

# Stereospezifischer Styroleinbau an einem Titanzentrum mit einem helicalen Ligandengerüst: Hinweis auf die Bildung von homochiralem Polystyrol\*\*

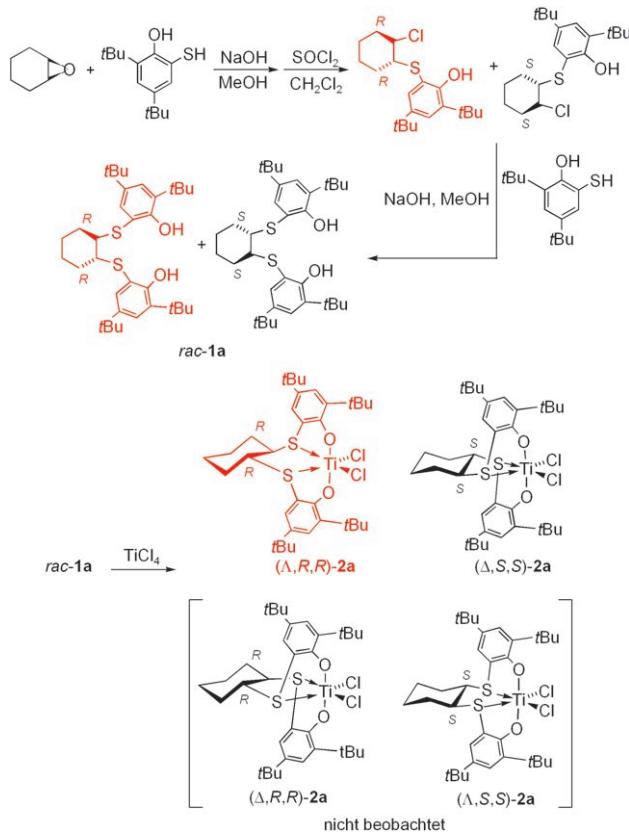
Klaus Beckerle, Ramanujachary Manivannan, Bing Lian, Geert-Jan M. Meppelder, Gerhard Raabe, Thomas P. Spaniol, Henner Ebeling, Frederic Pelascini, Rolf Mülhaupt und Jun Okuda\*

Das Phänomen der Kryptochiralität, das auf der Tatsache beruht, dass für Polymere aus prochiralen Monomeren bei hohen Molekulargewichten eine  $C_s$ -Symmetrie angenommen werden kann, führt bei isotaktischen Poly( $\alpha$ -olefinen) zu optischer Inaktivität.<sup>[1,2]</sup> Nur für sehr spezifische Segmentfolgen innerhalb der Poly( $\alpha$ -olefin)-Kette kann eine optische Aktivität gemessen werden.<sup>[3,4]</sup> Chirale und in seltenen Fällen enantiomerenreine Ansa-Zirconocenkatalysatoren mit definierter Molekülstruktur<sup>[5]</sup> ermöglichen die Beobachtung der stereochemischen Diskriminierung des prochiralen Monomers an einem Metallzentrum bei der Oligomerisierung.<sup>[2,6,7]</sup> Unseres Wissens ist noch immer unbekannt, ab welchem Polymerisationsgrad die beobachtbare optische Aktivität der Poly( $\alpha$ -olefine) verschwindet und ob „homochirale“ isotaktische Poly( $\alpha$ -olefine) zugänglich sind.

Wir konnten zeigen, dass Bis(phenolato)titankatalysatoren mit starrer Konfiguration, die ausgehend von linearen [OSO<sub>2</sub>]-Liganden zugänglich sind, effizient Styrol zu isotaktischem Polystyrol (iPS) polymerisieren.<sup>[8]</sup> Isotaktisches Polystyrol war zuvor mithilfe von Heterogenkatalysatoren vom Ziegler-Typ hergestellt und als erstes kristallisierbares Poly-

( $\alpha$ -olefin) von Natta et al. charakterisiert worden.<sup>[9]</sup> Wir konnten jetzt optisch aktive Varianten der oben erwähnten Katalysatorvorstufen synthetisieren. Durch Anwendung einer Kettenübertragungsmethode in Gegenwart von 1-Hexen verläuft die Insertion von Styrol in derartige Postmetallocene<sup>[10]</sup> stereospezifisch und führt zu optisch aktiven iPS-Oligomeren.

