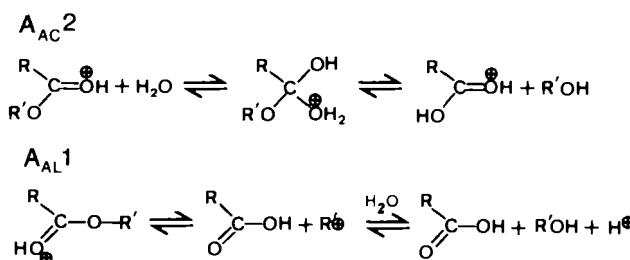


wir halten ihn für den Hauptreaktionsweg im komprimierten Film. Bei höherer Säurekonzentration kann der unimolekulare $A_{AL}1$ -Mechanismus, der unter Spaltung der Alkyl-Sauerstoff-Bindung und Bildung des sekundären 1-Phenylhexadecyl-Kations verläuft, mit dem $A_{AC}2$ -Mechanismus konkurrieren. Die Krümmung des Profils für die Reaktionsgeschwindigkeit beim komprimierten Film könnte Fehler des Films widerspiegeln, so daß der $A_{AL}1$ -Mechanismus zum Teil sogar im komprimierten Film zum Zug kommen könnte. Ein alternativer unimolekularer Mechanismus ($A_{AC}1$) unter Spaltung der Acyl-Sauerstoff-Bindung erscheint höchst unwahrscheinlich, da er die Bildung eines Acylium-Ions erfordert und nur bei hohen Säurekonzentrationen (> 90% H_2SO_4) beobachtet wird^[9].



Schema 1.

Diese Analyse wird durch die Arbeiten von Yates über die Esterhydrolyse in wässriger Schwefelsäure unterstützt. Bei Acetaten des Typs II, d. h. solchen mit sekundären Alkyl-, Benzyl- oder Allylresten, bewirkt zunehmende Säurekonzentration anfangs eine Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit, dann aber eine Abnahme, was den $A_{AC}2$ -Mechanismus widerspiegelt, der säurekatalysiert ist, aber H_2O als Nucleophil benötigt. Hierauf folgt ein weiterer, drastischer Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit, wenn der $A_{AL}1$ -Mechanismus, der keine Teilnahme von Wasser als Nucleophil erfordert, bestimmt wird.

Der Nachweis kleiner Anteile (max. 8% bei 60% H_2SO_4 , meist 3–6%) von 1-Phenyl-1-hexadecen unter den Produkten der Reaktion expandierter Filme bei höheren Säurekonzentrationen ist kein eindeutiger Beweis für den $A_{AL}1$ -Mechanismus, da das Alken auch durch Dehydratisierung des Alkohols I gebildet werden kann^[10]. Kontrollexperimente mit dem Alkohol im expandierten Film über Schwefelsäure ergaben ähnliche, allerdings geringfügig niedrigere Ausbeuten des Alkens.

Um genauere Einblicke in den Mechanismus zu gewinnen, wurde die Reaktivität der Esterfilme über 58% H_2SO_4 in Abhängigkeit vom Verhältnis Fläche pro Molekül untersucht (Abb. 3). Der sigmoiden Charakter der Kurve erinnert an die entsprechende Kurve für die säurekatalysierte Dehydratisierung von 1,1-Diphenyl-1-octadecanol^[2]; jedoch ist die Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit hier weniger drastisch und findet bei kleinerem Verhältnis von Fläche pro Molekül (1.5 statt 2.5 nm^2) statt.

Das deutet darauf hin, daß der gasanaloge Filmtyp für die Esterhydrolyse nicht notwendig ist und daß der $A_{AL}1$ -Mechanismus bei vergleichsweise kleinem Verhältnis von Fläche pro Molekül ablaufen kann. Es ist offensichtlich, daß Nachbargruppeneffekte hier unwirksam sind; die Abwesenheit des $A_{AL}1$ -Mechanismus im komprimierten Film läßt sich auf einen einfacheren, geometrischen Grund zurückführen; bei hohen Oberflächendrücken werden die Alkylgruppen aus der Unterphase herausgedrängt, und auf diese Weise werden die Spaltung der Alkyl-Sauerstoff-Bindung und die Bildung des Kations benachteiligt. Lediglich eine kleine Verringerung des Oberflächendruckes ist notwendig, um die Al-

