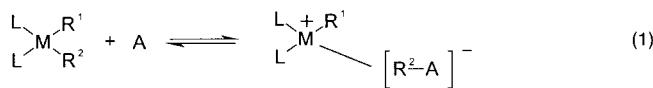


- [7] F. Fang, M. Johannsen, S. Yao, N. Gathergood, R. G. Hazell, K. A. Jørgensen, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 4844–4849.
- [8] a) H. Ishitani, M. Ueno, S. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7153–7154; b) S. Kobayashi, H. Ishitani, M. Ueno, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 431–432; c) S. Kobayashi, S. Komiyama, H. Ishitani, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1026–1028; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 979–981; d) H. Ishitani, S. Komiyama, S. Kobayashi, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3369–3372; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3186–3188; e) H. Ishitani, S. Komiyama, Y. Hasegawa, S. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 762–766; f) S. Kobayashi, K. Kusakabe, H. Ishitani, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 1225–1227; g) H. Ishitani, M. Ueno, S. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8180–8186. Auch Ytterbium(III) wurde für die katalytische Aktivierung von Iminen verwendet: h) H. Ishitani, S. Kobayashi, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 7357–7360. Weiterhin sind Seltenerdmetalle (Sc, Y, Ln) für diesen Ansatz viel versprechend: i) S. Kobayashi, M. Araki, H. Ishitani, S. Nagayama, I. Hachiya, *Synlett* **1995**, 233–234; j) S. Kobayashi, M. Araki, M. Yasuda, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 5773–5776.
- [9] S. Kobayashi, Y. Hasegawa, H. Ishitani, *Chem. Lett.* **1998**, 1131–1132.
- [10] W. J. Vloon, J. C. van den Bos, G.-J. Koomen, K. Pandit, *Tetrahedron* **1992**, *38*, 8317–8328.
- [11] Siehe auch Lit. [10]. Verbindung **2d** wurde entsprechend dieser Vorschrift hergestellt.
- [12] Die absolute Konfiguration wurde nach der Überführung von **3cd** in den (1*S*)-Camphansäureester durch Röntgenstrukturanalyse bestimmt (siehe Hintergrundinformationen). Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-157494“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [13] Zum Einfluss der Hydroxygruppe des Imins und zur Entschützung des Produktes zum freien Amin siehe Lit. [8a].
- [14] NMR-spektroskopisch konnten wir zeigen, dass ein Allylalkohol als Modellverbindung an das Zirconiumzentrum des Katalysators gebunden wird. Daher wird angenommen, dass die Bindung des Allylstannans **2c** zu einem höher organisierten Übergangszustand und damit zu besseren Enantioselektivitäten und größeren Reaktionsgeschwindigkeiten führt. Wenn äquimolare Mengen an **4** und **2d** vorgelegt wurden und das Imin **1a** erst nach einer Stunde zugegeben wurde, wurde das Produkt nicht gebildet. Der Grund hierfür ist wahrscheinlich ein Allyltransfer vom Zinn- auf das Zirconiumzentrum (A. L. Costa, M. G. Piazza, E. Tagliavini, C. Trombini, A. Umani-Ronchi, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7001–7002). Auch wegen des bei Verwendung von **2d** gebildeten Produkts können wir ausschließen, dass die Reaktion über einen Allyltransfer vom Zirconiumatom auf das Imin verläuft.
- [15] Die relative und die absolute Konfiguration des Produktes werden durch den vorgeschlagenen Katalysezyklus erklärt.
- [16] E. Vogl, H. Gröger, M. Shibasaki, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1671–1680; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1570–1577.
- [17] Einzelheiten sind in den Hintergrundinformationen zu finden.

## Die ersten nichtkoordinierenden Dendrimer-Polyanionen – neuartige Cokatalysatoren für die metallocenkatalysierte Olefinpolymerisation

Michael Mager,\* Sigurd Becke, Heike Windisch und Uwe Denninger

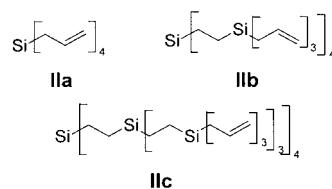
Die metallocenkatalysierte Polymerisation unpolarer Monomere (insbesondere  $\alpha$ -Olefine) erlaubt die Herstellung von Polymeren mit völlig neuer Polymerarchitektur und neuen Eigenschaften.<sup>[1]</sup> Darüber hinaus können Metallocen-Katalysatorsysteme aufgrund ihrer hohen Aktivität in sehr geringer Menge eingesetzt werden und im Produkt verbleiben, wodurch die Aufarbeitung des Polymerisats vereinfacht wird. Im aktiven Zustand während der Polymerisation liegt der Metallocenkomplex als Kation  $[L_2MR^1]^+$  vor, welches durch ein nichtkoordinierendes Anion  $[R^2A]^-$  stabilisiert wird.<sup>[2, 3]</sup> Dieses Kontaktionenpaar kann dadurch gebildet werden, dass ein neutrales Metallocen mit einem aktivierenden Cokatalysator umgesetzt wird, der einen Liganden des Metallocens abstrahiert [Gl. (1)]. Methylaluminoxan (MAO),<sup>[4, 5]</sup> ein



