

13.69%, N 8.27%; Viskosität [η] = 91.7 mL g⁻¹, $k_H = 0.28$; ¹H-NMR (300 MHz, HOD)[7]: δ = 1.29 (m, 14H; H-c bis H-f), 1.65 (m, 4H; H-b), 3.00 (t, ³J(H,H) = 7.8 Hz, 4H; H-a); ¹³C-NMR (75.46 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 27.4 (C-c), 29.6 (C-d, e, f), 30.2 (C-b), 50.2 (C-a); IR (CHCl₃-Film): ν [cm⁻¹] = 3273 (N-H), 2920 (C-H), 1463 (C-H), 1128 (C-N).

2b: Analog zu **2a** werden aus 6.0 g Poly(trimethylenecandisäurediamid)[14] 5.04 g (95%) **2b** als weißes Pulver mit Fp = 86 °C erhalten; Elementaranalyse: C 73.40%, H 13.05%, N 12.91%, berechnet für C₁₃H₂₈N₂: C 73.52%, H 13.29%, N 13.19%; Viskosität (siehe **2a**): [η] = 81.8 mL g⁻¹, $k_H = 0.18$; ¹H-NMR (HOD)[7]: δ = 1.30 (m, 12H; H-c bis H-e), 1.66 (m, 4H; H-b), 2.09 (m, 2H; H-B), 3.03 (t, ³J(H,H) = 7.7 Hz, 4H; H-a), 3.11 (t, ³J(H,H) = 7.9 Hz, 4H; H-A); ¹³C-NMR (CDCl₃, TMS): δ = 27.4 (C-c), 29.6 (C-d, e), 30.2 (C-b), 30.5 (C-B), 48.6 (C-A), 50.2 (C-a); IR (CHCl₃-Film): ν [cm⁻¹] = 3273 (N-H), 2919 (C-H), 1467 (C-H), 1129 (C-N).

4a: 0.13 g (0.77 mmol) **2a** und 1.12 g (1.16 mmol) **1a** werden in 20 mL Puffer[7] gelöst und 24 h bei 20 °C gerührt. Anschließend wird die Lösung mit NaHCO₃ auf pH 6.3 eingestellt und in kleinen Portionen 0.286 g (1.6 mmol) **3** (Aldrich) zugegeben. Dabei wird durch Zugabe von NaHCO₃ der pH-Wert zwischen 5.7 und 6.4 eingestellt. Nach 16 h wird auf 50 mL aufgefüllt und bis zur Konstanz des Drehwertsignals (24 h) gegen 2proz. Essigsäure und für 2 h gegen Wasser dialysiert[12] und gefriergetrocknet. Ausbeute 0.148 g (71%), weißer Feststoff, Elementaranalyse: C 63.23%, H 10.38%, N 4.99%, berechnet für (C₁₁H₂₃N)₂(C₃₆H₆₀O₃₀)_{0.1}(C₆H₄NO)_{0.025}(C₂H₄O)_{0.5}: C 63.21%, H 10.47%, N 4.80%; ¹H-NMR (HOD)[7]: δ = 1.30 (m, 13.6H; H-c bis H-f), 1.50 (m, 0.4H; H-c'), 1.65 (m, 3.6H; H-b), 1.75 (m, 0.4H; H-b'), 1.95 (s, 1.5H; Acetat), 3.00 (t, ³J(H,H) = 7.7 Hz, 3.6H; H-a), 3.10 (m, 0.4H; H-a'), 3.67 (m, 1.2H; H-2', H-4'), 3.85 (m, 1.8H; H-3', H-5', H-6'), 5.09 (m, 0.6H; H-1'), 7.6, 8.0, 8.6 (3m, 0.1H; Nicotinoyl).