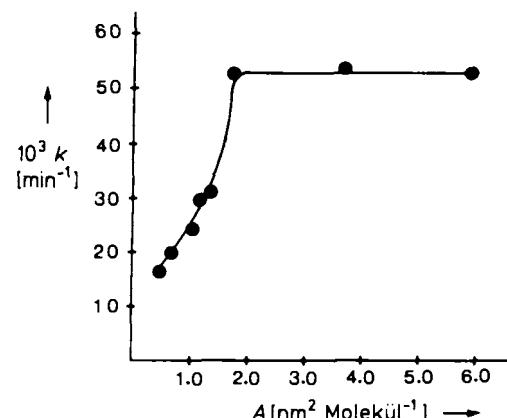


Abb. 3. Auftragung von Geschwindigkeitskonstanten (Reaktion pseudo-erster Ordnung) gegen Fläche pro Molekül über 58% Schwefelsäure bei $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$.

kyl-Sauerstoff-Bindung in die Unterphase eintreten zu lassen, wo Bindungsspaltung und Bildung des Kations stattfinden können.

Eingegangen am 19. Oktober 1989 [Z 3597]

- [1] J. Ahmad, K. B. Astin, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 7434.
- [2] J. Ahmad, K. B. Astin, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 8175.
- [3] J. Ahmad, K. B. Astin, *Langmuir* **4** (1988) 780.
- [4] S. J. Valenty, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 1.
- [5] A. W. Adamson: *Physical Chemistry of Surfaces*, Wiley, New York 1982, S. 124–133.
- [6] P. Fromherz, *Rev. Sci. Instrum.* **46** (1975) 1380.
- [7] Die Form der Kurve ist derjenigen bemerkenswert ähnlich, die für die Auftragung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Acetolyse von *threo*-3-Aryl-2-butyl-brosylaten gegen σ (Hammatt) beschrieben ist: H. C. Brown, C. J. Kim, C. J. Lancelot, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **92** (1970) 5244. Auch diese Kurve resultiert aus zwei unterschiedlichen Mechanismen.
- [8] Die Mechanismen sind schematisch dargestellt und zeigen nicht die Protoneübertragungen, die bei den Intermediaten am Anfang und am Ende möglicherweise ablaufen.
- [9] K. Yates, *Acc. Chem. Res.* **4** (1971) 136.
- [10] Dieses Alken wird bei HPLC und Kapillar-GC als einzelner Peak beobachtet und zeigt gleiches Chromatographieverhalten wie eine authentische Probe von (Z)-1-Phenyl-1-hexadecen.

Stereo- und Regioselektivität von chiralen, alkylsubstituierten *ansa*-Zirconocen-Katalysatoren bei der Methylalumoxan-aktivierten Propen-Polymerisation **

Von Werner Röll, Hans-Herbert Bräntzinger*, Bernhard Rieger und Ralf Zolk

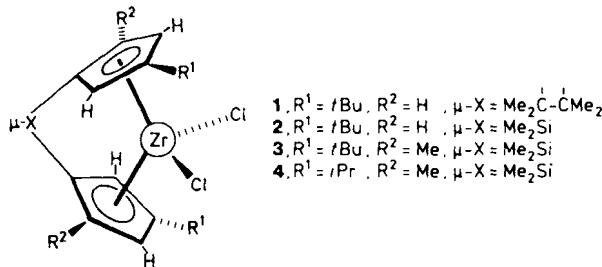
Professor Günther Wilke zum 65. Geburtstag gewidmet

Isotaktische Polymerisationen von α -Olefinen durch Methylalumoxan-aktivierte, chirale *ansa*-Zirconocen-Katalysatoren

* Prof. Dr. H.-H. Bräntzinger, Dr. W. Röll
Fakultät für Chemie der Universität
D-7750 Konstanz
Dr. B. Rieger, Dr. R. Zolk
BASF AG
D-6700 Ludwigshafen

