

Tabelle 1. Katalytische Oxidation ausgewählter Fluorolefine mit  $H_2O_2$  oder  $K_3[Fe(CN)_6]$ .

Fluorolefin	Oxidationsprodukt	$H_2O_2$ kat.	Oxidationsmittel kat. Fe <sup>III</sup> 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<sup>[9]</sup> zu argumentieren, nämlich daß das Metalloxid aus einer polarisierten *cis*-OsO<sub>2</sub>-Struktur über eine [2 + 3]-Cycloaddition reagiert (*trans*-Einfluß der Pyridinbase). Hierfür spricht im übrigen die besonders große Reaktivität polarer Fluorolefine, z.B. Vinylidenfluorid  $F_2C=CH_2$  1e und  $F(CF_3)C=(OC_6H_5)_2$ .

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

#### Arbeitsvorschriften

2f: Vom Stabilisator  $\alpha$ -Pinen durch Abkühlen auf  $-35^\circ C$  befreites  $C_2F_4$  wird bei  $25^\circ C$  durch eine Lösung von 2.00 g (7.9 mmol) OsO<sub>4</sub> 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%).  $F_p = 143^\circ C$  (Zers.)[10a].  $-6^\circ$  h Erhitzen von 2f auf  $135^\circ C/10^{-3}$  Torr ergibt nach dem Umkristallisieren aus  $CH_2Cl_2$  ( $-30^\circ C$ ) 80% analysenreines [(py)<sub>2</sub>OsO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>][10b].

Katalytische Oxidation mit Hexacyanoferrat(III): 100 mg (0.27 mmol)  $K_2[OsO_2(OH)_4]$ , 0.36 mL Pyridin, 14.7 g (45 mmol)  $K_3[Fe(CN)_6]$  und 6.2 g  $K_2CO_3$  werden in einem Gemisch aus 100 mL  $H_2O$  und 100 mL  $tBuOH$  aufgelöst[11]. Unter kräftigem Rühren werden 15–20 mmol des Olefins gemäß Tabelle 1 zugegeben. Nach 24 h Rühren setzt man 11.4 g  $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$  zu und röhrt zusätzlich noch 1 h. Die organische Phase wird abgetrennt, die wäßrige Phase zweimal mit jeweils 50 mL  $CH_2Cl_2$  gewaschen. Nach dem Trocknen mit  $MgSO_4$  werden die organischen Fraktionen eingedampft. Produktausbeute vgl. Tabelle 1.

Katalytische Oxidation mit Wasserstoffperoxid: 80 mg (0.315 mmol) OsO<sub>4</sub> 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.  $H_2O_2$ ) bereiteten und mit wasserfreiem  $MgSO_4$  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. 184f;

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. 11ff;  
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/ $CH_2Cl_2$  bei  $-20^\circ C$  in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit  $a = 1548.1(9)$ ,  $b = 1769.7(4)$ ,  $c = 1519.2(9)$  pm,  $\beta = 94.85(3)^\circ$ ,  $Z = 8$ ,  $V = 4147 \times 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $\rho = 2.282$  g cm<sup>-3</sup>,  $F(000) = 2688$ ;  $Mo_K\alpha$ -Strahlung, CAD-4-Enraf-Nonius-Diffraktometer,  $\omega$ -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<sup>-1</sup>),  $R = \sum(|F_o| - |F_c|)/\sum|F_o| = 0.035$ ;  $R_w = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2/\sum w|F_o|^2]^{1/2} = 0.035$ , Restelektronendichte  $+1.18 - 0.93 e_0 \text{ \AA}^{-3}$ . 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  $Cl_2C=CCl_2$  abgeleitete Osmatester [(py)<sub>2</sub>OsO<sub>2</sub>(OC<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>CCl<sub>2</sub>O)], 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) <sup>19</sup>F-NMR (235.3 MHz,  $CD_3CN$ , vs.  $CF_3CO_2H$ ):  $\delta = -17.34$  (s); <sup>13</sup>C-NMR (100.5 MHz,  $CD_3CN$ ):  $\delta = 128.98$  (tt,  $^1J(C,F) = 263$ ,  $^2J(C,F) = 47$  Hz,  $CF_2$ ), 151.46 (o,  $^1J(C,H) = 186$ ,  $C_6H_5N$ ), 144.03 (p,  $^1J(C,H) = 168$ ), 127.99 (m,  $^1J(C,H) = 172$  Hz); IR (KBr):  $\nu(OsO) = 857$  cm<sup>-1</sup> (st). Korrekte C, H, N, F-Analysen. – b) <sup>19</sup>F-NMR (s. o.,  $CH_2Cl_2$ ):  $\delta = -31.06$  (s, OsF); IR (KBr):  $\nu(OsO) = 855$  cm<sup>-1</sup>. Korrekte C, H, N, F-Analysen.  
[11] K. B. Sharpless, W. Amberg, M. Beller, H. Chen, J. Hartung, Y. Kawamura, D. Lübben, E. Manoury, Y. Ogino, T. Shibata, T. Ukita, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 4585–4589.