4b: 0.29 g (1.37 mmol) **2b** und 4 g (4.1 mmol) **1a** werden in 20 mL Puffer[7] gegeben und 14 d bei 20 °C gerührt. Anschließend werden in kleinen Portionen 0.79 g (4.4 mmol) **3** zugegeben. Dabei wird durch Zugabe von 5 M KOH der pH-Wert zwischen 5 und 7 eingestellt. Nach 16 h wird entsprechend **4a** aufgearbeitet. Ausbeute 0.565 g (43%), weißer Feststoff, Elementaranalyse: C 48.94%, H 7.43%, N 3.11%, berechnet für (C₁₃H₂₈N₂)₂(C₃₆H₆₀O₃₀)_{0.67}·(C₆H₄NO)_{0.25}(C₂H₄O)₂: C 50.65%, H 7.70%, N 3.12%; ¹H-NMR (HOD)[7]: δ = 1.29, 1.50, 1.65, 1.75 (4m, 16H; H-b', H-c, H-b bis H-e), 1.95 (s, 6H; Acetat), 2.08 (m, 2H; H-B), 3.00, 3.10 (2m, 5.6H; H-a, H-A, H-a'), 3.2–3.5 (m, 2H; -CH₂-NR-C=O), 3.67 (m, 8H; H-2', H-4'), 3.86 (m, 12H; H-3', H-5', H-6'), 5.09 (m, 4H; H-1'), 7.60 (m, 0.25H; Nic.), 7.95 (m, 0.25H; Nic.), 8.62 (m, 0.5H; Nic.). Nic. = Nicotinoyl.

Eingegangen am 14. August 1991 [Z 4872]

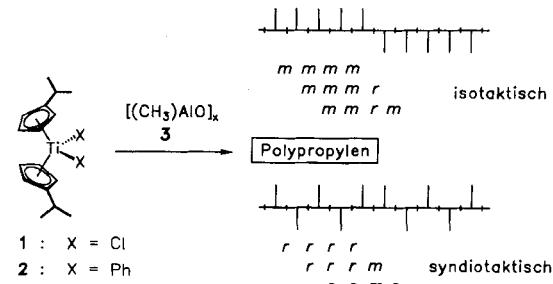
- [1] F. Cramer, *Chem. Ber.* **1951**, *84*, 851–854; F. Cramer, F. M. Henglein, *ibid.* **1957**, *90*, 2567–71; F. Cramer, *Einschlußverbindungen*, 1. Aufl., Springer, Heidelberg, **1954**, S. 1–113.
- [2] Einen Überblick liefert: J. Szegedi, *Cyclodextrin Technology in Topics in Inclusion Science* (Hrsg.: J. E. D. Davies), Kluwer, Dordrecht, **1988**.
- [3] O. S. Tee, M. Bozzi, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7815–7816; H.-J. Schneider, N. K. Sangwan, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 924–925; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 896.
- [4] R. I. Gelb, L. M. Schwartz, D. A. Laufer, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 5875–5879; B. Klingert, G. Rihs, *Organometallics* **1990**, *9*, 1135–1141.
- [5] Einige Synthesen von Rotaxanen: Erste Synthese eines Rotaxans: I. T. Harrison, S. Harrison, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 5723–5724. Hauptketten-Polyrotaxane: N. Ogata, K. Sanui, J. Wada, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* **1976**, *14*, 459–62; H. W. Gibson, P. Engen, P. Leavalier, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.)* **1988**, *29*, 248–9. Seitenketten-Polyrotaxan: M. Born, H. Ritter, *Makromol. Chem. Rapid. Commun.* **1991**, *12*, 471–476.
- [6] Analog zu T. Perner, R. C. Schulz, *Br. Polym. J.* **1987**, *19*, 181–188.
- [7] Lösungsmittel: 0.1 M Natriumacetat-Puffer, pH = 4.6.
- [8] P_n wurde durch Dampfdruckosmometrie (Knauer) in CHCl₃, P_w durch Gelpermeationschromatographie (Säulen: TSKGPW von Toyo Soda) in 0.5 M Natriumacetat-Puffer/Acetonitril 80/20 (v/v) bestimmt.
- [9] H. Saito, H. Yonemura, H. Nakamura, T. Matsuo, *Chem. Lett.* **1990**, 535–538.
- [10] D. J. Wood, F. E. Hruska, W. Saenger, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 1735–40.
- [11] D.h. die Signalhöhe ist auf >95% des Endwerts angestiegen.
- [12] Die Dialyse erfolgte bei 20 °C in 2proz. Essigsäure mit einem Hohlfasermembranmodul (Reichelt, Thomapor LD-OC02). Die Polymerlösung (50 mL) wurde mit einer Schlauchpumpe (Fluß 8.5 mL min⁻¹) umgepumpt. Der Drehwert wurde kontinuierlich mit einem Polarimeter (IBZ-Meßtechnik, Braunschweig, Drift <0.002° pro Tag) gemessen.
- [13] D. h. die Cyclodextrinkonzentration ist auf <5% des Anfangswerts abgesunken.
- [14] Synthese analog W. R. Sorenson, *J. Chem. Educ.* **1965**, *42*, 8–12.