** *ansa*-Metallocen-Derivate, 19. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Frau E. Barsties (Universität Konstanz), Dr. W. Ball, Dr. J. Merthes und Dr. P. Simak (BASF AG) für die Polymeranalysen, der BASF AG für Chemikalienspenden sowie Prof. J. E. Bercaw (California Institute of Technology) und einem der Gutachter für wertvolle Hinweise. – 18. Mitteilung: P. Burger, H. U. Hund, K. Evertz, H. H. Bräntzinger, *J. Organomet. Chem.* **378** (1989) 153.

satoren werden seit einiger Zeit intensiv untersucht. Dabei hat man sich jedoch bisher, von ganz wenigen Ausnahmen abgesehen^[1, 2], auf verbrückte Bis(indenyl)- und Bis(tetrahydroindenyl)zirconium-Komplexe beschränkt (siehe z. B.^[3–6, 10–14]). Da weitere Informationen über die für die Stereoselektivität dieser Reaktion maßgeblichen Wechselwirkungen^[3–5] nur aus stärker variierenden Komplexstrukturen zu erschließen sind, haben wir den Verlauf der Propen-Polymerisation unter dem Einfluß der unterschiedlich alkylsubstituierten, axial-symmetrischen *ansa*-Zirconocen-Derivate **1–4**^[7] untersucht.



Die Polymerisationen mit dem tetramethylethanoverbrückten Zirconocen-Komplex **1**, den dimethylsilanoverbrückten Zirconocen-Komplexen **2–4** und, zum Vergleich, dem ethanoverbrückten Bis(tetrahydroindenyl)zirconium-Komplex **5**^[6] wurden bei 50 °C, einem Propendruck von 2 bar und einem Al/Zr-Verhältnis von 300/1 durchgeführt. Ausbeuten und Eigenschaften der erhaltenen Polymere sind in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1. Ausbeuten und Eigenschaften der mit den Komplexen **1–5** nach Aktivierung mit Methylalumoxan (Al/Zr = 300/1) bei 50 °C und 2 bar Propendruck erhaltenen Polypropen(PP)-Polymere.

Katalysator	1	2	3	4	5
Reaktionszeit [min]	120	120	185	45	50
Polymerausbeute [g]	9	36	79	114	95
Produktivität [kg(PP)/(h mol(Zr) p)]	85	355	505	3000	2250
Schmelzpunkt [°C]	103	128	149	107	85
M_w [a]	775	1981	9190	4958	3153
M_w/M_n	1.8	2.4	2.5	3.0	2.9
Isotaktizität	62	77	94	73	49
[% mmmm-Pentaden]					
n-Propyl-Enden [b]	3.5	2	0.6	1.5	1.5
2-Propenyl-Enden [b]	1.5	2	0.5	0.8	1.5
1-3-Fehleinschiebungen [b]	1.5	1.5	0.4	—	1.5

[a] Absolutwerte mit Unsicherheiten von $\pm 20\%$. [b] Intensitäten der ^{13}C -NMR-Signale in Prozent der Hauptsignale; außer den Signalen für 2-Propenyl-Endgruppen findet sich ein Satz von Signalen mit variabler Intensität bei $\delta = 17.9, 25.7, 129.1$ und 132.2.

Die Katalysatoren **1–4** ergaben durchwegs höher isotaktische Polymere als der „klassische“ Katalysator **5**. Von den *t*Bu-substituierten Zirconocenen ist der Si-verbrückte Komplex **2** seinem C_2 -verbrückten Analogon **1** in bezug auf die Stereoselektivität deutlich überlegen, vermutlich aufgrund seiner höheren Stereorigidität^[8]. Eine noch höhere Isotaktizität mit einer mmmm-Pentaden-Intensität von mehr als 90% (*m* = meso- (= isotaktische) Diade) ergibt der Si-verbrückte Komplex **3**, der an jedem Ringliganden außer der *t*Bu-Gruppe in 4-(β -)Position eine Methylgruppe in 2-(α -)Position enthält. Die vergleichsweise geringere Stereoselektivität des Katalysators **4** mit *i*Pr- statt *t*Bu-Substituenten

ten belegt die Bedeutung der Raumerfüllung in β -Stellung der beiden Ringliganden für einen stereochemisch einheitlichen Ablauf der Olefin-Einschiebung.