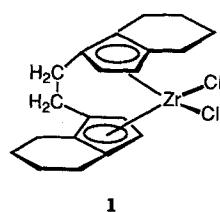
#### Hochmolekulares Polypolyen durch maßgeschneiderte Zirconocenkatalysatoren

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 Zirconocenkatalysatoren<sup>[1, 2]</sup> 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 Polymermolmassen der Produkte. So ergibt beispielsweise der zuerst beschriebene Katalysator 1 in Gegenwart von Methylalumoxan (MAO) als Cokatalysator un-

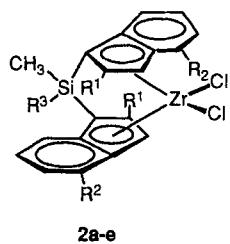
[\*] Prof. Dr. W. A. Herrmann, Dr. P. Kiprof, Dr. J. Behm  
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München  
Lichtenbergstraße 4, W-8046 Garching  
Dr. W. Spaleck, Dr. M. Antberg, Dr. J. Rohrmann, Dr. A. Winter,  
Dr. B. Bachmann  
Hoechst AG  
Brüningstraße 50, W-6230 Frankfurt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

ter technisch vernünftigen Reaktionsbedingungen ( $>40\text{ }^\circ\text{C}$ ) nur Polymerwachse mit  $M_w < 30\,000\text{ g mol}^{-1}$ <sup>[1, 3]</sup>. Die Modifizierung der Zirconocenkomplexe erbrachte nur graduelle Verbesserungen<sup>[4–6]</sup>. Auch mit strukturanalogen Hafniumderivaten<sup>[7]</sup> konnte das technische Problem nicht gelöst werden, weil die Aktivitäten weniger als 5% der Zirconocenbezugskatalysatoren betragen<sup>[8]</sup>. Unter solchen Randbedingungen wäre der für die Katalysatorherstellung erforderliche Einsatz von Reinsthafnium besonders unökonomisch. Mit dem vorliegenden Bericht über die Herstellung von Polypropylen mit Molmassen weit über  $M_w = 100\,000\text{ g mol}^{-1}$  kündigt sich jetzt für die Polymerisation mit Zirconocenkatalysatoren der technische Durchbruch an.

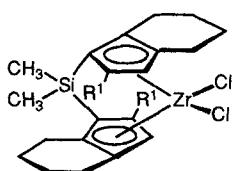


1

Ein Blick auf Tabelle 1 zeigt, daß bei der Polymerisation von Propylen mit den Katalysatoren **2b** und **3b**, trotz der *geringen* strukturellen Variation am Katalysatorsystem gegenüber den bisher bekannten Komplexen **2a** bzw. **3a**, die Polymermolmassen unter technisch akzeptablen Reaktionstemperaturen drastisch in die Höhe getrieben werden. Im