Wie wir bereits berichtet haben, hängt die Stereoregularität von Katalysatoren mit Liganden vom [OSO<sub>2</sub>]-Typ empfindlich von einer Brücke mit zwei Kohlenstoffatomen zwischen beiden Phenoleinheiten sowie vom sterischen Anspruch der *ortho*-Substituenten ab.<sup>[11]</sup> Daher führten wir ein *trans*-1,2-Cyclohexandiyl-Rückgrat ein, das zwei 4,6-Di-*tert*-butylphenol- (**a**) oder 6-*tert*-Butyl-4-methylphenol-Gruppen (**b**) über eine SCCS-Brücke verbindet. Gemäß der Reaktionsfolge in Schema 1 wurde das Bis(phenol) **rac-1a** über drei Stufen er-



**Schema 1.** Synthese der chiralen Katalysatorvorstufen **2a**.

[\*] Dr. K. Beckerle, Dr. R. Manivannan, Dr. B. Lian, G.-J. M. Meppelder, Dr. T. P. Spaniol, Prof. Dr. J. Okuda

Institut für Anorganische Chemie  
RWTH Aachen  
Landoltweg 1, 2056 Aachen (Deutschland)  
Fax: (+49) 241-809-2644  
E-Mail: jun.okuda@ac.rwth-aachen.de

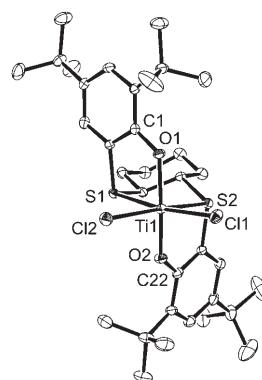
Prof. Dr. G. Raabe  
Institut für Organische Chemie  
RWTH Aachen  
Landoltweg 1, 52056 Aachen (Deutschland)  
Dr. H. Ebeling, Dr. F. Pelascini, Prof. Dr. R. Mülhaupt  
Freiburger Materialforschungszentrum und  
Institut für Makromolekulare Chemie  
Albert-Ludwigs-Universität Freiburg  
Stefan-Meier-Straße 21, 79104 Freiburg im Breisgau (Deutschland)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. R.M. dankt der Alexander von Humboldt-Stiftung für ein Forschungsstipendium; G.-J.M. dankt dem Graduiertenkolleg 440 („Methoden der asymmetrischen Synthese“) für ein Stipendium. Wir danken Prof. M. Schmidt, Universität Mainz, für die Messung der MALDI-TOF-Massenspektren.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

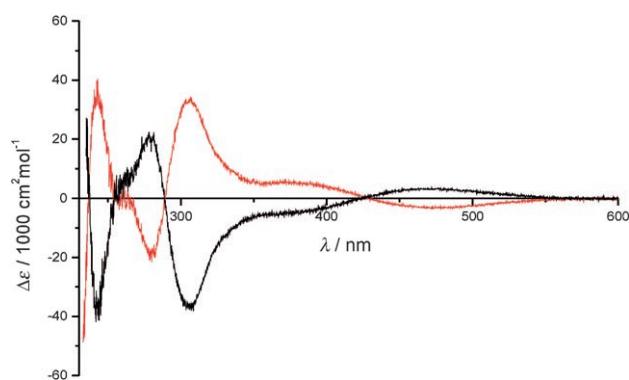
halten. Aufeinanderfolgende nucleophile Substitutionen ausgehend von Cyclohexenoxid und einem Mercaptophenol waren entscheidend für die Synthese, die in jedem Schritt mit anchimerer Unterstützung ablief. Die Auftrennung von *rac*-**1a** in die Enantiomere gelang durch fraktionierende Kristallisation und säulenchromatographische Trennung des Bis((1S)-Camphersulfonates), von dem beide Diastereomere isoliert und röntgenkristallographisch hinsichtlich ihrer absoluten Konfigurationen analysiert wurden. Nach der hydrolytischen Abspaltung des chiralen Hilfsreagens wurden die enantiomerenreinen Bis(phenole) (−)-(R,R)-**1a** und (+)-(S,S)-**1a** in guten Ausbeuten erhalten und über optische Rotation und Circular dichroismus(CD)-Spektroskopie charakterisiert (siehe Hintergrundinformationen). Diese Liganden konnten problemlos an einem  $\{TiX_2\}$ -Fragment (**2**: X = Cl, **3**: X = OiPr) durch Reaktion des Bis(phenols) mit  $TiX_4$  komplexiert werden.

