

- [13] Korreliert als **14b**-Methylester mit einem aus (*R*)-Milchsäure gewonnenen Präparat.
- [14] Zur Bestimmung des *ee*-Wertes wurden die Säuren **14** zunächst mit Diazomethan in ihre Methylester überführt und diese anschließend mit 5–8 Mol-% Tris-[(hepta-fluorpropylhydroxymethylen)-(D)-campherato]europium(III) ( $\text{Eu}(\text{hfpca})_3$ ) an einem 300 MHz-NMR-Spektrometer anhand des  $\alpha$ -H-Signals vermessen. Die Absorptionsbanden sind aufgrund von Amid-/Z-Isomerie jeweils verdoppelt. Die enantiomeren (*S*)-**14**-Methylester waren in keiner Probe nachweisbar.
- [15] Theoretische Studie zur Carboxylierung: E. Kaufmann, S. Sieber, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 4005–4008.
- [16] D. Hoppe, A. Carstens, T. Krämer, *Angew. Chem.* **102** (1990) 1455; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **29** (1990) Nr. 12.
- [17] Gaschromatographisch bestimmt am Alkohol **18** als (–)-(*S*)-Phenylethylurethan, Verhältnis 98:2; W. H. Pirkle, M. S. Hoekstra, *J. Org. Chem.* **39** (1974) 3904–3906.

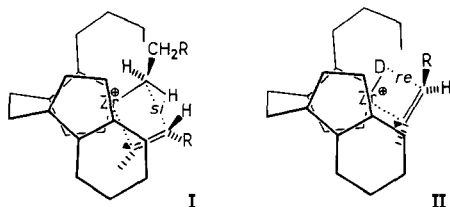
## Isotopeneffekte bei der $\alpha$ -Olefineinschiebung in Zirconocen-Polymerisationskatalysatoren: Hinweise auf einen Übergangszustand mit $\alpha$ -agostischer Wechselwirkung\*\*

Von Helmuth Krauledat und Hans-Herbert Brintzinger\*

In memoriam Piero Pino

Chirale *ansa*-Zirconocen-Komplexe ergeben nach Aktivierung mit Methylalumoxan (MAO) Katalysatoren für die stereospezifische Polymerisation von  $\alpha$ -Olefinen<sup>[1]</sup>. Ein brauchbares Modell für den stereochemischen Verlauf dieser Katalyse wurde von Pino et al.<sup>[2]</sup> aus Untersuchungen über die MAO-aktivierte Hydrooligomerisierung von Olefinen in Gegenwart von  $\text{H}_2$  durch das enantiomerenreine *ansa*-Zirconocen (*R*)-[Ethylen-bis(4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)]zirconiumdichlorid (*R*)-**1** abgeleitet. Die absolute Konfiguration des Hydrotrimers entsprach einem Reaktionsverlauf, bei dem die  $\text{CH}_2\text{R}$ -Alkylkette der  $\text{ZrCH}_2\text{CH}_2\text{R}$ -Einheit in ein offenes Segment des Ligandengerüsts zeigt; für das Olefin ergibt sich diejenige enantiofaciale Orientierung<sup>[3]</sup> – *si* für den (*R*)-konfigurierten Komplex – die die beiden Alkylsubstituenten an der entstehenden C-C-Bindung in *trans*-Position zueinander platziert (**I**). Dieses Modell wurde kürzlich von Kaminsky et al.<sup>[4]</sup> in einer Untersuchung über enantioselektive Olefin-Oligomerisierungen mit diesem Katalysatorsystem bestätigt.

Die umgekehrte Olefin-Orientierung hingegen – *re* für *R*-**1** (**II**) – ergab sich aus der vorherrschenden Produktkonfigura-



[\*] Prof. Dr. H.-H. Brintzinger, Dipl.-Chem. H. Krauledat  
Fakultät für Chemie der Universität  
Postfach 5560, W-7750 Konstanz

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Volkswagen-Stiftung und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken der BASF AG (Ludwigshafen) für Chemikalienspenden, Prof. Dr. G. Fink (Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr) für Gaschromatographie (GC)-Trennungen, Dr. H. Rüegger und Dr. D. Moskau (Spectrospin AG, Fällanden, Schweiz) für D-NMR-Spektren sowie Prof. J. E. Bercaw, Dr. W. E. Piers und Prof. R. H. Grubbs (California Institute of Technology, Pasadena, USA) für die Mitteilung unveröffentlichter Resultate [13] und für hilfreiche Diskussionen.