2a–e

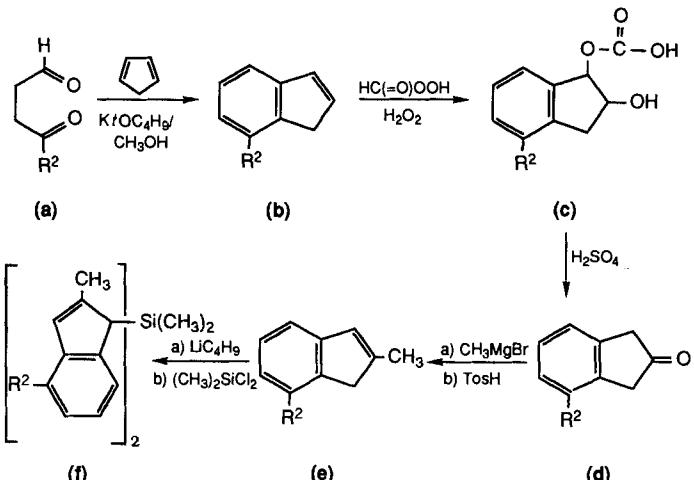


3a,b

einfachsten Fall reicht die Einführung einer Methylgruppe am Indenylliganden ( $R^1 = \text{CH}_3$ ; **2b**) in unmittelbarer Nachbarstellung der Silylenbrücke aus. Allein diese Maßnahme erhöht die Polymermassen um das Fünffache, bei deutlich verbesserter Isotaktizität ( $> 96\%$ ;  $F_p = 145\text{--}148\text{ }^\circ\text{C}$ ). Den selben Molmasseneffekt erzielt man zwar auch mit dem Hafniumderivat **2a'**, doch ist **2a'** nur einen Bruchteil so aktiv wie der Zirconiumreferenzkatalysator **2a** (Tabelle 1, vgl.<sup>[8]</sup>). Wird der zur Brücke nachbarständige 2-Substituent ver-

größert ( $R^1 = \text{C}_2\text{H}_5$ , **2c**), verbessern sich zunächst die Polymereigenschaften nicht. Jedoch wurde beobachtet, daß ein weiterer Substituent in 4-Position, d. h. am anellierten Benzolring, eine zusätzliche Molmassenerhöhung hervorruft ( $R^2 = i\text{-C}_3\text{H}_7$ , **2d**) und dieser Komplex viel aktiver ist als der Referenzkatalysator **2a**. Außerdem steigt auch die Isotaktizität weiter an (98%,  $F_p = 152\text{ }^\circ\text{C}$ ), so daß der Katalysator **2d** für technische Anwendungen in Betracht kommt. Vorteilhaft auf die Molmassen kann sich auch die Modifizierung der silylständigen Gruppen  $R^3$  auswirken, wie der Ersatz von Methyl (**2b**) gegen Phenyl (**2e**) zeigt.

Das den Katalysatoren **2** zugrundeliegende Ligandsystem mit  $R^1 = \text{CH}_3$  wurde nach der neuen, verallgemeinungsfähigen Sequenz von Schema 1 aus dem Ketoaldehyd (a) hergestellt<sup>[9, 10]</sup>.



Schema 1. Synthese des Ligandsystems der Katalysatoren **2**. Ausbeuten der Einzelstufen: (b) 52%, (c) + (d) 79%, (e) 50%, (f) 91%.  $R^2 = \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ .

Der  $R^1$ -Effekt scheint allgemeiner Natur zu sein, denn er ist auch bei den Tetrahydroindenylderivaten **3** beobachtbar (Tabelle 1). Bei verbesserter Isotaktizität wird bei Ersatz von H (**3a**) gegen  $\text{CH}_3$  (**3b**) eine Verdoppelung der Polypropylenmolmasse und eine Erhöhung der Isotaktizität gefunden. Jedoch sind die erzielbaren Molmassen gegenüber den Ergebnissen der Analogsysteme **2** mit aromatischem Sechsring viel schlechter. Damit steht fest, daß für technische Katalysatoren für die Propylenpolymerisation nicht nur die 2-Alkylsubstitution, sondern auch die Benzoanellierung des Fünfrings zwingend ist.

Unsere Ergebnisse durch Gerüstverzerrungen des Katalysators zu erklären war zwar naheliegend, stellte sich aber als

Tabelle 1. Massopolymerisation von Propylen bei  $50\text{ }^\circ\text{C}$  mit Zirconocenkatalysatoren vom Typ **2** und **3**. PP = Polypropylen.

Katalysator (+ MAO)	$R^1$	$R^2$	$R^3$	Aktivität [kg PP mmol Kat. h]	$M_w$ [ $10^3\text{ g mol}^{-1}$ ]	$F_p$ [ $^\circ\text{C}$ ]	Isotaxie-Index [%]	Anteil isotakt. Pentaden mmmm [%]
<i>Indenyltyp</i>								
<b>2a</b>	H	H	$\text{CH}_3$	60	60	141	94.2	82.2
<b>2a'</b> [a]	H	H	$\text{CH}_3$	2	350	138	94.6	82.7
<b>2b</b>	$\text{CH}_3$	H	$\text{CH}_3$	40	340	148	96.8	90.2
<b>2c</b>	$\text{C}_2\text{H}_5$	H	$\text{CH}_3$	30	370	145	96.4	90.1
<b>2d</b>	$\text{CH}_3$	$i\text{-C}_3\text{H}_7$	$\text{CH}_3$	105	460	152	98.0	91.6
<b>2e</b>	$\text{CH}_3$	H	$\text{C}_6\text{H}_5$	35	450	148	[b]	[b]
<i>Tetrahydroindenyltyp</i>								
<b>3a</b>	H			35	32	147	94.0	85.8
<b>3b</b>	$\text{CH}_3$			10	65	153	96.0	90.2

[a] Für **2a** ist aus Vergleichsgründen das formelanaloge Hafnocenderivat **2a'** aufgenommen. [b] Nicht bestimmt.