Unter Verwendung des racemischen Liganden *rac*-**1a** wurden Einkristalle des Dichlorokomplexes **2a** erhalten. Die Kristallstrukturanalyse ergibt, dass das chirale Rückgrat zur Bildung einer einzigen Konfiguration (Helizität) am Titanzentrum führt. Ausgehend vom racemischen Liganden *rac*-**1a** entsteht selektiv nur ein Enantiomerenpaar des diastereomeren Komplexes (( $\Delta,R,R$ )-**2a** und ( $\Delta,S,S$ )-**2a**), die beiden anderen möglichen Diastereomere ( $\Delta,R,R$ )-**2a** und ( $\Delta,S,S$ )-**2a** treten nicht auf (Abbildung 1).<sup>[12]</sup> Mit den getrennten,



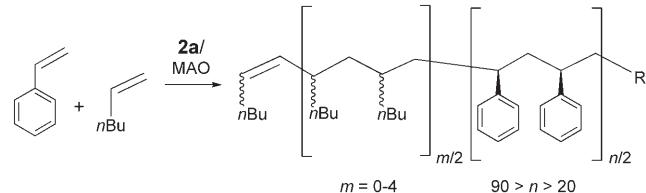
**Abbildung 1.** Struktur des  $\Delta,S,S$ -Enantiomers im Kristall des racemischen Komplexes **2a** (Wasserstoffatome sind nicht gezeigt, 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ]: Ti–Cl 2.2639(7), 2.2733(7), Ti–S 2.6106(7), 2.6191(7) Ti–O 1.8639(16), 1.8827(16); Cl–Ti–Cl 108.38(3), O–Ti–O 157.93(7), S–Ti–S 79.91(2).

enantiomerenreinen Bis(phenolen) (−)-(R,R)-**1a** und (+)-(S,S)-**1a** wurden die entsprechenden enantiomerenreinen Titankomplexe ( $\Delta,R,R$ )-**2a** und ( $\Delta,S,S$ )-**2a** erhalten und vollständig charakterisiert. Die spezifischen Drehwinkel von  $[\alpha]_D^{23} = -277.3 \text{ deg cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ dm}^{-1}$  für ( $\Delta,R,R$ )-**2a** und  $+277.3 \text{ deg cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ dm}^{-1}$  für ( $\Delta,S,S$ )-**2a** ( $c = 0.002 \text{ g mL}^{-1}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), die CD-Spektren (Abbildung 2) und das Ergebnis der Kristallstrukturanalyse bestätigten die chirale Struktur mit helicaler Anordnung der vierzähligen Liganden um ein oktaedrisches Titanzentrum.



**Abbildung 2.** CD-Spektren der enantiomerenreinen Titankomplexe (−)-( $\Delta,R,R$ )-**2a** (rote Linie) und (+)-( $\Delta,S,S$ )-**2a** (schwarze Linie);  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 25 °C.

Entsprechend unseren vorherigen Studien zur homogenen Styrolpolymerisation<sup>[8,11]</sup> wurde das Racemat der Titan-Katalysatorvorstufen **2a** mit Methylaluminoxan (MAO) aktiviert (dabei werden konfigurationsstabile Alkylationen mit homotopen Koordinationsstellen<sup>[11b]</sup> erzeugt) und zur Styrolpolymerisation eingesetzt. Wie erwartet zeigte das entstandene isotaktische Polystyrol keine optische Aktivität. Nach einigen Voruntersuchungen zur Ermittlung eines geeigneten Kettenüberträgers ( $\text{H}_2$ ,  $\text{AlR}_3$ ,  $\text{ZnR}_2$ )<sup>[13]</sup> erwies sich der Kettenabbruch mittels 1-Hexen als praktikabel.<sup>[14]</sup> Durch Veränderung des Styrol/1-Hexen-Verhältnisses wurde mit beiden Enantiomeren von **2a** in Toluol eine Reihe von Oligostyrolen synthetisiert (Schema 2, Tabelle 1). Ein typisches