Selektivitätskontrolle durch Temperaturvariation bei der Bildung von isotaktischem versus syndiotaktischem Polypropylen an einem Titanocen/Alumoxan-Katalysator **

Von Gerhard Erker* und Cornelia Fritze

Die syndioselektive Polymerisation von α -Olefinen an beispielsweise Vanadiumkatalysatoren erfolgt vermutlich nach einem anderen Mechanismus (2-1-Insertion) als an Ziegler-Katalysatoren^[11]. In einigen wenigen Fällen ist aber auch bei homogenen Katalysatorsystemen auf der Basis von Gruppe-4-Metallocenen, bei denen die Olefin-C-C-Verknüpfung auf herkömmliche Weise (1-2-Insertion) erfolgt, z.B. syndiotaktisches Polypropylen erhalten worden^[22]. Bisher wurde versucht, die im Ausnahmefall beobachtete syndioselektive Propenpolymerisation an solchen Katalysatoren, die sonst in der Mehrzahl isotaktisches Polypropylen liefern, durch besondere Struktur/Selektivitätsmerkmale zu erklären. Es wurde dabei oftmals nicht hinreichend beachtet, daß die Selektivität miteinander konkurrierender Prozesse prinzipiell stark temperaturabhängig sein kann. Nur wenn der Einfluß der Reaktionstemperatur bestimmt wurde, kann es sinnvoll sein, Relationen zwischen der Struktur des Katalysatorsystems und den erzielten Selektivitäten zu diskutieren. Bei unseren Arbeiten mit homogenen Titanocen/Alumoxan-Propenpolymerisationskatalysatoren, die sich von achiralen gewinkelten Metallocenkomplexen ableiten und bei denen deshalb die Stereokontrolle der C-C-Verknüpfung nur durch das chirale Ende der wachsenden Polymerkette am aktiven Metallzentrum (Kettenendkontrolle, chain end control) erfolgt^[3], haben wir jetzt ein Beispiel gefunden, bei dem sich der Wechsel von dominierender Bildung von isotaktischem zu syndiotaktischem Blockpolymer allein durch die Änderung der Reaktionstemperatur bewerkstelligen läßt.

Wir haben Isopropylcyclopentadienyllithium mit einem halben Moläquivalent TiCl₄ zu [(C₅H₄iPr)₂TiCl₂] **1** umgesetzt. Dessen Reaktion mit zwei Moläquivalenten PhLi in Ether lieferte [(C₅H₄iPr)₂TiPh]₂ **2**. Die Aktivierung von **2** mit einem großen Überschuß an Methylalumoxan **3** in Toluol/Propen (5:1) bei –50 °C lieferte einen aktiven homogenen Ziegler-Katalysator für die Propenpolymerisation (Schema 1)^[4]. Es wurde wie bei der analogen Propenpoly-



Schema 1.

merisation an [Cp₂TiPh]₂/3 nach Ewen^[3] ein isotaktisches Blockpolymer erhalten. Das am System **2/3** bei –50 °C erhaltenen Polypropylen PP1 ($\bar{M}_n \approx 16000$) wurde durch eine statistische Analyse der ¹³C-NMR-Methysignale (Penta-