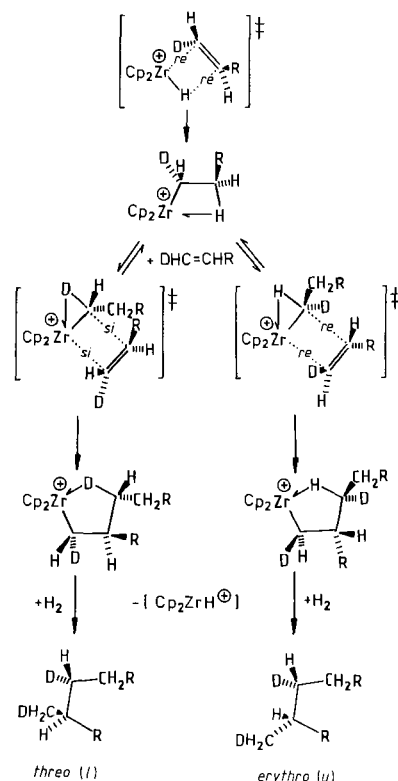
tion bei der durch (*R*)-**1**-katalysierten  $\alpha$ -Olefin-Deuterierung<sup>[5]</sup>; hier gelangt der Olefinsubstituent offenbar in die Position, die in **I** die  $\text{CH}_2\text{R}$ -Alkylkette einnimmt.

Um diese Modelle zu überprüfen, haben wir die Zirconocen/MAO-katalysierte Hydrodimerisierung von *trans*-1-Deuterio-1-hexen untersucht: Das Hydrodimerisierungsprodukt 6-Deuterio-5-deuteriomethylundecan **2** muß hierbei durch zwei aufeinanderfolgende Olefineinschiebungen und die abschließende Hydrogenolyse als *threo*-Isomer anfallen, wenn beide Einschiebungen mit entgegengesetzter enantiofacialer Olefin-Orientierung erfolgen. Das *erythro*-Isomer von **2** hingegen entsteht bei zwei Einschiebungen mit gleicher enantiofacialer Olefin-Orientierung.

Eine solche Hydrodimerisierung (mit 0.1 Mol-% rac-**1**, durch MAO (200:1) aktiviert, unter 20–15 atm  $\text{H}_2$  bei –5 °C durchgeführt) ergibt ca. 10% 1-Deuteriohexan, 5% Hydrodimer **2** und 85% höhere Hydrooligomere<sup>[6]</sup>. Im D-NMR-Spektrum von **2** finden sich die Signale des *threo* ( $\delta = 1.09$ ) und des *erythro* ( $\delta = 1.28$ ) Diastereomere in einem Verhältnis von  $(2.30 \pm 0.03):1$ <sup>[7]</sup>. Mit (*Z*)- anstelle von (*E*)-1-Deuterio-1-hexan ist dieses Verhältnis zu  $1:(2.55 \pm 0.1)$  zugunsten des *erythro*-Isomers invertiert. Diese Befunde bestätigen, daß die Olefineinschiebungen in Zr–H- und Zr–CHDCH<sub>2</sub>R-Einheiten mit entgegengesetzter enantiofacialer Orientierung erfolgen.

Für die Katalyse derselben Reaktionen durch MAO-aktiviertes  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrCl}_2$  würde man erwarten, daß dieser achirale Katalysator keine enantiofaciale Bevorzugung der beiden Olefineinschiebungen bewirken kann. Mehrere Wiederholungen dieses Experiments ergaben jedoch stets einen signifikanten Überschuß an *erythro*-Produkt mit *threo*/*erythro*-Verhältnissen von  $1:(1.30 \pm 0.03)$ <sup>[8]</sup>.