**Schema 2.** Synthese der isotaktischen Polystyrololigomere.

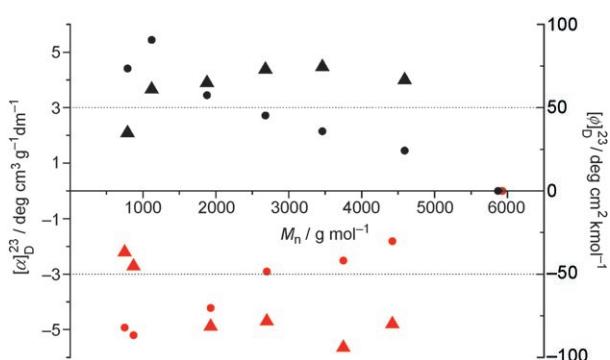
Oligomerenpaar mit  $M_n \approx 2000$  (Nr. 5 und 6) zeigte im MALDI-TOF-Massenspektrum Peaks, die sich Ketten mit 1–5 1-Hexen-Einheiten ( $m = 0–4$ ) an einem Polystyrolsegment (Maximum bei  $n \approx 30$ ) zuordnen ließen (siehe Hintergrundinformationen).  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie bestätigten das Vorliegen von iPS-Segmenten, die durch regio- und stereoirreguläre Oligo(1-hexen)-Segmente terminiert sind. Die Homooligomerisation von 1-Hexen mithilfe desselben Katalysatorsystems bestätigt die Entstehung von Oligo(1-hexen), das weder Regio- und Stereoselektivität noch optische Aktivität aufweist.

Die Abhängigkeit der spezifischen Drehwerte vom Molekulargewicht des iPS ist in Abbildung 3 dargestellt. Für  $M_n > 5000$  wurde keine optische Aktivität festgestellt, unterhalb dieser Schwelle jedoch (entsprechend ca. 45 Styroleinheiten mit durchschnittlich drei endständigen 1-Hexen-Einheiten) wurden reproduzierbar spezifische Drehwinkel  $[\alpha]_D^{23}$  von  $\pm 1.5(1)–5.9(1) \text{ deg cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ dm}^{-1}$  gemessen.<sup>[15]</sup> Darüber

**Tabelle 1:** Isotaktische Polystyrole mit Oligo(1-hexen)-Endgruppen; hergestellt mit MAO-aktiviertem, optisch aktivem  $(-)(\Lambda,R,R)\text{-2a}$  und  $(+)(\Delta,S,S)\text{-2a}$ .

Nr. <sup>[a]</sup>	[Styrol] [mol L <sup>-1</sup> ]	[1-Hexen] [mol L <sup>-1</sup> ]	Kat. <sup>[b]</sup>	Ausb. [mg]	$M_n$ <sup>[c]</sup> [g mol <sup>-1</sup> ]	$M_w/M_n$ <sup>[c]</sup>	$[\alpha]_D^{23}$ <sup>[d]</sup> [deg cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> dm <sup>-1</sup> ]	$[\phi]_D^{23}$ [deg cm <sup>2</sup> kmol <sup>-1</sup> ]
1	0.48	4.5	$(R,R)\text{-2a}$	494	750	1.24	-4.9(1)	-37
2	0.48	4.5	$(S,S)\text{-2a}$	568	790	1.35	+4.4(1)	+35
3	0.64	4.5	$(R,R)\text{-2a}$	517	870	1.31	-5.9(1)	-45
4	0.64	4.5	$(S,S)\text{-2a}$	377	1120	1.25	+5.6(1)	+61
5	1.6	4.5	$(R,R)\text{-2a}$	325	1930	1.46	-4.2(2)	-81
6	1.6	4.5	$(S,S)\text{-2a}$	468	1880	1.49	+3.5(2)	+65
7	1.6	3.4	$(R,R)\text{-2a}$	153	2700	1.46	-2.9(1)	-78
8	1.6	3.4	$(S,S)\text{-2a}$	168	2680	1.46	+2.7(1)	+73
9	1.6	2.3	$(R,R)\text{-2a}$	221	3750	1.52	-2.5(1)	-94
10	1.6	2.3	$(S,S)\text{-2a}$	235	3460	1.58	+2.2(1)	+74
11	1.6	1.4	$(R,R)\text{-2a}$	567	4420	1.67	-1.8(1)	-80
12	1.6	1.4	$(S,S)\text{-2a}$	617	4590	1.45	+1.5(1)	+67
13	3.2	3.2	$(R,R)\text{-2a}$	517	5930	1.68	$\pm 0$	$\pm 0$
14	3.2	3.2	$(S,S)\text{-2a}$	680	5870	1.68	$\pm 0$	$\pm 0$