[*] Prof. Dr. G. Erker, Dipl.-Chem. C. Fritze
Organisch-chemisches Institut der Universität
Corrensstraße 40, W-4400 Münster

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

denanalyse) stereochemisch charakterisiert. Die Methylenregion im ^{13}C -NMR-Spektrum von PP1 (Abb. 1) weist neben dem dominierenden isotaktischen *mmmm*-Pentadensignal Methylsignale von *mmmr*- und *mmrm*-Einheiten im Intensitätsverhältnis von ca. 1:1 auf. Dies charakterisiert die

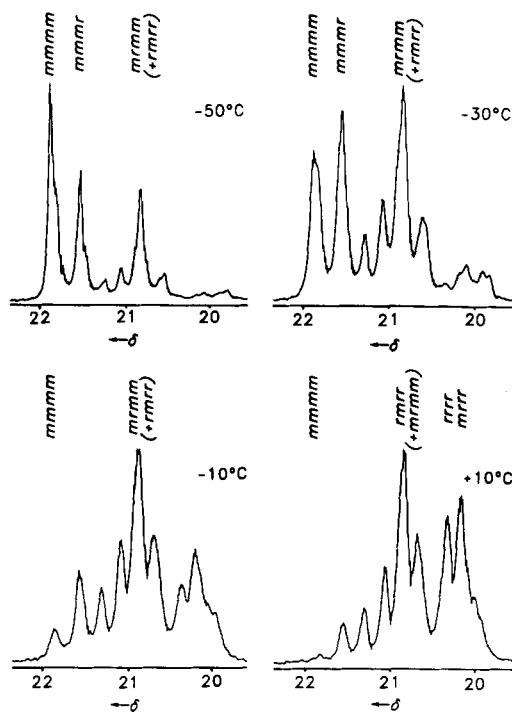


Abb. 1. ^{13}C -NMR-Spektren (Methylpentaden) von Polypropylenen (PP1-PP4) erhalten an 2/3-Katalysatoren bei -50°C , -30°C , -10°C und $+10^\circ\text{C}$.

Fehlerstruktur des stereoregulären Polymers (isotaktisches Blockpolymer, siehe Schema 1) als Konsequenz einer Kettenendkontrolle: Ein zufällig auftretender Fehler wird nicht korrigiert, sondern pflanzt sich solange fort, bis ein weiterer „falscher“ Einbau des prochiralen Olefins in die wachsende Kette erfolgt. Die Intensitätsverteilung der zehn ^{13}C -NMR-Pentadensignale von PP1 lässt sich sehr treffend mit einer Bernoulli-Statistik beschreiben, bei der als bestimmender statistischer Faktor σ die Wahrscheinlichkeit der Bildung einer *meso*-ähnlichen Diade (*m*) beim Einbau eines Propen-Monomers durch formale Insertion in die Metall-Kohlenstoff-Bindung des aktiven Katalysatorzentrums angegeben wird. Bei reiner Kettenendkontrolle werden die drei möglichen Grenzfälle (isotaktisch: $\sigma = 1$; ataktisch: $\sigma = 0.5$; syndiotaktisch: $\sigma = 0$) durch diesen einen statistischen Parameter korrekt wiedergegeben. Für das an 2/3 bei -50°C gebildete Polypropylen PP1 beträgt $\sigma = 0.80$; das entspricht einer mittleren isotaktischen Blocklänge [$\langle m \rangle_{n,\sigma} = (1 - \sigma)^{-1}$] von ca. fünf Monomereinheiten^[5].