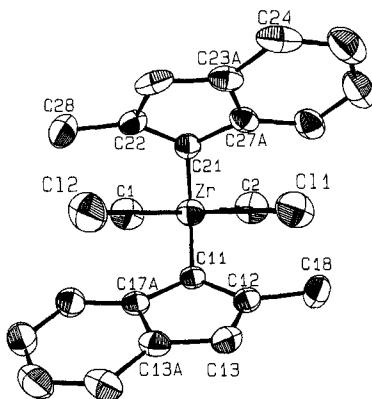


Abb. 1. Molekülstruktur des *ansa*-Zirconocenkatalysators **2b** ( $R^1 = R^2 = \text{CH}_3$ ;  $R^3 = \text{H}$ ) im Kristall. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Aufenthalts wahrscheinlichkeit, Wasserstoffatome sind weggelassen.

nicht zutreffend heraus, denn die Molekülgeometrien des Referenzkatalysators **2a** und seines Methylderivats **2b** (Tabelle 2, Abb. 1 und 2) sind in allen Parametern exakt identisch<sup>[11]</sup>. Die in **2b** vorhandenen Methylgruppen in 2-Position sind gemäß Abbildung 2 rechts vom katalyserelevanten Raumsegment *abgewendet*, weshalb ein direkter sterischer Einfluß dieser Gruppe auf die Kettenabbruchreaktion und damit auf die Polymermolmasse nicht zu erwarten ist<sup>[12, 13]</sup>.

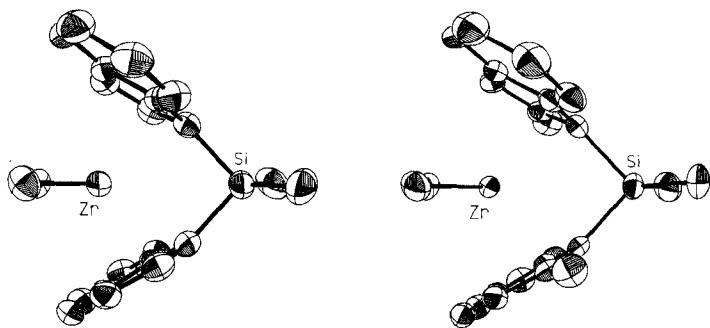


Abb. 2. Strukturvergleich der Katalysatoren **2a** (links) und **2b** (rechts) mit Blick in Richtung der  $\text{ZrCl}_2$ -Ebenen (ORTEP-Darstellungen).

Nach unserer Auffassung ist hier vorwiegend ein elektronischer Effekt bestimmd. Es ist vernünftig anzunehmen<sup>[14]</sup>, daß eine Verringerung der am (kationischen) Zirconiumatom der aktiven Spezies<sup>[2, 15]</sup> lokalisierten Lewis-Acidität dessen Tendenz zur  $\beta$ -H-Abstraktion herabsetzt. Dadurch wird die Zahl der Kettenabbrüche geringer, die Molmasse steigt (**2a** → **2b**). Zusätzliche Alkylierung im Sechsring verstärkt diesen Effekt (**2d**), Entaromatisierung des Sechsringes schwächt ihn drastisch ab (**3b**). Durch Alkygruppen in 2- und 4-Position ergibt sich im Falle von **2d** der bisher optimale Katalysator dadurch, daß die Basizität der aromatischen Liganden zunimmt, ohne daß der wachsenden Polymerkette sterische Hindernisse in den Weg gestellt werden.

In Einklang mit dieser Interpretation wirken elektronenziehende Substituenten molmassensenkend. So führt eine 5-Chlorsubstitution an den Komplexen zu Polypropylenmolmassen von  $M_w = 9900 \text{ g mol}^{-1}$ <sup>[16a]</sup>, analoge Effekte für verbrückte wie unverbrückte Indenylkomplexe des vorliegenden Typs sind bekannt<sup>[16b, c]</sup>.

