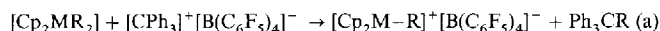


- [15] Röntgenstrukturdaten von *anti*-1: Enraf-Nonius-CAD-4-Diffraktometer, Raumtemperatur, Cu_{Kα}-Strahlung, $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$, Lösung der Struktur mit SHELX 86; triklin, Raumgruppe *P*1, $a = 9.324(1)$, $b = 12.381(2)$, $c = 12.720(2) \text{ \AA}$; $\alpha = 72.90(1)^\circ$, $\beta = 73.92(1)^\circ$, $\gamma = 85.05(1)^\circ$, $V = 1348.66 \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.395 \text{ g cm}^{-3}$, 6002 Reflexe, 4878 beobachtet [$I > 3 \sigma(I)$], $R = 0.055$, $R_w = 0.056$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58252 angefordert werden.
- [16] Die Zuordnung der beiden Konfigurationsisomere von **2** könnte durch den Vergleich der ¹H-NMR-Spektren von *anti*-**2** und dem Produkt der Umsetzung von *anti*-**1** mit **3** abgesichert werden.
- [17] P. R. Ashton, G. R. Brown, N. S. Isaacs, D. Giufrida, F. H. Kohnke, J. P. Mathias, A. M. Z. Slawin, D. R. Smith, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6330–6353.
- [18] A. Bax, M. F. Summers, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2093–2094.

Monomer-Dimer-Gleichgewichte in homo- und heterodinuclearen kationischen Alkylzirconiumkomplexen: zur Rolle von Alkylaluminiumverbindungen bei der Stabilisierung katalytisch aktiver Zentren**

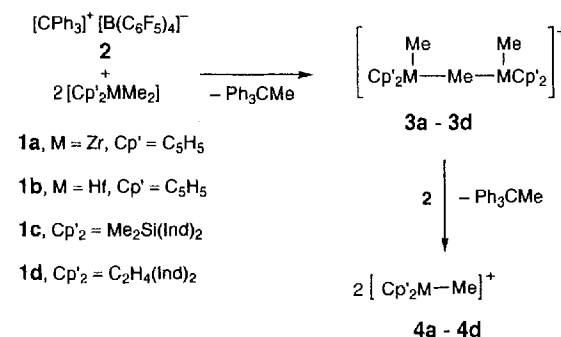
Manfred Bochmann* und Simon J. Lancaster

Basenfreie kationische Metallocene des Typs $[\text{Cp}_2\text{M}-\text{R}]^+$ ($\text{R} = \text{Alkyl}$, $\text{M} = \text{Ti, Zr, Hf}$) sind hochaktive Katalysatoren für die Olefinpolymerisation^[1–3]. In konventionellen homogenen Ziegler-Katalysatorsystemen werden kationische Spezies durch Reaktion des Metallocens mit Alkylaluminium-Aktivatoren wie Methylaluminoxan gebildet^[1c, 4, 5]. Aluminiumfreie Komplexe sind durch Reaktion von dialkylierten Metallocenen $[\text{Cp}_2\text{MR}_2]$ mit Triphenylcarbeniumsalzen „nicht-koordinierender“ Anionen^[6] wie $[\text{CPh}_3]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ (**2** ab Schema 1) zugänglich. Dabei sollen monomere kationische 14-Elektronen-Komplexe entstehen [Gl. (a)]^[7]. Diese Reaktion wird vielfach zur Erzeugung kationischer Katalysatorsysteme angewendet^[3, 8–11].



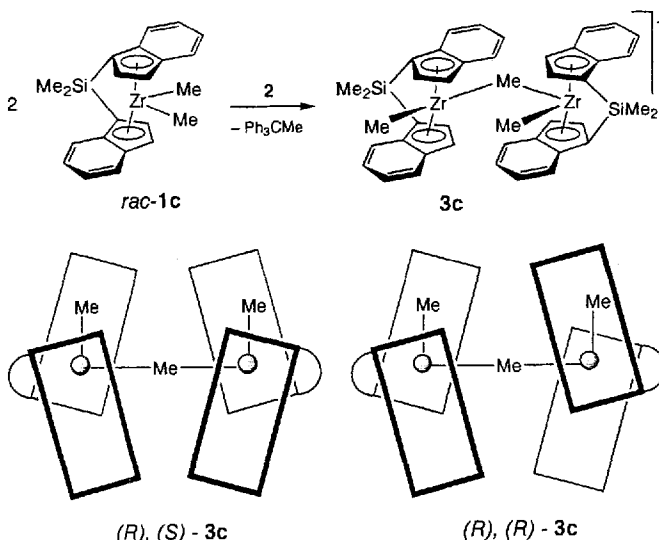
Wir haben kürzlich über die Charakterisierung homogener Polymerisationssysteme auf der Basis kationischer Alkylmetallkomplexe berichtet^[2, 10, 12] und gezeigt, daß im Falle der Benzylverbindungen $[\text{Cp}_2\text{ZrR}]^+$ ($\text{R} = \text{CH}_2\text{Ph}$) auch in Gegenwart von $[\text{Cp}_2\text{ZrR}_2]$ im Überschuß tatsächlich nur monomere Komplexe auftreten, da der Elektronenmangel des Metallzentrums durch die η^2 -Koordination des Benzylliganden gemildert wird^[3, 13]. Bei Methyltitankomplexen treten dagegen recht kurzlebige dimere Zwischenstufen $[(\text{Ind}_2\text{TiMe})_2(\mu\text{-Me})]^+$ ($\text{Ind} = \text{Indenyl}$) auf^[10, 14]. Die Untersuchung der Reaktion von Methylzirconium- und Hafniumkomplexen mit $[\text{CPh}_3]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ **2** bei tiefen Temperaturen zeigt nun, daß eine Formulierung wie in Gleichung (a) den Reaktionsverlauf nicht adäquat beschreibt und daß dimere Komplexe als Hauptprodukte auftreten können.