Dieses überraschende Ergebnis läßt sich, einem Gedankengang von Grubbs et al.<sup>[9]</sup> folgend, entsprechend Schema 1 erklären: Die asymmetrische Anordnung der H- und D-



Schema 1. Reaktionswege mit alternativen  $\alpha$ -agostischen Übergangszuständen zur Bildung von *threo*-**2** (links) und *erythro*-**2** (rechts) durch zwei aufeinanderfolgende Einschiebungen von (*E*)-1-Deuterio-1-hexen mit entgegengesetzten bzw. gleichen Olefin-Orientierungen.

Atome am  $\alpha$ -C-Atom des ersten Einschleibungsprodukts muß die Olefinorientierung beim zweiten Einschleibungsschritt durch einen primären kinetischen Isotopeneffekt<sup>[10]</sup> beeinflussen, wenn die  $\text{ZrCHDCH}_2\text{R}$ -Gruppe im Übergangszustand der Einschleibungsreaktion eine  $\alpha$ -agostische Verbrückung – entweder zu  $\text{Zr} \leftarrow \text{H} - \text{CD} - \text{CH}_2\text{R}$  oder zu  $\text{Zr} \leftarrow \text{D} - \text{CH} - \text{CH}_2\text{R}$  – ausbildet. Eine Bevorzugung von H- im Vergleich zu D-Atomen in der agostischen Brückenposition und eine bevorzugte *trans*-Anordnung der Alkylgruppen an der neu entstehenden C-C-Bindung würden dann zu der beobachteten, bevorzugt gleichsinnigen Orientierung von (*E*)-1-Deuterio-1-hexen für die beiden Einschleibungsschritte führen.

Eine strikte *trans*-Anordnung der beiden Alkylgruppen und eine um  $500 - 600 \text{ J mol}^{-1}$  niedrigere Energie einer Metall-H-C- gegenüber einer Metall-D-C-Verbrückung, wie sie z. B. für  $[\text{HOS}_3(\text{CO})_{10}\text{CH}_2\text{D}]$  aus der temperaturabhängigen  $^1\text{H}$ -NMR-Verschiebung der  $\text{CH}_2\text{D}$ -Gruppe bestimmt wurde<sup>[11]</sup>, läßt nach Schema 1 genau das beobachtete *threo/erythro*-Verhältnis von 1:1.3 erwarten. Die Aussage von Schema 1 wird weiter belegt durch die Beobachtung, daß die  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ -katalysierte Hydrodimerisierung von (*Z*)-1-Deuterio-1-hexen das gleiche *threo/erythro*-Verhältnis ergibt, wie das (*E*)-Isomer. Dies belegt die chemische Äquivalenz der beiden  $\alpha$ -H/D-Positionen im ersten Einschleibungsprodukt und unterscheidet den bei dieser achiralen Katalyse auftretenden Isotopeneffekt von dem – am invertierten Diastereomerenverhältnis für (*E*)- und (*Z*)-deutrieres Hexen erkennbaren – Stereotopieeffekt beim chiralen Katalysator 1.

Der Vorschlag, daß Olefineinschiebungen bei der Ziegler-Natta-Katalyse einen Übergangszustand mit  $\alpha$ -agostischer Verzerrung des wandernden Alkylrestes durchlaufen, geht auf Brookhart und Green<sup>[12]</sup> zurück. Die hier beschriebenen Beobachtungen sind ein erster experimenteller Beleg für einen solchen  $\alpha$ -agostischen Übergangszustand bei der Zirconocen-katalysierten Olefin-Polymerisation<sup>[13]</sup>.

