

Verbrückte Bis(fluorenyl)komplexe des Zirconiums und Hafniums als hochreaktive Katalysatoren bei der homogenen Olefinpolymerisation. Die Molekülstrukturen von $(C_{13}H_9-C_2H_4-C_{13}H_9)$ und $(\eta^5 : \eta^5-C_{13}H_8-C_2H_4-C_{13}H_8)ZrCl_2$ *

Helmut G. Alt und Wolfgang Milius

Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität Bayreuth, Postfach 10 12 51, D-95440 Bayreuth (Deutschland)

Syriac J. Palackal

Phillips Petroleum Company, Bartlesville, OK 74004 (USA)

(Eingegangen den 26. Oktober 1993)

Abstract

The stepwise reaction of lithium fluorenyl and 1,2-dibromo-ethane gives 1,2-difluorenylthane (1). The reaction of 1 with MeLi (1:2) yields the dianion $(C_{13}H_8-C_2H_4-C_{13}H_8)^{2-}$ that can be reacted with MCl_4 ($M = Zr, Hf$) to yield the ansa-metallocene complexes $(C_{13}H_8-C_2H_4-C_{13}H_8)_2MCl_2$ ($M = Zr$ (2), Hf (3)). The complexes 2 and 3 are the first ansa-bis(fluorenyl) complexes of a group 4 metal. Especially 2, in combination with methylaluminoxane (MAO) shows an extremely high activity as a homogeneous ethylene polymerization catalyst. Compound 1 and complex 2 were characterized by X-ray diffraction studies.

Zusammenfassung

Die stufenweise Umsetzung von Lithiumfluorenyl mit 1,2-Dibromethan liefert 1,2-Difluorenylathan (1). Die Reaktion von 1 mit MeLi (1:2) führt zum Dianion $(C_{13}H_8-C_2H_4-C_{13}H_8)^{2-}$, das bei der Umsetzung mit MCl_4 ($M = Zr, Hf$) die ansa-Metallocenkomplexe $(C_{13}H_8-C_2H_4-C_{13}H_8)_2MCl_2$ ($M = Zr$ (2), Hf (3)) ergibt. Die Komplexe 2 und 3 sind die ersten ansa-Bisfluorenylkomplexe von Metallen der 4. Gruppe. Insbesondere 2 zeigt in Verbindung mit Methylaluminoxan (MAO) eine bislang unbekannt hohe Aktivität bei der homogenen Polymerisation von Ethylen. Die Verbindung 1 und der Komplex 2 konnten mit einer Molekülstruktur charakterisiert werden.

Key words: Zirconium; Hafnium; Fluorenyl; Catalysis; Polymerization

Correspondence to: Prof. Dr. H.G. Alt.

* Herrn Prof. Dr. Helmut Werner zum 60. Geburtstag gewidmet.

1. Einleitung

Bei der Entwicklung homogener Ziegler-Natta-Katalysatoren zur Olefinpolymerisation spielen Metalloendichlorid-Komplexe des Zirconiums und Hafniums eine immer wichtiger werdende Rolle. Die Eigenschaften der aromatischen Fünfringliganden bestimmen in erster Linie Aktivität und Stereoselektivität des Katalysators. So besitzen die verbrückten Bis(indenyl)-Komplexe des Zirconiums und Hafniums [1] eine viel höhere Katalysatoraktivität als die analogen Cyclopentadienyl-Komplexe. Der Einsatz der "gemischten" ansa-Metallocenkomplexe $(C_5H_4CMe_2C_{13}H_8)_2MCl_2$ ($M = Zr, Hf$) [2] hat offenbart, daß die Einführung einer Fluorenylkomponente nicht nur die Aktivität des Katalysatorsystems steigert, sondern im Zusammenspiel mit dem C_5H_4 -Liganden auch die

Stereoselektivität bei der Polymerisation von Propylen festlegt [3].

Es lag daher nahe verbrückte Metallocenkomplexe zu synthetisieren, die zwei Fluorenylliganden enthalten. Derartige Komplexverbindungen wurden bislang noch nicht beschrieben. Neben den unbeständigen, unverbrückten Bisfluorenylkomplexen $(C_{13}H_9)_2MCl_2$ ($M = Zr, Hf$ [4,5]) und $(C_{13}H_9)_2ZrMe_2$ [6] und dem erst kürzlich veröffentlichten Bis(1-methylfluorenyl)zirconiumdichlorid [7] sind bislang keine weiteren Bisfluorenylkomplexe mit Metallen der 4. Gruppe bekannt. Offenbar sind die leicht ablaufende "ring-slippage" Reaktion ($\eta^5 \rightarrow \eta^1$) und der große Raumbedarf der Fluorenylliganden der Grund für diese Labilität. In diesem Zusammenhang ist die Tatsache erwähnenswert, daß Ferrocen und Bis(indenyl)eisen, sowie die entsprechenden Homologen des Rutheniums und Osmiums bekannt sind, nicht aber die jeweiligen Bis(fluorenyl)komplexe.