Bei der Reaktion der Methylkomplexe $[\text{Cp}'_2\text{MMe}_2]$ **1a–1d** mit **2** bei -60°C in CD_2Cl_2 bilden sich zweikernige methylverbrückte Komplexe des Typs **3** (Schema 1). Die Reaktion ist nahezu quantitativ. Offensichtlich stabilisiert ein neutrales Dialkylmetallocen ein 14-Elektronen-Kation $[\text{Cp}'_2\text{MMe}]^+$ besser als ein Lösungsmittelmolekül oder das Anion.



Schema 1. Gegenion: $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$.

Die Verbindungen **3a**- $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ und **3b**- $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ scheiden sich aus Dichlormethan-Hexan-Gemischen in Form fast farbloser, sehr hydrolyseempfindlicher feiner Kristalle ab, während sich **3c**- $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ beim Abkühlen als rotes Öl niederschlägt, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. Zur spektroskopischen Charakterisierung werden die Verbindungen direkt in Lösung (CD_2Cl_2) hergestellt. Da *rac*-**1c** aus einem Gemisch von (*R*)- und (*S*)-Isomeren besteht, führt die Bildung eines kationischen Dimers zu zwei Diastereomeren im Verhältnis 2:1 (Schema 2). Das Kation **3d** bildet ein Paar von Diastereomeren, die im Verhältnis 1.7:1 vorliegen.



Schema 2. Gegenion: $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$.

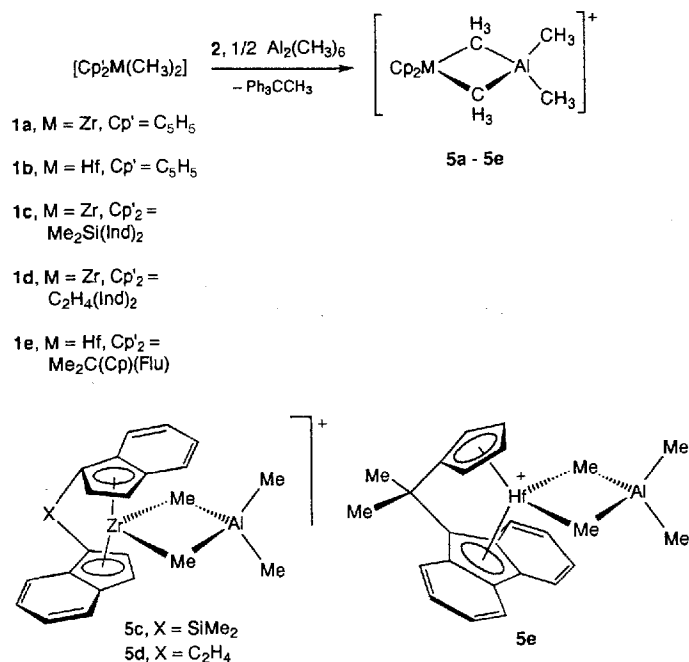
Die Stabilität der Dimere und ihre Reaktionsbereitschaft gegenüber überschüssigem CPh_3^+ hängt von der Natur der Cp-Liganden ab. **3a** reagiert mit **2** bereits beim Erwärmen auf -40°C zum monomeren Kation **4a**^[15]. Im Gegensatz dazu wird **3c** von überschüssigem Triphenylcarbeniumsalz unterhalb von 20°C nicht angegriffen. Zwar setzt es sich bei Raumtemperatur mit **2**

[*] Dr. M. Bochmann, S. J. Lancaster
 School of Chemical Sciences, University of East Anglia
 GB-Norwich NR4 7TJ (Großbritannien)
 Telefax: Int. + 603/295 396

[**] Diese Arbeit wurde vom Science and Engineering Research Council gefördert. Wir danken Dr. S. Holding (RAPRA Technology Ltd.) für GPC-Molekulargewichtsbestimmungen.

zu **4c** um, das Produkt ist aber unter diesen Bedingungen in chlorierten Lösungsmitteln nicht ohne Nebenreaktionen zu erhalten. **3d** ist etwas weniger stabil als **3c**, und die Reaktion zu **4d** beginnt schon bei 0 °C^[16]. Wie im Falle von **4c** läßt sich auch das Zr–Me-Signal im ¹H-NMR-Spektrum von **4d** wegen der möglichen Bildung von Nebenprodukten nicht eindeutig zuordnen^[17]. Die Löslichkeit der Verbindungen in Toluol reicht für NMR-Untersuchungen in diesem Lösungsmittel nicht aus.

