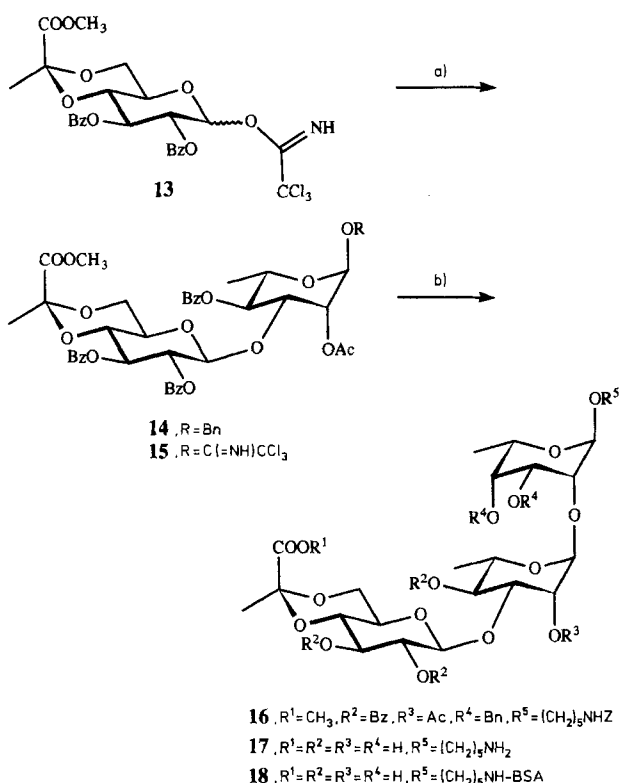


somit in Gesamtausbeuten von 47% (bezüglich **1**) bzw. 40% (bezüglich **4**) erhalten werden.

Der Aufbau des MAI-Trisaccharids erfolgte nun vom nichtreduzierenden Ende her (Schema 3). Dementsprechend war ein geeigneter pyruvilylierter Glucosyldonor erforderlich. Besonders bewährt hat sich hierfür das Trichloracetimidat **13**, das einfach aus Glucose synthetisiert werden kann^[16].



Schema 3. Herstellung des MAI-Neoglycoproteins **18** aus den Vorstufen **3**, **12** und **13**. a) 1) **3**, 10 mol-% TMSOTf in CH_2Cl_2 , 1 h, -20°C , $\rightarrow 72\%$ **14**; 2) H_2 , Pd (10% auf Aktivkohle) in EE, 3 h, RT; 3) Cl_3CCN , K_2CO_3 in CH_2Cl_2 , 4 h, RT, $\rightarrow 77\%$ **15**. b) 1) **12**, 10 mol-% TMSOTf in CH_2Cl_2 , 1 h, -20°C , $\rightarrow 70\%$ **16**; 2) kat. NaOMe in MeOH, 24 h, RT; 3) NaOH in H_2O , 48 h, RT; 4) H_2 , Pd (10% auf Aktivkohle) in H_2O , 12 h, RT; $\rightarrow 76\%$ **17**; 5) **17** (10 μmol), BSA (0.3 μmol), 15 mL Glutardialdehydlösung (2%) in PBS-Puffer (pH 7.2), 1 h, $0-4^\circ\text{C}$, dann NaBH_4 (0.3 g), 1 h $0-4^\circ\text{C}$; 6) Dialyse gegen PBS, dann Lyophilisation \rightarrow **18**.

Die Trimethylsilyltriflat-katalysierte Kupplung von **3** und **13** nach der inversen Zugabemethode^[17] ergab in 72% das kristalline β -(1 \rightarrow 3)-verknüpfte Disaccharid **14**. Hydrierung des letzteren und anschließende Reaktion mit Trichloracetimidat führte zum Diglycosyldonor **15** (77%). Das geschützte Trisaccharid **16** wurde schließlich durch erneute Kupplung von **12** und **15** in 70% Ausbeute hergestellt. Beide Glycosylierungsschritte verliefen diastereoselektiv; in keinem Fall konnte das unerwünschte Anomer nachgewiesen werden. Zur Deblockierung von **16** wurden zuerst die Acylreste abgespalten (Zemplén) und anschließend der Methylester des Pyruvatacetal verseift, gefolgt von einer hydrogenolytischen Spaltung der Benzylgruppen. Das entschützte Trisaccharid **17** wurde in 76% Ausbeute erhalten.