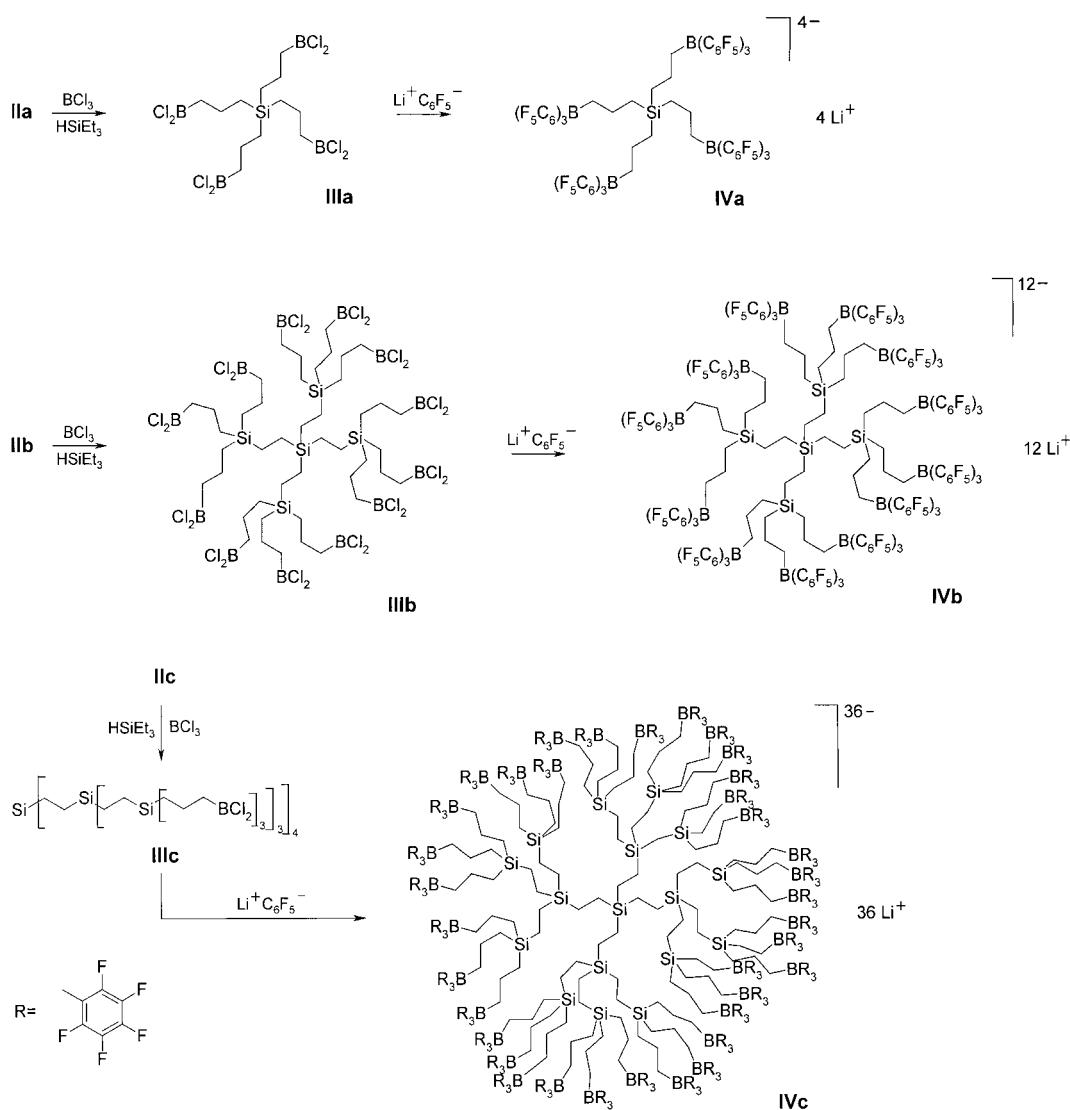
aus  $AlMe_3$  und Wasser herstellbares Kondensationsprodukt komplexer Struktur, sowie das Perfluorphenylboran  $B(C_6F_5)_3$ <sup>[3g, 6, 7]</sup> sind die bislang industriell bedeutendsten Beispiele für solche Cokatalysatoren. Die Wechselwirkung innerhalb des Ionenpaares  $[L_2MR^1]^+[R^2A]^-$  hat bei einem gegebenen Ligandensystem L einen entscheidenden Einfluss auf die katalytischen Eigenschaften wie Aktivität, Lebensdauer der aktiven Spezies, Kettenabbruch- und Übertragungsreaktionen sowie Regio- und Stereoregularität.<sup>[3w,x, 8]</sup> Verstärktes Interesse gilt daher der Synthese von neuen, nichtkoordinierenden Anionen geringer Nucleophilie, was durch eine weitreichende Delokalisation der negativen Ladung<sup>[9]</sup> oder sterische Abschirmung<sup>[3x, 10]</sup> erreicht werden kann. Tris(perfluor biphenyl)alkylborate,<sup>[11]</sup> (Perfluoraryl)-fluoroaluminat<sup>[12]</sup> und triorganosilylsubstituierte Tetrakis-(perfluorphenyl)borate<sup>[13]</sup> sind Beispiele für Anionen, in welchen neben der Delokalisierung der negativen Ladung auch der sterische Anspruch im Vergleich zu dem in  $[R^2B(C_6F_5)_3]^-$  erhöht ist. Ziel der Arbeit war, die Polymerisationseigenschaften von Metallocen-Kation-Anion-Paaren mit sterisch extrem anspruchsvollen Anionen zu untersuchen. Dendrimere, definierte, hochverzweigte und hochfunktionelle Moleküle großer Raumerfüllung, sind in diesem Zusammenhang bislang noch nicht beschrieben worden.<sup>[14]</sup> Carbosilan-Dendrimere schienen besonders geeignet, da die Si-C-

[\*] Dr.-Ing. M. Mager, Dr. S. Becke, Dr. H. Windisch, Dr. U. Denninger  
Bayer AG  
ZSB Zentrale Forschung, Materialforschung  
Gebäude Q 18, 51368 Leverkusen (Deutschland)  
Fax: (+49) 214-30-52172  
E-mail: Michael.Mager.MM@bayer-ag.de