2. Ergebnisse und Diskussion

Wir haben nun eine allgemein anwendbare präparative Methode ausgearbeitet [8], die es erlaubt Metallocenkomplexe zu synthetisieren, die nicht nur aus Cyclopentadienyl- und Indenylliganden, sondern auch aus Fluorenylliganden aufgebaut sein können. Darüberhinaus erlaubt die Methode alle Kombinationsmöglichkeiten der drei Fünfringliganden in verbrückten Komplexen unter gleichzeitiger Variation der Brücke. Dazu wird die eine Komponente zunächst mit einem α, ω -Dibromalkan zum entsprechenden alkylsubstituierten Derivat umgesetzt und dann mit der anderen Komponente in einem geeigneten Lösungsmittel gekuppelt [9,10]:

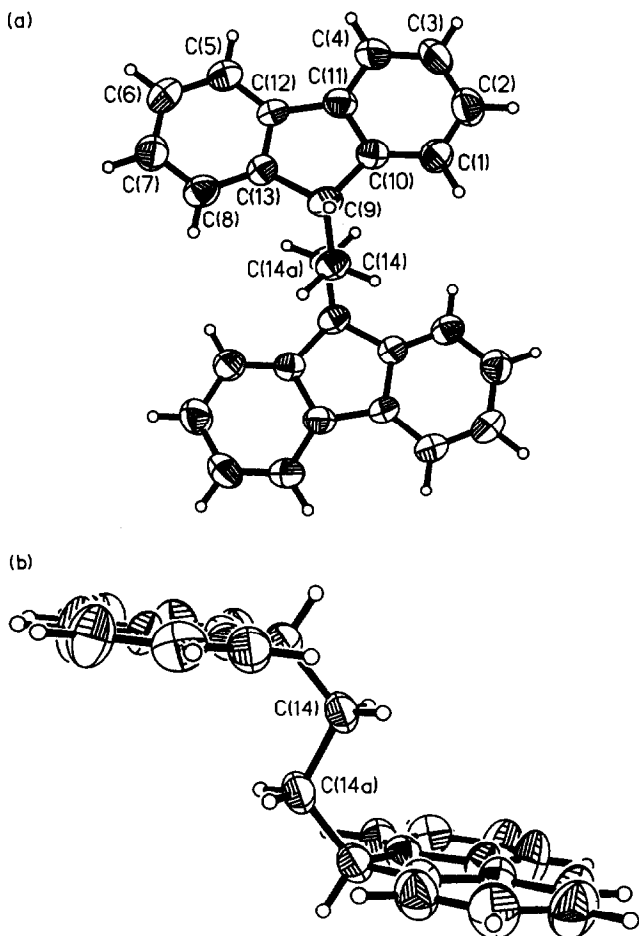


Abb. 1. Molekülstruktur von 1.

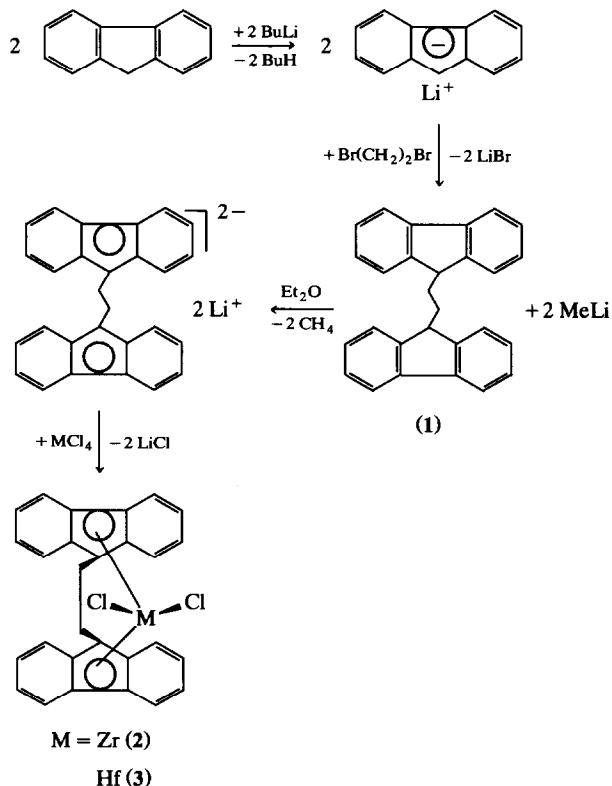
TABELLE 1. 1H -NMR spektroskopische Charakterisierung^a von 1-3