Die Konjugation des Saccharids **17** mit einem Carrierprotein kann nach verschiedenen Methoden erfolgen^[18-20]. Die Verwendung des heterobifunktionellen Kupplungsreagens 3-Maleinimidopropionsäure-*N*-hydroxysuccinimidester^[21] lieferte jedoch mit Rinderserumalbumin (BSA), nach Lyophilisation, ein unlösliches Konjugat, das deshalb als Neoantigen ungeeignet war. Vorteilhaft dagegen war die besonders einfach und schnell durchführbare Anknüpfung von **17** an BSA mit Glutardialdehyd. Bei den hier gewählten

Konzentrationen für den Kupplungsschritt (Schema 3) wurde auf diese Weise ein gut lösliches Neoglycoprotein **18** erhalten, das bei der Bestimmung des gebundenen Zuckers nach der Phenol-Schwefelsäure-Methode^[22] 12 mol **17** pro mol BSA enthält. Das Konjugat **18** sollte somit für weiterführende, immunologische Studien bestens geeignet sein.

Eingegangen am 2. Juni 1992 [Z 5384]

CAS-Registry-Nummern:

1, 53270-14-7; **2**, 105285-86-7; **3**, 143332-41-6; **4**, 88818-93-3; **5**, 143332-42-7; **6**, 143394-72-3; **7**, 41881-45-2; **8**, 143394-73-4; **9**, 143394-74-5; **10**, 143394-75-6; **11**, 138552-37-1; **12**, 143332-43-8; **13**, 143394-76-7; **14**, 143332-44-9; **15**, 143332-45-0; **16**, 143332-46-1; **17**, 143332-47-2; **18**, 5-Benzyloxycarbamidopentanol 87985-98-4.

- [1] P. Zakowski, S. Fligel, G. W. Berlin, B. L. Johnson, *J. Am. Med. Assoc.* **1982**, *248*, 2920-2982.
- [2] J. M. Wallace, J. B. Hannah, *Chest* **1988**, *93*, 926-932.
- [3] L. S. Young, *J. Infect. Dis.* **1988**, *157*, 863-867.
- [4] H. M. Sommers, J. K. McClatchy in *Cumitech 16: Laboratory Diagnosis of the Mycobacteriosis* (Hrsg.: J. A. Morello), American Society for Microbiology, Washington, DC, USA, **1983**.
- [5] D. A. Rouse, S. L. Morris, A. B. Karpas, J. C. Mackall, P. G. Probst, S. D. Chaparas, *Infect. Immun.* **1991**, *59*, 2595-2600.
- [6] B. Rivoire, B. J. Ranchoff, D. Chatterjee, H. Gaylord, A. Y. Tsang, A. H. J. Kolk, G. O. Aspinall, P. J. Brennan, *Infect. Immun.* **1989**, *57*, 3147-3158.
- [7] W. R. Thayer, C. M. Bozic, R. T. Camphausen, M. McNeil, *J. Clin. Microbiol.* **1990**, *28*, 714-718.
- [8] M. K. Gurjar, G. Viswanadham, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 6191-6194.
- [9] P. J. Brennan, S. W. Hunter, M. McNeil, D. Chatterjee, M. Daffe in *Microbial Determinants of Virulence and Host Response* (Hrsg.: E. M. Ayoub, G. H. Cassell, W. C. Branche, T. J. Henry), American Society for Microbiology, Washington, DC, USA, **1990**, S. 55-75.
- [10] P. J. Brennan, G. O. Aspinall, J. E. Nam Shin, *J. Biol. Chem.* **1981**, *256*, 6817-6822.
- [11] J. S. Brimacombe, L. C. N. Tucker, *Carbohydr. Res.* **1967**, *5*, 36-44.
- [12] J. S. Brimacombe, F. Hunedy, A. K. Al-Radhi, *Carbohydr. Res.* **1969**, *11*, 331-340.
- [13] G. O. Aspinall, K. Takeo, *Carbohydr. Res.* **1983**, *121*, 61-77.
- [14] A. Eßwein, R. R. Schmidt, *Liebigs Ann. Chem.* **1988**, 675-678.
- [15] D. Chatterjee, S.-N. Cho, P. J. Brennan, *Carbohydr. Res.* **1986**, *156*, 39-56.
- [16] T. Ziegler, E. Eckhardt, G. Herold, *Liebigs Ann. Chem.* **1992**, 441-451.
- [17] R. Bommer, W. Kinzy, R. R. Schmidt, *Liebigs Ann. Chem.* **1991**, 425-433.
- [18] C. P. Stowell, Y. C. Lee, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* **1980**, *37*, 225-281.
- [19] S. Müller, *Lab. Tech. Biochem. Mol. Biol.* **1988**, *19*, 95-130.
- [20] B. F. Erlanger, *Methods Enzymol.* **1980**, *70*, 85-104.
- [21] T. Kitagawa, T. Shimozono, T. Aikawa, T. Yoshida, H. Nishimura, *Chem. Pharm. Bull.* **1981**, *29*, 1130-1135.
- [22] M. Dubois, K. A. Gilles, J. K. Hamilton, P. A. Rebers, F. Smith, *Anal. Chem.* **1956**, *28*, 350-356.

