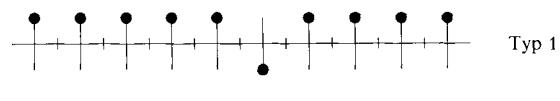


- [2] A. Krebs, J. Wilke, *Top. Curr. Chem.* 109 (1983) 189.
 [3] L. R. Sita, R. D. Bickerstaff, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 5208.
 [4] M. Veith, M. Grosser, *Z. Naturforsch. B* 37 (1982) 1375; M. Veith, *Angew. Chem.* 87 (1975) 287; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 263.
 [5] 4: $C_{30}H_{64}N_4SSi_2Ge_2$, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 10.761(9)$, $b = 31.85(3)$, $c = 12.54(1)$ Å, $\beta = 114.61(7)$ °, $V = 3908$ Å 3 , $Z = 4$, $\varrho_{\text{ber}} = 1.197$ g cm $^{-3}$, $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 16.25$ cm $^{-1}$. 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, $\beta = 125.63(4)$ °, $V = 2026$ Å 3 , $Z = 2$, $\varrho_{\text{ber}} = 1.305$ g cm $^{-3}$, $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 12.52$ cm $^{-1}$. 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^[11]; 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 Ansatanocen- und -zirconocenkomplexen erhält man isotaktisches Polypropylen vom Typ 1 (Schema 1)^[12]. 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 Bundesminister für Forschung und Technologie und von der Alfried-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^[13] bei der Bildung von isotaktischem Polypropylen konnten wir jetzt erstmals bei Verwendung eines $rac-(C_5H_4CHMePh)_2ZrCl_2/(AlMeO)_n$ Katalysators experimentell zeigen.

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

Die Verbindung *rac*-**1** wurde röntgenkristallographisch untersucht (Abb. 1)^[5b]. Bemerkenswert ist die chirale, annä-

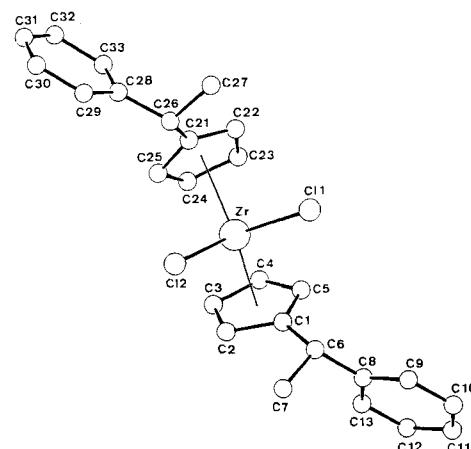
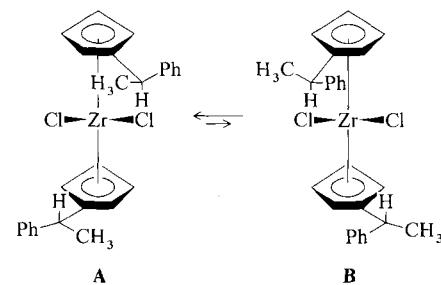


Abb. 1. Struktur von *rac*-**1** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): Zr-Cl1 2.462(2), Zr-Cl2 2.456(2); Cl1-Zr-Cl2 96.6(1), C1-C6-C7 113(1), C1-C6-C8 111.8(9), C7-C6-C8 111(1).

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**/($AlMeO$) $_n$ (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}C -NMR-spektroskopisch bestimmt^[1, 6]. Unter unseren Bedingungen (1,2,4-Trichlorbenzol, 50 MHz, 92 °C) sind die Methylgruppen-Signale der Pentaden hinreichend aufgelöst (Abb. 2 oben). Das Polymer wurde durch übliche statistische Auswertung quantitativ analysiert^[6]. Es besteht aus ca. 35% isotaktischem Polypropylen vom Typ 1 („enantiomeric 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}C -NMR-Signale betragen: mmmm 0.60 (0.60), mmmr 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)_n-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, $\sigma = 0.74$).

