

Syndiospezifische Polymerisation von Propylen: 3-, 4-, 3,4- und 4,5-substituierte Zirkonocenkomplexe des Typs (C₁₃H_{8-n}R_nCR'₂C₅H₄)ZrCl₂ (n = 1, 2; R = Alkyl, Aryl; R' = Me, Ph)

Helmut G. Alt *, Roland Zenk, Wolfgang Milius

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

Eingegangen den 29. September 1995

Abstract

Substituents in the positions 3, 4, 5 and 6 of the fluorenylidene fragment clearly influence the polymerization behaviour of the syndiospecific catalyst systems (C₁₃H_{8-n}R_nCR'₂C₅H₄)ZrCl₂/MAO (n = 1, 2; R = alkyl, aryl; R' = Me, Ph). We report seven new catalyst precursors of this type, including first polymerization results. An X-ray study of the 4,5-dimethyl derivative 10b explains the reduced activity and stereospecificity of this catalyst.

Zusammenfassung

Der Einfluß, den Substituenten in den Positionen 3, 4, 5 und 6 des Fluorenylidensfragments auf das Polymerisationsverhalten von syndiospezifischen Katalysatoren ausüben, wurde anhand von sieben neuen Katalysatoren vom Typ (C₁₃H_{8-n}R_nCR'₂C₅H₄)ZrCl₂/MAO (n = 1, 2; R = Alkyl, Aryl; R' = Me, Ph) untersucht. Die Molekülstruktur des 4,5-dimethylsubstituierten Derivates 10b erklärt die Abnahme von Aktivität und Stereospezifität bei diesem Komplex.

Keywords: Zirconium; Hafnium; Catalysis; Syndiotactic polypropylene; Polymerization; Metallocene complexes

1. Einleitung

Metallocenkatalysatoren des Typs (C₁₃H₈CR₂-C₅H₄)MCl₂ (R = Me, Ph; M = Zr, Hf) [1–25] eignen sich in Gegenwart bestimmter Cokatalysatoren für die syndiospezifische Polymerisation von Propylen und anderen α -Olefinen. Wir haben vor kurzem gezeigt, wie die katalytischen Eigenschaften dieser Metallocenkomplexe durch Substituenten in den Positionen 2 und 7 des Fluorenylidensfragments beeinflusst werden können [25].

Hier werden nun sieben neue syndiospezifische

Katalysatoren vorgestellt, die sich durch unterschiedliche Substituenten in den sterisch besonders wirksamen Positionen 3 und 4 auszeichnen.

2. Ergebnisse und Diskussion

2.1. Synthese substituierter Fluorene

Die Positionen 3 und 4 des Fluorens sind in der Regel nicht direkt substituierbar; man muß den Umweg über Aufbau- und Ringschlußreaktionen wählen.

Für Benzo[c]fluoren sind viele Synthesewege beschrieben worden [26–29]. Der hier beschrittene Weg verläuft über die 1-Phenylnaphthalin-2-carbonsäure (2),

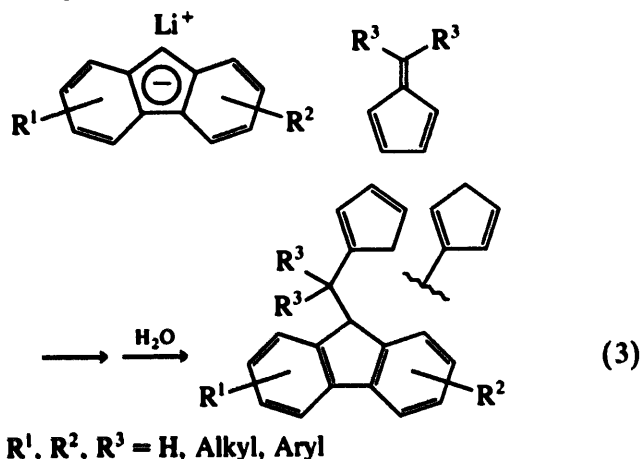
* Corresponding author.

Tabelle 1
¹H- und ¹³C-NMR-Daten der Vorstufen 1–8 (δ-Werte in ppm)

Nr.	¹ H-NMR		¹³ C-NMR	
	¹ H-NMR	¹³ C-NMR	¹ H-NMR	¹³ C-NMR
1	2.47 (s, 3 H), 7.45–7.73 (m, 9 H), 7.98 (d, ³ J(¹ H, ¹ H) 9.0 Hz, 1 H), 8.04 (d, ³ J(¹ H, ¹ H) 7.8 Hz, 1 H)	20.8, 124.7, 125.8, 126.1, 126.9, 127.2, 127.7, 128.3, 128.5, 130.1, 132.0, 132.9, 133.0, 138.1, 139.8		
2	7.29–7.35 (m, 2 H), 7.38–7.63 (m, 6 H), 7.90 (d, ³ J(¹ H, ¹ H) 8.5 Hz, 2 H) 8.02 (d, ³ J(¹ H, ¹ H) 8.5 Hz, 1 H)	125.8, 126.5, 126.6, 127.4, 127.7, 127.8 (br), 127.9, 128.0, 129.5, 132.7, 135.1, 138.6, 142.7, 173.6		
3	Konzentration 1 ^a : 7.20 (m, 1 H), 7.39 (m, 1 H), 7.47 (m, 2 H), 7.56 (m, 1 H), 7.61 (m, 2 H), 7.74 (m, 1 H), 7.81 (d, ³ J(¹ H, ¹ H) 7.5 Hz, 1 H), 8.27 (m, 1 H)	Konzentration 1 ^a : 119.6, 123.2, 123.8, 124.6, 127.5, 128.1, 128.5, 128.6, 129.4, 129.7, 131.6 134.3, 134.3, 137.8, 142.6, 144.8, 194.2 (C=O)		
	Konzentration 2 ^b : 7.12 (m, 1 H), 7.29 (m, 1 H), 7.37 (m, 2 H), 7.46–7.55 (m, 3 H), 7.60–7.68 (m, 2 H), 8.10 (m, 1 H)	Konzentration 2 ^b : 119.4, 123.0, 123.6, 134.3, 127.3, 127.9, 128.3, 128.4, 129.2, 129.5, 131.4 134.1, 134.1, 137.6, 142.4, 144.5, 193.9 (C=O)		
4	Konzentration 1 ^c : 4.00 (s, 2 H), 7.40 (m, 1 H), 7.56 (m, 2 H), 7.64–7.75 (m, 3 H), 7.85 (d, ³ J(¹ H, ¹ H) 8.2 Hz, 1 H), 8.01 (d, ³ J(¹ H, ¹ H) 8.0 Hz, 1 H), 8.44 (d, ³ J(¹ H, ¹ H) 7.8 Hz, 1 H), 8.82 (d, ³ J(¹ H, ¹ H) 8.5 Hz, 1 H)	Konzentration 1 ^c : 37.7 (CH ₂), 122.8, 123.2, 123.7, 124.8, 124.9, 125.7, 126.4, 126.8, 127.6 129.1, 129.6, 133.3, 136.0, 142.3, 142.7, 144.2		
	Konzentration 2 ^d : 4.01 (s, 2 H), 7.35 (m, 1 H), 7.51 (m, 2 H), 7.60–7.72 (m, 3 H), 7.82 (d, ³ J(¹ H, ¹ H) 8.2 Hz, 1 H), 7.97 (d, ³ J(¹ H, ¹ H) 8.0 Hz, 1 H), 8.40 (d, ³ J(¹ H, ¹ H) 7.8 Hz, 1 H), 8.77 (d, ³ J(¹ H, ¹ H) 8.5 Hz, 1 H)	Konzentration 2 ^d : 19.9 (CH ₃), 31.4 (C(CH ₃) ₃), 34.3 (C(CH ₃) ₃), 124.2, 126.6, 126.8, 128.0, 129.2, 130.0, 132.2, 141.5, 142.5, 148.5		
5	1.62 (s, 9 H), 2.53 (s, 3 H), 7.47 (m, 1 H), 7.55–7.70 (m, 7 H)	31.0 (C(CH ₃) ₃), 35.0 (C(CH ₃) ₃), 124.2, 126.3, 127.1, 127.9, 128.4, 128.5, 130.8, 141.7, 143.4, 155.7, 173.6		
6	1.37 (s, 9 H), 7.38 (m, 6 H), 7.40–7.45 (m, 3 H), 7.95 (d, ³ J(¹ H, ¹ H) 7.5 Hz, 2 H), 11.11 (s, br, 1 H)	31.0 (C(CH ₃) ₃), 35.4 (C(CH ₃) ₃), 117.4, 119.9, 123.9, 124.0, 125.9, 128.7, 131.7, 134.3, 134.6, 144.4, 144.4, 158.8, 193.5 (C=O)		
7	1.35 (s, 9 H), 7.21 (m, 1 H), 7.27 (m, 1 H), 7.41 (m, 1 H), 7.46–7.52 (m, 2 H), 7.54 (d, ³ J(¹ H, ¹ H) 7.8 Hz, 1 H), 7.59 (d, ³ J(¹ H, ¹ H) 7.4 Hz, 1 H)	31.6 (C(CH ₃) ₃), 34.8 (C(CH ₃) ₃), 36.4 (9-CH ₂), 116.5, 119.6, 124.0, 124.5, 124.9, 126.4, 126.6, 140.4, 141.5, 141.9, 143.6, 149.9		
8	1.52 (s, 9 H), 3.93 (s, 2 H), 7.37 (m, 1 H), 7.43–7.50 (m, 2 H), 7.56 (m, 1 H), 7.61 (d, ³ J(¹ H, ¹ H) 7.8 Hz, 1 H), 7.91 (d, ³ J(¹ H, ¹ H) 7.8 Hz, 1 H), 7.94 (d, ⁴ J(¹ H, ¹ H) 1.5 Hz, 1 H)			

^a 6proz. Lösung; ^b 13proz. Lösung; ^c 1proz. Lösung; ^d 7proz. Lösung.

forderlich, da beide Fünfringe vor der anschließenden Komplexbildung aromatisiert werden.