Katalytische Oxidation teil- und vollfluorierter Olefine mit Osmiumtetroxid**

Von Wolfgang A. Herrmann*, Stefan J. Eder und Wolfgang Scherer

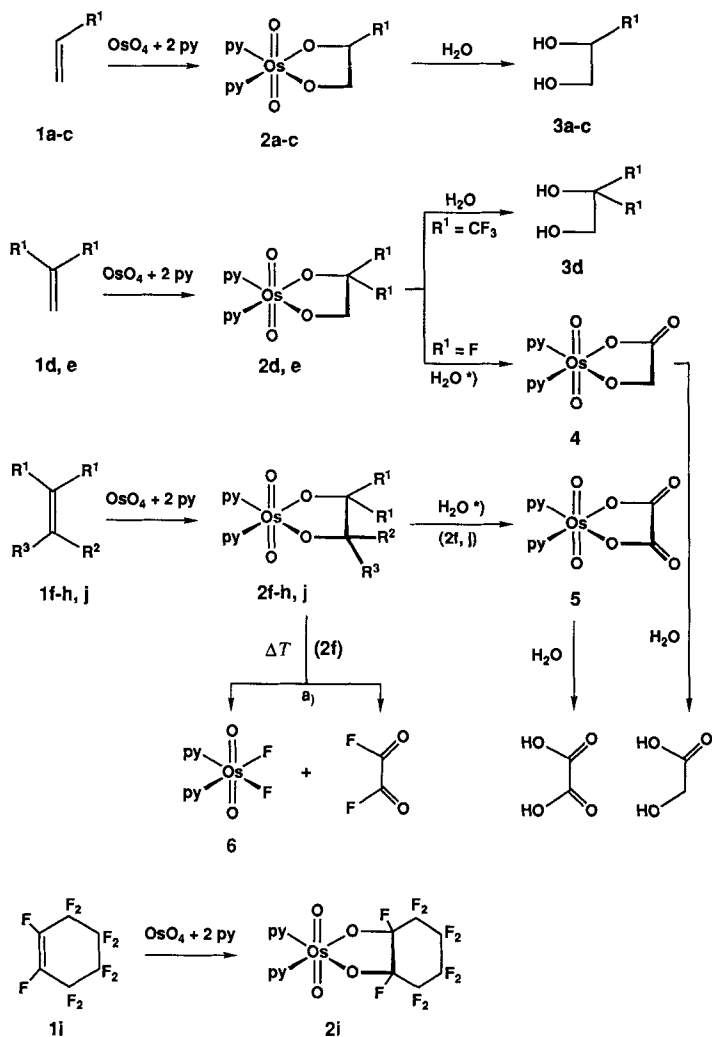
Die Olefinoxidation mit Osmiumtetroxid als Katalysator ist eine bewährte Synthesemethode für vicinale *cis*-Dirole^[1]. Die katalytische und stereochemische Effizienz erklärt sich aus der intermediären Bildung hydrolytisch spaltbarer cyclischer Osmat(vi)-ester aus Olefin und OsO_4 in Gegenwart von Pyridinbasen. Allerdings geht die aktuelle Literatur immer noch davon aus, daß elektronenarme Fluorolefine mit dem Metalloxyd nicht reagieren und deshalb auch nicht oxidiert werden können.