Die Polymerisation mit dem Katalysatorsystem 2/3 liefert erwartungsgemäß bei -30°C weniger isotaktisches Polypropylen (PP2: $\sigma = 0.69$, siehe Tabelle 1). Bei -10°C wird ein nahezu ataktisches Polymer erhalten (PP3: $\sigma = 0.48$). Der Trend zu kleineren σ -Werten setzt sich bei weiterer Temperaturerhöhung fort. Bei $+10^\circ\text{C}$ wird Polypropylen (PP4: $\sigma = 0.39$; $M_n \approx 12\,000$) erhalten, das bereits geringfügig syndiotaktisch ist. In der Methylenregion des ^{13}C -NMR-Spektrums (Abb. 1) zeigt sich dies am fast völligen Fehlen des *mmmm*-Resonanzsignals. Stattdessen ist die Intensität des *rrrr*-Signals deutlich erhöht und die Intensitäten der *rrrm*- und *rrmr*-Signale betragen angenähert 1:1, wie es für das Vorliegen eines merklich syndiotaktischen Blockpolymers zu

fordern ist (Schema 1). Die mittlere syndiotaktische Blocklänge von PP4 lässt sich zu ca. drei Monomereinheiten abschätzen.

In diesem System ändert sich der Reaktionsmechanismus beim temperaturbedingten Übergang der Bildung von isotaktischem zu syndiotaktischem Polypropylen prinzipiell nicht. Die mechanistische Einheitlichkeit dieses Reaktionssystems zeigt sich bei der logarithmischen Auftragung des Quotienten aus σ (\equiv Wahrscheinlichkeit der Bildung der „isotaktischen“ *m*-Diade) und $(1 - \sigma)$ (\equiv Wahrscheinlichkeit der Bildung der „syndiotaktischen“ *r*-Diade) gegen T^{-1} . Für den experimentell gut zugänglichen Temperaturbereich -50°C bis $+10^\circ\text{C}$ ergibt die Arrhenius-Auftragung eine Gerade (Abb. 2)^[6]. Wir haben für die vier Temperaturen die

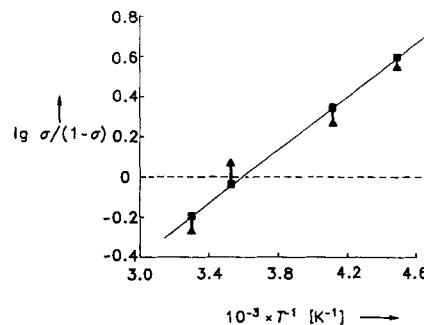


Abb. 2. Arrhenius-Plot der stereoselektiven Polypropenbildung: ■ 2/3-, ▲ 1/3-Katalysator.

Konkurrenzkonstanten $\sigma(1 - \sigma)^{-1}$ unabhängig durch einen zweiten Zugang zur gleichen katalytisch aktiven Spezies überprüft. Aus 1 und 3 im Überschuss erhält man ebenfalls einen aktiven Propenpolymerisationskatalysator. Die Aktivitäten dieses Systems sind zwar vom Katalysatorsystem 2/3 verschieden, die Selektivitäten sind jedoch praktisch die gleichen (Tabelle 1). Der aus den beiden unabhängigen Messungen (1/3 und 2/3) resultierende enge Vertrauensbereich (Abb. 2) zeigt an, daß die mit diesem notwendigerweise recht indirekten Verfahren bestimmten temperaturabhängigen Konkurrenzkonstanten $k_{\text{isotakt.}} \times (k_{\text{syndiotakt.}})^{-1}$ verlässlich sind.