Komplex	δ (aromat, H) [J(H, H) in Hz]	δ (H) in Position 9 [J(H, H) in Hz]	δ (-C ₂ H ₄ -)
1	7.76 (d, 4) [7.4] 7.37 (m, 12)	3.88 (s, 2)	1.75 (m, 4)
2	7.81 (d, 4) [8.5], 7.72 (d, 4) [8.5], 7.27 (dd, 4) [8.5] 7.16 (dd, 4) [8.5]	-	4.47 (s, 4)
3	7.79 (d, 4) [8.5], 7.73 (d, 4) [8.5], 7.24 (dd, 4) [8.5], 7.11 (dd, 4) [8.5]	-	4.53 (s, 4)

^a In Methylenechlorid- d_2 , bei 20°C (500 MHz). s = Singulett, d = Dublett, dd = doppeltes Dublett, m = Multipllett.

2.1. Die Synthese von 1,2-Bis(fluorenyl)ethan (1) und 1,2-Bis(fluorenyl)ethanmetalldichlorid (M = Zr (2), Hf (3))

Bei der Umsetzung von Fluoren mit BuLi entsteht zunächst Lithiumfluorenyl. Dieses liefert bei der stufenweisen Reaktion mit 1,2-Dibromethan 1,2-Bis(fluorenyl)ethan (1). Die Umsetzung von 1 mit zwei mol MeLi führt zum Dianion (C₁₃H₈-C₂H₄-C₁₃H₈)²⁻, das mit den Tetrachloriden MCl₄ (M = Zr, Hf) die Komplexe 2 und 3 ergibt.



2.2. NMR-spektroskopische Charakterisierung von 1–3

Die ¹H- und ¹³C-NMR-Daten der Verbindungen 1–3 sind in den Tabellen 1 und 2 angegeben. Die beobachteten Signal-Multiplizitäten sprechen für eine

TABELLE 2. ¹³C-NMR-spektroskopische ^a Charakterisierung von 1–3

Komplex	δ(C _{quart.})	δ(aromat.C)	δ(C in Position 9)	δ(-C ₂ H ₄ -)
1	146.8, 141.3	126.9, 126.8 124.2, 119.8	47.0	26.6
2	127.7, 122.3	128.3, 125.3 125.0, 123.0	106.1	29.9
3	127.0, 121.3	128.2, 125.0 122.8	105.4	29.1

^a In Methylenechlorid-d₂, bei 20°C, rel. δ(CD₂Cl₂) = 53.8 ppm (125 MHz).