In Gegenwart von Trimethylaluminium bilden die Kationen [Cp₂MMe]⁺ anstelle von **3** bevorzugt heterodinucleare Komplexe des Typs [Cp₂M(μ-Me)₂AlMe₂]⁺ **5a–5e** (Schema 3). Ein



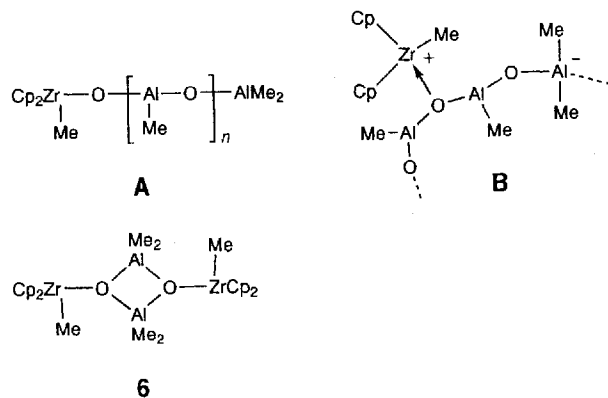
Schema 3. Gegenion der Komplexe **5**: [B(C₆F₅)₄][−]. Flu = Fluorenyl.

Gemisch aus **1a**, Al₂Me₆ und **2** in CD₂Cl₂ reagiert bei −50 °C überwiegend zu **5a**·[B(C₆F₅)₄], erkennbar im ¹H-NMR-Spektrum an zwei scharfen Singulets bei δ = −0.48 und δ = 0.68, neben geringen Mengen von **3a**·[B(C₆F₅)₄] und restlichem Al₂Me₆. In Abwesenheit von **1a** tritt zwischen Al₂Me₆ und [CPh₃]⁺ bis ca. 20 °C keine Reaktion ein. Im Gegensatz zu Al₂Me₆ ist bei **5a** in CD₂Cl₂ bis zu einer Temperatur von 25 °C kein fluktuierendes Verhalten festzustellen. Hinweise für einen intramolekularen Platzwechsel zwischen den verbrückenden und den endständigen Methylgruppen von **5a** oder für einen intermolekularen Methylaustausch zwischen **5a**, **3a** und Al₂Me₆ wurde nicht gefunden; das Fluktuationsverhalten des letzteren bleibt von den Zirkoniumkomplexen unbeeinflusst. Während monomere Alkylkationen wie [Cp₂Zr(η²-CH₂Ph)]⁺ sich in CD₂Cl₂ oberhalb von −40 °C langsam und beim Erwärmen auf 20 °C schnell zersetzen^[3], ist **5a** in Dichlormethan bei 20 °C mehrere Stunden stabil. Die analoge Hafniumverbindung **5b** zeigt ein ähnliches Verhalten. Beide Komplexe lassen sich als Boratsalze in Form farbloser, pyrophorer feinkristalliner Niederschläge in 90 bzw. 74 % Ausbeute isolieren. Einmal kristallin ausgefallene Verbindungen sind in Dichlormethan oder Toluol nur spärlich löslich.

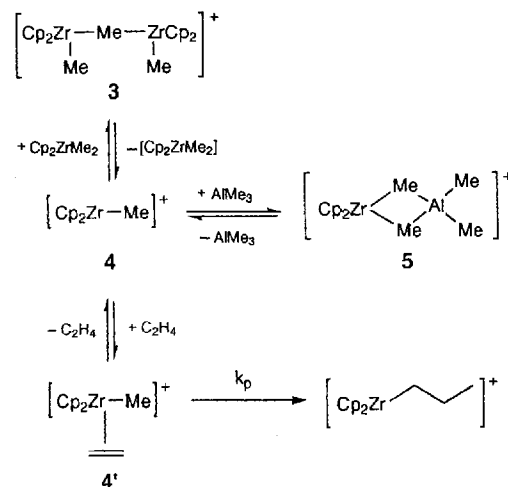
Die *ansa*-Metallocene wurden auf ähnliche Weise erhalten und in CD₂Cl₂-Lösung charakterisiert. Auch diese Verbindungen sind in chlorierten Lösungsmitteln stabil. Beim Abkühlen

auf −20 °C fällt **5c**·[B(C₆F₅)₄] als öliger Niederschlag an, der sich nicht kristallisieren läßt.

Über die Natur der Wechselwirkung zwischen Alkylaluminiumverbindungen wie Methylaluminoxan (MAO) mit Metallocenkatalysatoren ist viel spekuliert worden. Bei der Reaktion von [Cp₂ZrMe₂] mit festem MAO wird zwar [Cp₂ZrMe]⁺ auf der Oberfläche erzeugt^[5], die Strukturen kationischer Spezies und die Art der Assoziation zwischen dem Katalysator und MAO unter katalytischen Bedingungen, d. h. in Lösung, sind dagegen noch nicht bekannt. So wurden z. B. Bindungen zwischen dem Metallzentrum und einem Sauerstoffatom von MAO wie in **A** oder **B**^[18, 19] vorgeschlagen, und Erker et al. gelang es, Komplex **6** zu isolieren, formal ein Addukt zwischen [Cp₂ZrMe]⁺ und [Al₂O₂Me₄]^{2−}, der als Modell für eine solche



Wechselwirkung aufgefaßt werden kann^[19]. Allerdings hat **6** keine leicht zugänglichen Koordinationsstellen und ist in Abwesenheit von MAO im Überschuß katalytisch nicht aktiv. Angesichts der Tatsache, daß MAO stets signifikante Mengen an AlMe₃ enthält (3.5 ± 1 % wurden geschätzt^[20]) und meist mit einem Al/Zr-Verhältnis von 10³ bis 10⁴ eingesetzt wird^[21], scheint die Annahme gerechtfertigt, daß es sich bei dem unter diesen Bedingungen gebildeten kationischen Komplex nicht um [Cp₂ZrMe]⁺, sondern um ein Alkylaluminiumaddukt wie **5** handelt, dies umso mehr, als gezeigt werden konnte, daß sich ein hoher Anteil an MAO ohne Produktivitätsverlust durch AlMe₃ ersetzen läßt^[22, 23]. Über Katalysatorgemische aus [Cp₂ZrX₂]/2 und AlR₃ im Überschuß wurde kürzlich berichtet (X = Cl, Me; R = Me, Et); die resultierenden Zirkoniumkomplexe konnten allerdings nicht identifiziert werden^[7e, 24].