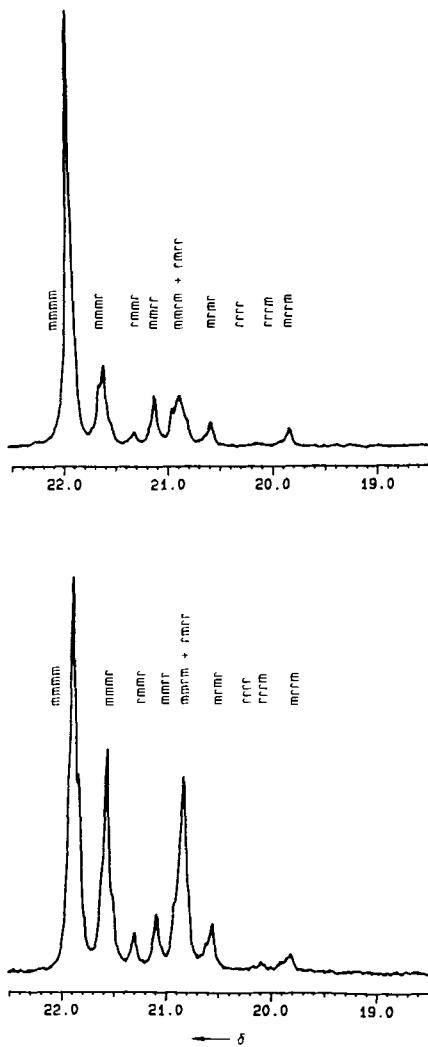


Abb. 2. ^{13}C -NMR-Spektren (Methylgruppensignale) von Polypropylen, erhalten an Katalysatoren aus $(\text{C}_5\text{H}_9\text{CHMePh})_2\text{ZrCl}_2$ /Methylalumoxan bei −79 °C. Oben: *rac*-1/*meso*-1 > 99/1; unten: 45/55.

Nach dem Löslichkeitsverhalten liegt ein einheitlicher Polymertyp vor. Am *rac*-1/(AlMeO)_n-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^[7, 8].

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}C -NMR-Signale: mmmm 0.43 (0.43), mmmr 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)^[9].

Bei der Entwicklung asymmetrischer Synthesen von niedermolekularen organischen Verbindungen durch Olefin-C-C-Verknüpfungsreaktionen an optisch aktiven homogenen Ziegler-Katalysatoren^[10] 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^[11].

Eingegangen am 15. November 1988 [Z. 3050]

- [1] J. A. Ewen, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 6355.
- [2] W. Kaminsky, K. Küller, H. H. Bräntzinger, 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. Renault, G. Tainturier, B. Gautheron, *ibid.* **148** (1978) 35; S. Couturier, B. Gautheron, *ibid.* **157** (1978) C61; E. Cesariotti, R. Ugo, H. B. Kagan, *Angew. Chem.* **91** (1979) 842; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **18** (1979) 779.
- [5] a) *rac*-1: $F_p = 188$ °C (CH_2Cl_2 , −20 °C); korrekte Elementaranalyse (C, H); ^{13}C -NMR (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 (CH₃); ^1H -NMR (CDCl_3 , 200 MHz): $\delta = 7.33$ –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, CH₃); *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, $V = 2345.6$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 1.42$ g cm^{−3}, $\mu = 7.0$ cm^{−1}, Enraf-Nonius-Diffraktometer, 5672 gemessene Reflexe, davon 1506 beobachtet ($J \geq 2 \sigma(J)$), $R = 0.034$, $R_w = 0.034$ 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 α und σ 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 Zirkoniums 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}C -NMR-Analyse bildet sich an einem (Neomenthyl- $\text{C}_5\text{H}_9\text{CHMePh})_2\text{ZrCl}_2$ /Methylalumoxan-Katalysator ein nahezu identisches isotaktisches Typ-1-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.

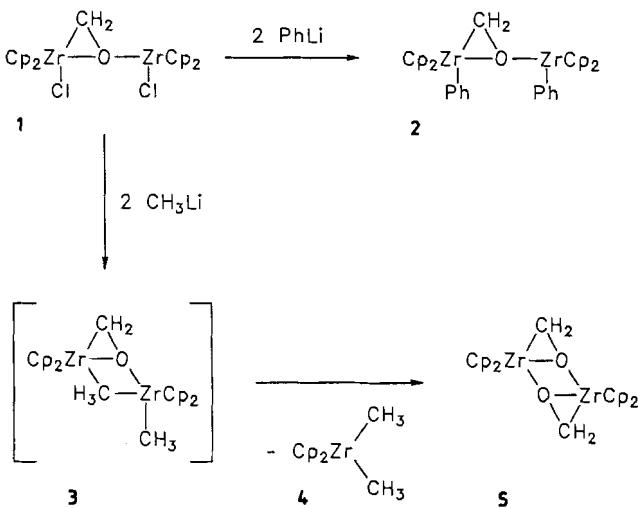
- [9] Die diastereomeren Katalysatoren aus *meso*- und *rac*-1 sind unterschiedlich reaktiv. Unter den Reaktionsbedingungen ($T < -30^\circ\text{C}$) fällt der auf das weniger aktive *rac*-1/(AlMeO)_n zurückzuführende Polypropylenanteil stereochemisch offenbar nicht mehr ins Gewicht.
- [10] P. Pino, 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. Mühlenerbernd, R. Benn, A. Rusefska, 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 $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_2\text{O})]$, ein neuer (η^2 -Formaldehyd)metall-Komplex aus Kohlenmonoxid**

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

Die Bildung von Formaldehyd aus H_2 und CO ist in dem für metallkatalysierte Reaktionen in kondensierter Phase interessanten Temperaturbereich endotherm^[11], die von η^2 -Formaldehyd-Liganden in der Koordinationssphäre eines Metalls ist dagegen im allgemeinen exotherm. Trotzdem sind bisher nur wenige ($\eta^2\text{-CH}_2\text{O}$) ML_n -Komplexe bekannt, bei denen die Formaldehyd-Einheit über eine Carbonylierungsreaktion hergestellt wurde^[21]. Wir stellen hier die sehr ergiebige Synthese eines reaktiven (η^2 -Formaldehyd)zirconocen-Komplexes vor und beschreiben einige grundlegende Reaktionsweisen der Metallaoxiran-Einheit.