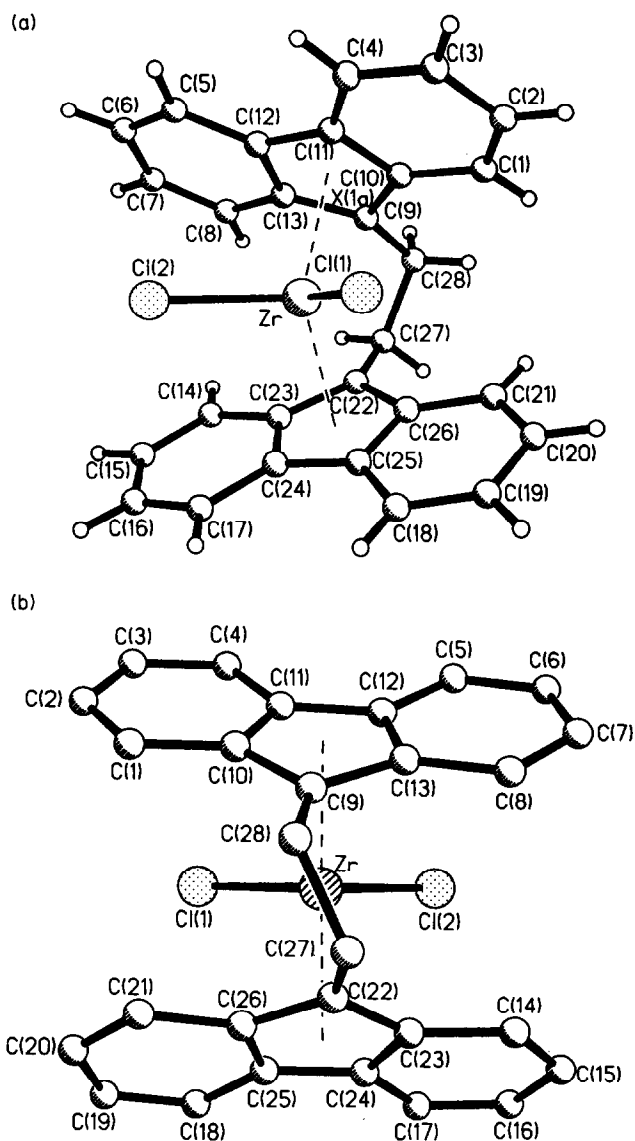


Abb. 2. Molekülstruktur von 2.

hohe Symmetrie der jeweiligen Moleküle. Insbesondere das Auftreten eines Singulettsignals für die C₂H₄-Brücke von 2 bzw. 3 spricht – zumindest in der NMR-Zeitskala – für eine symmetrische Koordination der beiden Fluorenylliganden an das Metall.

2.3. Molekülstrukturen der Verbindungen 1 und 2

Die Molekülstrukturen von 1 und 2 sind in den Abb. 1 und 2 ersichtlich.

Die Bindungsabstände und -winkel sind in den Tabellen 3 und 4 angegeben.

Die Kristallstruktur von 1 zeigt, daß die sperrigen Fluorenylreste einen maximalen Abstand zueinander einnehmen. Die Festkörperstruktur von 2 läßt erkennen, daß das Metall zu beiden Fluorenylliganden η⁵-

gebunden ist. Eine $\eta^5:\eta^3$ -Bindungsart, so wie dies für $(C_{13}H_9)_2ZrCl_2$ angenommen wurde [5], scheidet aus. Die Zr–C-Abstände zu den aromatischen Fünfringen variieren beträchtlich zwischen 241.7(5) und 269.8(5) pm, weil die C_2H_4 -Brücke offenbar keinen kleineren Diederwinkel als 65.7° zwischen den beiden fixierten aromatischen Liganden zuläßt. Die C–C-Achse der C_2H_4 -Brücke von **2** liegt nicht in der Spiegelebene des Moleküls, sondern ist herausgedreht.

2.4. Katalytische Polymerisation von Ethylen in Lösung

Die Komplexe **2** und **3** stellen Katalysatorvorstufen zur homogenen Polymerisation von Ethylen dar. Die Aktivierung dieser Vorstufen gelingt mit Methylaluminoxan (MAO), wobei letztlich die katalytisch aktiven Metallocenmethyl-Kationen $(C_{13}H_8-C_2H_4-C_{13}H_8)M-Me^+$ entstehen. Insbesondere Komplex **2** zeichnete sich durch bislang unerreichte Aktivität aus: 60 kg PE/mg Zr/h. Weitere charakteristische Polymermerkmale sind in Tabelle 4 angegeben.

Ein weiterer Vorzug des Katalysatorsystems **2**/MAO bzw. **3**/MAO ist die hohe thermische Beständigkeit der Katalysatorlösungen: die violett gefärbten Lösungen können bei Raumtemperatur wochenlang aufbewahrt werden ohne etwas von ihrer Aktivität einzubüßen. Selbst bei $100^\circ C$ sind die Katalysatorlösungen stundenlang ohne merklicher Zersetzung lagerfähig.

Die Katalysatorvorstufen **2** und **3** eignen sich nach der Aktivierung mit MAO auch zur katalytischen Polymerisation von Propylen: dabei entsteht aber vorzugsweise ataktisches Polypropylen.

3. Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden routinemäßig unter Argonatmosphäre und mit frisch destillierten, wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt. Zur NMR-spektroskopischen Charakterisierung wurde das Gerät Bruker AM 500 eingesetzt.

3.1. Darstellung von **1**

8.3 g (0.05 mol) Fluoren werden in 150 ml Tetrahydrofuran gelöst und mit 31.3 ml (0.05 mol) BuLi (1.6 M in Hexan) bei Raumtemperatur umgesetzt. Nach einer Stunde werden 2.3 ml (0.025 mol) 1,2-Dibromethan langsam zur Lösung gegeben. Die gelbe Lösung wird 3 Stunden lang gerührt, dann mit 50 ml einer verdünnten NH_4Cl -Lösung und dann jeweils mit zwei mal 50 ml Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über Na_2SO_4 getrocknet und dann das Lösungsmittel abgezogen. Das hellgelbe Produkt wird zweimal mit je 25 ml Pentan gewaschen und wird dabei farblos. Ausbeute: 70%. MS (m/z) = 358.