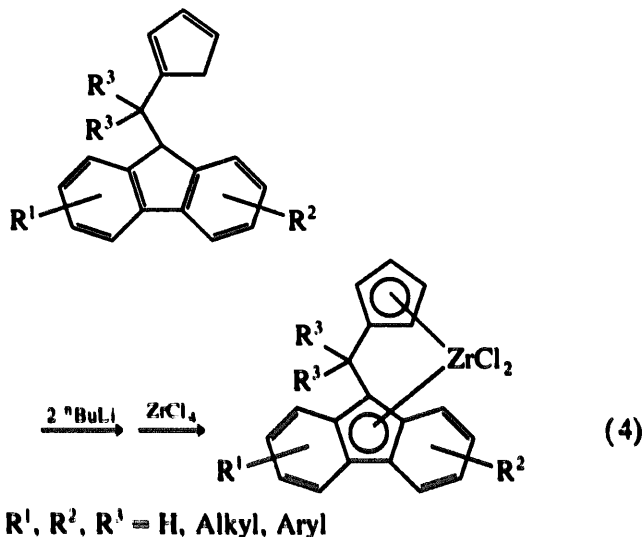
Die Numerierung der Verbindungen wurde so gewählt, daß die Ligandenvorstufen jeweils zusätzlich den Buchstaben a und die Zirkoniumkomplexe den Buchstaben b erhalten.

Tabelle 2 enthält die wichtigsten ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten der Ligandenvorstufen **9a/9a'**–**15a/15a'**. Die diphenylmethylenverbrückten Ligandenvorstufen **12a/12a'**–**15a/15a'** zeigen infolge der extremen sterischen Beladung des Brückenkohlenstoffatoms sowohl im ^1H - als auch im ^{13}C -NMR-Spektrum zum Teil sehr breite, sich überlagernde Signale. Auch durch Abkühlen der Proben auf $-50\text{ }^\circ\text{C}$ oder durch Aufheizen der Proben auf $+50\text{ }^\circ\text{C}$ lassen sich diese Signale nicht auflösen oder ausmitteln. Die Tabelle 2 enthält daher u. U. weniger als die erwartete Anzahl an Resonanzsignalen, zumal das Isomerenverhältnis in einigen Fällen ziemlich ungünstig ausfällt und sich die Anzahl der Signale bei unsymmetrischer Substitution nahezu verdoppelt. Erschwerend kommt hinzu, daß gerade die diphenylmethylenverbrückten Verbindungen wesentlich schlechter in CDCl_3 löslich sind als die isopropyliden-

verbrückten. Die Zuordnung der Signale erfolgt nur dort, wo sie durch Vergleich zweifelsfrei möglich ist.

2.3. Synthese der Metallocenkomplexe (Katalysatorvorstufen) $(\text{C}_{13}\text{H}_8\text{CR}_2\text{C}_5\text{H}_4)\text{ZrCl}_2$ ($n = 1, 2$; $R = \text{Alkyl, Aryl}$; $R' = \text{Me, Ph}$) (**9b–15b**)

Die bekannten Vorschriften zur Synthese von Metallocenkomplexen des Typs $(\text{C}_{13}\text{H}_8\text{CR}_2\text{C}_5\text{H}_4)\text{MCl}_2$ ($R = \text{Me, Ph}$; $M = \text{Zr, Hf}$) [6,8,10,23] sind unnötigerweise kompliziert. So ist es weder erforderlich, das Dilithiumsalz der Ligandenvorstufe in Tetrahydrofuran zu erzeugen und anschließend das Lösungsmittel gegen Pentan zu wechseln [10,23], noch empfiehlt es sich, das Dianion zu einer auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlten Suspension von Zirkoniumtetrachlorid in Methylenchlorid zu geben [6,8], weil dieses Vorgehen zu drastisch verringerten Ausbeuten führt.



Am besten hat sich die Methode bewährt, die sich im Arbeitskreis etabliert hat [7,15] und die hier an die stark

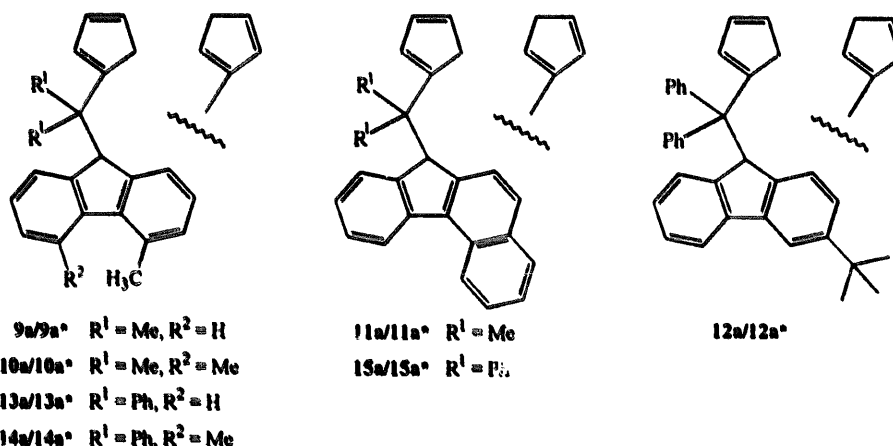


Abb. 1. Übersicht über die Ligandenvorstufen **9a/9a'**–**15a/15a'**.

Tabelle 2
¹H- und ¹³C-NMR-Daten der Ligandenvorstufen 9a/9a* – 15a/15a* (δ-Werte in ppm)