[*] Prof. Dr. W. A. Herrmann, Dr. S. J. Eder, W. Scherer
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, W-8046 Garching

**] Mehrfachbindungen zwischen Hauptgruppenelementen und Übergangsmetallen, 107. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und vom Hauptlaboratorium der Hoechst AG (Frankfurt) gefördert. - 106. Mitteilung: R. Buffon, A. Anroux, F. Lefebvre, M. Leconte, A. Choplin, J. M. Basset, W. A. Herrmann, *J. Mol. Catal.*, im Druck.

dierbar sind^[11, 21]. Wir berichten hier dagegen über Cycloaddukte teil- und vollfluorierter Olefine sowie deren Umwandlung in fluorhaltige Diole und Folgeprodukte.

Die untersuchten Fluorolefine **1a–i**, also auch solche mit Fluorsubstituenten, die direkt an die Kohlenstoffatome der Doppelbindung gebunden sind (**1e–i**), reagieren ohne Bestrahlung^[3] mit Osmiumtetroxid in Hexan in Gegenwart von Pyridin und ähnlichen stickstoffhaltigen Basen bei Raumtemperatur. Binnen Minuten oder Stunden erhält man in allen Fällen gemäß Schema 1 quantitativ die in Substanz isolierbaren, thermisch stabilen cyclischen Osmat(vi)-ester **2a–i**. Tetracyanethylen **1j** ergibt das analoge Cycloaddukt **2j**. Beim Vergleich mit bekannten Komplexen dieses Typs fällt die große Hydrolyseempfindlichkeit der fluorierten Derivate **2e–i** auf.



| | a | b | c | d | e | f | g | h | i | j |
|----------------|-----------------|--------------------------------|-------------------------------|-----------------|---|---|-----------------|-------------------------------|-----|----|
| R ¹ | CF ₃ | C ₆ F ₁₃ | C ₆ F ₅ | CF ₃ | F | F | F | CF ₃ | [a] | CN |
| R ² | H | H | H | H | H | F | F | F | | CN |
| R ³ | H | H | H | H | H | F | CF ₃ | C ₂ F ₅ | | CN |

[a] Formeln der Verbindungen **1i** und **2i** siehe oben.

Schema 1. py = Pyridin. *) Freisetzen von HX. a) Vakuum.

Die Struktur der neuen Osmatester wurde durch eine Einkristall-Röntgenbeugungsuntersuchung von **2h** ermittelt^[4]. Komplex **2h** mit *trans*-konfigurierter linearer Osmylgruppe (OsO₂)²⁺ ist oktaedrisch aufgebaut (Abb. 1). Die zahlreichen elektronenziehenden Gruppen beeinflussen die Struk-

turparameter des Osmatesters nicht, wie ein Vergleich mit Strukturen nichtfluorierter Osmatester desselben Typs zeigt^[5].

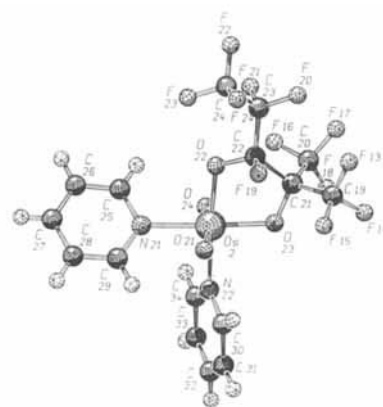


Abb. 1. SCHAKAL-Darstellung eines der beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle des perfluorierten Osmatester **2h**. – Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]: Os2-O21 173.2(5), Os2-O24 172.3(5), Os2-O22 199.6(5), Os2-O23 196.9(5), Os2-N21 212.8(7), C21-O23 138.6(9), C22-O22 132.0(9), C21-C22 159(1), C22-F19 143.9(9); O22-Os2-O23 81.9(2), Os2-O23-C21 116.2(5), O22-C22-C21 112.4(7).

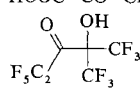
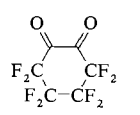

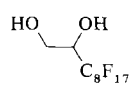
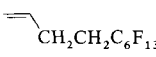
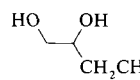
Thermolyse und Hydrolyse der neuen Osmatester sind konstitutionsabhängig: Fluor- und cyansubstituierte Osmatester hydrolysieren primär an den Ringsystemen, wobei beispielsweise aus **2e** und **2f, j** die in Substanz isolierbaren Hydroxyacetato- und Oxalatokomplexe **4** bzw. **5** entstehen. Erst fortgesetzte Hydrolyse ergibt die osmiumfreie Hydroxycarbonsäure bzw. Dicarbonsäure (Schema 1). Thermisch ist der von Tetrafluorethylen **1f** abgeleitete Osmatester **2f** in der hier untersuchten Reihe am labilsten^[6, 7]: Erhitzen im Hochvakuum auf 150 °C ergibt unter Eliminierung von Oxalylfluorid glatt das bisher unbekannte Difluorid **6** als stabilen Pyridinkomplex in 80 % Reinausbeute. Die Ester **2a–e** und **2g–i** sind thermisch bis mindestens 110 °C stabil, **2h** bis ca. 190 °C.