Schema 4.

Nach gegenwärtigen mechanistischen Vorstellungen sind Olefinpolymerisationen mit dimeren Komplexen des Typs **3** nur unter teilweiser Dissoziation zu **1** und der aktiven Spezies **4** möglich (Schema 4). Es ist daher zu erwarten, daß die katalytische Aktivität mit steigender Konzentration von **1** absinkt, da das Gleichgewicht auf Kosten der produktiven Spezies **4'** nach links verschoben wird. Bei der Ethylenpolymerisation mit 1:1-Gemischen von **1a** und **2** in Toluol werden allerdings nur Spuren von Polymer gebildet, während ein Verhältnis von 3:1 eine Produktivität von 0.5×10^6 g PE (mol Zr⁺)⁻¹ bar⁻¹ h⁻¹ ergibt. Wir erklären diese Anomalie mit der mangelnden Stabilität des unsubstituierten Kations **4a**. Im Gegensatz dazu polymerisiert das aus einem 1:1-Gemisch von *rac*-**1c** und **2** hergestellte **4c** Propen mit hervorragender Aktivität (Tabelle 1); diese sinkt wie erwar-

Tabelle 1. Propenpolymerisation mit *rac*-**1c**/**2** im Molverhältnis 1:1 [a].

Temperatur [°C]	Polymer- ausbeute [g]	Produktivität [b] 10 ⁶ g PP (mol Zr ⁺) ⁻¹ [C ₃ H ₆] ⁻¹ h ⁻¹	Schmp. [°C]	<i>M_w</i>	<i>M_w</i> / <i>M_n</i>
60	0.336	98.7 ± 0.7	107.5	13 000	2.0
21	0.635	45.0 ± 0.01	144.3	48 600	2.4
0	0.049	1.75 ± 0.45	151.8	75 500	2.1
-20	0.026	0.97 ± 0.13	155.8	76 300	2.2
-55	0.018	0.21 ± 0.1	158.6	121 000	2.3

[a] Bei 1 bar C₃H₆-Druck, 5.0 µmol **1c**, 5.0 µmol **2** in 20 mL Toluol, Rührgeschwindigkeit 1000 Upm. Die Polymerisationen wurden nach 30 s abgebrochen. [b] Produktivitäten für 0 °C und darunter wurden unter Annahme der Bildung dimerer Komplexe errechnet, d. h. [Zr⁺] = 0.5 [CPh₃⁺]₀.

tet mit wachsendem **1c**/**2**-Verhältnis ab (Abb. 1). Eine Erhöhung des Metallocenüberschusses von 1:1 auf 16:1 reduziert die Produktivität bei 20 °C um etwa eine Größenordnung^[25]. Wegen der bei höherer Temperatur begünstigten Dissoziation ist der Effekt bei 60 °C weniger ausgeprägt, aber noch deutlich vorhanden.

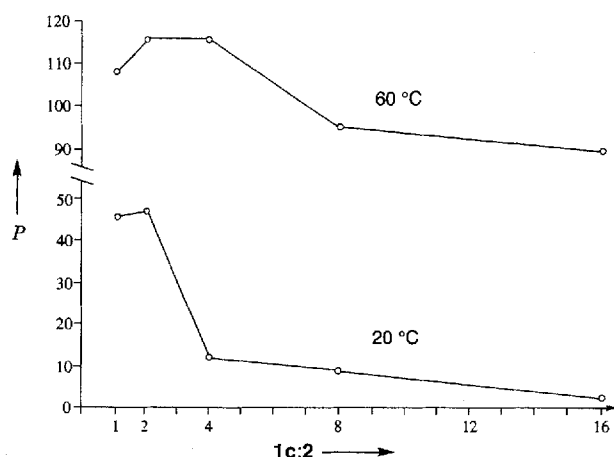


Abb. 1. Produktivität P [10⁶ g PP (mol Zr⁺)⁻¹ [C₃H₆]⁻¹ h⁻¹] der Propenpolymerisation mit *rac*-**1c**/**2**-Katalysatoren als Funktion des **1c**/**2**-Verhältnisses bei 20 und 60 °C bei 1 bar Propendruck.

Auch die Alkylaluminiumaddukte **5** sind koordinativ gesättigt und haben keine zur Bindung eines Olefinsubstrats verfügbaren Orbitale. Kettenwachstum kann daher erst nach teilwei-

ser Dissoziation der Alkylaluminiumverbindung einsetzen (Schema 4) und sollte folglich bei erhöhter Alkylaluminiumkonzentration inhibiert sein. Propenpolymerisationen mit 1:1-Gemischen von *rac*-**1c** und **2** in Toluol in Gegenwart von 1, 10, 50 und 100 Äquivalenten AlMe₃ bestätigen diese Annahme (Tabelle 2). Die höchsten Produktivitätswerte werden bei einem Al/Zr-Verhältnis von nur 1:1 gefunden. Bei 20 °C reduziert die Zu-

Tabelle 2. Propenpolymerisation mit *rac*-[Me₂Si(Ind)₂Zr(μ-Me₂)AlMe₂][B(C₆F₅)₄]**5c**/AlMe₃ [a].