Nr.	¹ H-NMR	¹³ C-NMR
9a/9a* 55/45	1.12/1.13/1.16 (s, 6 H), 2.79 (s, 3 H), 3.16/3.22 (m, 2 H), 4.17/4.22 (s, 1 H), 5.80/6.21 (m, 1 H, olefin. C ₅ H ₅), 6.50–6.56/6.60–6.65/6.70–6.75/7.00–7.04 (m, 2 H, olefin. C ₄ H ₅), 7.04–7.09/7.13–7.32 (m, 5 H), 7.44 (m, 1 H), 7.97 (d, ³ J(¹ H, ¹ H) 7.5 Hz, 1 H)	21.3 (CH ₃), 24.4 (CH ₃), 24.6 (CH ₃), 25.6 (CH ₃), 25.8 (CH ₃), 39.5, 40.5, 40.7, 40.8, 55.3 (9-CH), 57.5 (9-CH), 99.4, 122.6, 122.6, 123.5, 123.7, 124.9, 125.1, 125.2, 125.4, 125.8, 126.0, 126.6, 126.8, 126.8, 129.4, 129.5, 130.8, 132.2, 132.3, 132.3, 133.2, 134.2, 135.3, 140.0, 143.0, 143.1, 145.7, 145.7, 155.3, 157.8
10a/10a* 51/49	1.02/1.03 (s, 6 H), 2.69/2.70 (s, 6 H), 3.07/3.12 (m, 2 H), 4.07/4.11 (s, 1 H), 5.85/6.09 (m, 1 H, olefin. C ₅ H ₅), 6.42–6.47/6.52–6.57/6.61–6.66/6.89–6.95 (m, 2 H, olefin. C ₅ H ₅), 6.95/6.97 (m, 2 H), 7.02–7.20 (m, 4 H)	24.5 (CH ₃), 25.00 (CH ₃), 25.04 (CH ₃), 25.8 (CH ₃), 39.9, 40.8, 41.0, 55.2 (9- CH), 57.5 (9-CH), 102.0, 123.1, 123.3, 125.1, 125.2, 125.3, 126.7, 130.6, 130.7, 131.2, 131.3, 132.2, 133.2, 134.0, 141.8, 141.9, 146.6, 155.1, 157.7
11a/11a* 55/45	1.07/1.08/1.13/1.14 (s, 6 H), 3.12/3.21 (m, 2 H), 3.19/3.24 (s, 1 H), 5.92/6.17 (m, 1 H, olefin. C ₅ H ₅), 6.46–6.53/6.55–6.61/6.66–6.72/6.98–7.03 (m, 2 H, olefin. C ₅ H ₅), 7.19–7.30 (m, 2 H), 7.30–7.40 (m, 1 H), 7.42–7.58 (m, 2 H), 7.61–7.73 (m, 2 H), 7.94 (d, ³ J(¹ H, ¹ H) 8.3 Hz, 1 H), 8.38 (d, ³ J(¹ H, ¹ H) 7.8 Hz, 1 H), 8.81 (d, ³ J(¹ H, ¹ H) 8.5 Hz, 1 H)	24.4 (CH ₃), 25.0 (CH ₃), 25.7 (CH ₃), 26.1 (CH ₃), 39.6, 40.7, 40.8, 40.9, 55.8 (9-CH), 57.9 (9-CH), 122.5, 122.5, 123.8, 124.2, 124.4, 124.9, 125.0, 125.0, 125.0, 125.0, 125.7, 125.9, 126.2, 126.3, 126.3, 126.5, 126.7, 127.0, 127.1, 129.0, 129.0, 129.2, 130.9, 132.3, 133.2, 133.5, 134.4, 136.5, 143.1, 143.1, 144.7, 144.8, 146.4, 155.4, 157.8
12a/12a* 75/25	1.32 (s, 9 H), 2.88/3.02 (m br, 2 H), 5.45/5.50 (s, 1 H), 6.0–6.6 (m br, 3 H, olefin. C ₅ H ₅), 6.8–7.6 (m br, 17 H)	31.5 (C(CH ₃) ₃), 34.5, 40.7, 42.7, 53.3, 53.9, 59.1, 60.1, 115.6, 115.7, 118.7, 188.8, 123.4, 123.5, 125.7, 125.9, 126.2, 126.4, 126.7, 126.8, 127.0 (br), 127.7, 129.8 (br), 130.0 (br), 131.5, 132.4, 135.4, 141.7, 141.8, 141.9, 142.3, 142.4, 144.8, 145.2, 150.0, 150.1
13a/13a* 72/28	2.55/2.57 (s, 3 H), 2.87/3.01 (m br, 2 H), 5.39/5.47 (s, 1 H), 6.0–6.55 (m br, 3 H, olefin. C ₅ H ₅), 6.80–7.60 (m br, 16 H), 7.70/7.71 (d, ² J(¹ H, ¹ H) 7.5 Hz, 1 H)	21.4 (CH ₃), 40.7, 42.8, 52.8, 53.5, 59.6, 60.6, 99.4, 122.2, 122.4, 124.1 (br), 124.4 (br), 125.1, 125.2, 125.4, 125.5, 125.7, 125.8 (br), 126.5, 126.7, 126.7, 126.9 (br), 129.3, 129.5, 129.8 (br), 130.0 (br), 131.5, 131.9, 132.0, 132.4, 135.4, 140.0, 140.1, 143.1, 143.2, 144.9, 145.0, 145.2 (br)
14a/14a* 67/33	2.36/2.39 (s, 6 H), 2.87/2.99 (m br, 2 H), 5.46/5.53 (s, 1 H), 6.1–6.55 (m br, 3 H, olefin. C ₅ H ₅), 6.8–7.5 (m br, 16 H)	24.0 (CH ₃), 24.1 (CH ₃), 40.7, 42.8, 52.4, 53.3, 60.5, 61.6, 123.4, 123.6, 125.3, 125.4, 125.6, 125.7, 126.4 (br), 126.7 (br), 129.2, 129.9 (br), 130.1 (br), 130.3, 130.4, 130.9, 131.0, 131.5, 131.7 (br), 132.3, 135.4, 142.1, 142.2, 145.5, 145.8 30.9, 42.8, 53.3, 53.9, 59.3, 60.3, 122.2, 122.3, 123.7, 124.8, 124.9, 124.99, 125.09, 125.8, 125.9, 126.0, 126.1, 126.5, 126.6, 126.7, 126.9 (br), 127.0, 128.8, 128.9, 129.7 (br), 129.7 (br), 129.9 (br), 131.5, 131.8 (br), 132.5, 133.3, 135.4, 136.8, 143.1, 143.1, 143.9, 144.1, 145.6, 145.9
15a/15a* 77/23	2.81/2.94 (m, br, 2 H), 5.33/5.41 (s, 1 H), 6.0–6.5 (m br, 3 H, olefin. C ₅ H ₅), 6.9–7.6 (m br, 13 H), 7.40–7.58 (m, 4 H), 7.84 (m, 1 H), 8.14 (m, 1 H), 8.61 (m, 1 H)	

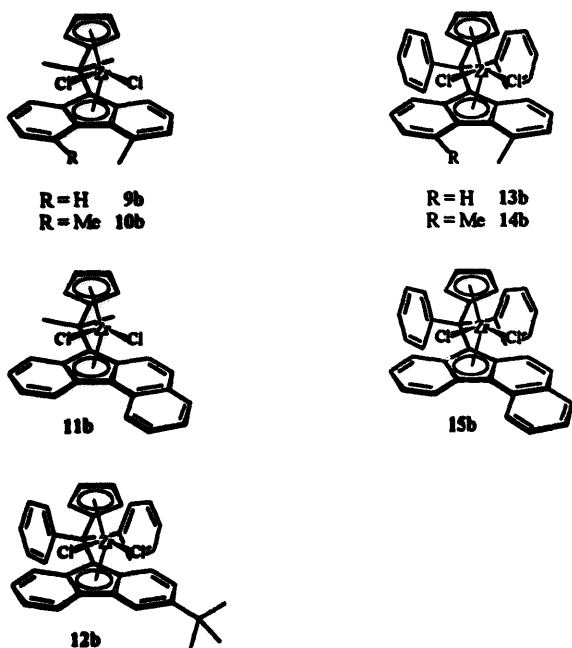


Abb. 2. Übersicht über die syndiospezifischen Katalysatorvorstufen 9b–15b.

unterschiedliche Löslichkeit der komplexen Produkte angepaßt worden ist. Eine Lösung oder Suspension von 1 g Ligandenvorstufe in etwa 30 ml Ether wird mit zwei Äquivalenten n-Butyllithium versetzt und zwölf Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt. Dann wird ein geringer Überschuß an Zirkoniumtetrachlorid in fester Form zugegeben, drei bis vier Stunden gerührt und anschließend aufgearbeitet.

Abbildung 3 gibt einen Überblick über die synthetisierten Metallocenkomplexe und Tabelle 3 faßt die ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopischen Daten zusammen. Die Löslichkeit der isopropylidenverbrückten Komplexe in CDCl_3 oder CD_2Cl_2 ist — im Gegensatz zu den jeweiligen Ligandenvorstufen — wesentlich geringer als die der diphenylmethylenverbrückten analogen Komplexe.

2.4. Molekülstruktur von 10b im Kristall

Von Komplex 10b wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. Das zentrale Zirkoniumatom wird auf der Rückseite des Moleküls chelatartig vom organischen Liganden eingehüllt. Sowohl das Cyclopentadienyliden- als auch das Fluorenylidenfragment sind pentahapto an das Metall gebunden. Die charakteristischen Bindungslängen und -winkel stimmen ziemlich genau mit den entsprechenden Werten für ähnliche, bereits bekannte Komplexe überein [9,10,23]. Auffällig ist, daß sich die beiden Methylgruppen C(14) und C(15) sehr nahe kommen. Die gegenseitige Abstoßung verdrillt die Fluorenylidenebene so, daß die eine Methylgruppe zum Zirkonium, die andere in die entgegengesetzte Richtung weist. Wie aus den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren her-

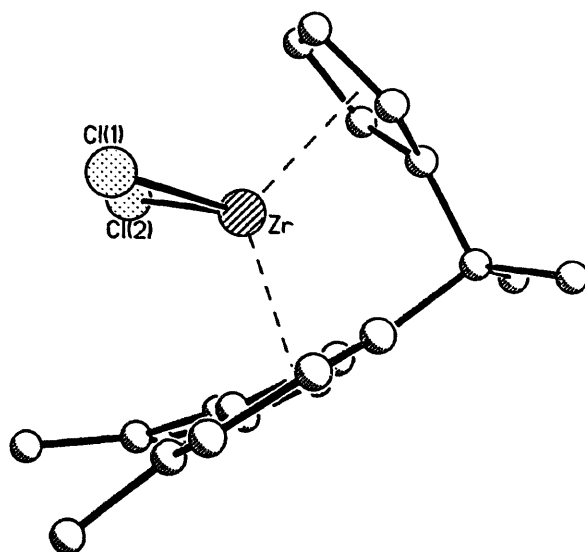


Abb. 3. Molekülstruktur von 10b.

vorgeht, tritt in Lösung eine Mittelung ein, da für die Methylgruppen am Aromaten nur ein einziges scharfes Signal bei 2.80 ppm (^1H -NMR) zu beobachten ist.

Die Seitenansicht zeigt deutlich, wie durch die gegenseitige Behinderung stets eine der beiden Methylgruppen in die Gegend des aktiven Zentrums gezwungen wird. Der Einfluß der Methylgruppen auf das Polymerisationsverhalten ist offensichtlich und wird weiter unten diskutiert.