Auffallend ist an allen neu vorgestellten Komplexen **2b–d** die höhere Stereospezifität (größerer Anteil isotaktischer Pentaden, höherer Polymerschmelzpunkt) im Vergleich zum Stammkatalysator **2a**. Ein untergeordneter Raumeffekt der genannten Substituenten auf die exakten Reaktantpositionen am aktiven Zentrum muß deshalb wohl angenommen werden.

Tabelle 2. Strukturvergleich der unsubstituierten und methylsubstituierten Zirconocenkatalysatoren **2a** und **2b**.

	<b>2a</b>	<b>2b</b>	$\Delta$
Zr-Cl [pm]	243.14(2)	241.9 [a]	1.2
Cl-Zr-Cl [ $^\circ$ ]	98.76(1)	99.06	0.3
C-Si-C [ $^\circ$ ]	94.57(6)	94.3(1)	0.3
Cp-Zr [b] [pm]	224.13(1)	224.4 [a]	0.3
Cp-Zr-Cp [b] [ $^\circ$ ]	127.81(1)	128.11(1)	0.3
E1-E2 [c] [ $^\circ$ ]	61.94	61.39	0.6
Zr-C [pm]	247.0(1)-265.9(1)	246.2(3)-266.3(5)	~
$\alpha$ [d] [ $^\circ$ ]	110	110	0
$\beta$ [c] [ $^\circ$ ]	0	0	0

[a] Mittelwert. [b] Zentren für Fünfringe der Indenylliganden. [c] Interplanarwinkel der beiden Indenylliganden. [d] Aperture gap nach Lit. [12b]. [e] Obliquity angle nach Lit. [12b].

Nochmalige Optimierungen der vom Indenylkomplex **2a** abgeleiteten Katalysatoren sind im Rahmen unserer Ergebnisinterpretation naheliegend, wenn es gelingt, die 2- und 4-Substituenten so aufeinander abzustimmen, daß sterische Hinderungen am aktiven Zentrum ausbleiben. Modifizierte CVFF-Kraftfeldrechnungen haben ergeben, daß alle diese Derivate innerhalb der Fehlergrenzen die mit **2a** und **2b** identischen Gerüststrukturen aufweisen sollten<sup>[17]</sup>.

### Arbeitsvorschriften

Alle Arbeitsschritte sind unter Argon vorzunehmen.

Ligandensysteme: Eine Lösung von 30 mmol des entsprechenden Indens[9,18a] in 30 mL THF wird bei 25 °C langsam mit 12 mL (30 mmol) einer 2.5 M Lösung von Butyllithium in *n*-Hexan versetzt und 1 h unter Rückfluß erhitzt. Die Lösung wird anschließend bei 25 °C langsam zu einer Lösung von 15 mmol Dimethyl- oder Methylphenyldichlorsilan in 10 mL THF getropft und 15 h gerührt. Die Mischung wird auf Eiswasser gegossen und mit Diethylether extrahiert. Der nach dem Eindampfen verbleibende Rückstand wird an Kieselgel 60 chromatographiert. Mit Laufmittelgemischen aus *n*-Hexan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (20:1 bis 10:1) läßt sich nach dem nicht umgesetzten Edukt der Ligand eluieren; Ausbeute 35–60%.

**2a–e:** Eine Lösung von 10 mmol des entsprechenden Indens in 30 mL THF wird bei 25 °C mit 8.8 mL (22 mmol) einer 2.5 M Lösung von Butyllithium in *n*-Hexan versetzt und 15 h gerührt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wird der feste Rückstand mit *n*-Hexan gewaschen und 5 h im Ölumpenvakuum getrocknet. Das pulverisierte Dilithiosalz wird bei –78 °C zu einer Suspension von 2.33 g (10 mmol)  $\text{ZrCl}_4$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gegeben. Nach dem Erwärmen auf 25 °C (15 h) wird im Vakuum eingedampft. Es resultiert eine 1:1-Mischung aus *rac*- und *meso*-Isomer. Der bei  $10^{-3}$  Torr getrocknete Rückstand wird mit Toluol extrahiert. Aus dem Extrakt gewinnt man durch Kristallisation (–35 °C) das reine Racemat (orangegegelbes Kristallpulver), weiteres Umkristallisieren kann aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  oder THF erfolgen; Reinausbeute 10–25% (*rac*). **3a, b:** Die Herstellung erfolgte durch Hydrierung der aromatischen Analoga **2a, b** nach Lit.[18b], Ausbeute 50%.