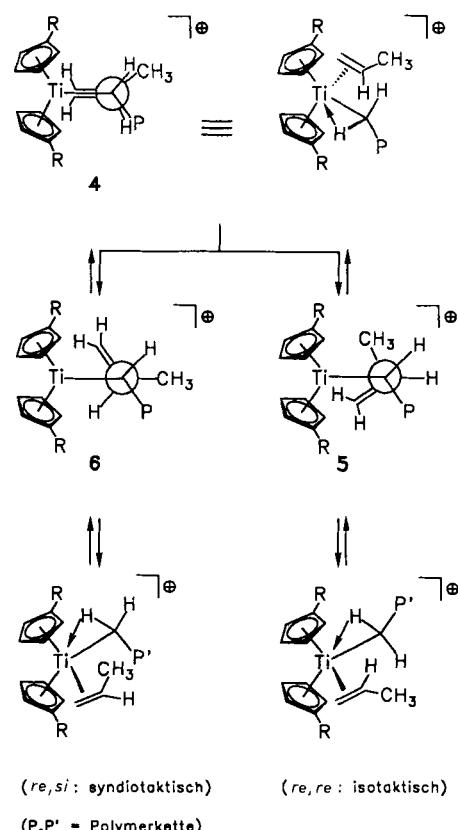
Tabelle 1. Vergleich ausgewählter Parameter bei der Propenpolymerisation mit den Metallocen/Methylalumoxan-Katalysatoren aus 1 (PP1-PP4) und 2 (PP1'-PP4').

PP	1	1'	2	2'	3	3'	4	4'
$T [\text{ }^\circ\text{C}]$	-50	-50	-30	-30	-10	-10	+10	+10
$[\text{Al}]/[\text{Ti}]$	500	240	360	230	500	270	290	270
a/a	110	160	180	510	230	240	180	250
σ	0.80	0.78	0.69	0.65	0.48	0.46	0.39	0.35

[a] Aktivität in $\text{g}[\text{PP}] \text{ g}[\text{Titankomplex}]^{-1} \text{ h}^{-1}$.

Wie kann man in einem mechanistisch einheitlichen Bild den temperaturabhängigen Wechsel der Bildung von isotaktischem und syndiotaktischem Polypropylen auf möglichst einfache Art erklären? Nach der gängigen Vorstellung zum Mechanismus der stereoselektiven Propenpolymerisation an homogenen Metallocen/Alumoxan-Katalysatoren^[7] lagert sich das prochirale α -Olefins an ein katalytisch aktives Alkylmetallocenyl-Kation^[8] so an, daß die Alkylgruppe am Olefin ($-\text{CH}_3$) und der α -Substituent des am Metallocen σ -ge-

bundenen Alkylrestes ($P =$ Polymerkette) *trans*-ständig sind (Zwischenprodukt **4** in Schema 2, dabei könnte eine α -agostische Wechselwirkung^[7a, d] einen effektiven Chiralitätstransfer vom Polymerkettenende zum reagierenden Zentrum bewirken). Folgt die 1-2-Insertion am Titanocenyl-Kation den üblichen Regeln des Ablaufs von nucleophilen Additionen an prochirale sp^2 -Kohlenstoffzentren, so ist eine Rotation des Olefins zur Minimierung sterischer Wechselwirkungen für die C-C-Verknüpfung anzunehmen^[9]. Dabei könnten konkurrierend miteinander die Zwischenprodukte **5** (*anti*-Orientierung von CH_3 und P) und **6** (CH_3 und P *gauche*-ständig) gebildet werden. Aus **5** führt die C-C-Verknüpfung unter Platzwechsel des Kohlenwasserstoffliganden an der $[(RCp)_2Ti]^+$ -Matrix zu einem Konformer, bei dem die nächste Olefinanlagerung mit gleicher relativer Topizität wie bei der Bildung von **4** erfolgen kann (*re, re* in Schema 2). Dies führt zu isotaktischem Polypropylen. Dagegen liefert der entsprechende Prozeß ausgehend von **6** direkt ein Konformer, bei dem die Anlagerung des Olefins mit entgegengesetzter Topizität (*si* folgend of *re* in Schema 2), also der Weg zum syndiotaktischen Polymer begünstigt sein sollte^[10].



Schema 2.