Bindung weitgehend chemisch inert ist und somit Nebenreaktionen (wie der Abbau des Dendrimers) bei der Synthese und während der Polymerisation weitgehend ausgeschlossen werden können.<sup>[15]</sup> Die neuartigen polyanionischen Carbosilane **IVa–c** sind die ersten nichtkoordinierenden Polyanionen auf Basis von Dendrimeren. Sie wurden durch Si-C-Gerüstaufbau mittels alternierender Hydrosilylierung und Grignard-Reaktion ausgehend von Tetravinylsilan, anschließender Hydroborierung der erhaltenen Allylsilyldendrimere mit Dichlorboran und Arylierung mit Pentafluorphenyllithium hergestellt (Schema 1). Die divergente Synthese des Carbosilangerüsts ist mittlerweile vielfach beschrieben und führt in hohen Ausbeuten zu den Allylsilyldendrimeren **IIa–c** (Schema 2).<sup>[15]</sup> Durch Hydroborierung mit *in situ* aus  $\text{BCl}_3$  und  $\text{HSiEt}_3$  bei  $-60^\circ\text{C}$  erzeugtem  $\text{HBCl}_2$ <sup>[16]</sup> werden die Polyalkyldichlorborane **IIIa–c** als farblose Öle oder Wachse erhalten (Schema 1). Diese hydrolysieren an Luft rasch. Die Hydroborierung gelingt quantitativ und regioselektiv. (Durch den Einfluss des Siliciumatoms ist die Hydroborierung entsprechender Vinylsilyldendrimere nicht mehr regioselektiv, und es wird ein großer Anteil des  $\alpha$ -Additionsproduktes

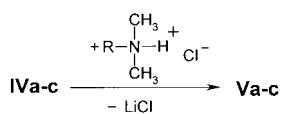


Schema 2. Die Carbosilan-Dendrimere **IIa–c** mit 4, 12 bzw. 36 Allylgruppen.



Schema 1. Synthese der polyanionischen Carbosilane **IVa–c**.

$\text{SiCH}(\text{BCl}_2)\text{CH}_3$  gebildet.) Im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum findet man Signale für **IIIa–c** bei  $\delta = 63.1, 63.1$  bzw.  $62.2$ , was dem erwarteten Wert gut entspricht ( $\text{C}_3\text{H}_7\text{BCl}_2$ ,  $\delta = 62.3$ ). Durch Umsetzung von **IIIa–c** mit Pentafluorphenyllithium sind die Lithiumsalze der anionischen Polyborate, **IVa–c**, zugänglich (Schema 1). Dazu wird eine Suspension von Pentafluorphenyllithium durch Ummetallierung von Brom-pentafluorbenzol mit  $n\text{BuLi}$  bei  $-70^\circ\text{C}$  *in situ* hergestellt<sup>[18]</sup> und das Polyalkyldichlorboran **III** bei einer Temperatur von maximal  $-65^\circ\text{C}$  zugegeben (exotherme Reaktion). Bei höheren Temperaturen kann es zur Zersetzung des gebildeten



IVa, b, Va, b: R=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>  
IVc, Vc: R=C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>

Schema 3. Umsetzung von IVa, b mit N,N-Dimethylaminiumhydrochlorid sowie von IVc mit N,N-Dimethylundecylammoniumchlorid zu Va, b bzw. Vc.

mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aus dem Reaktionsgemisch isoliert und schließlich NMR-spektroskopisch charakterisiert werden können. Im <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum findet man für Va–c jeweils ein Singulett bei  $\delta = -13.4, -13.2$  bzw.  $-13.9$ ; wie für Tetraorganoborate charakteristisch sind die Signale sehr scharf (Tabelle 1). Die Hochfeldverschiebung gegenüber dem Signal

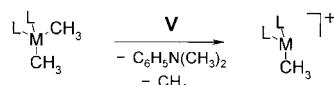
Tabelle 1. <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}- und <sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H}-NMR-Daten von Va–c.

Verbindung	$\delta(^{11}\text{B}\{^1\text{H}\})$ <sup>[a]</sup>	$\delta(^{19}\text{F}\{^1\text{H}\})$ <sup>[b]</sup>
Va	-13.4 (s)	-133.0 -165.4 -168.4
Vb	-13.2 (s)	-132.5 -165.4 -168.2
Vc	-13.9 (s)	-127.5 -160.6 -163.0
[C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> H] <sup>+</sup> [B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> <sup>[c]</sup>	-16.3 (s)	
Li <sup>+</sup> [B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> <sup>[d]</sup>		-131.6 -164.2 -167.9
B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> <sup>[d]</sup>		-128.7 -144.3 -160.6

[a] Messungen in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; externer Standard BF<sub>3</sub>OEt<sub>2</sub>. [b] Messung von Va und Vb in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Vc in CDCl<sub>3</sub>; Angaben für Li<sup>+</sup>[B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup> in Et<sub>2</sub>O und B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> in Pentan nach Lit. [27]; externer Standard CFCl<sub>3</sub>. [c] Herstellung siehe Lit. [26]. [d] Herstellung siehe Lit. [18].

von [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>H]<sup>+</sup>[B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup> kann durch die elektronenschiebende Silylpropylgruppe erklärt werden. Die Struktur der Polyborate Va–c kann durch <sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektroskopie weiter bestätigt werden: Das Spektrum zeigt die Signale der aromatischen *o*-, *m*- und *p*-F-Kerne im Verhältnis 2:2:1 und im erwarteten Bereich (Tabelle 1). Die stabilen Ammoniumsalze Va–c wurden erstmalig hergestellt und in der Katalyse getestet. Va und Vb gehören zu den aktivsten Cokatalysatoren des Typs [RB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup> (R=Alkyl), die bislang beschrieben wurden.<sup>[6, 9b]</sup> Die Dimethylzirconocene Bis(indenyl)dimethylzirconium Ia, Bis(cyclopentadienyl)dimethylzirconium Ib und *rac*-Ethylenbis(1-indenyl)dimethyl-

zirconium Id reagieren mit Va–c unter Abstraktion einer Methylgruppe, wodurch katalytisch aktive Metallocenkationen gebildet werden (Schema 4). Diese führen nicht zum



Schema 4. Aktivierung von Metallocenen mit Va–c.