2.5. Polymerisation von Propylen und Vergleich der katalytischen Eigenschaften

Alle Katalysatoren wurden unter vergleichbaren Bedingungen für die Massopolymerisation von Propylen getestet (siehe Experimenteller Teil). Abweichungen

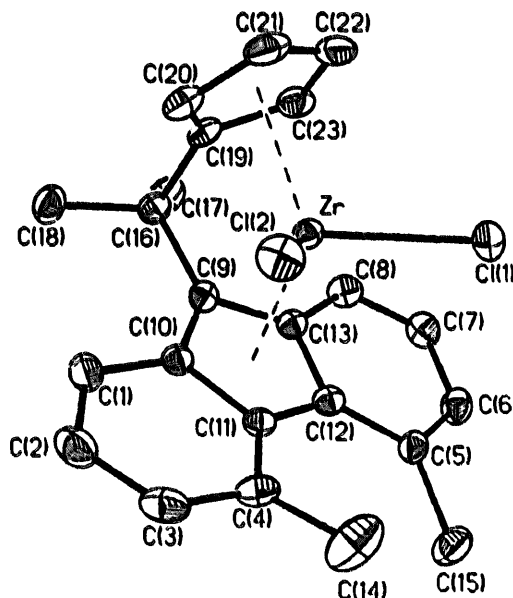


Abb. 4. Molekülstruktur von 10b.

Tabelle 3
¹H- und ¹³C-NMR-Daten der Metallocenkomplexe 9b–15b (δ-Werte in ppm)

9b	2.40 (s, 6 H), 2.81 (s, 3 H), 5.74 (m, 2 H, α-C ₅ H ₄), 6.29 (m, 2 H, β-C ₅ H ₄), 7.12–7.34 (m, 3 H), 7.55 (m, 1 H), 7.76 (m, 1 H), 7.90 (d, J(¹ H, ¹ H) 9.0 Hz, 1 H), 8.31 (d, J(¹ H, ¹ H) 9.0 Hz, 1 H)	n.b. ^a
10b	2.41 (s, 6 H), 2.80 (s, 6 H), 5.73 (m, 2 H, α-C ₅ H ₄), 6.28 (m, 2 H, β-C ₅ H ₄), 7.16 (m, 2 H), 7.32 (d, J(¹ H, ¹ H) 7.0 Hz, 2 H), 7.82 (d, J(¹ H, ¹ H) 8.8 Hz, 2 H)	27.2, 30.1, 40.8, 102.1, 119.1, 120.5, 123.4, 123.7, 124.9, 125.2, 128.2, 128.4, 137.61
11b	2.45 (s, 3 H), 2.48 (s, 3 H), 5.83 (m, 2 H, α-C ₅ H ₄), 6.32 (m, 2 H, β-C ₅ H ₄), 7.24 (m, 1 H), 7.53–7.68 (m, 3 H), 7.76 (m, 1 H), 7.86–7.95 (m, 2 H), 8.03 (d, J(¹ H, ¹ H) 9.0 Hz, 1 H), 8.69 (d, J(¹ H, ¹ H) 8.8 Hz, 1 H), 8.74 (d, J(¹ H, ¹ H) 8.0 Hz, 1 H)	29.4, 29.8, 103.0, 103.1, 119.5, 120.3, 120.5, 123.9, 124.1, 126.0, 126.2, 126.9, 127.2, 128.6, 129.3, 131.0 ^b
12b	1.40 (s, 9 H), 5.79 (m, 2 H, α-C ₅ H ₄), 6.36 (m, 4 H, β-C ₅ H ₄ /H(1)/H(8)), 6.97 (m, 1 H), 7.14 (m, 1 H), 7.25–7.38 (m, 4 H), 7.42 (m, 2 H), 7.54 (m, 1 H), 7.8–7.96 (m, 4 H), 8.12 (s, 1 H), 8.21 (d, J(¹ H, ¹ H) 7.5 Hz, 1 H)	31.7 (C(CH ₃) ₃), 35.1 (C(CH ₃) ₃), 58.5 (PhCPh), 103.6, 103.7, 111.0, 118.4, 118.5, 119.8, 121.7, 122.9, 123.1, 123.3, 123.8, 124.7, 125.2, 126.6, 127.2, 127.9, 128.1, 128.9, 129.0, 129.1, 129.2, 129.3, 144.7, 144.8, 150.8
13b	2.86 (s, 3 H), 5.79 (m, 2 H, α-C ₅ H ₄), 6.20 (d, J(¹ H, ¹ H) 9.0 Hz, 1 H), 6.35 (m, 2 H, β-C ₅ H ₄), 6.46 (d, J(¹ H, ¹ H) 9.0 Hz, 1 H), 6.90 (m, 1 H), 6.99 (m, 1 H), 7.13–7.38 (m, 5 H), 7.42 (m, 2 H), 7.57 (m, 1 H), 7.84 (d, J(¹ H, ¹ H) 7.8 Hz, 2 H), 7.91 (m, 2 H), 8.36 (d, J(¹ H, ¹ H) 8.5 Hz, 1 H)	22.6 (CH ₃), 58.5 (PhCPh), 103.3, 103.5, 110.5, 118.3, 118.6, 121.3, 121.5, 121.8, 122.1, 123.7, 123.8, 124.2, 125.4, 126.5, 126.7, 127.2, 127.5, 127.6, 128.1, 129.0, 129.0, 129.1, 129.3, 129.3, 138.8, 144.8, 144.9
14b	2.90 (s, 6 H), 5.81 (m, 2 H, α-C ₅ H ₄), 6.34 (m, 2 H, β-C ₅ H ₄), 6.34 (m, 2 H, β-C ₅ H ₄), 6.36 (d, J(¹ H, ¹ H) 8.0 Hz, 2 H), 6.86 (m, 2 H), 7.20–7.44 (m, 8 H), 7.80 (m, 2 H), 7.88 (m, 2 H)	27.5 (CH ₃), 58.6 (PhCPh), 103.2, 118.2, 121.3, 122.8, 123.5, 125.3, 126.3, 126.8, 127.1, 127.6, 128.9, 129.0, 129.1, 129.3, 137.5, 145.1
15b	5.91 (m, 2 H, α-C ₅ H ₄), 6.40 (m, 2 H, β-C ₅ H ₄), 6.50 (d, 1 H, J(¹ H, ¹ H) 9.3 Hz), 6.60 (d, J(¹ H, ¹ H) 9.3 Hz, 1 H), 7.97 (m, 1 H), 7.25–8.00 (m, 15 H), 8.76 (d, J(¹ H, ¹ H) 8.5 Hz, 1 H), 8.80 (d, J(¹ H, ¹ H) 8.5 Hz, 1 H)	58.9 (PhCPh), 104.6, 104.8, 112.9, 117.7, 118.8, 119.6, 120.5, 120.9, 121.9, 123.3, 123.6, 123.7, 124.0, 124.3, 124.9, 125.0, 125.8, 126.3, 126.5, 126.7, 126.9, 127.3, 128.6, 129.1, 129.1, 129.19, 129.3, 129.4, 129.6, 130.2, 131.6, 132.0, 144.8, 145.2

^a Schwerlöslich in CDCl₃; ^b ohne Angabe der quart. Kohlenstoffatome.