3.2. Darstellung von **2** und **3**

Allgemeine Vorschrift: 1 mmol 1,2-(Bis(9-fluorenyl)ethan wird in 200 ml Et_2O gelöst. Zur Lösung werden 2 mmol MeLi (1.6 M in Et_2O) gegeben, dann wird so lange gerührt bis die CH_4 -Entwicklung aufhört. Zur rot gefärbten Lösung wird 1 mmol $ZrCl_4$ bzw. $HfCl_4$ gegeben. Nach 30 Minuten wird die Lösung eingeeengt und die entstandene Suspension filtriert. Das rote, feste Produkt wird mit Methylenchlorid extrahiert, die Lösung eingeeengt und bei $-78^\circ C$ kristallisiert. Ausbeute: 80%.

Von **2** wurde eine Elementaranalyse durchgeführt: Gef.: C, 64.68; H, 3.80. $C_{28}H_{20}ZrCl_2$ (518.60), ber.: C, 64.85; H, 3.89%.

3.2.1. Röntgenkristallographie

Kristallstrukturanalyse: $[C_{28}H_{20}Cl_2Zr]$; rot, prismatisch; $a = 11.210(2)$ Å, $b = 8.157(2)$ Å, $c = 23.652(2)$ Å, $\beta = 95.44(2)^\circ$, $V = 2152.9(7)$ Å³, Raumgruppe $P2_1/c$, $Z = 4$. Diffraktometer Siemens P4, Mo $K\alpha$ ($\lambda = 0.71073$ Å), Graphit-Monochromator, 7229 gemessene Reflexe, 5192 unabhängige Reflexe mit $R_{int} = 2.11\%$, Strukturauflösung mit Siemens SHELXTL PLUS (vms), Anzahl der verfeinerten Parameter: 281; $R = 5.02\%$, $wR = 4.72\%$; C- und Zr-Atome anisotrop, Wasserstoffatome auf berechneten Lagen ($d_{CH} = 96$ pm), max./min. Restelektronendichte: $0.84/-0.81$ eÅ⁻³.

Kristallstrukturanalyse: $[C_{28}H_{22}]$; farblos, rhomboedrisch; $a = 11.714(2)$ Å, $b = 5.375(2)$ Å, $c = 15.783(3)$ Å, $\beta = 105.65(3)^\circ$, $V = 956.9(4)$ Å³. Raumgruppe $P2_1/n$, $Z = 2$; Diffraktometer Siemens P4,

TABELLE 3. Bindungsabstände (pm) und -winkel ($^\circ$) für **1**

Abstände			
C(1)–C(2)	138.9(3)	C(1)–C(10)	137.5(4)
C(2)–C(3)	137.8(4)	C(3)–C(4)	138.4(4)
C(4)–C(11)	139.5(3)	C(5)–C(6)	137.5(4)
C(5)–C(12)	137.0(4)	C(6)–C(7)	138.0(3)
C(7)–C(8)	138.9(4)	C(8)–C(13)	137.8(3)
C(9)–C(10)	151.7(3)	C(9)–C(13)	151.3(3)
C(9)–C(14)	153.4(3)	C(10)–C(11)	139.5(3)
C(11)–C(12)	145.3(3)	C(12)–C(13)	139.4(3)
C(14)–C(14A)	153.1(4)		
Winkel			
C(2)–C(1)–C(10)	119.8(2)	C(1)–C(2)–C(3)	120.0(2)
C(2)–C(3)–C(4)	120.8(2)	C(3)–C(4)–C(11)	119.2(2)
C(6)–C(5)–C(12)	119.6(2)	C(5)–C(6)–C(7)	120.8(3)
C(6)–C(7)–C(8)	119.8(2)	C(7)–C(8)–C(13)	119.5(2)
C(10)–C(9)–C(13)	102.2(2)	C(10)–C(9)–C(14)	114.7(2)
C(13)–C(9)–C(14)	114.7(2)	C(1)–C(10)–C(9)	130.0(2)
C(1)–C(10)–C(11)	120.3(2)	C(9)–C(10)–C(11)	109.7(2)
C(4)–C(11)–C(10)	119.8(2)	C(4)–C(11)–C(12)	130.9(2)
C(10)–C(11)–C(12)	109.3(2)	C(5)–C(12)–C(11)	131.1(2)
C(5)–C(12)–C(13)	120.3(2)	C(11)–C(12)–C(13)	108.6(2)
C(8)–C(13)–C(9)	129.8(2)	C(8)–C(13)–C(12)	119.9(2)
C(9)–C(13)–C(12)	110.2(2)	C(9)–C(14)–C(14A)	113.9(2)