Abbau der Polyborate und daher nicht zur Deaktivierung des Katalysators.<sup>[3d, 19, 20]</sup> Die Metallocendichloride *rac*-Dimethylsilylbis(1-indenyl)dichlorozirconium Ic und *rac*-Ethylenbis(4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)dichlorozirconium Ie wurden mit Aluminiumalkylverbindungen in situ alkyliert und anschließend mit Va bzw. Vb aktiviert. Zur Untersuchung der cokatalytischen Eigenschaften der Polyborate Va–c wurden Ethen, Propen sowie Ethen/Propen- und Ethen/1-Hexen-Gemische in Gegenwart der Metallocene Ia–e polymerisiert (Tabelle 2). AliBu<sub>3</sub> wurde als Abfangreagens (scavenger) zur Entfernung von störenden Verunreinigungen (z.B. Wasserspuren) zugesetzt. Alle getesteten Katalysatorsysteme wiesen hohe Aktivitäten auf, die durch Erhöhung des (Ethen-)Drucks von 1.1 bar auf 4 oder 6 bar noch drastisch gesteigert werden konnten.<sup>[3x, 9a, 10]</sup> Zwar werden Polymerisationsexperimente mit kationischen Metallocenen üblicherweise in Toluol durchgeführt,<sup>[3g–x]</sup> doch ist dieses Lösungsmittel für technische Polymerisationen weitgehend ungeeignet.<sup>[21]</sup> Mit Va und Vb hingegen lassen sich jetzt auch in aliphatischen Lösungsmitteln wie *n*-Hexan hohe Polymerisationsaktivitäten erzielen. Ein weiterer Vorteil der neuen Katalysatoren auf Basis von Dendrimeranionen ist deren hohe Stabilität während der Polymerisation.<sup>[22]</sup> So wurde bei der Copolymerisation von Ethylen und Propylen auch nach 40 Minuten noch kein Abfall der Aktivität festgestellt. Besonders interessant könnte der Einsatz der neuen Polyborate für Masse- und Gasphasenpolymerisationen werden.<sup>[23]</sup> Die hier vorgestellten Dendrimere sind die ersten Beispiele effektiver polyanionischer Cokatalysatoren für die metallocenkatalysierte Olefinpolymerisation.

### Experimentelles

Sämtliche Arbeiten wurden unter Argon oder im Vakuum durchgeführt, die Lösungsmittel vor Gebrauch nach Standardmethoden getrocknet und unter Argon destilliert eingesetzt. Tetraallylsilan IIa wurde aus SiCl<sub>4</sub> und

Tabelle 2. Polymerisation von Ethen (E), Propen (P), Ethen/Propen (E/P) und Ethen/1-Hexen (E/H) mit Ia–e und Va–c.

Nr.	Metallocen/Cokatalysator	Monomer	Metallocen [μmol]	Zr:B	t [min]	T [°C]	p [bar]	Ausb. [g]	Aktivität <sup>[a]</sup> [g mol <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> ]
1	[Ind <sub>2</sub> ZrMe <sub>2</sub> ] Ia/Va	E	5.0	1:1	15	40	1.1	2.0	$1.6 \times 10^6$
2	[Ind <sub>2</sub> ZrMe <sub>2</sub> ] Ia/Vb <sup>[b]</sup>	E	5.0	5:6	15	40	1.1	2.1	$1.7 \times 10^6$
3	[Ind <sub>2</sub> ZrMe <sub>2</sub> ] Ia/Vc	E	10.0	1:2	10	40	1.1	1.6	$9.6 \times 10^5$
4	[Cp <sub>2</sub> ZrMe <sub>2</sub> ] Ib/Va	E	1.0	1:2	20	60	6.0	36.6	$1.1 \times 10^8$
5	[Me <sub>2</sub> Si(Ind) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> ] Ic <sup>[c]</sup> /Va	P	5.0	1:2	30	40	1.1	4.4 <sup>[d]</sup>	$1.8 \times 10^6$ <sup>[e]</sup>
6	[Et(Ind) <sub>2</sub> ZrMe <sub>2</sub> ] Id/Va	E/H	1.0	1:2	30	20	1.1	5.4	$1.1 \times 10^7$
7	[Et(H <sub>4</sub> -Ind) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> ] Ie <sup>[f]</sup> /Vb	E/P	1.0	1:3	40	40	4.0	70.1	$1.1 \times 10^8$ <sup>[e]</sup>

[a] Aktivität = Masse(Polymer)[g]  $\times 6 \times 10^7$  Molmenge(Metallocen)[μmol<sup>-1</sup>]  $\times$  Zeit[min<sup>-1</sup>]; Lösungsmittel: Toluol. [b] Maßlösung in Dichlormethan. [c] Ic wurde mit [Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>] in situ alkyliert (Zr:Al=1:2) und anschließend mit Va aktiviert. [d] Isotaktisches Polypropylen mit 92.9 % Isotaktizität (NMR). [e] Lösungsmittel: *n*-Hexan. [f] Ie wurde mit Triisobutylaluminium in situ alkyliert (Zr:Al=1:360) und dann mit Vb aktiviert.