Die formale rechnerische Auswertung des Arrhenius-Plots dieses Reaktionssystems (Abb. 2) liefert Differenzen der Aktivierungsparameter der miteinander konkurrierenden Wege von $\Delta\Delta H^\ddagger = 2.9 \pm 0.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ und $\Delta\Delta S^\ddagger = -11 \pm 1 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Die Propenpolymerisation am Bis(isopropylcyclopentadienyl)titan/Alumoxan-Katalysator ist somit vermutlich ein weiteres Beispiel für die bei sehr schnellen Reaktionen häufigere Beobachtung, daß bei gegenläufigem Einfluß von Aktivierungsenthalpie und -entropie der konkurrierende Reaktionsweg mit der weniger negativen Akti-

vierungsentropie gegenüber der enthalpisch begünstigten Alternative bei hinreichender Erhöhung der Reaktionstemperatur dominierend werden kann^[6].

Eingegangen am 28. August 1991 [Z 4893]

- [1] Siehe beispielsweise: G. Natta, I. Pasquon, A. Zambelli, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 1488; Y. Takegami, T. Suzuki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1969**, *42*, 848; *ibid.* **1970**, *43*, 1484; A. Zambelli, C. Tosi, C. Sacchi, *Macromolecules* **1972**, *5*, 649; Y. Doi, *ibid.* **1979**, *12*, 1012; A. Zambelli, G. Allegra, *ibid.* **1980**, *13*, 42; A. Zambelli, P. Locatelli, A. Provasoli, D. R. Ferro, *ibid.* **1980**, *13*, 267; P. Locatelli, M. C. Sacchi, E. Rigamonti, A. Zambelli, *ibid.* **1984**, *17*, 123; Y. Doi, F. Nazawa, K. Soga, *Makromol. Chem.* **1985**, *186*, 2539; P. Ammendola, X. Shijing, *Gazz. Chim. Ital.* **1988**, *118*, 769, zit. Lit.
- [2] J. A. Ewen, R. L. Jones, A. Razavi, J. D. Ferrara, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6255; J. A. Ewen, M. J. Elder, R. L. Jones, S. Curtis, H. N. Cheng, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1990**, *56*, 439; V. Busico, P. Corradini, L. DeMartino, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1990**, *11*, 49; T. Asanuma, Y. Nishimori, M. Ito, N. Uchikawa, T. Shiomura, *Polym. Bull. (Berlin)* **1991**, *25*, 567; L. Cavallo, G. Guerra, M. Vacatello, P. Corradini, *Macromolecules* **1991**, *24*, 1784, zit. Lit.
- [3] a) J. A. Ewen, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6355; J. A. Ewen in *Catalytic Polymerization of Olefins* (Hrsg.: T. Keii, K. Soga), Kodansha/Elsevier, Tokyo, **1986**, S. 271; b) vergleiche B. Rieger, X. Mu, D. T. Mallin, M. D. Rausch, J. C. W. Chien, *Macromolecules* **1990**, *23*, 3559; J. C. W. Chien, B. Rieger, R. Sugimoto, D. T. Mallin, M. D. Rausch, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1990**, *56*, 535; G. Erker, R. Nolte, Y.-H. Tsay, C. Krüger, *Angew. Chem. 1989*, *101*, 642; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 628; G. Erker, R. Nolte, R. Aul, S. Wilker, C. Krüger, R. Noe, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7594.
- [4] H. Sinn, W. Kaminsky, *Adv. Organomet. Chem.* **1980**, *18*, 99.
- [5] Details der NMR-Analyse und der statistischen Bewertung: M. Farina, *Top. Stereochem.* **1987**, *17*, 1, zit. Lit.; R. A. Sheldon, T. Fueno, T. Tsutsugu, J. Kurukawa, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Lett.* **1965**, *3*, 23; F. A. Bovey, G. V. D. Tiers, *J. Polym. Sci.* **1960**, *44*, 173; Y. Inoue, Y. Itabashi, R. Chujo, Y. Doi, *Polymer*, **1984**, *25*, 1640.