Von solchen Spezialfällen abgesehen, ist die Hydrolyse jener Osmatester präparativ nützlich, die elektronenziehende Gruppen wie CF₃ oder C₆F₅ enthalten (**2a–d**). Für die Praxis besonders vorteilhaft erscheint die katalytische Variante dieser Reaktion. Unter Standardbedingungen lassen sich die typischen Fluorolefine **1a–d** mit Kaliumhexacyanoferrat(III) oder Wasserstoffperoxid als Primäroxidationsmittel an freiem oder trägermodifiziertem^[8] Osmiumtetroxid oder durch das Salz K₂[OsO₂(OH)₄] in die 1,2-Diöle **3a–d** überführen. Tabelle 1 gibt eine repräsentative Auswahl an Reaktionsdaten an. Entstehen Alkohole mit α-ständigem Fluor (z. B. aus **1e–i**), so werden nach der Eliminierung von HF Ketone oder 1,2-Diketone gebildet (Tabelle 1). Obwohl der damit verbundene Fluorverlust nachteilig sein kann, bietet sich diese Methode zur Herstellung gerüstfluorierter Mono- und Diketone in Spezialfällen schon deshalb an, weil vollfluorierte Olefine oft leichter zugänglich sind als teilfluorierte.

Hiermit ist gezeigt, daß auch die elektronenärmsten Olefine OsO₄-katalysierte Oxidationen eingehen. Chlorolefine sind allerdings weniger reaktiv als Fluorolefine, was wir auf den Größeneffekt zurückführen; sie verhalten sich aber ansonsten analog^[7]. Das Verfahren ist auch bei ringgespannten Fluorolefinen, z. B. Norbornenderivaten, anwendbar.

Unsere Befunde sind mit der verbreiteten Vorstellung zum Mechanismus der Osmylierung als elektrophilen Angriff von Osmiumtetroxid auf das Olefin nicht erklärbar. Vielmehr

Tabelle 1. Katalytische Oxidation ausgewählter Fluorolefine mit H₂O₂ oder K₃[Fe(CN)₆].

| Fluorolefin | Oxidationsprodukt | Oxidationsmittel | | |
|---|---|------------------------------------|------------------------|--------|
| | | H ₂ O ₂ kat. | Fe ^{III} kat. | stöch. |
| 1a | 3a | 67% | 95% | > 99% |
| 1b | 3b | 68% | > 99% | > 99% |
| 1c | 3c | 85% | 98% | > 99% |
| 1d | 3d | 48% | > 99% | > 99% |
| 1g | HOOC-CO-CF ₃ | 80% | 63% | 80% |
| 1h |  | 87% | 70% | 80% |
| 1i |  | 88% | 83% | > 90% |
|  |  | 70% | > 99% | > 99% |
|  |  | 99% | > 99% | |

ist mit dem von Corey et al. und Hoffmann et al. diskutierten Pyridinbaseneffekt^[9] zu argumentieren, nämlich daß das Metalloxid aus einer polarisierten *cis*-OsO₂-Struktur über eine [2+3]-Cycloaddition reagiert (*trans*-Einfluß der Pyridinbase). Hierfür spricht im übrigen die besonders große Reaktivität polarer Fluorolefine, z. B. Vinylidenfluorid F₂C=CH₂ **1e** und F(CF₃)C=(OC₆H₅)₂.

Obwohl α -Hydroxyfluoride via HF-Eliminierung weiterreagieren, eröffnet die hier aufgezeigte Reaktionsfolge in der katalytischen Variante einen neuen, praktikablen Zugang zu oxygenierten Organofluorverbindungen. Osmiumtetroxid darf ab jetzt als universelles Oxidationsmittel in der Olefinchemie gelten. Umso wichtiger wird die Optimierung der weniger toxischen, immobilisierten Varianten^[8].

