie, von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und von der Alfred-Krupp-von-Bohlen-und-Halbach-Stiftung gefördert.

Nach dem Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse<sup>[5]</sup> sind in 5 zwei ( $\eta^2$ -Formaldehyd)zirconocen-Einheiten über ihre Sauerstoffatome unter Ausnutzung der noch verfügbaren lateralen Koordinationsstelle des gewinkelten Metallocens miteinander verbunden (Abb. 1). Dabei sind die Zr—O-Bin-

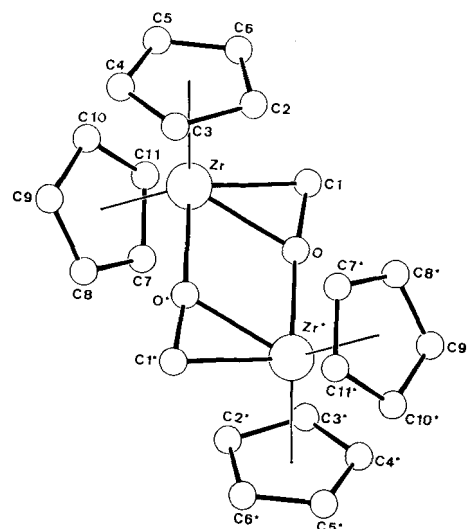


Abb. 1. Molekülstruktur von 5 im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Zr—O 2.103 (2), Zr—C1 2.243 (3), C1—O 1.395 (4), Zr\*—O 2.200 (2); O—C1—Zr 65.9 (2), C1—O—Zr 76.8 (2), C1—Zr—O 37.3 (1), Zr\*—O—Zr 109.5 (1), Zr\*—O—C1 173.5 (2), O\*—Zr—O 70.5 (1).

dungen im dreigliedrigen Ring etwas kürzer als diejenigen zwischen den monomeren ( $\eta^2$ -CH<sub>2</sub>O)ZrCp<sub>2</sub>-Einheiten. Die C—O-Bindungen sind lang; der Zr—C-Abstand im dreigliedrigen Ring ist typisch für eine ZrC<sub>sp</sub>-Einfachbindung. Die (CH<sub>2</sub>—O)[Zr]-Einheiten in 5 haben Metallaoxiran-Charakter<sup>[6, 7a]</sup>.

Thermolyse (170 °C, 3 h) des Dimers 5 liefert die bekannte cyclotrimere Verbindung [(CH<sub>2</sub>—O)ZrCp<sub>2</sub>]<sub>3</sub><sup>[8a]</sup>. 5 addiert sich an CO-Liganden vieler Carbonylmetall-Komplexe unter Öffnung der reaktiven Zr—C-Bindung einer Metallaoxiran-Einheit. Bei Raumtemperatur reagiert 5 mit CpCo(CO)<sub>2</sub> selektiv zum Addukt 6<sup>[7b, 8b]</sup>. Darüber hinaus setzt sich 5 mit Alkyl- und Hydridoaluminium-Komplexen um; mit Diisobutylaluminiumhydrid entsteht bei Raumtemperatur das metallacyclische Addukt 7<sup>[7c]</sup> (Abb. 2). Nach dem Ergebnis

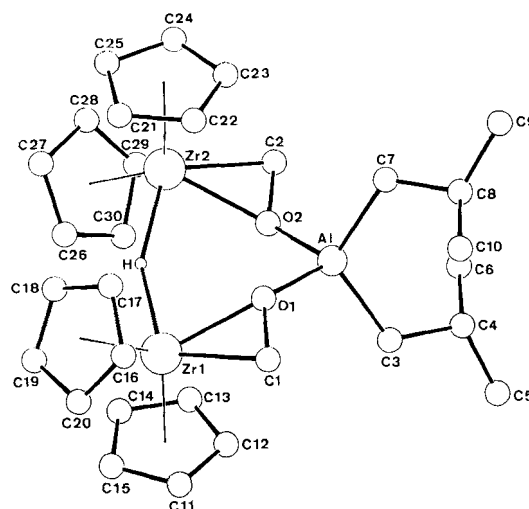


Abb. 2. Molekülstruktur von 7 im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Zr1—O1 2.153 (3), Zr1—C1 2.248 (5), C1—O1 1.430 (6), Zr2—O2 2.156 (3), Zr2—C2 2.230 (5), C2—O2 1.430 (6), Al—O1 1.815 (3), Al—O2 1.811 (3); Zr1—O1—Al 138.6 (2), Zr2—O2—Al 137.9 (2).