1c [µmol]	AlMe ₃ [µmol]	Temp- ratur [°C]	PP-Aus- beute [g]	Produktivität [b] 10 ⁶ g PP (mol Zr ⁺) ⁻¹ [C ₃ H ₆] ⁻¹ h ⁻¹	Schmp. [°C]	<i>M_w</i>	<i>M_w</i> / <i>M_n</i>
5	5	20	0.547	39.7 ± 4.2	144.3	51 000	2.1
5	50	20	0.163	11.9 ± 0.7	149.0	49 100	1.6
5	250	20	0.027	1.95 ± 0.23			
5	500	20	0.013	0.94 ± 0.01	145.4	7 400	1.2
5	5	60	0.383	107.0 ± 1.0	121.1	18 200	2.2
5	50	60	0.336	94.2 ± 3.5	114.3	14 900	1.9
5	250	60	0.271	75.6 ± 0.64	113.2		
5	500	60	0.204	56.9 ± 2.7	116.1	9 800	1.9

[a] Polymerisationsbedingungen wie in Tabelle 1 angegeben. Polymerisationen wurden nach 30 s durch Methanolinjektion abgebrochen. [b] Unter Annahme von [CPh₃⁺]₀ = maximale [Zr⁺]-Konzentration.

gabe eines von AlMe₃ im 100fachen Überschuß die Produktivität etwa auf ein Vierzigstel. Außerdem verringern höhere Aluminiumkonzentrationen das Polymermolekulargewicht, offenbar aufgrund vermehrter Kettenübertragungsreaktionen. Ethylenpolymerisationen mit **5a** und **5b** zeigen einen ähnlichen Trend. Wie damit deutlich wird, sind Alkylaluminiumverbindungen in großem Überschuß für eine hohe Katalysatoraktivität nicht nur keine Grundvoraussetzung, sondern können den Polymerisationsverlauf negativ beeinflussen.

Experimentelles

Alle Reaktionen wurden unter wasserfreiem Argon durchgeführt.

3a-[B(C₆F₅)₄]: 300 mg (1.2 mmol) **1a** und 400 mg (0.43 mmol) **2** werden bei -78 °C in 10 mL CH₂Cl₂ gelöst. Die hellgelbe Lösung wird mit 10 mL Hexan überschichtet. Kristallisation bei -16 °C ergibt **3a**-[B(C₆F₅)₄] als hoch luftempfindliche, feine weißliche Nadeln (150 mg, 0.13 mmol, 30%). Wegen der Hydrolyseempfindlichkeit der Verbindung waren die C-Werte der Elementaranalyse geringer als erwartet. (C₄₇H₃₉BF₂₀Zr₂, ber. C, 48.4; H, 2.5%; gef. C, 46.9; H, 2.3%). Die kristalline Verbindung ist in Dichlormethan nur spärlich löslich.

Als Beispiel für die Methode zur Herstellung von Lösungen von **3**-[B(C₆F₅)₄] dient **3a**-[B(C₆F₅)₄]: 100 mg (0.39 mmol) **1a** und 153 mg (0.16 mmol) **2** werden getrennt in je 0.4 mL CD₂Cl₂ gelöst, auf -78 °C gekühlt und in einem NMR-Rohr gemischt. Die gelbe Lösung wird bei -60 °C in das NMR-Spektrometer (JEOL EX270) eingeführt. Der Umsatz an eingesetztem Triphenylcarbeniumsalz ist quantitativ; neben **3a**-[B(C₆F₅)₄] liegt nur etwas überschüssiges **1a** vor. **3a**-[B(C₆F₅)₄] wurde als dunkelroter öliger Niederschlag erhalten. In allen Fällen wurde die Zuordnung der NMR-Signale durch 2D-¹H/¹³C-COSY-Experimente überprüft. **3a**-[B(C₆F₅)₄]: ¹H-NMR (CD₂Cl₂, -60 °C): δ = -0.76 (s, 3H, Zr-(CH₃)-Zr), 0.28 (s, 6H, Zr-CH₃ endständig), 6.30 (s, 20H, Cp); ¹³C-NMR (CD₂Cl₂, -60 °C): δ = 23.81 (q, ¹J(C,H) = 135.5 Hz, Zr-(CH₃)-Zr), 38.81 (q, ¹J(C,H) = 120.2 Hz, Zr-CH₃ endständig), 113.06 (Cp). **3b**-[B(C₆F₅)₄]: ¹H-NMR (CD₂Cl₂, -20 °C): δ = -0.72 (s, 3H, Hf-(CH₃)-Hf), 0.09 (s, 6H, Hf-CH₃ endständig), 6.24 (s, 20H, Cp); ¹³C-NMR (CD₂Cl₂, -20 °C): δ = 24.42 (q, ¹J(C,H) = 134 Hz, Hf-(CH₃)-Hf), 40.93 (q, ¹J(C,H) = 118 Hz, Hf-CH₃ endständig), 112.43 (Cp). **3c**-[B(C₆F₅)₄]: Nur die Zr-CH₃- und Si-CH₃-Signale wurden zugeordnet. Die Gegenwart zweier Isomere (A:B = 2:1) sowie von Triphenylethan führen in der Indenylregion zu starken Überlappungen. ¹H-NMR (CD₂Cl₂, -60 °C): Isomer A: δ = -2.75 (s, 3H, Zr-(CH₃)-Zr), -0.89 (s, 6H, Zr-CH₃ endständig), 0.99 (s, 3H, Si-CH₃), 1.11 (s, 3H, Si-CH₃); Isomer B: δ = -2.93 (s, 3H, Zr-(CH₃)-Zr), -0.88 (s, 6H, Zr-CH₃ endständig), 0.98 (s, 3H, Si-CH₃), 1.08 (s, 3H, Si-CH₃); ¹³C-NMR (CD₂Cl₂, -60 °C) (Isomer A): δ = -3.05 (Si-CH₃), -1.96 (Si-CH₃), 25.43 (q, ¹J(C,H) = 136.1 Hz, Zr-(CH₃)-Zr), 46.40 (q, ¹J(C,H) = 115.8 Hz, Zr-CH₃ endständig). **3d**: ¹H-NMR (CD₂Cl₂, -60 °C): Isomer A: δ = -2.99 (s, 3H, Zr-