[a] Reaktionszeit für Nr. 1–6: 6 h. [b] Aktiviert mit MAO. [c] Bestimmt durch Gelpermeationschromatographie gegen Polystyrolstandard. [d]  $c = 0.01 \text{ g mL}^{-1}$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .



**Abbildung 3:** Abhängigkeit des spezifischen Drehwinkels  $[\alpha]_D^{23}$  und der molaren Drehung  $[\phi]_D^{23}$  vom Zahlenmittel des Molekulargewichts der isotaktischen Oligostyrole mit 1-Hexen-Endgruppen. Spezifische Drehung (●) und molare Drehung (▲) von Proben, die mit  $(-)(\Lambda,R,R)\text{-2a}$  hergestellt wurden; (●) spezifische und molare Drehung (▲) von Proben, die mit  $(+)(\Delta,S,S)\text{-2a}$  hergestellt wurden.

hinaus erzeugte jeder enantiomere Titankatalysator nur Oligomere mit dem gleichen Vorzeichen für die optische Rotation, was bestätigt, dass eine stereochemische Steuerung durch das Metallzentrum („enantiomeric site control“) auftritt. Es ist anzumerken, dass bei den Proben mit den niedrigsten Molekulargewichten (Nr. 1 und 2) eine Verringerung der Drehwerte beobachtet wird. Wir erklären diesen Effekt mit einer geringeren Stereoselektivität in der Anfangsphase der Reaktion, da eine effektive enantiofaciale Diskriminierung des Styrols erst durch das Wechselspiel zwischen der wachsenden chiralen Kette und stereorigider Ligandensphäre ermöglicht wird. Die Werte der molaren Drehung von ca.  $[\phi]_D^{23} = -70 \text{ deg cm}^2 \text{ kmol}^{-1}$  ( $\text{CHCl}_3$ ) für Oligomere, die mit  $(\Lambda,R,R)\text{-2a}$  erzeugt wurden, sind in Einklang mit dem  $[\phi]_D^{30}$ -Wert von  $-85.7 \text{ deg cm}^2 \text{ kmol}^{-1}$  ( $\text{CHCl}_3$ ) für die Modellverbindung  $(-)(2R,4R)\text{-2,4-Diphenylpentan}$ .<sup>[16,17]</sup>

Wir haben gezeigt, dass konfigurationsstabile, enantiomerenreine Postmetallocen-Katalysatoren des Titans isotaktische Oligostyrole mit messbarer optischer Aktivität bis zu

einem Polymerisationsgrad von 45 erzeugen können. Zurzeit untersuchen wir die absolute Stereoselektivität der Insertion des prochiralen Monomers in die Titan-Alkyl-Bindung innerhalb der helicalen Koordinationssphäre.<sup>[17]</sup>