Propylenpolymerisationen: Ein trockener 16-L-Stahlreaktor mit Thermostatisierung wird mit Stickstoff und bei 30 °C mit 10 L flüssigem Propylen beschickt. Dann werden 30 mL einer Lösung von Methylalumoxan in Toluol (40 mmol Al; mittlere Molmasse 950 g mol<sup>−1</sup>) zugegeben. Parallel dazu werden 0.02 mmol Metallocen in 20 mL der gleichen Lösung von Methylalumoxan in Toluol aufgelöst (27 mmol Al) und durch 15 min Stehenlassen „aktiviert“. Die orangefarbene Lösung wird anschließend in den Reaktor gegeben, der dann auf 50 °C erhitzt und 1 h bei dieser Temperatur belassen wird. Die Reaktion wird durch Zugabe von 10 mL 2-Propanol gestoppt, der Reaktor abgekühlt, entspannt, das Produkt vakuumgetrocknet und die Ausbeute durch Auswiegen bestimmt.

Polymeranalytik: Molmassen  $M_w$  werden durch Gelpermeationschromatographie bestimmt (Lösungen in 1,2-Dichlorbenzol bei 135 °C; Molmassenverteilungen  $M_w/M_n$  sämtlich < 3), Schmelzpunkte durch Differentialkalorimetrie, Triaden-Isotaxie-Indices und Anteil isotaktischer Pentaden durch  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie [18c] (Bruker WP 300, 110 °C, Hexachlorbutadien/CDCl<sub>2</sub>/CDCl<sub>2</sub>).

Eingegangen den 16. Mai 1992 [Z 5355]