Tabelle 4
 Bindungsabstände (pm) und -winkel (°) für 10b

Abstände			
Zr–C(1)	242.0(1)	Zr–C(2)	244.5(1)
Zr–C(9)	240.7(3)	Zr–C(10)	249.1(4)
Zr–C(11)	266.4(4)	Zr–C(12)	263.6(4)
Zr–C(13)	257.0(3)	Zr–C(19)	243.7(2)
Zr–C(20)	246.7(3)	Zr–C(21)	254.5(4)
Zr–C(22)	252.4(4)	Zr–C(23)	244.3(3)
C(1)–C(2)	136.3(3)	C(1)–C(10)	142.0(3)
C(2)–C(3)	140.1(4)	C(3)–C(4)	137.2(4)
C(4)–C(11)	143.5(3)	C(4)–C(14)	150.7(4)
C(5)–C(6)	136.7(3)	C(5)–C(12)	143.4(4)
C(5)–C(15)	150.8(4)	C(6)–C(7)	139.6(3)
C(7)–C(8)	136.7(4)	C(8)–C(13)	141.9(3)
C(9)–C(10)	144.2(3)	C(9)–C(13)	144.0(4)
C(9)–C(16)	155.6(4)	C(10)–C(11)	145.1(4)
C(11)–C(12)	145.5(3)	C(12)–C(13)	145.6(3)
C(16)–C(17)	153.6(3)	C(16)–C(18)	154.0(4)
C(16)–C(19)	153.2(5)	C(19)–C(20)	142.1(4)
C(19)–C(23)	141.6(5)	C(20)–C(21)	140.8(6)
C(21)–C(22)	138.7(4)	C(22)–C(23)	142.8(5)
C'–C(1')	175.9(4)	C'–C(2')	175.0(4)
Winkel			
C(1)–Zr–C(2)	98.0(1)	C(1)–Zr–C(9)	128.1(1)
C(1)–Zr–C(9)	121.9(1)	C(1)–Zr–C(10)	93.9(1)
C(1)–Zr–C(10)	138.6(1)	C(9)–Zr–C(10)	34.2(1)
C(1)–Zr–C(11)	81.4(1)	C(1)–Zr–C(11)	111.0(1)
C(9)–Zr–C(11)	55.3(1)	C(10)–Zr–C(11)	32.5(1)
C(1)–Zr–C(12)	102.5(1)	C(1)–Zr–C(12)	84.5(1)
C(9)–Zr–C(12)	55.6(1)	C(10)–Zr–C(12)	54.1(1)
C(11)–Zr–C(12)	31.9(1)	C(1)–Zr–C(13)	133.3(1)
C(1)–Zr–C(13)	90.2(1)	C(9)–Zr–C(13)	33.4(1)
C(10)–Zr–C(13)	54.3(1)	C(11)–Zr–C(13)	53.1(1)
C(12)–Zr–C(13)	32.5(1)	C(1)–Zr–C(19)	129.2(1)
C(1)–Zr–C(19)	120.7(1)	C(9)–Zr–C(19)	58.0(1)
C(10)–Zr–C(19)	78.5(1)	C(11)–Zr–C(19)	109.7(1)
C(12)–Zr–C(19)	112.0(1)	C(13)–Zr–C(19)	81.6(1)
C(1)–Zr–C(20)	95.6(1)	C(1)–Zr–C(20)	136.3(1)
C(9)–Zr–C(20)	78.4(1)	C(10)–Zr–C(20)	81.1(1)
C(11)–Zr–C(20)	112.0(1)	C(12)–Zr–C(20)	132.2(1)
C(13)–Zr–C(20)	109.6(1)	C(19)–Zr–C(20)	33.7(1)
C(1)–Zr–C(21)	83.5(1)	C(1)–Zr–C(21)	108.7(1)
C(9)–Zr–C(21)	109.7(1)	C(10)–Zr–C(21)	112.0(1)
C(11)–Zr–C(21)	139.0(1)	C(12)–Zr–C(21)	164.8(1)
C(13)–Zr–C(21)	136.6(1)	C(19)–Zr–C(21)	55.1(1)
C(20)–Zr–C(21)	32.6(1)	C(1)–Zr–C(22)	104.8(1)
C(1)–Zr–C(22)	82.4(1)	C(9)–Zr–C(22)	111.6(1)
C(10)–Zr–C(22)	132.1(1)	C(11)–Zr–C(22)	164.6(1)
C(12)–Zr–C(22)	151.1(1)	C(13)–Zr–C(22)	121.8(1)
C(19)–Zr–C(22)	55.4(1)	C(20)–Zr–C(22)	53.9(1)
C(21)–Zr–C(22)	31.7(1)	C(1)–Zr–C(23)	136.8(1)
C(1)–Zr–C(23)	88.0(1)	C(9)–Zr–C(23)	80.7(1)
C(10)–Zr–C(23)	109.4(1)	C(11)–Zr–C(23)	135.9(1)
C(12)–Zr–C(23)	120.7(1)	C(13)–Zr–C(23)	89.1(1)
C(19)–Zr–C(23)	33.7(1)	C(20)–Zr–C(23)	55.1(1)
C(21)–Zr–C(23)	54.3(1)	C(22)–Zr–C(23)	33.4(1)
C(2)–C(1)–C(10)	119.5(3)	C(1)–C(2)–C(3)	121.3(2)
C(2)–C(3)–C(4)	122.5(2)	C(3)–C(4)–C(11)	117.8(2)
C(3)–C(4)–C(14)	117.2(2)	C(11)–C(4)–C(14)	124.8(2)
C(6)–C(5)–C(12)	117.3(2)	C(6)–C(5)–C(15)	118.3(2)
C(12)–C(5)–C(15)	124.0(2)	C(5)–C(6)–C(7)	123.3(3)
C(6)–C(7)–C(8)	121.0(2)	C(7)–C(8)–C(13)	119.2(2)
Zr–C(9)–C(10)	76.1(2)	Zr–C(9)–C(13)	79.5(2)
C(10)–C(9)–C(13)	106.6(2)	Zr–C(9)–C(16)	101.7(2)

Tabelle 4 (Fortsetzung)

Winkel			
C(10)–C(9)–C(16)	124.8(2)	C(13)–C(9)–C(16)	127.5(2)
Zr–C(10)–C(1)	115.2(3)	Zr–C(10)–C(9)	69.7(2)
C(1)–C(10)–C(9)	131.6(2)	Zr–C(10)–C(11)	80.3(2)
C(1)–C(10)–C(11)	118.8(2)	C(9)–C(10)–C(11)	109.6(2)
Zr–C(11)–C(4)	128.9(2)	Zr–C(11)–C(10)	67.2(2)
C(4)–C(11)–C(10)	119.4(2)	Zr–C(11)–C(12)	73.0(2)
C(4)–C(11)–C(12)	133.3(2)	C(10)–C(11)–C(12)	107.0(2)
Zr–C(12)–C(5)	116.6(3)	Zr–C(12)–C(11)	75.1(2)
C(5)–C(12)–C(11)	133.7(2)	Zr–C(12)–C(13)	71.3(2)
C(5)–C(12)–C(13)	119.2(2)	C(11)–C(12)–C(13)	107.0(2)
Zr–C(13)–C(8)	122.5(3)	Zr–C(13)–C(9)	67.1(2)
C(8)–C(13)–C(9)	131.7(2)	Zr–C(13)–C(12)	76.3(2)
C(8)–C(13)–C(12)	119.1(2)	C(9)–C(13)–C(12)	109.2(2)
C(9)–C(16)–C(17)	114.6(2)	C(9)–C(16)–C(18)	113.4(3)
C(17)–C(16)–C(18)	106.5(2)	C(9)–C(16)–C(19)	98.9(2)
C(17)–C(16)–C(19)	110.4(3)	C(18)–C(16)–C(19)	113.2(3)
Zr–C(19)–C(16)	101.2(2)	Zr–C(19)–C(20)	74.3(1)
C(16)–C(19)–C(20)	125.4(3)	Zr–C(19)–C(23)	73.4(1)
C(16)–C(19)–C(23)	124.9(3)	C(20)–C(19)–C(23)	106.2(3)
Zr–C(20)–C(19)	72.0(2)	Zr–C(20)–C(21)	76.8(2)
C(19)–C(20)–C(21)	109.2(3)	Zr–C(21)–C(20)	70.6(2)
Zr–C(21)–C(22)	73.3(2)	C(20)–C(21)–C(22)	108.1(3)
Zr–C(22)–C(21)	75.0(2)	Zr–C(22)–C(23)	70.2(2)
C(21)–C(22)–C(23)	108.1(3)	Zr–C(23)–C(19)	72.9(2)
Zr–C(23)–C(22)	76.4(2)	C(19)–C(23)–C(22)	108.3(2)
C(1')–C'–C(2')	111.8(2)		

sind in den Tabellen 5 und 6 gekennzeichnet. Zum Vergleich wurden in die Tabellen 5 und 6 zusätzlich einige Daten aus der Literatur aufgenommen.

Die Polymerisationseigenschaften der unsymmetrisch substituierten Komplexe **9b**, **11b**, **12b**, **13b** und **15b** beweisen, daß die C_2 -Symmetrie keine zwingende Voraussetzung ist, um die Syndiospezifität der Katalysatorvorstufen zu gewährleisten. Wie weiter unten diskutiert wird, ist es durchaus möglich, Katalysatoren zu synthetisieren, die trotz der Unsymmetrie eine sehr hohe Stereospezifität aufweisen.

Besonders deutlich ist der Einfluß von Substituenten an den sterisch besonders wirksamen Positionen 4 und 5 des Fluorenylidensfragments auf das Polymerisationsverhalten. Bereits Methylgruppen sind groß genug, um das Kettenwachstum entscheidend zu beeinflussen (vergleiche Abbildungen 3 und 4). Wenn man in der Reihe der isopropylidenverbrückten Komplexe vom unsubstituierten Katalysator über das 4-Methyl- (**9b**) zum 4,5-Dimethylderivat **10b** geht, sinken bei der Propylenpolymerisation die Aktivität des Katalysators sowie das Molekulargewicht, die Taktizität und der Schmelzpunkt des Polymeren. Das gilt auch für die entsprechenden diphenylmethylenverbrückten Komplexe (**13b**, **14b**). Modellrechnungen haben ergeben, daß das Propylen unter dem Einfluß des großen verzweigten Kettenendes in der Weise in die freie Koordinationsstelle des Katalysators eintritt, daß die Methylgruppe zwischen die Positionen 4 und 5 des Fluorenylidensfragments zeigt (Abbildung 5) [44,45]. Methylsubstituenten in diesen

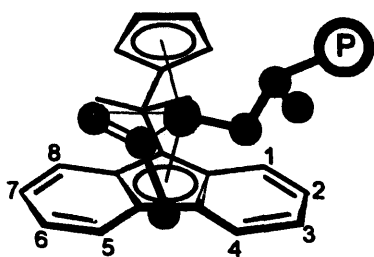


Abb. 5. Günstigste Orientierung des Propylens und des Kettenendes [44,45].