## Experimentelles

**rac-2a:** Reines Titanetrachlorid (0.08 g, 0.43 mmol) wurde tropfenweise bei  $-10^\circ\text{C}$  zu einer Lösung des racemischen Bis(phenols) **rac-1a** (0.24 g, 0.43 mmol) in 30 mL Pentan gegeben, die Reaktionsmischung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und 2 h gerührt. Es bildete sich ein rotes Pulver. Die überstehende Lösung wurde dekantiert; der Niederschlag zweimal mit 15 mL Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhielt **rac-2a** (0.25 g, 0.37 mmol); Ausbeute: 86%.  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 0.36$  (m, 2 H,  $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_{10})$ ), 1.07–1.18 (m, 2 H,  $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_{10})$ ), 1.18 (s, 18 H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.23–1.43 (m, 2 H,  $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_{10})$ ), 1.57 (s, 18 H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.72–1.85 (m, 2 H,  $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_{10})$ ), 2.43–2.56 (m, 2 H, SCH), 7.08 (d, 2 H,  $^4J_{\text{HH}} = 2.3 \text{ Hz}$ , arom.  $\text{CH}(\text{C}-3)$ ), 7.45 ppm (d, 2 H,  $^4J_{\text{HH}} = 2.3 \text{ Hz}$ , arom.  $\text{CH}(\text{C}-5)$ ).  $^{13}\text{C}[^1\text{H}]\text{-NMR}$ :  $\delta = 25.10$  ( $\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_{10})$ ), 29.82 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 31.59 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 32.41 ( $\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_{10})$ ), 34.61 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 35.87 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 55.59 (SCH), 117.42 (arom. C-2), 127.33 (arom. C-3), 129.70 (arom. C-5), 137.18 (arom. C-4), 144.03 (arom. C-6), 167.64 ppm (arom. C-1). C,H-Analyse [%]: ber. für  $\text{C}_{34}\text{H}_{50}\text{Cl}_2\text{O}_2\text{S}_2\text{Ti}$  (673.66): C 60.62, H 7.48; gef.: C 60.63, H 7.86. Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurden durch langsame Verdunstung einer Toluollösung bei Raumtemperatur als Toluol-Solvate erhalten.<sup>[18]</sup>

Allgemeine Polymerisationsverfahren: In ein Schlenk-Rohr wurden Toluol (berechnet für ein Gesamtvolumen von 15 mL), 1.2 mL einer Lösung von MAO in Toluol (10 Gew.-%; Eurecen; eingesetzt wie erhalten) und eine Mischung aus Styrol und 1-Hexen gegeben (Toluol, Styrol und 1-Hexen wurden vor Gebrauch über Natrium oder  $\text{CaH}_2$  von Wasser befreit und dreimal entgast; die Konzentrationen der Monomere sind in Tabelle 1 angegeben). Diese Mischung wurde 20 min lang bei  $40^\circ\text{C}$  gerührt und anschließend mit 0.5 mL einer 0.25  $\mu\text{M}$  Lösung des enantiomerenreinen Komplexes  $(-)(\Lambda,R,R)\text{-2a}$  oder  $(+)(\Delta,S,S)\text{-2a}$  (17 mg, 25  $\mu\text{mol}$ ) in 10 mL Toluol versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 2 h bei  $40^\circ\text{C}$  gerührt, die Reaktion durch Zugabe von 0.5 mL Isopropylalkohol abgebrochen und das Polymer aus 100 mL mit Methanol/HCl gefällt. Das Produkt wurde in Chloroform gelöst und erneut aus Methanol/HCl gefällt. Dieser Vorgang wurde nach Filtration der Chloroformlösung über

eine Kieselgelschicht wiederholt. Die Oligomere wurden mehrere Stunden im Vakuum getrocknet.