Allylmagnesiumchlorid hergestellt,<sup>[24]</sup>  $\text{Si}[(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3]_4$  durch Hydrosilylierung von Tetravinylsilan mit  $\text{HSiCl}_3$  und  $\text{Si}[(\text{CH}_2)_2\text{Si}[(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3]_3]_4$  nach weiterer Umsetzung mit Vinylmagnesiumbromid und  $\text{HSiCl}_3$ .<sup>[25]</sup> Die Herstellung von Carbosilan-Dendrimeren mit Allylendgruppen ist prinzipiell bekannt,<sup>[24]</sup> entsprechend wurden durch Umsetzung mit Allylmagnesiumchlorid  $\text{Si}[(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{C}_3\text{H}_5)_3]_4$  **IIb** und  $\text{Si}[(\text{CH}_2)_2\text{Si}[(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{C}_3\text{H}_5)_3]_3]$  **IIc** erhalten.

**IIIa:** In einem Kolben mit Gaseinleitung, Rückflusskühler und Innenthermometer wurden bei  $-65^\circ\text{C}$  23.5 g (0.2 mol)  $\text{BCl}_3$  einkondensiert und eine Mischung aus 23.3 g (0.2 mol)  $\text{HSiEt}_3$  und 9.6 g (0.05 mol) **IIa** langsam zugetropft. Nach Ende der Zugabe wurde die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmt und die flüchtigen Bestandteile (im Wesentlichen  $\text{CISiEt}_3$ ) im Vakuum zunächst bei Raumtemperatur, dann bei  $40^\circ\text{C}$  Badtemperatur abkondensiert. Das Produkt wurde als farbloses, leicht bewegliches Öl erhalten.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.5$  (m, 2H,  $\text{SiCH}_2$ ), 1.6 (m, 4H,  $(\text{CH}_2)_2\text{BCl}_2$ );  $^{13}\text{C}[^1\text{H}]\text{-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 15.4$  ( $\text{SiCH}_2$ ), 20.0 ( $\text{SiCH}_2\text{CH}_2$ ), 34.2 ( $\text{Cl}_2\text{BCH}_2$ );  $^{11}\text{B}[^1\text{H}]\text{-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 63.1$ .

**Va:** Zu einer Lösung von 2.5 g (10.1 mmol)  $\text{C}_6\text{F}_5\text{Br}$  in 60 mL Hexan wurden bei  $-70^\circ\text{C}$  innerhalb von 20 min 6.35 mL  $n\text{-BuLi}$  (1.6 M in Hexan; 10.1 mmol) getropft. Danach wurde die erhaltene Suspension 2 h bei  $-70^\circ\text{C}$  gerührt. Nun wurde tropfenweise innerhalb von 5 min eine Lösung von 445 mg (0.85 mmol) **IIIa** in 5 mL Hexan zugegeben und die Reaktionsmischung dann innerhalb von 3 h auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt. Zur so erhaltenen Reaktionsmischung wurde dann eine Lösung von 536 mg (3.4 mmol)  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{H}]^+\text{Cl}^-$  in 20 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gegeben und nochmals über Nacht gerührt. Nach Abkondensieren der flüchtigen Bestandteile im Vakuum wurde der Rückstand mit 40 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert, durch Kieselgur filtriert und das farblose Filtrat im Vakuum von flüchtigen Bestandteilen befreit. Nach zweimaligem Waschen mit je 20 mL Hexan wurde das Produkt als farbloses Wachs erhalten.  $^{11}\text{B}[^1\text{H}]\text{-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = -13.4$ ;  $^{19}\text{F}[^1\text{H}]\text{-NMR}$   $\delta = -133.0$  (m, 2F, o-F),  $-165.4$  (m, 1F, p-F),  $-168.4$  (m, 2F, m-F).

**IIIb:** Wie bei **IIIa** beschrieben wurde zu 23.5 g (0.2 mol)  $\text{BCl}_3$  bei  $-65^\circ\text{C}$  eine Mischung aus 23.3 g (0.2 mol)  $\text{HSiEt}_3$  und 12.4 g (166 mmol) **IIb** langsam zugetropft, nach Ende der Zugabe auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt. Nach Aufarbeitung analog **IIIa** wurde das Produkt als farbloses Öl erhalten, das an der Kolbenwand teilweise kristallisierte.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 0.4$  (m, 4H,  $\text{Si-C}^a\text{H}_2\text{-C}^b\text{H}_2\text{-Si}$ ), 0.5 (m, 6H,  $\text{Si-C}^c\text{H}_2$ ), 1.6 (m, 12H,  $\text{C}^d\text{H}_2\text{-C}^e\text{H}_2\text{-BCl}_2$ );  $^{13}\text{C}[^1\text{H}]\text{-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 3.3$  ( $\text{Si-C}^a\text{H}_2$ ), 4.8 ( $\text{Si-C}^b\text{H}_2$ ), 15.1 ( $\text{Si-C}^c\text{H}_2$ ), 20.1 ( $\text{Si-C}^d\text{H}_2$ ), 34.4 (br.s,  $\text{Cl}_2\text{B-C}^e\text{H}_2$ );  $^{11}\text{B}[^1\text{H}]\text{-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 63.1$ .