TABELLE 4. Bindungsabstände (pm) und -winkel (°) für 2

Abstände			
Zr-C1(1)	240.3(1)	Zr-Cl(2)	241.0(1)
Zr-C(9)	241.7(5)	Zr-C(10)	256.3(5)
Zr-C(11)	265.5(4)	Zr-C(12)	265.1(4)
Zr-C(13)	252.9(5)	Zr-C(22)	243.6(5)
Zr-C(23)	256.8(5)	Zr-C(24)	267.8(5)
Zr-C(25)	269.8(5)	Zr-C(26)	254.2(5)
C(1)-C(2)	135.2(8)	C(1)-C(10)	141.3(7)
C(2)-C(3)	139.9(7)	C(3)-C(4)	137.3(7)
C(4)-C(11)	140.9(7)	C(5)-C(6)	137.3(7)
C(5)-C(12)	143.1(6)	C(6)-C(7)	139.7(8)
C(7)-C(8)	138.4(8)	C(8)-C(13)	142.8(7)
C(9)-C(10)	143.5(7)	C(9)-C(13)	143.9(7)
C(9)-C(28)	152.1(7)	C(10)-C(11)	144.2(6)
C(11)-C(12)	144.5(6)	C(12)-C(13)	143.7(7)
C(14)-C(15)	136.6(8)	C(14)-C(23)	142.4(7)
C(15)-C(16)	142.1(9)	C(16)-C(17)	135.8(8)
C(17)-C(24)	140.2(8)	C(18)-C(19)	135.5(8)
C(18)-C(25)	139.2(7)	C(19)-C(20)	141.4(10)
C(20)-C(21)	134.8(8)	C(21)-C(26)	140.4(7)
C(22)-C(23)	141.9(7)	C(22)-C(26)	142.3(7)
C(22)-C(27)	151.2(7)	C(23)-C(24)	142.8(8)
C(24)-C(25)	142.8(7)	C(25)-C(26)	143.4(8)
C(27)-C(28)	153.5(7)		
Winkel			
Cl(1)-Zr-Cl(2)	96.9(1)	Cl(1)-Zr-C(9)	118.7(1)
Cl(2)-Zr-C(9)	127.8(1)	Cl(1)-Zr-C(10)	86.6(1)
Cl(2)-Zr-C(10)	131.0(1)	C(9)-Zr-C(10)	33.3(2)
Cl(1)-Zr-C(11)	81.2(1)	Cl(2)-Zr-C(11)	100.0(1)
C(9)-Zr-C(11)	54.6(2)	C(10)-Zr-C(11)	32.0(1)
Cl(1)-Zr-C(12)	107.6(1)	Cl(2)-Zr-C(12)	79.8(1)
C(9)-Zr-C(12)	54.8(1)	C(10)-Zr-C(12)	53.1(1)
Cl(11)-Zr-C(12)	31.6(1)	Cl(1)-Zr-C(13)	134.3(1)
Cl(2)-Zr-C(13)	94.1(1)	C(9)-Zr-C(13)	33.7(2)
C(10)-Zr-C(13)	54.0(2)	C(11)-Zr-C(13)	53.1(1)
C(12)-Zr-C(13)	32.1(1)	Cl(1)-Zr-C(22)	124.4(1)
Cl(2)-Zr-C(22)	121.4(1)	C(9)-Zr-C(22)	69.4(2)
C(10)-Zr-C(22)	94.5(2)	C(11)-Zr-C(22)	123.5(2)
C(12)-Zr-C(22)	117.0(2)	C(13)-Zr-C(22)	85.0(2)
Cl(1)-Zr-C(23)	130.8(1)	Cl(2)-Zr-C(23)	89.2(1)
C(9)-Zr-C(23)	93.7(2)	C(10)-Zr-C(23)	124.4(2)
C(11)-Zr-C(23)	145.6(2)	C(12)-Zr-C(23)	121.6(1)
C(13)-Zr-C(23)	93.5(2)	C(22)-Zr-C(23)	32.8(2)
Cl(1)-Zr-C(24)	101.2(1)	Cl(2)-Zr-C(24)	81.3(1)
C(9)-Zr-C(24)	122.5(2)	C(10)-Zr-C(24)	146.0(2)
C(11)-Zr-C(24)	177.1(2)	C(12)-Zr-C(24)	147.1(1)
C(13)-Zr-C(24)	124.3(2)	C(22)-Zr-C(24)	53.7(2)
C(23)-Zr-C(24)	31.5(2)	Cl(1)-Zr-C(25)	79.5(1)
Cl(2)-Zr-C(25)	105.4(1)	C(9)-Zr-C(25)	117.0(2)
C(10)-Zr-C(25)	123.2(1)	C(11)-Zr-C(25)	149.7(1)
C(12)-Zr-C(25)	170.9(2)	C(13)-Zr-C(25)	138.9(2)
C(22)-Zr-C(25)	53.9(2)	C(23)-Zr-C(25)	52.0(2)
C(24)-Zr-C(25)	30.8(2)	Cl(1)-Zr-C(26)	91.3(1)
Cl(2)-Zr-C(26)	133.3(1)	C(9)-Zr-C(26)	85.6(2)
C(10)-Zr-C(26)	95.3(2)	C(11)-Zr-C(26)	126.7(1)
C(12)-Zr-C(26)	140.4(2)	C(13)-Zr-C(26)	112.2(2)
C(22)-Zr-C(26)	33.1(2)	C(23)-Zr-C(26)	52.9(1)
C(24)-Zr-C(26)	52.0(2)	C(25)-Zr-C(26)	31.6(2)
C(2)-C(1)-C(10)	119.5(4)	C(1)-C(2)-C(3)	122.0(5)
C(2)-C(3)-C(4)	121.1(5)	C(3)-C(4)-C(11)	118.8(4)
C(6)-C(5)-C(12)	119.0(4)	C(5)-C(6)-C(7)	120.9(5)
C(6)-C(7)-C(8)	121.7(5)	C(7)-C(8)-C(13)	120.1(5)