Ein bemerkenswerter Effekt von α -Methylsubstituenten ist die Unterdrückung von 1-3-Fehleinschiebungen, die auf eine Schwanz-Schwanz-(2-1)-Einschiebung des α -Olefins in die Metall-Polymer-Bindung und die anschließende Isomerisierung der so gebildeten Spezies mit sekundärem Alkylliganden^[9] zurückgehen. Diese Fehleinschiebungen finden sich in den mit **1** und **2** erhaltenen Polymeren mit einer Häufigkeit von ca. 1.5%, d. h. etwa gleich häufig wie in den mit dem Katalysator **5** erhaltenen Polymeren^[10–13]. In den mit den α -methylsubstituierten Komplexen **3** und **4** erzeugten Polymeren hingegen sind diese Regio-Irregularitäten so weit unterdrückt, daß ihre Signale nahe an oder unter der Erfassungsschwelle liegen. In dieser Hinsicht sind α -methylsubstituierte Katalysatoren wie **3** und **4** mit heterogenen Ziegler-Katalysatoren vergleichbar, bei denen diese Regio-Irregularitäten nicht zu beobachten sind.

Das Molekulargewicht der mit den Katalysatoren **1–4** erhaltenen Polymere zeigt eine überraschende Korrelation mit der Stereo- und Regioselektivität der Katalysatoren: Komplex **3** erzeugt die mit Abstand längsten und zugleich höchst isotaktischen, Komplex **1** die kürzesten und am wenigsten isotaktischen Polymerketten. Dieser unerwartete Befund läßt sich anhand von Strukturmodellen des reaktiven Zirconocen-Olefin-Alkyl-Kations^[15] erklären:

Die für den Kettenabbruch erforderliche β -H-Verbrückung plaziert die Polymerkette (PI) einer stereo-regulären Einheit in den durch den Ringsubstituenten R^1 besetzten Sektor (Abb. 1 a). Bei hinreichender Größe von R^1 ist deshalb der Kettenabbruch weitgehend unterdrückt, wenn nicht in einer stereo-irregulären Einheit die Positionen von Polymerkette und CH_3 -Gruppe am β -C-Atom vertauscht sind oder es sich – in einer regio-irregulären Einheit – um eine CH_2 -Gruppe handelt.

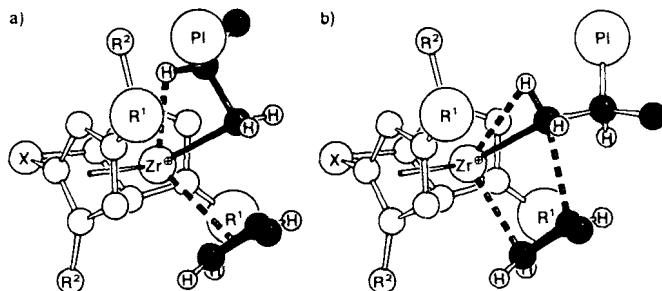


Abb. 1. a) β -agostische Zr-H-Verbrückung als Voraussetzung für die β -H-Verschiebung und damit den Kettenabbruch; b) α -agostische Zr-H-Verbrückung führt zur stereo-regulären Olefin-Einschiebung.

Die stereo-reguläre Olefin-Einschiebung dagegen könnte über diejenige agostische Verbrückung eines α -H-Atoms ablaufen^[16], die die Polymerkette in einen freien Sektor des Ligandengerüsts plaziert (Abb. 1 b). Das eintretende Olefin wird dann sowohl durch die Raumerfüllung des Ringsubstituenten R^1 als auch durch die bevorzugte *trans*-Anordnung der CH_3 - und $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{Pl}$ -Gruppen im Vier-Zentren-Übergangszustand in die korrekte enantiofaciale Orientierung gesteuert. Einfache Modelle dieser Art könnten sich bei der Entwicklung von Arbeitshypothesen für weiterreichende, gezielte Modifizierungen solcher Metallocen-Polymerisationskatalysatoren als nützlich erweisen.