Positionen interferieren mit dem Monomer, was die Abnahme von Aktivität, Molekulargewicht und Taktizität erklärt.

Substituenten in den Positionen 3 und 6, die nicht direkt zum aktiven Zentrum weisen, sondern mehr nach außen gerichtet sind, haben erst ab einer bestimmten Größe einen merklichen Einfluß auf das Polymerisationsverhalten. Ein flacher annellierter Benzolring (Komplexe **11b** und **15b**) wirkt sich leicht aktivitätsmindernd aus und reduziert Molekulargewicht und Schmelzpunkt. Hier scheint sich der Einfluß des Substituenten vor allem über die Position 4 auf die Koordinationssphäre des Monomeren auszuwirken. Eine tert-Butylgruppe in Position 3 (**12b**) dagegen wirkt sich günstig auf die Polymerisation aus. Während Alkylgruppen und Halogensubstituenten an anderen Positionen stets einen aktivitätsmindernden und molekulargewichtssenkenden Einfluß ausüben [25], sind die Polymerisationseigenschaften von **12b** mindestens genauso gut wie die des unsubstituierten Katalysators. Bemerkenswert ist der hohe Schmelzpunkt des Polypropylens: bei allen getesteten Vergleichsproben, die unter gleichen Bedingungen erzeugt und gemessen wurden, besitzt syndiotaktisches Polypropylen, das mit **12b**/MAO erzeugt worden ist, den höchsten Schmelzpunkt (144.8 °C). Das spricht für eine hohe Syndiospezifität von **12b**.

Daß den Positionen 3 und 6 eine Schlüsselfunktion bei der Optimierung der Syndiospezifität und bei der Minimierung der Abbruch- und Übertragungsreaktionen zukommt, läßt sich auch an solchen Katalysatoren erkennen, die sehr große Substituenten in den Positionen 2 und 7 besitzen [25]. Wenn die räumliche Ausdehnung dieser Seitengruppen ausreicht, um den Bereich der benachbarten Positionen 3 und 6 teilweise zu füllen, steigen Aktivität und Molekulargewicht. Vor allem Mesityl- und 1-Methyl-1-phenylethylgruppen wirken sich positiv aus. Abbildung 6 bietet in schematischer Weise eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten.

Durch die räumliche Besetzung der Bereiche um die Positionen 3 und 6 wird die für die ideale Syndiospezifität erforderliche Konformation des Kettenendes begünstigt; diese wiederum beeinflußt maßgeblich die Orientierung des eintretenden Olefins [44,45]. Die günstigste Konformation wird rascher eingenommen und die Zahl der Fehlinsertionen geht zurück, was in Übereinstimmung mit hoher Aktivität und hoher Syndiotaxie bzw. hohem Schmelzpunkt ist. Darüber hinaus blockieren solch große Substituenten zumindest teilweise die Reaktionswege, die über β -agostische Wechselwirkungen zu Eliminierungsreaktionen führen.

3. Experimenteller Teil

3.1. NMR

Zur Aufnahme von NMR-Spektren standen die Geräte Jeol FX 90Q, Jeol EX 270, Bruker AC 300 und Bruker AM 500 zur Verfügung. Die Proben wurden unter Argon abgefüllt und, wenn nicht anders angegeben, bei 25 °C gemessen. Die chemischen Verschiebungen beziehen sich in $^1\text{H-NMR}$ -Spektren auf das Restprotonensignal des Lösungsmittels ($\delta = 7.24$ für Chloroform- d_1), in $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren auf das Lösungsmittelsignal ($\delta = 77.0$ für Chloroform- d_1).

Tabelle 5
Isopropylidenverbrückte Zirkoniumkomplexe

Komplex ^a	Nr.	Aktivität [kg PP (mmol ⁻¹ Kat. h ⁻¹)]	$T_{1,\text{max}}$ ^b [°C]	$M\eta$ [kg mol ⁻¹]	T_{m2} ^c [°C]	r ^d [%]
H	[3]	33.5	59.5	82	135.0	94.6 [8]
2,7-Me ₂	[25]	11.2	59.4	80	131.2	94.9
4-Me	9b	35.5 ^e	61.9	63	111.5 ^g	n.b.
4,5-Me ₂	10b	9.3	62.0	29	107.9 ^h	77.4
3,4-Benzo	11b	34.9	61.8	37.5	121.1 ^g	93.7
4,5-Benzo	[9]	10.5 [9]	60.0 [9]	154 [9]	n.b.	(72) ^f [9]
2,7-Mes ₂	[25]	77.1	61.0	150	132.7	n.b.

^a Die Kürzel geben Position und Art der Substituenten am Fluorenylidengruppe an; ^b $T_{1,\text{max}}$ = maximale Temperatur während der Polymerisation; ^c Maximum des endothermen Schmelzpeaks beim zweiten Aufheizvorgang (DSC); ^d r [%] = $1/2 (mr + rr)$, $mr = mrrm + mmrr + rrrr$, $rr = mrrm + mrrr + rrrr$ [10]; ^e 2 ml MAO (30%) zum Trocknen; ^f $rrrr$ [%]; ^g Rekrystallisation; ^h sehr breiter Kurvenverlauf.

Tabelle 6
Diphenylmethylenverbrückte Zirkoniumkomplexe

Komplex ^a	Nr.	Aktivität [kg PP (mmol ⁻¹ Kat. h ⁻¹)]	$T_{i,max}^b$ [°C]	$M\eta$ [kg mol ⁻¹]	T_{m2}^c [°C]	r^d [%]
H	[8]	44.4 [8]	60.0	547 [8]	139 [8]	96.5 [8]
2,7-Me ₂	[25]	34.7 ^e	59.4	330	134.0	n.b.
4-Me	13b	13.6 ^e	58.7	270	115.3	n.b.
4,5-Me ₂	14b	6.0	58.7	230	139.1 ^f	87.9
3- <i>tert</i> -Bu	12b	47.5 ^e	62.1	530	144.8	n.b.
2,7- <i>tert</i> -Bu ₂	[25]	31.8 ^e	59.6	310	136.4	n.b.
2,7-(PhMe ₂ C) ₂	[25]	72.7 ^g	63.0	520	115.0 ^h	n.b.
3,4-Benzo	15b	42.9 ^e	59.2	330	128.4 ^h	96.3

^a Die Kürzel geben Position und Art der Substituenten am Fluorenylidnfragment an; ^b $T_{i,max}$ = maximale Temperatur während der Polymerisation; ^c Maximum des endothermen Schmelzpeaks beim zweiten Aufheizvorgang (DSC); ^d r [%] = $1/2 mr + rr$, $mr = mrrm + mrrr + rrrm + rrrr$, $rr = mrrm + mrrr + rrrr$ [10]; ^e 2 ml MAO (30%) zum Trocknen; ^f sehr breiter Kurvenverlauf; ^g 38 min Polymerisationsdauer; ^h Rekrystallisation.

3.2. MS

Die Messungen erfolgten routinemäßig mit einem VARIAN MAT CH7-Gerät (Direkteinlaßsystem, Elektronenstoßionisation 70 eV). GC/MS-Spektren wurden an einem VARIAN 3700 Gaschromatographen in Verbindung mit einem VARIAN MAT 312-Massenspektrometer aufgenommen.

3.3. Gaschromatographie

Zur Analyse organischer Verbindungen wurde ein Gaschromatograph Carlo-Erba HRGC mit Flammenionisationsdetektor verwendet. Der Gaschromatograph war mit einer 30 m langen J&W Fused-Silica-Säule (DB1, Filmdicke 0.25 μ m) ausgerüstet. Helium diente als Trägergas; der Fluß durch die Säule betrug 3.8 ml min⁻¹, Split 1:30, Septumspülung 1.3 ml min⁻¹. Folgendes Temperaturprogramm wurde standardmäßig angewendet: 3 Minuten bei 50 °C (Startphase), 5 K min⁻¹ (Aufheizphase), 15 Minuten bei 310 °C (Plateauphase). Die Retentionszeit wurde jeweils in Sekunden angegeben.

3.4. Röntgenstrukturanalyse

Kristalldaten: C₂₃H₂₂Cl₂Zr · CH₂Cl₂, monoklin, Raumgruppe C2/c, $a = 29.203(2)$, $b = 9.527(2)$, $c = 20.948(2)$ Å, $\beta = 129.68(2)^\circ$, $Z = 8$; rotes Prisma der

Abmessungen 0.30 × 0.30 × 0.60 mm³; Absorptionskoeffizient $\mu(\text{Mo K}\alpha)$: 0.73 mm⁻¹.

Datensammlung und -vorbereitung: Siemens P4-Diffraktometer (Graphit-Monochromator), ω -2 θ -scan mode, 5115 gemessene Reflexe im Bereich $4^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$, davon 3941 unabhängige und beobachtete; semiempirische Absorptionskorrektur mittels Ψ -Scans (min./max. Transmissionsfaktoren 0.315/0.350), Meßtemperatur: 173 K.