**Vb:** Zu einer Lösung von 2.5 g (10.1 mmol)  $\text{C}_6\text{F}_5\text{Br}$  in 60 mL Hexan wurden bei  $-70^\circ\text{C}$  innerhalb von 20 min 6.35 mL  $n\text{-BuLi}$  (1.6 M in Hexan; 10.1 mmol) getropft. Die erhaltene Suspension wurde 2 h bei  $-70^\circ\text{C}$  gerührt. Nun wurde tropfenweise innerhalb von 5 min eine Lösung von 487 mg (0.28 mmol) **IIIb** in 5 mL Hexan zugegeben, die Reaktionsmischung dann innerhalb von 3 h langsam auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt. Nach Zugabe von 536 mg (3.4 mmol)  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{H}]^+\text{Cl}^-$  in 20 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurde nochmals über Nacht gerührt, die flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum abkondensiert, nach Zugabe von 40 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurde durch Kieselgur filtriert und das farblose Filtrat im Vakuum von flüchtigen Bestandteilen befreit. Nach zweimaligem Waschen mit je 20 mL Hexan wurde das Produkt als farbloses Wachs erhalten.  $^{11}\text{B}[^1\text{H}]\text{-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = -13.2$ ;  $^{19}\text{F}[^1\text{H}]\text{-NMR}$ :  $\delta = -132.7$  (m, 2F, o-F),  $-165.4$  (m, 1F, p-F),  $-168.2$  (m, 2F, m-F).

**IIIc:** Wie bei **IIIa** beschrieben wurde zu 8.5 mL (11.5 g; 97.7 mmol)  $\text{BCl}_3$  bei  $-70^\circ\text{C}$  eine Mischung aus 16 mL (11.6 g; 100.2 mmol)  $\text{HSiEt}_3$  und 6.1 g (2.5 mmol) **IIc** so zugetropft, dass die Temperatur nicht über  $-60^\circ\text{C}$  anstieg. Nach dem Zutropfen (ca. 1.5 h) wurde die Reaktionsmischung noch 30 min bei  $-70^\circ\text{C}$  gerührt, anschließend auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 15 h gerührt. Zum Entfernen geringer Mengen selbstentzündlicher, leichtflüchtiger Bestandteile wurde dann zunächst 2 h Ar durch die Reaktionsmischung geleitet (Waschflasche mit verd. NaOH). Schließlich wurden die verbliebenen flüchtigen Bestandteile im Vakuum abkondensiert, wobei die Reaktionsmischung langsam auf  $40^\circ\text{C}$  erwärmt wurde. Das Produkt wurde als farbloses Wachs erhalten.  $^{11}\text{B}[^1\text{H}]\text{-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 62.2$ .

**Vc:** Unter Rühren wurden bei  $-70^\circ\text{C}$  zu 5.0 g (20.2 mmol)  $\text{C}_6\text{F}_5\text{Br}$  in 120 mL Hexan 12.7 mL  $n\text{-BuLi}$  (1.6 M in Hexan; 20.2 mmol) zugetropft. Danach wurde die Reaktionsmischung 2 h bei dieser Temperatur gerührt.

Nun wurde 1.0 g (0.2 mmol) **IIIc** in 10 mL Toluol zugetropft, die Reaktionsmischung dann innerhalb von 3 h auf Raumtemperatur erwärmt und schließlich weitere 60 h gerührt. Nach Zugabe von 1.6 g (6.7 mmol) *N,N*-Dimethylundecylammoniumchlorid in 40 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und 20 h Rühren bei Raumtemperatur wurden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum abkondensiert, der Rückstand wurde mit 40 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert, durch Kieselgur filtriert, und die flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum abkondensiert. Das Produkt wurde als fahlgelbes Wachs erhalten.  $^{11}\text{B}[^1\text{H}]\text{-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -13.9$ ;  $^{19}\text{F}[^1\text{H}]\text{-NMR}$ :  $\delta = -127.5$  (m, 2F, o-F),  $-160.6$  (m, 1F, p-F),  $-163.0$  (m, 2F, m-F).

**Polymerisationen:** In einem 1.4-L-Stahlautoklaven (Tabelle 2, Nr. 4 und 7) bzw. einem 250 mL Glasreaktor (Tabelle 2, Nr. 1–3, 5, 6) wurden das Lösungsmittel (Toluol oder Hexan), Triisobutylaluminium und der Metallocenkatalysator (Maßlösung in Toluol) vorgelegt. Für die Copolymerisationen wurde das Comonomer (5 mL 1-Hexen bei Nr. 6; 50 g Propen bei Nr. 7) in den Reaktor vorgelegt. Danach wurde auf Reaktionstemperatur temperiert und Ethen (Propen bei Nr. 5) bis zum gewünschten Reaktionsdruck eingeleitet. Durch Zugabe einer Maßlösung von **Va**, **Vb** oder **Vc** in Toluol oder Dichlormethan wurde die Polymerisation gestartet. Bei konstantem Druck wurde Ethen (Propen bei Nr. 5) kontinuierlich in den Reaktor geleitet. Mit Methanol wurde die Polymerisation gestoppt, das ausgefallene Polymer wurde abfiltriert, mit Methanol gewaschen und im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

Eingegangen am 8. November 2000 [Z 16058]