### Experimentelles

(*E*)-1-Deuterio-1-hexen: Umsetzung von 1-Hexin mit 1 Äquiv. Diisobutylaluminiumhydrid in Toluol bei  $0^\circ\text{C}$ , Spaltung mit  $\text{D}_2\text{O}$  und fraktionierende Destillation [G. Wilke, H. Müller, *Justus Liebig's Ann. Chem.* 629 (1960) 222; G. Zweifel, R. L. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 6678]; das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (Dublett von Triplets,  $\delta = 4.98$ ,  $^3J = 17.1$ ,  $^4J = 1.5 \text{ Hz}$ , 1H; symmetrisches Multipl.  $\delta = 5.82$ , 1H [14]) zeigt (*E*)-1-Deuterio-1-hexen als einziges Olefin. (*Z*)-1-Deuterio-1-hexen:  $\text{H}_2\text{O}$ -Spaltung des Hydroaluminierungsproduktes von 1-Deuterio-1-Hexin [G. W. Kabalka, R. J. Newton, J. Jacobus, *J. Org. Chem.* 43 (1978) 1567] ( $^1\text{H}$ -NMR: Dublett,  $\delta = 4.91$ ,  $^3J = 10.4 \text{ Hz}$ ; Multipl.,  $\delta = 5.80 \text{ Hz}$ ). Beimengungen von 15% [*D*]<sub>2</sub>Hexan, 10% Toluol und 5% [*D*]<sub>1</sub>Butan stören weder bei der Katalysereaktion noch bei der Isolierung des Hydrodimers 2; Spuren von 1-Hexin müssen durch mehrstündiges Rühren mit lösungsmittelfreiem *n*-Butyllithium und anschließende Destillation entfernt werden.

Hydro-Dimerisierungen: 3.5 mL (33 mmol) (*E*)- oder (*Z*)-1-Deuterio-1-hexen, 430 mg MAO (6.6 mmol  $\text{CH}_3\text{AlO}$ , Schering AG,  $M_r \approx 1300$ , in 4.5 mL Toluol) und 33  $\mu\text{mol}$  rac-1 oder  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrCl}_2$  in 0.5 mL Toluol wurden unter  $\text{N}_2$  in einen 50 mL-Autoklaven transferiert und bei  $-5^\circ\text{C}$  einem Anfangs- $\text{H}_2$ -Druck von 20 bzw. 15 atm ausgesetzt. Während 16–20 h fiel der  $\text{H}_2$ -Druck um ca. 5 atm. Nach Reaktionsabbruch mit 10 mL 1.5 M Salzsäure und Abtrennung der organischen Phase wurde 2 durch fraktionierende Destillation isoliert; ein schwaches D-NMR-Signal von 6,7-[*D*]<sub>2</sub>*n*-Dodecan ist gerade noch auflösbar vom nächstliegenden *erythro*-2-Signal.

Eingegangen am 5. Juli 1990 [Z 4051]

[1] 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.

[2] P. Pino, P. Cioni, J. Wei, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 6189; P. Pino, P. Cioni, M. Galimberti, J. Wei, N. Piccolrovazzi, in W. Kaminsky, H. Sinn (Hrsg.): *Transition Metals and Organometallics as Catalysts for Olefin Polymerisation*, Springer, Berlin 1988, S. 269.