Arbeitsvorschriften

2f: Vom Stabilisator α -Pinen durch Abkühlen auf -35 °C befreites C₂F₄ wird bei 25 °C durch eine Lösung von 2,00 g (7,9 mmol) OsO₄ in 80 mL Toluol und 1,3 mL Pyridin geleitet. Nach wenigen Minuten scheidet sich **2f** als ockerfarbener Niederschlag ab. Nach Eindampfen und Trocknen im Vakuum ist **2f** analysenrein. Ausbeute 4,0 g (99%). Fp = 143 °C (Zers.)^[10a]. - 6 h Erhitzen von **2f** auf 135 °C/10⁻³ Torr ergibt nach dem Umkristallisieren aus CH₂Cl₂ (-30 °C) 80% analysenreines [(py)₂OsO₂F₂]^[10b].

Katalytische Oxidation mit Hexacyanoferrat(III): 100 mg (0,27 mmol) K₂[OsO₂(OH)₄], 0,36 mL Pyridin, 14,7 g (45 mmol) K₃[Fe(CN)₆] und 6,2 g K₂CO₃ werden in einem Gemisch aus 100 mL H₂O und 100 mL *t*BuOH aufgelöst^[11]. Unter kräftigem Rühren werden 15–20 mmol des Olefins gemäß Tabelle 1 zugegeben. Nach 24 h Rühren setzt man 11,4 g Na₂SO₃ · 7H₂O zu und rührt zusätzlich noch 1 h. Die organische Phase wird abgetrennt, die wäßrige Phase zweimal mit jeweils 50 mL CH₂Cl₂ gewaschen. Nach dem Trocknen mit MgSO₄ werden die organischen Fraktionen eingedampft. Produktausbeute vgl. Tabelle 1.

Katalytische Oxidation mit Wasserstoffperoxid: 80 mg (0,315 mmol) OsO₄ werden in 30 mL THF gelöst und mit 1 g quervernetztem Poly(4-vinylpyridin) (Reillex 402) immobilisiert^[8]. Den Heterogenkatalysator verwendet man zusammen mit einer aus 100 mL *tert*-Butylalkohol und 25 mL Perhydrol (30proz. H₂O₂) bereiteten und mit wasserfreiem MgSO₄ getrockneten „Oxidationslösung“, um damit 25–100 mmol der Olefine gemäß Tabelle 1 zu oxidieren. Aufarbeitung standardmäßig, Ausbeute vgl. Tabelle 1.

Eingegangen den 13. Mai 1992 [Z 5345]

[1] Zusammenfassungen: a) M. Schröder, *Chem. Rev.* **1980**, 80, 187–213; b) W. P. Griffith in *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Band Osmium, Suppl. Bd. 1* (Hrsg.: K. Swars), Springer, Berlin, **1980**, S. 184 ff;