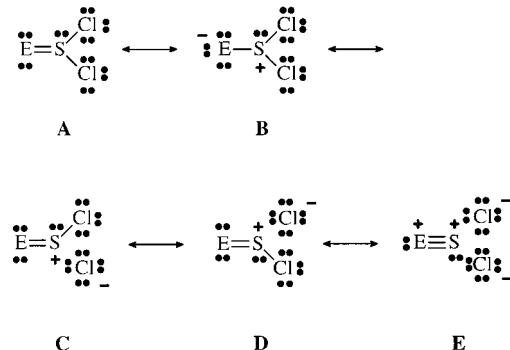
- R. Mülhaupt, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1993**, *41*, 1341–1351; M. Aulbach, F. Küber, *Chem. Unserer Zeit* **1994**, *28*, 197–208; H.-B. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, B. Rieger, R. Waymouth, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1255–1283; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1143–1170.
- Zur Diskussion des Begriffes „nichtkoordinierende Anionen“ siehe: S. H. Strauss, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 927–942.
- a) R. F. Jordan, C. S. Bajgur, R. Willet, B. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7410–7411; b) R. F. Jordan, R. E. La Pointe, C. S. Bajgur, S. F. Echols, R. Willet, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 4111–4113; c) R. Taube, L. Kruckowka, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *347*, C9; d) G. G. Hlatky, H. W. Turner, R. R. Eckmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2728–2729; e) J. J. W. Eshuis, Y. Y. Tan, J. H. Teuben, J. Renkema, *J. Mol. Catal.* **1990**, *62*, 277–287; f) A. D. Horton, J. H. G. Frijns, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1181–1183; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1152–1154; g) X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3623–3625; h) X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *Organometallics* **1991**, *10*, 840–842; i) D. J. Crowther, N. C. Baenziger, R. F. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1455–1457; j) R. F. Jordan, *Adv. Organomet. Chem.* **1991**, *32*, 325–387; k) J. C. W. Chien, W.-M. Tsai, M. D. Rausch, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8570–8571; l) X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1406–1408; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1375–1377; m) J. J. W. Eshuis, Y. Y. Tan, A. Meetsma, J. H. Teuben, J. Renkema, G. G. Evans, *Organometallics* **1992**, *11*, 362–369; n) G. G. Hlatky, H. W. Turner, *Organometallics* **1992**, *11*, 1413–1416; o) M. Bochmann, S. J. Lancaster, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *434*, C1–C5; p) M. Bochmann, A. J. Jaggar, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *424*, C5–C7; q) C. Sishta, R. M. Hathorn, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1112–1114; r) M. Bochmann, S. J. Lancaster, *Organometallics* **1993**, *12*, 633–640; s) M. Bochmann, S. J. Lancaster, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1715–1718; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1634–1637; t) L. Jia, X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *Organometallics* **1994**, *13*, 3755–3757; u) M. Bochmann, S. J. Lancaster, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *497*, 55–59; v) A. R. Siedle, R. A. Newmark, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *497*, 119–125; w) P. A. Deck, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6128–6129; x) L. Jia, X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *Organometallics* **1997**, *16*, 842–857.
- H. Sinn, W. Kaminsky, *Adv. Organomet. Chem.* **1980**, *18*, 99–149; H. Sinn, W. Kaminsky, H. J. Vollmer, R. Woldt, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 396–402; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 390–393.
- Detaillierte Betrachtungen über Struktur, Zusammensetzung und Reaktionsverhalten von Aluminoxanen, insbesondere MAO, finden sich in den Konferenzberichten in *Macromol. Symp.* **1995**, *97*, 1–246.

- [6] X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10015–10031.
- [7] Anstelle von  $B(C_6F_5)_3$  können als aktivierende Cokatalysatoren auch das Tritylium- und das Dimethylaniliniumsalz von  $[B(C_6F_5)_4]^-$  eingesetzt werden, die aus alkylierten Metallocenen unter Bildung von Triphenylalkylmethan bzw. Alkan einen Liganden abstrahieren.<sup>[3k,o]</sup>
- [8] C. L. Beswick, T. J. Marks, *Organometallics* **1999**, *18*, 2410–2412.
- [9] a) M. Bochmann, S. J. Lancaster, D. A. Walker, M. Thornton-Pett, *Chem. Commun.* **1999**, 1533–1534; b) M. V. Metz, D. J. Schwartz, C. L. Stern, P. N. Nickias, T. J. Marks, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1368–1372; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1312–1316.
- [10] Y.-X. Chen, M. V. Metz, L. Li, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6287–6305.
- [11] Y.-X. Chen, C. L. Stern, S. Yang, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 12451–12452.
- [12] Y.-X. Chen, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2582–2583.
- [13] L. Jia, X. Yang, A. Ishihara, T. J. Marks, *Organometallics* **1995**, *14*, 3135–3137.
- [14] G. R. Newkome, C. N. Moorefield, F. Vögtle, *Dendritic Molecules—Concepts, Syntheses, Perspectives*, VCH, Weinheim, **1996**; J. Issbörner, R. Moors, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2507–2514; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2413; D. A. Tomalia, A. M. Naylor, W. A. Goddard III, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 119–238; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 113–125.
- [15] J.-P. Majoral, A.-M. Caminade, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 845–880; H. Frey, C. Lach, K. Lorenz, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 279–293; D. Gudat, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2039–2043; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1951–1955.
- [16] R. Soundararajan, D. S. Matteson, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 2274–2275.
- [17] J.-P. Costes, G. Gros, J.-P. Laurent, *Can. J. Chem.* **1976**, *54*, 2996–3000.
- [18] A. G. Massey, A. J. Park, *J. Organomet. Chem.* **1964**, *2*, 245–250.
- [19] A. Haag, G. Hesse, *Liebigs Ann. Chem.* **1971**, *751*, 95–108.
- [20] Starke Lewis-Säuren wie Trimethylaluminium und Triisobutylaluminium sind in der Lage, auch das relativ stabile Trityliumsalz von  $[B(C_6F_5)_4]^-$  zu Alkylboranen abzubauen: M. Bochmann, M. J. Sarsfield, *Organometallics* **1998**, *17*, 5908–5912.
- [21] Als Polymerisationsmedium für technische Ziegler-Natta-Polymerisationen nach dem Lösungs- oder Slurryverfahren werden in der Regel aliphatische Kohlenwasserstoffe verwendet. Gegenüber Toluol sind alipahtische Kohlenwasserstoffe von Vorteil bei der Isolierung der Polymere (Abtrennung, Reinigung, Trocknung).
- [22] Die in Lit. [3a–x] beschriebenen Polymerisationstests mit kationischen Metallocenen werden üblicherweise nach wenigen Minuten abgebrochen. Zur Ermittlung der Aktivitäten wird die Polymerausbeute auf 1 h Polymerisationszeit extrapoliert. Aussagen über die Lebensdauer der aktiven Katalysatorspezies sind dabei nicht möglich.
- [23] Für Masse- und Gasphasenpolymerisationen werden homogene Metallocenkatalysatoren meist auf einem Träger (z.B. Kieselgel) immobilisiert eingesetzt. Bisher gibt es nur wenige Beispiele für trägerfixierte, MAO-freie Metallocenkatalysatoren mit nichtkoordinierenden Anionen (trägerfixierte Metallocenkatalysatoren; siehe z.B.: *Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerisation* (Hrsg.: W. Kaminsky), Springer, New York, **1999**, S. 307–431). In den Polyboraten des Typs **Va–c** sind nichtkoordinierende Anionen auf einer „Dendrimeroberfläche“ fixiert. Im Vergleich zu herkömmlichen Trägermaterialien weisen Dendrimere folgende Vorteile auf: definierte Molekülgröße, monodisperse Teilchengrößenverteilung, gut zugängliche Oberfläche und einstellbare Anzahl von Katalysatorzentren.
- [24] A. W. van der Made, P. W. N. M. van Leeuwen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1400–1401.
- [25] D. Seyerth, D. Y. Son, *Organometallics* **1994**, *13*, 2682–2690.
- [26] S. C. Cohen, A. G. Massey, *Adv. Fluorine Chem.* **1970**, *6*, 83–285.
- [27] A. G. Massey, A. J. Park, *J. Organomet. Chem.* **1966**, *5*, 218–225.