Nach Floriani et al.^[3] wird Kohlenmonoxid bei Raumtemperatur und Normaldruck zum zweikernigen Komplex **1** hydrozirconiert. Mit 2 Moläquivalenten Phenyllithium kann daraus problemlos das stabile Substitutionsprodukt **2** hergestellt werden^[4]. 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 (η^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 Alfried-Krupp-von-Bohlen-und-Halbach-Stiftung gefördert.

Nach dem Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse^[5] sind in **5** zwei (η^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-

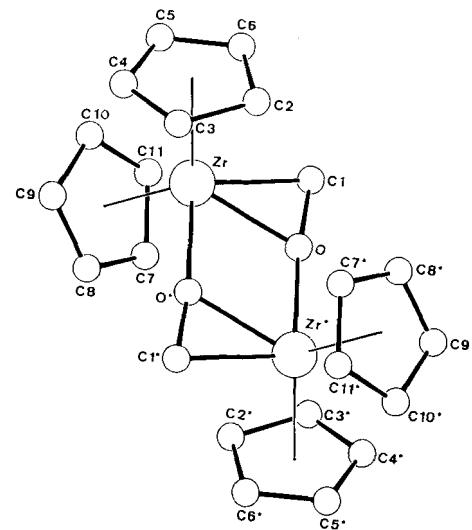


Abb. 1. Molekülstruktur von **5** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: Zr—O 2.103 (2), Zr—C1 2.243 (3), C1—O 1.395 (4), Zr*—O 2.200 (2); O—C1—Zr 65.9 (2), C1—O—Zr 76.8 (2), C1—Zr—O 37.3 (1), Zr*—O—Zr 109.5 (1), Zr*—O—C1 173.5 (2), O*—Zr—O 70.5 (1).

dungen im dreigliedrigen Ring etwas kürzer als diejenigen zwischen den monomeren ($\eta^2\text{-CH}_2\text{O}$) ZrCp_2 -Einheiten. Die C—O-Bindungen sind lang; der Zr—C-Abstand im dreigliedrigen Ring ist typisch für eine ZrC_{sp^3} -Einfachbindung. Die ($\text{CH}_2\text{-O}$) $[\text{Zr}]$ -Einheiten in **5** haben Metallaoxiran-Charakter^[6, 7a].

Thermolyse (170°C , 3 h) des Dimers **5** liefert die bekannte cyclotrimere Verbindung $[(\text{CH}_2\text{-O})\text{ZrCp}_2]_3$ ^[8a]. **5** addiert sich an CO-Liganden vieler Carbonylmetall-Komplexe unter Öffnung der reaktiven Zr—C-Bindung einer Metallaoxiran-Einheit. Bei Raumtemperatur reagiert **5** mit $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ selektiv zum Addukt **6**^[7b, 8b]. Darüber hinaus setzt sich **5** mit Alkyl- und Hydridoaluminium-Komplexen um; mit Diisobutylaluminiumhydrid entsteht bei Raumtemperatur das metallacyclische Addukt **7**^[7c] (Abb. 2). Nach dem Ergebnis

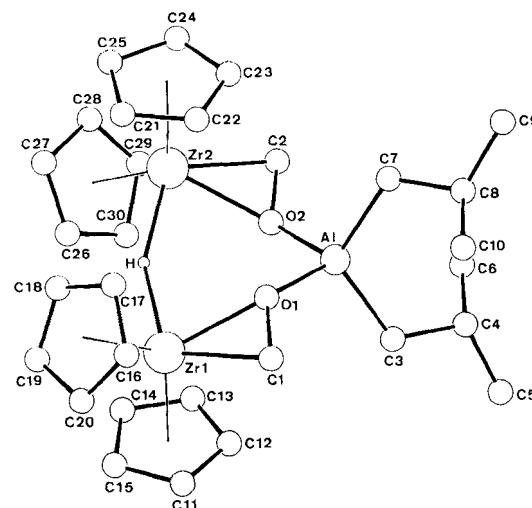


Abb. 2. Molekülstruktur von **7** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: Zr1—O1 2.153 (3), Zr1—C1 2.248 (5), C1—O1 1.430 (6), Zr2—O2 2.156 (3), Zr2—C2 2.230 (5), C2—O2 1.430 (6), Al—O1 1.815 (3), Al—O2 1.811 (3), Zr1—O1—Al 138.6 (2), Zr2—O2—Al 137.9 (2).