Strukturlösung und -verfeinerung: Direkte Methoden (Siemens SHELXTL PLUS), full-matrix-least-squares-Verfeinerung, in der alle Nicht-Wasserstoffatome anisotrop gerechnet wurden; Gewichtungsschema: $w = 1/\sigma^2(F_o)$, 263 verfeinerte Parameter; Verfeinerung konvergierte bei einem endgültigen R/wR -Wert von: 0.035/0.025; Restelektronendichte (max./min.): 0.93/-0.69 e Å⁻³.

Weitere Einzelheiten zur Strukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 404711, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

3.5. Darstellung von Benzoc[*c*]fluoren (4)

3.5.1. 2-Methyl-1-phenyl-naphthalin (1)

In einem 2 l Zweihalssschlenkkolben wird aus 13.6 g (0.56 mol) Magnesiumpulver, 1000 ml Ether und 123.0

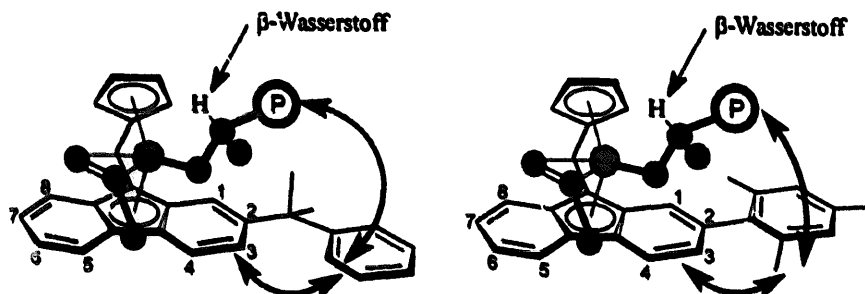


Abb. 6. Sterischer Einfluß sehr großer Substituenten in den Positionen 2 (und 7) auf die Orientierung des Kettenendes (schematisch).

g (0.56 mol) destilliertem 1-Brom-2-methylnaphthalin [46] eine Grignardlösung zubereitet. Man gibt 0.5 g $\text{Ni}(\text{tpp})_2\text{Cl}_2$ zu und tropft unter Rühren 114.0 g (0.59 mol) Iodbenzol zu. Die hellbraune Suspension erwärmt sich dabei von selbst und wird anschließend noch zehn Stunden unter Rückfluß erhitzt. Die Reaktionsmischung wird hydrolysiert und mit Ether ausgeschüttelt. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Durch Vakuumdestillation (Hauptfraktion 131–145 °C bei ca. 0.05 Torr) erhält man eine orange Flüssigkeit, die zu 90% aus **1** besteht. Ausbeute (GC) 86%. GC 1801 s.

3.5.2. 1-Phenylnaphthalin-2-carbonsäure (**2**)

3.5.2.1. 2-Brommethyl-1-phenylnaphthalin.

97.8 g (0.45 mol) **1**, 81.9 g (0.46 mol) N-Bromsuccinimid und 4.2 g AIBN werden in 300 ml Tetrachlormethan acht Stunden unter Rückfluß erhitzt. Das entstandene Succinimid wird abfiltriert und das Lösungsmittel abgezogen. Blaßgelber Feststoff. Reinheit (GC) 92%. Das Rohprodukt wird ohne Reinigung weiter umgesetzt. GC 2181 s.

3.5.2.2. 2-(1-Phenylnaphthalin)methanol, 2-Hydroxymethyl-1-phenylnaphthalin.

15.3 g (ca. 47 mmol) 2-Brommethyl-1-phenylnaphthalin (Rohprodukt) werden mit 23 g (0.23 mol) Calciumcarbonat in einem Gemisch aus 250 ml Wasser/Dioxan (1:1 v/v) zehn Stunden lang unter Rückfluß erhitzt. Die Reaktionsmischung wird vorsichtig in verdünnte Salzsäure gegossen, mit Ether extrahiert, die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Reinheit (GC) 86%. GC 2090 s.

3.5.2.3. 1-Phenylnaphthalin-2-carbonsäure (**2**).

105.0 g (ca. 0.45 mol) 2-Hydroxymethyl-1-phenylnaphthalin (Rohprodukt) werden in 200 ml Aceton gelöst und zu einer heißen Suspension von 207.0 g (1.31 mol) Kaliumpermanganat, 280 ml Wasser und 1000 ml Aceton getropft. Während des Zutropfens siedet die Mischung durch die frei werdende Reaktionswärme von selbst, danach wird noch fünf Stunden unter Rückfluß erhitzt. Man läßt abkühlen, gießt die braune Suspension in ein großes Becherglas mit 1000 ml Wasser und löst den entstandenen Braunstein durch portionsweise Zugabe von verdünnter Salzsäure und Natriumsulfit auf. Die Carbonsäure **2** wird durch Ausschütteln mit Ether und Extraktion der etherischen Phase mit wässriger Carbonatlösung als hellgelber Feststoff isoliert. Ausbeute 60–70%. GC 2258 s.

3.5.3. 7H-Benzol[c]fluoren-7-on (**3**)

250 g Polyphosphorsäure werden in einem 1000 ml Erlenmeyerkolben auf 100–120 °C erhitzt. Dann werden 23.9 g (96 mmol) **2** portionsweise eingerührt und

etwa eine Stunde bei dieser Temperatur belassen. Man läßt etwas abkühlen und verdünnt durch vorsichtige Zugabe von Eiswasser auf 750 ml. Das klebrige Rohprodukt wird mit heißem Toluol extrahiert und mit warmer Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen. Die organische Phase wird getrocknet und heiß über Kieselgel filtriert. Aus der tiefroten Lösung scheiden sich bei 0 °C dunkelrote Kristalle ab. Ausbeute 50–60%. GC 2323 s. MS, *m/e* 230 (M^+).

3.5.4. 7H-Benzol[c]fluoren (**4**)

9.8 g (40 mmol) **3** werden in 200 ml Tetrahydrofuran gelöst und in Gegenwart von 0.5 g Palladium/Aktivkohle (10% Pd) bei Normaldruck und Raumtemperatur hydriert. Die Mischung wird über Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand mit Pentan extrahiert und über Kieselgel filtriert. Farblose Plättchen aus Pentan. Ausbeute 8.2 g (88%). Schmp. 118–119 °C. GC 2165 s. MS, *m/e* 216 (M^+).

3.6. Darstellung von 3-tert-Butylfluoren (**8**)

3.6.1. 5-(1,1-Dimethylethyl)-2-methyl-1,1'-biphenyl (**5**)

Zu einer Grignardlösung aus 10.0 g (44 mmol) destilliertem 4-tert-Butyl-2-bromtoluol und 1.1 g (44 mmol) Magnesiumpulver in 100 ml Tetrahydrofuran werden 0.15 g $\text{Ni}(\text{dppp})\text{Cl}_2$ gegeben und unter Rühren 4.9 ml (44 mmol) Iodbenzol in 20 ml Tetrahydrofuran zugetropft. Die entstehende grünliche Suspension erwärmt sich dabei. Es wird über Nacht gerührt, hydrolysiert und mit Ether ausgeschüttelt. Die Reinigung erfolgt durch Vakuumdestillation (Sdp. 100–105 °C, ca. 0.05 Torr), Ausbeute (GC) 78%, GC 1545 s.

3.6.2. 5-(1,1-Dimethylethyl)-[1,1'-biphenyl]-2-carbonsäure (**6**)

3.6.2.1. 2-Bromäthyl-5-(1,1-dimethylethyl)-1,1'-biphenyl.

40.7 g (181 mmol) **5**, 33.8 g (190 mmol) N-Bromsuccinimid und 1.0 g AIBN werden in 200 ml Tetrachlormethan unter Rückfluß erhitzt. Nach drei Stunden werden nochmals 0.5 g AIBN zugesetzt und für weitere drei Stunden erhitzt. Nach dem Abkühlen wird vom Succinimid abfiltriert und das Lösungsmittel entfernt. Ausbeute (GC) 95%. Das Rohprodukt wird ohne weitere Reinigung umgesetzt. GC 1867 s.

3.6.2.2. 2-[5-(1,1-Dimethylethyl)-1,1'-biphenyl]-methanol.

10.6 g (ca. 35 mmol) 2-Brommethyl-5-(1,1-dimethylethyl)-1,1'-biphenyl (Rohprodukt) werden mit 17.5 g (175 mmol) Calciumcarbonat in 50 ml Wasser und 200 ml Dioxan fünf Tage lang unter Rückfluß erhitzt. Die Mischung wird vorsichtig in wässrige Salzsäure

gegossen, mit fünfmal 50 ml Ether ausgeschüttelt und die organische Phase mit 100 ml Wasser gewaschen. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der Rückstand direkt weiter umgesetzt. GC 1837 s.

3.6.2.3. 5-(1,1-Dimethylethyl)-[1,1'-biphenyl]-2-carbonsäure (6).