- [6] a) B. Giese, *Acc. Chem. Res.* **1984**, *17*, 438, zit. Lit.; siehe auch: O. Exner, B. Giese, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 816; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 775; W. Linert, R. F. Jameson, *Chem. Soc. Rev.* **1989**, *18*, 477; O. Exner, *Prog. Phys. Org. Chem.* **1990**, *18*, 129; ein aktuelles Beispiel: N. A. Porter, D. M. Scott, I. J. Rosenstein, B. Giese, A. Veit, H. G. Zeitz, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1791; b) H. Pracejus, G. Kohl, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1969**, *722*, 1; H. Pracejus, *Fortschr. Chem. Forsch.* **1967**, *8*, 493; H. Buschmann, H.-D. Scharf, N. Hoffmann, P. Esser, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 480; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 477.
- [7] a) K. J. Ivin, J. J. Rooney, C. D. Stewart, M. L. H. Green, J. R. Mahtab, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1978**, 604; b) L. Clawson, J. Soto, S. L. Buchwald, M. L. Steigerwald, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3377; c) P. Pino, P. Cioni, J. Wei, *ibid.* **1987**, *109*, 6189; P. Pino, M. Galimberti, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *370*, 1; P. Corradini, G. Guerra, M. Vacatello, V. Villani, *Gazz. Chim. Ital.* **1988**, *118*, 173; R. Waymouth, P. Pino, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4911; L. Resconi, R. M. Waymouth, *ibid.* **1990**, *112*, 4953; W. Kaminsky, A. Ahlers, N. Möller-Lindenhof, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1304; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1216; d) H. Krauledat, H. H. Bräntzinger, *ibid.* **1990**, *102*, 1459 bzw. **1990**, *29*, 1412; H. H. Bräntzinger in *Organic Synthesis via Organometallics* (Hrsg.: K. H. Dötz, R. W. Hoffmann), Vieweg, Braunschweig, **1991**, S. 33; W. E. Piers, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 9406.
- [8] D. S. Breslow, N. R. Newburg, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 81; W. P. Long, D. S. Breslow, *ibid.* **1960**, *82*, 1953; J. J. Eisich, A. M. Piotrowski, S. K. Brownstein, E. J. Gabe, F. L. Lee, *ibid.* **1985**, *107*, 7219; P. G. Gassman, M. R. Callstrom, *ibid.* **1987**, *109*, 7875; R. F. Jordan, R. E. LaPointe, C. S. Bajur, S. F. Echols, R. Willett, *ibid.* **1987**, *109*, 4111; M. Bochmann, A. J. Jaggar, J. C. Nicholls, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 830; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 780; G. G. Hlatky, H. W. Turner, R. R. Eckman, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2728, zit. Lit.
- [9] Siehe beispielsweise: D. Seebach, R. Imwinkelried, T. Weber in *Modern Synthetic Methods*, Vol. 4 (Hrsg.: R. Scheffold), Springer, Berlin, **1986**, S. 125; M. A. Brook, D. Seebach, *Can. J. Chem.* **1987**, *65*, 836, zit. Lit.
- [10] In orientierenden Versuchen wurden auch die entsprechenden Arrhenius-Plots für die Polypropylenbildung an Metallocen/Alumoxan-Katalysatoren auf Basis von $[Cp_2TiCl_2]/[Cp_2TiPh_2]$; $[(C_5H_4Me)_2TiCl_2]/[(C_5H_4Me)_2TiPh_2]$ und $[(C_5H_4Bu)_2TiCl_2]/[(C_5H_4Bu)_2TiPh_2]$ bestimmt. In allen Fällen ergab sich ein deutlich komplizierteres Bild. Die Auftragung von $\lg \sigma(1 - \sigma)^{-1}$ ergibt mit steigenden T^{-1} Werten für jeden Fall angenähert zwei lineare Bereiche mit unterschiedlicher Steigung. Nach Scharf und Pracejus[6b] kann man vermuten, daß in diesen Fällen eine zweite Ebene der Stereoselektion für die Kinetik an Bedeutung gewinnt. Im vorgeschlagenen Reaktionsschema 2 könnte dies der Primärabschritt, die (reversible) Anlagerung des prochiralen Olefins an das elektrophile Metallzentrum, sein.