(CH₃)₂-Zr), -0.87 (s, 6H, Zr-CH₃ endständig); Isomer B: δ = -3.10 (s, 3H, Zr-(CH₃)₂-Zr), -0.96 (s, 6H, Zr-CH₃ endständig).

5a-[B(C₆F₅)₄]: Zu einer Lösung von 0.18 g (0.67 mmol) **1a** und 0.8 g (0.87 mmol) **2** in 15 mL Dichlormethan bei -70 °C werden 0.7 mL einer 1 mM Lösung von Al₂Me₆ (0.7 mmol) in Dichlormethan zugegeben. Die resultierende Suspension wird unter Rühren langsam auf -20 °C erwärmt, bis die gelborange Farbe von **2** nahezu verschwunden ist. Nach Zugabe von 10 mL Cyclopentan und Abkühlung wird ein weißer Niederschlag erhalten, der abfiltriert, mit weiterem Cyclopentan gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute 0.6 g (0.60 mmol, 90%). Das Produkt enthält Spuren von **3a**-[B(C₆F₅)₄]. Kristallines **5a**-[B(C₆F₅)₄] ist in Dichlormethan nur spärlich löslich und ließ sich nicht ohne teilweise Zersetzung umkristallisieren. ¹H-NMR (270 MHz, CD₂Cl₂, -60 °C): δ = -0.48 (s, 6H, endständiges Al-CH₃), 0.68 (s, 6H, μ -CH₃), 6.62 (s, 10H, Cp); ¹³C-NMR (67.8 MHz, CD₂Cl₂, -60 °C): δ = -6.76 (q, ¹J(C,H) = 115.4 Hz, Al-CH₃), 38.51 (q, ¹J(C,H) = 113.5 Hz, μ -CH₃), 115.96 (Cp).

5b-[B(C₆F₅)₄]: Auf entsprechende Weise wurde **1b** (0.35 g, 1.0 mmol) mit **2** (0.92 g, 1.0 mmol) und 1 mmol Al₂Me₆ in Dichlormethan bei -78 °C bis -20 °C zu weißem, feinkristallinem **5b**-[B(C₆F₅)₄] umgesetzt (0.80 g, 74%). Elementaranalyse: Ber.: C₃₈H₂₂AlBF₂₀HF: C, 42.46; H, 1.75; Gef.: C, 43.46; H, 1.75%. ¹H-NMR (270 MHz, CD₂Cl₂, -20 °C): δ = -0.44 (s, 6H, Al-CH₃), 0.98 (s, 6H, μ -CH₃), 6.49 (s, 10H, Cp); ¹³C-NMR (67.8 MHz, CD₂Cl₂, -60 °C): δ = -6.31 (q, ¹J(C,H) = 114 Hz, Al-CH₃), 38.20 (q, ¹J(C,H) = 114 Hz, μ -CH₃), 114.43 (Cp).

5c-[B(C₆F₅)₄]: 50 mg (0.12 mmol) **1c** und 120 mg (0.13 mmol) **2** wurden getrennt in je 0.4 mL CD₂Cl₂ gelöst. Die Lösung von **1c** wird in ein NMR-Rohr überführt, auf 78 °C gekühlt und mit 1 mL einer 0.05 mM Lösung von Al₂Me₆ versetzt, gefolgt von der ebenfalls auf -78 °C gekühlten Lösung von **2**. Das Produkt wird NMR-spektroskopisch bei -60 °C bis 20 °C charakterisiert. ¹H-NMR (270 MHz, CD₂Cl₂, -20 °C): δ = -0.81 (s, 6H, μ -CH₃), -0.61 (s, 6H, Al-CH₃), 1.29 (s, 6H, Si-CH₃), 5.91 (d, 2H, ³J(H,H) = 3.3 Hz, Ind-C₅), 6.92 (d, 2H, ³J(H,H) = 3.3 Hz, Ind-C₅), 7.08-7.34 (m, 4H, Ind-C₆), teilweise von Ph₃CMe verdeckt, 7.58 (d, 2H, ³J(H,H) = 8.6 Hz, Ind-C₆), 7.77 (d, 2H, ³J(H,H) = 8.6 Hz, Ind-C₆); ¹³C-NMR (67.8 MHz, CD₂Cl₂, -60 °C): δ = -7.12 (q, ¹J(C,H) = 115 Hz, Al-CH₃), -2.34 (Si-CH₃), 35.27 (q, ¹J(C,H) = 113.5 Hz, μ -CH₃), 85.16 (Si-C₃), 116.05 (C₃), 119.33 (C₅), 124.98, 125.84, 126.41, 128.91, 129.45, 132.65 (C₆).