Experimentelles

Die Propen-Polymerisationen wurden unter N₂ in Lösungen von 0.45 g (7.6 mmol CH₃AlO) Methylalumoxan (Schering AG, mittleres Molekulargewicht 1300 g mol⁻¹) und 2.5 × 10⁻² mmol (10–12 mg) des betreffenden racemischen *ansa*-Zirconoendichlorids in 400 mL wasserfreiem Toluol unter 2 bar Propendruck (BASF AG) durchgeführt. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Reaktionsgemisch in CH₃OH/HCl eingerührt, das ausgefallene Polymer abfiltriert, mit CH₃OH gewaschen und im Vakuum getrocknet. Molekulargewichte wurden durch Gelpermeations-Chromatographie, Schmelzpunkte durch Differentialkalorimetrie (DSC) bestimmt. ¹³C-NMR-Spektren wurden bei 120 °C an Lösungen von 120–150 mg Polymer in 0.4 mL C₂D₂Cl₄ mit einem Bruker-AC-250-FT-Spektrometer gemessen und nach bekannten Methoden [10–14] analysiert.

Eingegangen am 3. November 1989 [Z 3619]

- [1] S. Miya, T. Yoshimura, T. Mise, H. Yamazaki, *Polym. Prepr. Jpn.* 37 (1988) 285; T. Mise, S. Miya, H. Yamazaki, *Chem. Lett.* 1989, 1853.
[2] M. Antberg, L. L. Böhm, V. Dolle, H. Lüker, J. Rohrmann, W. Spalek, A. Winter, *44th Southwest Reg. Meet. Am. Chem. Soc.* 1988, Abstract Nr. 48.
[3] P. Pino, P. Cioni, J. Wei, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 6189.
[4] P. Corradini, G. Guerra, M. Vacatello, V. Villani, *Gazz. Chim. Ital.* 118 (1988) 173.
[5] W. Kaminsky, A. Ahlers, N. Möller-Lindenholz, *Angew. Chem.* 101 (1989) 1304; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 1216.

- [6] W. Kaminsky, K. Küpper, H. H. Bräntzinger, F. R. W. P. Wild, *Angew. Chem.* 97 (1985) 507; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 507; W. Kaminsky, *Angew. Makromol. Chem.* 145/146 (1986) 149.
[7] S. Gutmann, P. Burger, H. U. Hund, J. Hofmann, H. H. Bräntzinger, *J. Organomet. Chem.* 369 (1989) 343; H. Wiesenfeldt, A. Reinmuth, E. Barsties, K. Evertz, H. H. Bräntzinger, *ibid.* 369 (1989) 359.
[8] Propen-Polymerisationen mit 93% mmmm-Pentaden durch Komplex 2 (bei 30 °C und Al/Zr = 10000/1) werden in [1] beschrieben.
[9] Wie für Komplex 5 in [10, 11] beschrieben, finden sich auch bei Polymeren, die durch 2 bei 0 °C erzeugt wurden, schwache Signale von Kopf-Kopf-Einschreibungen mit m-Konfiguration; bei 50 °C läuft die Isomerisierung von 2-1- zu 1-3-Einheiten offenbar schneller ab als die Kopf-Kopf-Einschreibung.
[10] K. Soga, T. Shiono, S. Takemura, W. Kaminsky, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 8 (1987) 305.
[11] A. Grassi, A. Zambelli, L. Resconi, E. Albizzati, R. Mazzocchi, *Macromolecules* 21 (1988) 617; A. Grassi, P. Amendola, P. Longo, E. Albizzati, L. Resconi, R. Mazzocchi, *Gazz. Chim. Ital.* 118 (1988) 539.
[12] T. Tsutsui, A. Mizuno, N. Kashiba, *Makromol. Chem.* 190 (1989) 1177.
[13] B. Rieger, J. C. W. Chien, *Polymer Bull.* 21 (1989) 159; B. Rieger, X. Mu, D. T. Mallin, J. C. W. Chien, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.
[14] J. A. Ewen, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 6355; in T. Keii, K. Soga (Hrsg.): *Catalytic Polymerisation of Olefins*, Kohdansha Elsevier, Tokio 1986, S. 271.
[15] R. F. Jordan, R. E. LaPointe, C. S. Bajur, S. F. Echols, R. Willet, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 4111; R. F. Jordan, P. K. Bradley, N. C. Baenziger, R. E. LaPointe, *ibid.*, im Druck.
[16] M. Brookhart, M. L. H. Green, *J. Organomet. Chem.* 250 (1983) 395; M. Brookhart, M. L. H. Green, L. Wong, *Prog. Inorg. Chem.* 36 (1988) 1.