Eingegangen am 21. Februar 2007

**Stichwörter:** Asymmetrische Katalyse · Chiralität · Polymerisationen · Taktizität · Titan

- [1] M. Farina, *Top. Stereochem.* **1987**, *17*, 1–111.
- [2] a) P. Pino, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6189–6191; b) P. Pino, M. Galimberti, P. Prada, G. Consilicio, *Makromol. Chem.* **1990**, *191*, 1677–1688.
- [3] a) G. Wulff, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 22–38; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 21–37; b) Y. Okamoto, T. Nakano, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 349–372.
- [4] G. W. Coates, R. M. Waymouth, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 91–98; J. Okuda, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 49–50; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 47–48.
- [5] a) H. H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, B. Rieger, R. M. Waymouth, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 507–508; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 1143–1170; b) G. W. Coates, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1223–1252.
- [6] W. Kaminsky, A. Ahlers, N. Möller-Lindenholz, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1304–1306; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1216–1218.
- [7] a) P. Pino, M. Galimberti, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *370*, 1–7; b) J. H. Gilchrist, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 12021–12028.
- [8] C. Capacchione, A. Proto, H. Ebeling, R. Mülhaupt, K. Möller, T. P. Spaniol, J. Okuda, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4964–4965.
- [9] a) G. Natta, P. Pino, P. Corradini, F. Danusso, E. Mantica, G. Mazzanti, G. Moraglio, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 1708–1710; b) G. Natta, P. Corradini, *Makromol. Chem.* **1955**, *16*, 77–80; c) C. Overberger, H. Mark, *J. Polym. Sci.* **1959**, *35*, 381–389; d) R. J. Kern, H. G. Hurst, W. J. Richard, *J. Polym. Sci.* **1960**, *45*, 195–204.
- [10] a) G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, D. F. Wass, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 448–468; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 428–447; b) V. C. Gibson, S. K. Spitzmesser, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 283–315.
- [11] a) C. Capacchione, R. Manivannan, M. Barone, K. Beckerle, R. Centore, L. Oliva, A. Proto, A. Tuzi, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Organometallics* **2005**, *24*, 2971–2982; b) K. Beckerle, R. Manivannan, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Organometallics* **2006**, *25*, 3019–3026.
- [12] a) J. Balsells, P. J. Caroll, P. J. Walsh, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 5568–5574; b) A. Yeori, S. Groysman, I. Goldberg, M. Kol, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 4466–4468; c) A. Yeori, I. Goldberg, M. Shuster, M. Kol, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13062–13063; d) die beiden anderen Diastereomere mit *cis*- $\beta$ - und *trans*-Konfiguration wurden nicht beobachtet; eine Übersicht zur Konfiguration von Komplexen mit mehrzähligen Liganden: P. D. Knight, P. Scott, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *242*, 125–143.
- [13] a) G. J. P. Britovsek, S. A. Cohen, V. C. Gibson, M. van Meurs, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10701–10712; b) M. van Meurs, G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, S. A. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9913–9923.
- [14] a) C. Capacchione, F. De Carlo, C. Zannoni, J. Okuda, A. Proto, *Macromolecules* **2004**, *37*, 8918–8922; b) H. Ebeling, Dissertation, Universität Freiburg, **2004**.
- [15] Katalysator- oder Ligandenreste zeigen wegen ihrer geringen Konzentration keine optische Aktivität.
- [16] a) K. Naemura, R. Fukunaga, *Chem. Lett.* **1985**, 1651–1654; b) H. Tatemitsu, F. Ogura, Y. Nakagawa, M. Nakagawa, K. Naemura, M. Nakazaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1975**, *48*, 2473–2483.
- [17] Ein Molekülmodell auf Grundlage des so genannten Oktantenschemas von Pino et al.<sup>[2]</sup> lässt darauf schließen, dass Styrol an einem  $\Lambda,R,R$ -Titanzentrum mit sekundärer Regiochemie (Phenylrest zum Metallatom orientiert) über die *Si*-(*pro-R*)-Seite inseriert, was zu einer Kette von *R*-Konfigurationen führt; entsprechend inseriert Styrol an einem  $\Delta,S,S$ -Titanzentrum über die *Re*-(*pro-S*)-Seite unter Bildung einer Kette aus *S*-Konfigurationen.
- [18] Kristallographische Daten für **rac-2a**:  $C_{75}H_{108}Cl_4O_4S_4Ti_2$ ,  $M_r = 1439.45$ ,  $T = 110$  K, Kristallabmessungen  $0.3 \times 0.3 \times 0.2$  mm $^3$ , monoklin,  $P2_1/c$  (Nr. 14),  $a = 9.9475(9)$ ,  $b = 30.095(3)$ ,  $c = 26.477(2)$  Å,  $\alpha = \gamma = 90^\circ$ ,  $\beta = 100.385(2)^\circ$ ,  $Z = 4$ ,  $U = 7796.6(12)$  Å $^3$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.226$  g cm $^{-3}$ ,  $\mu = 0.494$  mm $^{-1}$ , 114 914 Reflexe, 21 765 gemittelt ( $R_{\text{int.}} = 0.0619$ ),  $R_1 = 0.0618$ ,  $wR_2$  [ $I > 2\sigma(I)$ ] = 0.1178, maximale/minimale Restelektronendichte 0.5367–0.379 e Å $^{-3}$ . CCDC 637376 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif) erhältlich.