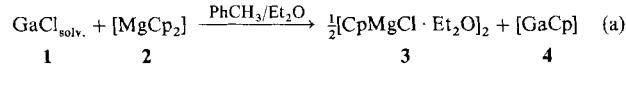
- [1] a) W. Kaminsky, K. Küller, H. H. Bräntzinger, F. R. W. P. Wild, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 507; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 507; b) W. Kaminsky, *Angew. Makromol. Chem.* **1986**, *145/146*, 149.
- [2] P. Pino, P. Ciani, M. Galimberti, J. Wei, N. Piccolrovazzi in *Transition Metals and Organo-Metallics as Catalysts for Olefin Polymerization* (Hrsg.: W. Kaminsky, H. Sinn), Springer, Berlin, **1988**.
- [3] W. Kaminsky, K. Küller, S. Niedoba, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* **1986**, *3*, 377.
- [4] W. A. Herrmann, J. Rohrmann, E. Herdtweck, W. Spalek, A. Winter, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1536; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1511.
- [5] T. Mise, S. Miya, H. Yamazaki, *Chem. Lett.* **1989**, 1853.
- [6] J. W. Röll, H.-H. Bräntzinger, B. Rieger, R. Zolk, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 339; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 279.
- [7] J. A. Ewen, L. H. Haspelshag, J. L. Atwood, H. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6544.
- [8] W. Spalek, M. Antberg, V. Dolle, R. Klein, J. Rohrmann, A. Winter, *New J. Chem.* **1990**, *14*, 499.
- [9] a) G. Erker, D. Reuschling, J. Rohrmann, R. Nolte, M. Aulbach, A. Weiß (Hoechst AG), DE-OS 4104931 vom 18. Februar 1991; b) J. Rohrmann, M. Antberg, W. Spalek (Hoechst AG), DE-OS 4128238 vom 26. August 1991.
- [10]  $^1\text{H-NMR}$  (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C) **2a**:  $\delta$  = 6.9–7.7 (m, 5H, arom. H), 6.85 (s, 2H, 3-H), 2.2–2.8 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.30 (s, 6H, SiCH<sub>3</sub>), 1.10 (t, 6H, CH<sub>3</sub>). **2b**:  $\delta$  = 6.92–7.75 (m, 8H, arom. H), 6.80 (s, 2H,  $\beta$ -H), 2.18 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.25 (s, 6H, SiCH<sub>3</sub>). **2c**:  $\delta$  = 7.0–8.2 (m, 13H, arom. H), 6.90 (s, 2H,  $\beta$ -H), 2.67 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.45 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.50 (s, 3H, SiCH<sub>3</sub>). **2d**:  $\delta$  = 6.7–7.5 (m, 6H, arom. H), 6.85 (s, 2H,  $\beta$ -H), 3.0 (m, 2H, CH), 2.23 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.17–1.37 (m, 12H, CH<sub>3</sub>), 1.27 (s, 6H, SiCH<sub>3</sub>). **3b**:  $\delta$  = 6.05 (s, 2H,  $\beta$ -H), 2.44–3.37 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 2.10 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.43–1.93 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 0.90 (s, 6H, SiCH<sub>3</sub>).
- [11] **2b** kristallisiert monoklin (Raumgruppe *P2<sub>1</sub>/c*, Nr. 14) mit  $a$  = 878.2(2),  $b$  = 2668.8(2),  $c$  = 921.9(2) pm,  $\beta$  = 112.24(1)°,  $V$  = 1999 × 10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>,  $Z$  = 4,  $Q_{\text{ber.}}$  = 1.583 g cm<sup>-3</sup>,  $M$  = 476.6. Gitterkonstanten aus 25 Reflexen bei hohen Beugungswinkel (33.2° < 2θ < 44.8°). Datensammlung auf CAD-4-Einkristalldiffraktometer (Enraf-Nonius), Mo<sub>Kα</sub>-Strahlung ( $\lambda$  = 71.07 pm, Graphit-Monochromator) bei Raumtemperatur im  $\omega$ -scan bis  $\theta_{\text{max}} = 25^\circ$  ( $t_{\text{max}} = 90$  s, scan-Breite: 1.2 + 0.3 tan θ). Intensitätsdaten von 3837 gemessenen Reflexen  $H(-10/-=)$ ,  $k(0/31)$ ,  $l(-10/-10)$  erfasst, 576 Reflexe mit  $I/\sigma(I) < 0.01$  unterdrückt von 2969 unabhängigen Reflexen 2704 mit  $I > 1\sigma(I)$  verwendet, Strukturlösung unter Zuhilfenahme Direkter Methoden mit angeschlossenen Differenz-Fourier-Synthesen; keine Absorptionskorrektur ( $\mu = 8.7 \text{ cm}^{-1}$ ), beobachtete Zersetzung (5.7% in 107 h) nicht korrigiert; H-Atome in idealer Geometrie berechnet, in die Struktur faktorenberechnung einbezogen, aber nicht verfeinert. Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate  $R = \sum(|F_o - |F_c||)/\sum|F_o| = 0.046$ ;  $R_w = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2]/[\sum w|F_o|^2]^{1/2} = 0.029$ ; GOF =  $[\sum w(|F_o| - |F_c|)^2]/(\text{NO-UV})^{1/2} = 1.993$ . Restelektronendichte 0.51 e Å<sup>-3</sup> 121 pm neben Zr1 und –0.45 e Å<sup>-3</sup> 88 pm neben Zr1. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53960 (**2a**) und 56457 (**2b**), der Autoren und des Zeitschriftentitels angefordert werden.
- [12] a) L. Cavallo, P. Corradini, G. Guerra, M. Vacatello, *Polymer* **1991**, *32*, 1329; b) K. Hortmann, H.-H. Bräntzinger, *New J. Chem.* **1992**, *16*, 51.
- [13] Eine theoretische Betrachtung des Problems führt zur Prognose, daß Methylierung der 2-Position den Übergangszustand der Polymerisationsreaktion nicht beeinflußt [12a]. Diese Aussage erscheint insofern substantiiert, als der angegebene Verlust der Stereospezifität durch 3-Methyl-Substitution tatsächlich eintritt. Der die Polypropylenmolmasse verbesserte +I-Effekt von Methylsubstituenten zeichnet sich auch in der Reihe der (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si-verbrückten Cyclopentadienyl-Komplexe ab, vgl. Lit. [5].
- [14] J. A. Ewen, M. J. Elder, R. L. Jones, S. Curtis, H. N. Cheng in *Catalytic Olefin Polymerization* (Hrsg.: T. Keii, K. Soga), Tokio, **1990**.
- [15] R. F. Jordan, R. E. La Pointe, C. S. Bajur, R. Willet, B. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7410.
- [16] a) H. M. Riepl, Dissertation, Technische Universität München, **1992**; b) W. Spalek, J. Rohrmann, M. Antberg, unveröffentlicht; c) N. Piccolrovazzi, P. Pino, G. Consiglio, A. Sironi, M. Moret, *Organometallics* **1990**, *9*, 3098.
- [17] W. A. Herrmann, J. Behm, unveröffentlichte Ergebnisse, **1992**.
- [18] a) M. Adamczyk, D. S. Watt, D. A. Netzel, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 4226; b) F. R. W. P. Wild, L. Zsolnai, G. Huttner, H. H. Bräntzinger, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *232*, 233; c) A. Zambelli, P. Locatelli, A. Provasoli, D. F. Ferro, *Macromolecules*, **1980**, *13*, 267.