Tabelle 4. (Fortsetzung)

Winkel			
Zr-C(9)-C(10)	78.9(3)	Zr-C(9)-C(13)	77.4(3)
C-(10)-C(9)-C(13)	107.0(4)	Zr-C(9)-C(28)	119.0(3)
C(10)-C(9)-C(28)	125.7(4)	C(13)-C(9)-C(28)	126.4(4)
Zr-C(10)-C(1)	120.3(3)	Zr-C(10)-C(9)	67.7(3)
C(1)-C(10)-C(9)	132.6(4)	Zr-C(10)-C(11)	77.5(3)
C(1)-C(10)-C(11)	118.8(4)	C(9)-C(10)-C(11)	108.7(4)
Zr-C(11)-C(4)	124.7(3)	Zr-C(11)-C(10)	70.5(2)
C(4)-C(11)-C(10)	119.9(4)	Zr-C(11)-C(12)	74.0(2)
C(4)-C(11)-C(12)	132.1(4)	C(10)-C(11)-C(12)	107.7(4)
Zr-C(12)-C(5)	125.2(3)	Zr-C(12)-C(11)	74.3(2)
C(5)-C(12)-C(11)	131.7(4)	Zr-C(12)-C(13)	69.3(2)
C(5)-C(12)-C(13)	120.9(4)	C(11)-C(12)-C(13)	107.3(4)
Zr-C(13)-C(8)	119.6(3)	C(11)-C(12)-C(13)	107.3(4)
C(8)-C(13)-C(9)	133.5(4)	Zr-C(13)-C(9)	68.9(3)
C(8)-C(13)-C(12)	117.4(4)	Zr-C(13)-C(12)	78.6(3)
C(15)-C(14)-C(23)	119.1(5)	C(9)-C(13)-C(12)	109.1(4)
C(15)-C(16)-C(17)	121.3(5)	C(14)-C(15)-C(16)	121.2(5)
C(19)-C(18)-C(25)	117.1(5)	C(16)-C(17)-C(24)	118.6(5)
C(19)-C(20)-C(21)	122.4(5)	C(18)-C(19)-C(20)	121.6(6)
Zr-C(22)-C(23)	78.7(3)	C(20)-C(21)-C(26)	118.3(5)
C(23)-C(22)-C(26)	106.3(5)	Zr-C(22)-C(26)	77.5(3)
C(23)-C(22)-C(27)	126.3(5)	Zr-C(22)-C(27)	118.8(3)
Zr-C(23)-C(14)	119.0(3)	C(26)-C(22)-C(27)	126.5(5)
Cl(14)-C(23)-C(22)	132.3(5)	Zr-C(23)-C(22)	68.5(3)
C(14)-C(23)-C(24)	118.4(5)	Zr-C(23)-C(24)	78.5(3)
Zr-C(24)-C(17)	122.5(3)	C(22)-C(23)-C(24)	109.3(4)
C(17)-C(24)-C(23)	121.4(5)	Zr-C(24)-C(23)	70.0(3)
C(17)-C(24)-C(25)	130.5(5)	Zr-C(24)-C(25)	75.4(3)
Zr-C(25)-C(18)	125.0(3)	C(23)-C(24)-C(25)	108.0(4)
C(18)-C(25)-C(24)	131.4(5)	Zr-C(25)-C(24)	73.8(3)
C(18)-C(25)-C(26)	122.1(5)	Zr-C(25)-C(26)	68.2(3)
Zr-C(26)-C(21)	117.5(3)	C(24)-C(25)-C(26)	106.4(4)
C(21)-C(26)-C(22)	131.6(5)	Zr-C(26)-C(22)	69.4(3)
C(21)-C(26)-C(25)	118.6(5)	Zr-C(26)-C(25)	80.2(3)
C(22)-C(27)-C(28)	111.0(4)	C(22)-C(26)-C(25)	109.9(4)
		C(9)-C(28)-C(27)	110.8(4)