- c) J. L. Courtney in *Organic Syntheses by Oxidation with Metal Compounds* (Hrsg.: W. J. Mijs, C. R. H. I. de Jonge), Plenum, New York, **1986**, Kap. 8, S. 449; d) H. Waldmann, *Nachr. Chem. Techn. Lab.* **1992**, 40, 702–708; e) A. H. Haines, *Methods for the Oxidation of Organic Compounds*, Academic Press, New York, **1985**, S. 280–285.
- [2] a) H. B. Henbest, W. R. Jackson, B. C. G. Robb, *J. Chem. Soc. (B)* **1966**, 803–807; b) D. G. Lee in *Techniques and Applications in Organic Synthesis, Band 1* (Hrsg.: R. L. Augustine), Dekker, New York, **1969**, S. 11 ff; c) M. Hudlicky, *Chemistry of Organic Fluorine Compounds*, 2. Auflage, E. Horwood, London, **1976**.
- [3] Vgl. J. M. Wallis, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 8207–8223.
- [4] **2h** kristallisiert aus Toluol/CH₂Cl₂ bei -20 °C in der monoklinen Raumgruppe P2₁/c mit $a = 1548,1(9)$, $b = 1769,7(4)$, $c = 1519,2(9)$ pm, $\beta = 94,85(3)^\circ$, $Z = 8$, $V = 4147 \times 10^6$ pm³, $\rho = 2,282$ g cm⁻³, $F(000) = 2688$; Mo_{K α} -Strahlung, CAD-4-Enraf-Nonius-Diffraktometer, ω -scan, max. 90 sec., 7846 gemessene Reflexe $1^\circ < \theta < 25^\circ$ (0/18), (0/21), (-18/18), 6477 unabhängige Reflexe, davon 5516 mit $I > 3.0 \sigma(I)$ zur Verfeinerung verwendet, Strukturlösung durch Patterson-Methode, keine Intensitätskorrektur, empirische Absorptionskorrektur ($\mu = 62,9$ cm⁻¹), $R = \Sigma(|F_o| - |F_c|) / \Sigma |F_o| = 0,035$; $R_w = [\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2 / \Sigma w |F_o|^2]^{1/2} = 0,035$, Restelektronendichte $+1,18 / -0,93$ e_s Å⁻³. Abb. 1 zeigt eines der beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle. - Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Informationen mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56416, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [5] B. A. Cartwright, W. P. Griffith, M. Schröder, A. C. Skapski, *Inorg. Chim. Acta* **1981**, 53, L129–L130.
- [6] Ebenfalls thermisch nicht sehr beständig ist der von Cl₂C=CCl₂ abgeleitete Osmateter [(py)₂OsO₂(OCCl₂CCl₂O)], er konnte aber analytisch erfaßt werden.
- [7] S. J. Eder, Dissertation, Technische Universität München, **1992**.
- [8] W. A. Herrmann, G. Weichselbaumer (Hoechst AG), WO 91/00143 vom 10. Januar 1991.
- [9] K. A. Jørgensen, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 1867–1876; b) E. J. Corey, P. D. Jardine, S. Virgil, P.-W. Yuen, R. D. Connell, *ibid.* **1989**, 111, 9243–9244; c) E. J. Corey, G. I. Lotto, *Tetrahedron Lett.* **1990**, 31, 2665–2668.
- [10] a) ¹⁹F-NMR (235,3 MHz, CD₃CN, vs. CF₃CO₂H): $\delta = -17,34$ (s); ¹³C-NMR (100,5 MHz, CD₃CN): $\delta = 128,98$ (tt, ¹J(C,F) = 263, ²J(C,F) = 47 Hz, CF₂), 151,46 (o, ¹J(C,H) = 186, C₃H₅N), 144,03 (p, ¹J(C,H) 168), 127,99 (m, ¹J(C,H) = 172 Hz); IR (KBr): $\nu(\text{OsO}) = 857$ cm⁻¹ (st). Korrekte C, H, N, F-Analysen. - b) ¹⁹F-NMR (s. o., CH₂Cl₂): $\delta = -31,06$ (s, OsF); IR (KBr): $\nu(\text{OsO}) = 855$ cm⁻¹. Korrekte C, H, N, F-Analysen.
- [11] K. B. Sharpless, W. Amberg, M. Beller, H. Chen, J. Hartung, Y. Kawana-mi, D. Lübber, E. Manoury, Y. Ogino, T. Shibata, T. Ukita, *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 4585–4589.

Hochmolekulares Polypropylen durch maßgeschneiderte Zirconocen-katalysatoren

Von Walter Spaleck*, Martin Antberg, Jürgen Rohrmann, Andreas Winter, Bernd Bachmann, Paul Kiprof, Joachim Behm und Wolfgang A. Herrmann*

Wenige Jahre nach der Entdeckung der isotaktischen Propylenpolymerisation mit chiralen Zirconocen-katalysatoren^[1,2] belegen mehr als 250 Patente und zahlreiche Originalpublikationen eine faszinierende Entwicklung. Dennoch blieben sämtliche Varianten dieser „stereorigiden“ Zirconocen/Methylalumoxan-Katalysatoren eher von wissenschaftlichem Interesse. Eine praktische Nutzung scheiterte an den unzureichenden Polymermolemassen der Produkte. So ergibt beispielsweise der zuerst beschriebene Katalysator **1** in Gegenwart von Methylalumoxan (MAO) als Cokatalysator un-

[*] Prof. Dr. W. A. Herrmann, Dr. P. Kiprof, Dr. J. Behm
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, W-8046 Garching
Dr. W. Spaleck, Dr. M. Antberg, Dr. J. Rohrmann, Dr. A. Winter,
Dr. B. Bachmann
Hoechst AG
Brüningstraße 50, W-6230 Frankfurt am Main 80