5d-[B(C₆F₅)₄]: ¹H-NMR (270 MHz, CD₂Cl₂, -20 °C): δ = -0.63 (s, 6H, μ -CH₃), -0.58 (s, 6H, Al-CH₃), 4.04 (s, 4H, -C₂H₄-), 6.20 (d, 2H, ³J(H,H) = 3.3 Hz, Ind-C₅), 6.44 (dd, 2H, ³J = 3.3 und 0.7 Hz, Ind-C₅), 7.07-7.35 (m, 4H, Ind-C₆), teilweise von Ph₃CMe verdeckt, 7.58 (m, 2H, Ind-C₆), 7.90 (dd, 2H, ³J = 8.6 und 1.0 Hz, Ind-C₆); ¹³C-NMR (67.8 MHz, CD₂Cl₂, -60 °C): δ = -7.03 (q, ¹J(C,H) = 116.4 Hz, Al-CH₃), 30.93 (C₂H₄), 37.32 (q, ¹J(C,H) = 113.7 Hz, μ -CH₃), 108.30 (C₅), 117.05 (C₅), 122.68 (Brückenkopf-C von C₅), 124.49, 125.25, 127.44, 128.82, 129.00, 131.00 (C₆).

5e-[B(C₆F₅)₄]: ¹H-NMR (270 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ = -0.72 (s, 3H, Al-CH₃ endständig), -0.63 (s, 3H, Al-CH₃ endständig), -0.57 (s, 6H, μ -CH₃), 2.49 (s, 6H, Me₂C), 5.58 (t, 2H, ³J(H,H) = 2.6 Hz, C₃), 6.32 (t, 2H, ³J(H,H) = 2.6 Hz, C₃); Flu: 7.75 (t, 2H, ³J(H,H) = 8.58 Hz), 7.34 (t, 2H, ³J(H,H) = 8.91 Hz), 7.96 (d, 2H, ³J(H,H) = 8.91 Hz), 8.22 (d, 2H, ³J(H,H) = 8.58 Hz); ¹³C-NMR (67.8 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ = -7.13 (Al-CH₃ endständig), -7.01 (Al-CH₃ endständig), 28.55 (Me₂C), 28.63 (Me₂C), 29.02 (μ -CH₃); C₃H₄: 74.14, 102.75, 117.63; Flu: 111.95, 121.29, 121.94, 124.76, 125.12, 127.22, 131.41.

In allen Fällen sind die Resonanzsignale des Anions mit denen für nichtkoordiniertes [B(C₆F₅)₄]⁻ identisch und wurden nicht aufgeführt.

Zur Olefinpolymerisation werden 20 mL schwefelfreies Toluol bei der angegebenen Temperatur unter 1 bar Olefindruck äquilibriert. Die entsprechende Menge einer Standardlösung des Dimethylmetallocens (und gegebenenfalls Al₂Me₆) wird injiziert, gefolgt von einer Toluollösung von **2**. Die Polymerisation tritt ohne meßbare Verzögerung ein. Der Reaktor wird magnetisch bei 1000 Upm gerührt. Die Reaktionen werden durch Injektion von 2 mL Methanol abgebrochen, das Polymer mit HCl-saurem Methanol ausgefällt, mit Methanol gewaschen und bei 70 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die in den Tabellen angegebenen Produktivitäten sind Durchschnittswerte von mindestens zwei unabhängigen Experimenten pro Meßpunkt. Produktivitäten wurden unter Verwendung der in [21 b] angegebenen Löslichkeit von Propen in Toluol berechnet. Schmelzpunkte der Polymere wurden mit einem DuPont DSC-10-Differential-Scanning Calorimeter gemessen. Die Polymere wurden nicht fraktioniert. Molekulargewichte und Molekulargewichtsverteilungen wurden gelpermeationschromatographisch bestimmt (Polystyrolstandard, PLgel-Kolonnen, 1,2-Dichlorbenzol, 140 °C).

Eingegangen am 4. März 1994 [Z 6729/6730]