Mo K α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), 2661 gemessene Reflexe, 1678 unabhängige Reflexe mit $R_{\text{int}} = 3.06\%$, davon beobachtet 1109 ($F > 3.0\sigma(F)$); Strukturaufklärung mittels Direkter Methoden: $R = 5.78\%$, $wR = 2.43\%$, Anzahl der verfeinerten Parameter: 128; alle Kohlenstoffatome anisotrop, H-Atome auf berechneten Lagen ($d_{\text{CH}} = 96 \text{ pm}$); max./min. Restelektronendichte: $0.18 / -0.20 \text{ e\AA}^{-3}$.

Weitere Einzelheiten zur Strukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-400411 und 400412, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

3.3. Polymerisationsreaktionen

Die Polymerisationsreaktionen von Ethylen wurden in Toluollösung bei 100°C in einem thermostatisierten 4 l-Stahlautoklav durchgeführt. Zur Aktivierung der

TABELLE 5. Polymerisations- und Polymerdaten der Ethylenpolymerisation

Komplex M	Konz. von M ^a in Tol. (mol · 10 ⁻⁶ /l)	Aktivität (g · 10 ⁶ /gM/h)	M _w	M _w /M _n
2	0.49	54.0	400910	2.12
3	0.42	1.5	248000	2.69

^a MAO-Menge: Al:M = 500:1.

Katalysatorvorstufen **2** bzw. **3** wurden diese zunächst mit einer 30%-igen MAO-Lösung in Toluol umgesetzt. Die violette Katalysatorlösung wurde dann in einen auf 100°C vorgeheizten Autoklav injiziert, der 30 Minuten vorher mit 2 l Toluol und MAO-Lösung (zur Vermeidung von Feuchtigkeit und anderen Katalysatorgiften) beschickt worden war. Die Ethylenpolymerisation wurde bei einem Druck von 14 bar durchgeführt. Die Polymerisations- und Polymerdaten sind in Tabelle 5 aufgeführt.

Bei der Polymerisation von Propylen wurde auf das Lösungsmittel verzichtet: es wurde flüssiges Propylen eingesetzt.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 W. Spaleck, M. Antberg, R. Rohrmann, A. Winter, B. Bachmann, P. Kiprof, J. Behm und W.A. Herrmann, *Angew. Chem.*, 104 (1992) 1373; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 31 (1992) 1347.
- 2 J.A. Ewen, R.L. Jones, A. Razavi und J.D. Ferrara, *J. Am. Chem. Soc.*, 110 (1988) 6255.
- 3 A. Razavi und J. Ferrara, *J. Organomet. Chem.*, 435 (1992) 299.
- 4 E. Samuel und R. Setton, *J. Organomet. Chem.*, 4 (1965) 156.
- 5 C. Kowala, P.C. Wailes, H. Weigold und J.A. Wunderlich, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1974) 993.
- 6 E. Samuel, H.G. Alt, D.C. Hrcir und M.D. Rausch, *J. Organomet. Chem.*, 113 (1976) 331.
- 7 A. Razavi und J.L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.*, 115 (1993) 7529.
- 8 S.J. Palackal, *Dissertation*, Universität Bayreuth, 1991.
- 9 K. Patsidis, S.J. Palackal und H.G. Alt, *US Patent 5191132* (02.03.1993).
- 10 H.G. Alt, S.J. Palackal, K. Patsidis, M.B. Welch, R.L. Geerts, E.T.Y. Hsieh, M.P. McDaniel, G.R. Hawley und P.D. Smith, *Eur. Pat. Appl 0524624 A2* (23.07.1992).