## [Ga(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)]: Synthese, Identifizierung und ab-initio-Untersuchungen\*\*

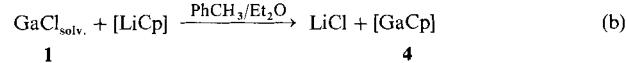
Von Dagmar Loos, Hansgeorg Schnöckel\*, Jürgen Gauss\* und Uwe Schneider

Einwertige Verbindungen der dritten Hauptgruppe sind interessante Synthesenziele der Anorganischen Chemie<sup>[1]</sup>. Während von den schwereren Elementen Gallium, Indium und Thallium<sup>[2]</sup> sowie von Bor<sup>[3]</sup> eine Reihe formal einwertiger Verbindungen bekannt sind und näher charakterisiert wurden, konnten entsprechende Verbindungen des Aluminiums erst in den letzten Jahren in Lösung<sup>[4–7]</sup> und als Festkörper<sup>[5]</sup> erhalten werden. Besonders erwähnenswert ist die Synthese und Kristallstrukturanalyse von [Al<sub>4</sub>Cp\*], Cp\* = C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub><sup>[5]</sup>, welches vier  $\eta^5$  an Cp\* gebundene, in Form eines Tetraeders angeordnete Aluminiumatome aufweist. Kürzlich konnte neben dem Tetramer durch Erwärmen einer Lösung von [Al<sub>4</sub>Cp\*] in Toluol auf 100 °C auch das Monomer erhalten und NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden<sup>[7]</sup>. Die Zuordnung des NMR-Signals war dabei in eindeutiger Weise aufgrund theoretischer Berechnungen der <sup>27</sup>Al-NMR-Verschiebungen möglich. Nach der erfolgreichen Darstellung von [AlCp\*] fehlte in der Reihe der Cyclopentadienylverbindungen der einwertigen Elemente der dritten Hauptgruppe nur noch [GaCp] **4**, denn [InCp] und [TiCp], Cp = C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>, wurden schon vor mehr als 35 Jahren von E. O. Fischer et al.<sup>[8]</sup> bzw. H. Meister<sup>[9]</sup> beschrieben.

Wir berichten nun über die Herstellung von [GaCp] **4** als der ersten molekularen, metallorganischen Verbindung von einwertigem Gallium. Die Synthese gelingt analog zu denjenigen der Cyclopentadienylaluminium(i)-Verbindungen<sup>[5]</sup> durch die Umsetzung einer metastabilen Lösung von GaCl **1** in Toluol/Diethylether<sup>[10, 11]</sup> mit [MgCp<sub>2</sub>] **2** [Gl. (a)]. Die bei –30 °C in kristalliner Form anfallende Verbindung **3** wurde



durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert<sup>[12]</sup>. Wird [LiCp] an Stelle von Magnesocen eingesetzt, so entsteht ebenfalls **4** [Gl. (b)]. In beiden Fällen tritt die Bildung von



metallischem Gallium als Nebenreaktion auf. Dieser Befund deckt sich mit dem, daß metallisches Indium bei der Synthese von [InCp] entsteht<sup>[13]</sup>.

Die NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionslösung liefert im <sup>71</sup>Ga-Spektrum<sup>[14]</sup> ein einziges Signal bei  $\delta = -714$  mit einer Halbwertsbreite von 250 Hz<sup>[15]</sup>. Diese Resonanz bei sehr hoher Feldstärke weist bei Vergleich mit den von H. Schmidbaur angegebenen Verschiebungen für Arenkomplexe des einwertigen Galliums<sup>[2]</sup> auf [Ga<sup>I</sup>Cp]

[\*] Prof. Dr. H. Schnöckel, Dipl.-Chem. D. Loos  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Meiserstraße 1, W-8000 München 2  
Dr. J. Gauss, Dipl.-Chem. U. Schneider  
Institut für Physikalische Chemie der Universität  
Kaiserstraße 12, W-7500 Karlsruhe

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Herrn Prof. Dr. R. Ahlrichs für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit sowie für zahlreiche Diskussionen.