## NSCl<sub>2</sub><sup>–</sup>: Thiazyldichlorid – das Aza-Analogon von Thionyldichlorid\*\*

Elmar Keßenich, Felix Kopp, Peter Mayer und Axel Schulz\*

Formal kann das NSCl<sub>2</sub><sup>–</sup>-Ion als isoelektronisches Aza-Analogon von Thionyldichlorid OSCl<sub>2</sub> mit Schwefel in der Oxidationsstufe IV angesehen werden. OSCl<sub>2</sub> ist ein hochpolarisiertes, elektronenreiches Molekül mit einer starken S-O- und zwei schwachen S-Cl-Bindungen (Schema 1). Der



Schema 1. VB-Darstellung von OSCl<sub>2</sub> und NSCl<sub>2</sub><sup>–</sup> (E = O, N<sup>–</sup>).

Austausch des Sauerstoffatoms durch eine N<sup>–</sup>-Einheit sollte eine weitere Schwächung der S-Cl-Bindung herbeiführen, wohingegen die N-S-Bindung einen beachtlichen Anteil an  $\pi$ -Charakter (Bindungsordnung zwischen 2 und 3) aufweist.

NSCl<sub>2</sub><sup>–</sup> gehört zu einer neuen Klasse sehr labiler ternärer Anionen des Typs NSX<sub>2</sub><sup>–</sup> (X = Halogen), von welcher unseres Wissens bisher keine Verbindung mit dem „nackten“ Anion strukturell charakterisiert<sup>[1]</sup> und in hohen Ausbeuten synthetisiert worden ist. Die meisten Verbindungen mit einer NSX<sub>2</sub><sup>–</sup>-Einheit sind durch kovalente Wechselwirkungen des N-Atoms mit einem Metallzentrum wie z.B. in Hg(NSF<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>[2–4]</sup> oder durch organische Gruppen wie in RNSCl<sub>2</sub> (R = R'C, R"SO<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>F<sub>5</sub> etc.)<sup>[5]</sup> stabilisiert.

Zu Beginn unserer Studie haben wir das Cl<sup>–</sup>-Acceptorverhalten und die Thermodynamik von NSCl theoretisch untersucht. Ab-initio- (CCSD(T)) und Dichtefunktionalrechnungen (B3LYP) weisen auf einen barrierefreien Angriff des Cl<sup>–</sup>-Ions auf das NSCl-Molekül hin, welcher zur Bildung des hochpolarisierten NSCl<sub>2</sub><sup>–</sup>-Ions führt. Diese Reaktion ist eine

[\*] Dr. A. Schulz, E. Keßenich, F. Kopp, Dr. P. Mayer<sup>[+]</sup>  
Department Chemie, Ludwig-Maximilians-Universität  
Butenandtstraße 5–13 (Haus D), 81377 München (Deutschland)  
Fax: (+49) 89-21807492  
E-mail: Axel.Schulz@cup.uni-muenchen.de

[+] Röntgenstrukturanalyse

[\*\*] A.S. dankt Prof. Dr. T. M. Klapötke (LMU München) für seine großzügige Unterstützung und Prof. Dr. R. D. Harcourt (Melbourne University) für viele hilfreiche Hinweise. Wir danken Prof. Dr. W. Schnick und S. Schmidt für die Durchführung der Röntgenbeugungsexperimente sowie Dr. K. Karaghiosoff und Dr. J. Senker für die Durchführung der NMR- und der MAS-NMR-Messungen.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag (Experimentelles und Details zu den Rechnungen) sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.