BUCHBESPRECHUNGEN

Buchbesprechungen werden auf Einladung der Redaktion geschrieben. Vorschläge für zu besprechende Bücher und für Rezessenten sind willkommen. Verlage sollten Buchankündigungen oder (besser) Bücher an folgende Adresse senden: Redaktion Angewandte Chemie, Postfach 101161, D-6940 Weinheim, Bundesrepublik Deutschland. Die Redaktion behält sich bei der Besprechung von Büchern, die unverlangt zur Rezension eingehen, eine Auswahl vor. Nicht rezensierte Bücher werden nicht zurückgesandt.

Der neue Römpf

Römpf Chemielexikon. 9. Auflage. Bd. 1: A–Cl. Herausgegeben von J. Falbe und M. Regitz. Thieme, Stuttgart 1989. XV, 762 S., geb. DM 198.00. – ISBN 3-13-734609-6

Neuer Verlag, neue Herausgeber, neues Autorenteam, neue Typographie – nur der eingeführte Markenname ist geblieben: „Römpf“. Wer die 8. Auflage (und vielleicht auch deren klugen und fleißigen, mit dem „Fonds“-Literaturpreis ausgezeichneten Herausgeber O.-A. Neumüller persönlich) kennt und schätzt, geht an ein so neues Werk mit ähnlichen Gefühlen heran, wie ein lutherischer Christ an eine neue Bibelübersetzung – und er wird wie dieser erleichtert feststellen, daß die Botschaft im neuen Gewand die gleiche geblieben ist. Zwar wird erst durch die tägliche Erfahrung im Laufe der Zeit bestätigt werden, was doch erste Tests schon nach

wenigen Wochen Nutzung des ersten Bandes erwarten lassen: daß der gerade auch in chemienahen Redaktionen täglich mehrmals erteilte Rat „schau doch mal im ‚Römpf‘ nach“ in Zukunft wie eh und je ein guter Rat sein wird.

Blättern wir ein wenig von A bis Cl (die letzte Eintragung in Band 1 sind „Cluster-Verbindungen“, ein überzeugendes Beispiel für die Aktualität der benutzten Quellen: die zitierte Literatur stammt hier fast durchweg aus den achtziger Jahren, die jüngsten Zitate sind von 1988). – Schon auf Seite 5 ff. stoßen wir gegenüber der letzten Auflage auf Schwerpunktverschiebungen, die entweder die Veränderung der Probleme oder die veränderte Interessenlage der Autoren oder beides signalisieren: Dem Abfall und allem, was damit zusammenhängt (neun Stichworte) sind statt 1 1/2 jetzt vier Spalten gewidmet, davon eine ganze dem „Abfallrecht“. Dabei werden wir – ohne jede Einschränkung! – belehrt, daß Abfall-Vermeidung Vorrang habe vor Abfall-Verwertung, diese wieder vor Abfallbeseitigung. Merkwürdigweise hat dem gegenüber das „Abwasser“ Raum abtreten müssen, und die Literaturangaben wurden auf ein Minimum reduziert; vielleicht wird dies durch die reichlichen Querverweise auf spätere Bände wieder ausgeglichen.

Ein beliebtes Stichwort zur Überprüfung der Seriosität von Chemiebüchern für einen breiteren Kreis von Chemikern ist die Aromatizität, und hier wie auch bei anderen „theoretischen“ Stichwörtern mag die Aufgabenverteilung auf eine größere Zahl spezialisierter Autoren Früchte getragen haben: Der Text ist übersichtlicher und konziser geworden, wobei sicher auch eine Rolle spielt, daß über solche Begriffe heute nicht mehr so verbissen diskutiert wird wie noch vor zehn oder zwanzig Jahren, als man auf diesem Gebiet nach Wahrheit fragte.

Bei einem so weitläufigen Stichwort wie „Arzneimittel“ fällt die Reduktion der früher recht unübersichtlichen Literaturwüste auf wenige Schlüsselzitate positiv auf.