- [3] Die *re-/si*-Bezeichnungen beziehen sich durchweg auf  $\text{R} \geq \text{C}_2\text{H}_5$ ; sie kehren sich für 1-deutierete  $\alpha$ -Olefine um.
- [4] W. Kaminsky, A. Ahlers, N. Möller-Lindenhof, *Angew. Chem.* 101 (1989) 1304; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 1216.
- [5] R. Waymouth, P. Pino, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 4911; P. Pino, M. Galimberti, *J. Organomet. Chem.* 370 (1989) 1.
- [6] Bestimmt durch GC mit Toluol als innerem Standard. Unter 100 atm  $\text{H}_2$  sind die jeweiligen Ausbeuten 61%, 10% und 29%. Diese Reaktion ergibt für 2 das gleiche *threo/erythro*-Verhältnis (2.30:1) wie die Reaktion bei 20 atm  $\text{H}_2$ .
- [7] Gemessen in  $\text{C}_6\text{H}_6$ -Lösung, relativ zu  $\delta(\text{C}_6\text{H}_5\text{D}) = 7.15$  auf Bruker-AMX-600- und AMX-500-NMR-Spektrometern bei 92.1 bzw. 76.8 MHz mit Breitband- $^1\text{H}$ -Entkopplung. Zuordnung des Signals bei  $\delta = 1.09$  zum *threo*- und desjenigen bei  $\delta = 1.28$  zum *erythro*-Isomer von 2 aufgrund der jeweils entsprechenden D-NMR-Verschiebungen für die *threo*- ( $\delta = 1.07$ ) und *erythro*- ( $\delta = 1.28$ ) Isomere von 2-Deuterio-3-methylpentan, die durch Hydroborierung und anschließende Deuteriolyse mit  $\text{CH}_3\text{COOD}$  aus den (*Z*)- bzw. (*E*)-Isomeren von 3-Methyl-2-penten erhalten wurden (siehe G. W. Kabalka, R. J. Newton, J. Jacobus, *J. Org. Chem.* 44 (1979) 4185).
- [8] Diese Reaktion liefert 35% 1-Deuteriohexan, 45–50% 2 und 15–20% Hydrotrimer und Hydrooligomere.
- [9] L. Clawson, J. Soto, S. L. Buchwald, M. L. Steigerwald, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 3377.
- [10] Für sekundäre (z. B. sterische) Isotopeneffekte sind kleinere Werte zu erwarten; siehe beispielsweise L. Melander, W. H. Saunders, Jr.: *Reaction Rates of Isotopic Molecules*, New York 1980, S. 189.
- [11] R. B. Calvert, J. R. Shapley, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 7726.
- [12] 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.
- [13] Ein ähnlicher kinetischer Isotopeneffekt aufgrund einer  $\alpha$ -CHD-Asymmetrie wurde für die Hydrocyclisierung von (*E,E*)-1,6-Dideuterio-1,5-hexadien zu 2-Deuterio-1-deuteriomethylcyclopentan beobachtet, für die ein achiraler Scandiocen-Katalysator bei  $-10^\circ\text{C}$  ein *cis/trans*-Verhältnis von 1:1.26 ergab (J. E. Bercaw, W. E. Piers, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck). In einer Untersuchung über die analoge Cyclisierung mit MAO-aktiviertem  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrCl}_2$  als Katalysator fanden wir ein *cis/trans*-Verhältnis von  $1.01 \pm 0.02$ , d. h. keinen Hinweis auf eine  $\alpha$ -agostische Wechselwirkung. Ein *cis/trans*-Verhältnis von 1.0 wurde auch für die  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ -induzierte stöchiometrische Cyclisierung von  $\text{Cp}_2\text{TiCl-CH}_2\text{-(CH}_2)_3\text{-CH=CH}_2$  zu  $\text{Cp}_2\text{TiCl-CH}_2\text{-CH-(CH}_2)_3\text{-CHD}$  beschrieben [9].
- [14] Asahi Research Center: *Handbook of Proton NMR-Spektren and Data*, Vol. 2, Academic Press, London 1985, S. 115.

### Organoosmiumoxide – gezielte Synthesen und Strukturen\*\*

Von Wolfgang A. Herrmann\*, Stefan J. Eder, Paul Kiprof, Kristin Rypdal und Petra Watzlowik

Für die wenig erschlossenen metallorganischen Oxide<sup>[1]</sup> zeichnet sich eine Anwendbarkeit in der Homogen- und Heterogenkatalyse ab. Beispiele sind Oxidation und Metathese von Olefinen sowie die Aldehyd-Olefinierung<sup>[2]</sup>. Die Synthese von Verbindungen der allgemeinen Formel  $\text{R}_m\text{M}_n\text{O}_x$  war bisher meist dem Zufall überlassen, denn die gängigen Oxid- und Halogenid-Vorstufen sind wegen ihrer hohen Oxidationskraft nicht ohne Probleme alkylierbar. Eine Ausnahme ist die Methylierung von Dirheniumheptaoxid<sup>[3]</sup>, die aber schon auf das nahe verwandte Osmiumtetraoxid nicht übertragbar ist. Am Beispiel osmiumorgani-

[\*] Prof. Dr. W. A. Herrmann, S. J. Eder, P. Kiprof, P. Watzlowik Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München Lichtenbergstraße 4, W-8046 Garching  
Dr. K. Rypdal[+] Department of Chemistry, University of Oslo P. O. Box 1033 Blindern, N-0315 Oslo 3 (Norwegen)

[+] Elektronenbeugungsanalyse

[\*\*] Mehrfachbindungen zwischen Hauptgruppenelementen und Übergangsmetallen, 84. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie (Doktorandenstipendium für S. J. E.) und die Deutsche Forschungsgemeinschaft gefördert – 83. Mitteilung: I. A. Degnan, W. A. Herrmann, E. Herdtweck, *Chem. Ber.* 123 (1990) 1347.