- [4] H. Sinn, W. Kaminsky, *Adv. Organomet. Chem.* **1980**, *18*, 99.
- [5] C. Sishita, R. M. Hathorn, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1112.
- [6] a) M. Bochmann, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1206; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1181; b) H. W. Turner (Exxon), EP-B 0277, 004, **1988**, *Chem. Abstr.* **1989**, *110*, 58 290 a; c) A. R. Siedle, W. M. Lamanna, R. A. Newmark, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* **1993**, *66*, 215.
- [7] Siehe z.B.: a) K. Hortmann, H. H. Brintzinger, *New J. Chem.* **1992**, *16*, 51; b) P. Burger, K. Hortmann, H. H. Brintzinger, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* **1993**, *66*, 127; c) M. H. Prosenc, C. Janiak, H. H. Brintzinger, *Organometallics* **1992**, *11*, 4036; d) L. Cavallo, G. Guerra, M. Vacatello, P. Corradini, *Macromolecules* **1991**, *24*, 1784; e) L. A. Castonguay, A. K. Rappé, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5832; f) J. R. Hart, A. K. Rappé, *ibid.* **1993**, *115*, 6159; g) J. A. Ewen, M. J. Elder, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* **1993**, *66*, 179; h) A. R. Siedle, W. M. Lamanna, R. A. Newmark, *ibid.* **1993**, *66*, 215.
- [8] J. A. Ewen, M. J. Elder (Fina Technology Inc.) EP-B 0426637, **1990**, *Chem. Abstr.* **1991**, *115*, 136 988 d.
- [9] J. C. W. Chien, W. M. Tsai, M. D. Rausch, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8570.
- [10] M. Bochmann, S. J. Lancaster, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *434*, C1.
- [11] a) J. A. Ewen, M. J. Elder, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* **1993**, *66*, 179; b) J. C. W. Chien, W. M. Tsai, *ibid.* **1993**, *66*, 141; c) J. C. W. Chien, B. Xu, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1993**, *14*, 109.
- [12] a) M. Bochmann, A. J. Jaggar, L. M. Wilson, M. B. Hursthouse, M. Motevalli, *Polyhedron* **1989**, *8*, 1838; b) M. Bochmann, G. Karger, A. J. Jaggar, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1038; c) M. Bochmann, A. J. Jaggar, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *424*, C5.
- [13] Für Gemische von [Cp₂Zr(CH₂Ph)₂] und [Cp₂Zr(CH₂Ph)]⁺ in Verhältnissen von 2:1 bis 11:1 konnte zwischen -20 °C und -60 °C in CD₂Cl₂ kein Hinweis auf dimere Komplexe oder Austausch der Benzylgruppen gefunden werden: M. Bochmann, S. J. Lancaster, *Organometallics* **1994**, *13*, 2235.
- [14] Ein verwandter dimerer Thoriumkomplex ist bekannt: X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *Organometallics* **1991**, *10*, 840.
- [15] Die Zr-CH₃-Resonanzsignale des monomeren Komplexes **4a** konnten nicht mit letzter Sicherheit identifiziert werden. Singulets bei δ = 0.76 und 0.77 sowie ein schwächeres Signal bei δ = 0.66 werden bei Zusatz von [D₅]Pyridin durch ein einziges Signal bei δ = 0.35 (-50 °C) ersetzt. Die Signale bei δ = 0.76 und 0.77 bleiben beim Erwärmen unverändert, während sich das Signal bei δ = 0.66 verbreitert.
- [16] Die Stabilität dimerer Methylkomplexe von *ansa*-Zirconocenen hat Bedeutung für die Auswertung der katalytischen Aktivität solcher Systeme bei tiefen Temperaturen. Die Stabilität von **3c** und **3d** bei diesen Temperaturen legt nahe, daß nur halb so viele kationische Zentren gebildet werden wie gemäß Gleichung (a) erwartet.
- [17] Das ¹H-NMR-Spektrum von **4c** bei -30 °C zeigt Signale für Zr-Me bei δ = -0.47 und -0.61, die sich beim Abkühlen verbreitern. Dieses Verhalten wäre zwar mit dem Vorliegen von Solvens- und Anionenaddukten von **4c** in Einklang, eine zweifelsfreie Zuordnung war jedoch nicht möglich.
- [18] E. Giannetti, G. M. Nicoletti, R. Mazzocchi, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1985**, *23*, 2117.
- [19] G. Erker, M. Albrecht, S. Werner, C. Krüger, *Z. Naturforsch. B* **1990**, *45*, 1205.
- [20] L. Resconi, S. Bossi, L. Abis, *Macromolecules* **1990**, *23*, 4489.
- [21] Siehe z.B.: a) N. Herfert, G. Fink, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* **1993**, *66*, 157; b) B. Rieger, X. Mu, D. T. Mallin, M. D. Rausch, J. C. W. Chien, *Macromolecules* **1990**, *23*, 3559; c) W. A. Herrmann, J. Rohrmann, E. Herdtweck, W. Spalek, A. Winter, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1536; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1511; d) W. Spalek, M. Antberg, J. Rohrmann, A. Winter, B. Bachmann, P. Kiprof, J. Behm, W. A. Herrmann, *ibid.* **1992**, *104*, 1373 bzw. **1992**, *31*, 1347.
- [22] J. C. W. Chien, B. P. Wang, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1988**, *26*, 3089.
- [23] Die Bildung von **5** schließt die Möglichkeit einer Zr-O-Koordination wie in **6** in Systemen mit MAO in großem Überschuß nicht aus. Dies dürfte allerdings eine Nebenreaktion darstellen, die möglicherweise zur Desaktivierung des Katalysators beiträgt.
- [24] J. C. W. Chien, W. M. Tsai, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* **1993**, *66*, 141. Zu **5a** isostrukturelle zweikernige Heterometallkomplexe der Lanthanoide [Cp₂M(μ -Me)₂AlMe₂] (M = Sc, Y, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb) sind bekannt: J. Holton, M. F. Lappert, D. G. H. Ballard, R. Pearce, J. L. Atwood, W. E. Hunter, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1979**, 45.
- [25] Dagegen fanden Fink et al. im System **1c**/[HNnBu₃][B(C₆F₅)₄] für Ethylenpolymerisationen eine Zunahme der Aktivität mit erhöhtem **1c**/[HNnBu₃]⁺-Verhältnis, während Propenpolymerisationen ein Maximum bei 1:1 aufwiesen: N. Herfert, G. Fink, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1993**, *14*, 91.

[1] Übersichtsartikel: a) F. S. Dyachkovskii in *Coordination Polymerization* (Hrsg.: J. C. W. Chien), Academic Press, New York, **1975**, S. 199; b) R. F. Jordan, *Adv. Organomet. Chem.* **1991**, *32*, 325; c) T. J. Marks, *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 57; d) M. Bochmann, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1993**, *41*, 1220.

[2] M. Bochmann, A. J. Jaggar, J. C. Nicholls, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 830; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 780.

[3] M. Bochmann, S. J. Lancaster, *Organometallics* **1993**, *12*, 633, zit. Lit.