Das Rohprodukt aus dem vorangehenden Reaktionsschritt wird in 80 ml Aceton und 30 ml Wasser aufgeschlämmt und auf 40–50 °C erwärmt. Nach portionsweiser Zugabe von 19.4 g Kaliumpermanganat (123 mmol) wird fünf Stunden unter Rückfluß erhitzt. Dann wird die braune Suspension in Wasser gegossen, mit Natriumsulfit und verdünnter Salzsäure entfärbt und mit Ether ausgeschüttelt. Die Carbonsäure wird durch Extraktion der organischen Phase mit wässriger Carbonatlösung isoliert. Hellgelber Feststoff. Ausbeute 5.4 g, Reinheit (GC) 93%. GC 2020 s.

3.6.3. 3-(1,1-Dimethylethyl)-9H-fluoren-9-on, 3-tert-Butylfluoren-9-on (7)

3.5 g (13.8 mmol) 6 werden bei 100 °C in 50 g Polyphosphorsäure eingerührt und die Temperatur langsam auf 130 °C gesteigert. Nach einer Stunde wird auf Raumtemperatur abgekühlt und vorsichtig mit Eiswasser verdünnt. Das Produkt wird mit Ether ausgeschüttelt, die Lösung mit wässriger Natriumcarbonatlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und über Kieselgel filtriert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels bleibt ein oranges Öl. Rohausbeute: 2.9 g (ca. 89%). GC 1919 s. MS, *m/e* 236 (M⁺).

3.6.4. 3-(1,1-Dimethylethyl)-9H-fluoren, 3-tert-Butylfluoren (8)

Das Rohprodukt 7 wird in 50 ml Tetrahydrofuran gelöst und in Gegenwart von 100 mg Palladium/Aktivkohle (10% Pd) bei Raumtemperatur und Normaldruck hydriert. Die Lösung nimmt 520 ml Wasserstoff auf (berechnet: 550 ml). Das Lösungsmittel wird entfernt, der Rückstand mit Pentan extrahiert, die Lösung getrocknet und über Kieselgel filtriert. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wird der blaßgelbe Feststoff im Vakuum getrocknet. Ausbeute 1.4 g (46% über zwei Stufen). Schmp. 54–55 °C. GC 1825 s. MS, *m/e* 222 (M⁺).

3.7. Allgemeine Synthesevorschrift für Ligandenvorstufen des Typs (C₁₃H_{9-n}R_n)CR'₂(C₅H₄) (n = 1, 2; R = Alkyl, Aryl; R' = Me, Ph) (9a/9a*–15a/15a*)

5.0 g Fluoren oder substituiertes Fluoren werden in 100 ml Ether gelöst oder suspendiert und langsam die äquivalente Menge n-Butyllithium in Hexan zugegeben. Die orange bis dunkelviolette Lösung oder Suspension wird zwei bis vier Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dann wird die äquivalente Menge eines substituierten Fulvens zugegeben und bei Raumtemperatur

weitergerührt. 6,6-Dimethylfulven reagiert sehr viel schneller als 6,6-Diphenylfulven; beim Einsatz des letzteren sollte mindestens über Nacht bei Raumtemperatur gerührt werden. Dann werden etwa 0.1 Äquivalente n-Butyllithium zugegeben, um eventuell vorhandenes überschüssiges Fulven in ein leichter lösliches, farbloses Derivat zu überführen, noch 30 Minuten gerührt und mit wenig Wasser hydrolysiert. Je nach Löslichkeit des Produktes wird die etherische Lösung getrocknet und über Kieselgel filtriert oder das Lösungsmittel gewechselt. Die Kristallisation erfolgt aus dem jeweils angegebenen Lösungsmittel. Die Ausbeuten wurden nicht exakt bestimmt, da es auf hohe Reinheit der Ligandenvorstufen ankam. Sie liegen bei 70–95%.

3.7.1. 9-[1-(1,3-Cyclopentadien-1-yl)-1-methylethyl]-4-methyl-9H-fluoren und Isomer (9a/9a*)

Farblose Kristalle aus Pentan. Schmp. 63–64 °C. GC 2276 s.

3.7.2. 9-[1-(1,3-Cyclopentadien-1-yl)-1-methylethyl]-4,5-dimethyl-9H-fluoren und Isomer (10a/10a*)

Farblose Kristalle aus Pentan. Schmp. 51–52 °C. GC 2445 s. MS, *m/e* 300 (M⁺).

3.7.3. 7-[1-(1,3-Cyclopentadien-1-yl)-1-methylethyl]-7H-benzolcfluoren und Isomer (11a/11a*)

Farbloser Feststoff aus Pentan. Schmp. 98–99 °C. GC 2834 s. MS, *m/e* 322 (M⁺).

3.7.4. 9-(1,3-Cyclopentadien-1-yl)diphenylmethyl)-3-(1,1-dimethylethyl)-9H-fluoren und Isomer (12a/12a*)

Farblose Kristalle aus Ether. Schmp. 146–148 °C. GC 3310 s. MS, *m/e* 452 (M⁺).

3.7.5. 9-(1,3-Cyclopentadien-1-yl)diphenylmethyl)-4-methyl-9H-fluoren und Isomer (13a/13a*)

Farblose Kristalle aus Ether. Schmp. 153–154 °C. GC 3232 s. MS, *m/e* 410 (M⁺).

3.7.6. 9-(1,3-Cyclopentadien-1-yl)diphenylmethyl)-4,5-dimethyl-9H-fluoren und Isomer (14a/14a*)

Blaßgelbe Kristalle aus Ether. Schmp. 136–137 °C. GC 3257 s. MS, *m/e* 424 (M⁺).

3.7.7. 7-(1,3-Cyclopentadien-1-yl)diphenylmethyl)-7H-benzolcfluoren und Isomer (15a/15a*)

Blaßgelbe Kristalle aus Aceton. Schmp. 133–135 °C. MS, *m/e* 446 (M⁺).

3.8. Allgemeine Synthesevorschrift für verbrückte Metallocenkomplexe des Typs (C₁₃H_{8-n}R_n)CR'₂(C₅H₄)-ZrCl₂ (n = 1, 2; R = Alkyl, Aryl; R' = Me, Ph) (9b–15b)

1.0 g der Ligandenvorstufe wird in 30 ml Ether gelöst oder suspendiert und mit exakt zwei Äquivalenten n-Butyllithium (1.6 M in Hexan) mindestens acht

Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung/Suspension färbt sich dabei orange bis dunkelviolett. Dann wird ein Äquivalent Zirkoniumtetrachlorid als Feststoff zugegeben. Es wird drei bis vier Stunden gerührt. Die Aufarbeitung richtet sich nach der Löslichkeit des Produktes: bei etherlöslichen Komplexen kann direkt vom entstandenen Lithiumchlorid abfiltriert werden. Bei schwer löslichen Komplexen wird entweder das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand mit Methylenchlorid extrahiert oder man filtriert den Komplex über Natriumsulfat ab, wechselt das Schlenkrohr und löst das Produkt mit Methylenchlorid oder Toluol von der Fritte. Die Kristallisation erfolgt — je nach Löslichkeit — bei +5 bzw. –25 bzw. –78 °C.

3.8.1. Dichloro[η^{10} -2,4-cyclopentadien-1-yliden(1-methylethyliden)(4-methyl-9H-fluoren-9-yliden)]zirkonium (9b)

Rote Kristalle aus Methylenchlorid (–25 °C bzw. –78 °C). MS, *m/e* 446 (M^+).

3.8.2. Dichloro[η^{10} -2,4-cyclopentadien-1-yliden(1-methylethyliden)(4,5-dimethyl-9H-fluoren-9-yliden)]zirkonium (10b)

Rote Kristalle aus Methylenchlorid (–25 °C bzw. –78 °C). Elementaranalyse gefunden: C, 56.92; H, 4.69. $C_{23}H_{22}Cl_2Zr$ berechnet: C, 59.98; H, 4.81 (Kristall enthält CH_2Cl_2). MS, *m/e* 460 (M^+).

3.8.3. Dichloro[η^{10} -2,4-cyclopentadien-1-yliden(1-methylethyliden)-7H-benzolc]-fluoren-7-yliden]zirkonium (11b)

Orangerote Kristalle aus Methylenchlorid (–25 °C bzw. –78 °C). MS, *m/e* 482 (M^+).

3.8.4. Dichloro[η^{10} -2,4-cyclopentadien-1-yliden(diphenylmethyl)-3-(1,1-dimethylethyl)-9H-fluoren-9-yliden]zirkonium (12b)

Rote Kristalle aus Methylenchlorid (–78 °C). MS, *m/e* 612 (M^+).

3.8.5. Dichloro[η^{10} -2,4-cyclopentadien-1-yliden(diphenylmethyl)-4-methyl-9H-fluoren-9-yliden]zirkonium (13b)

Rote Kristalle aus Methylenchlorid (–78 °C). MS, *m/e* 570 (M^+).

3.8.6. Dichloro[η^{10} -2,4-cyclopentadien-1-yliden(diphenylmethyl)-4,5-dimethyl-9H-fluoren-9-yliden]zirkonium (14b)

Rote Kristalle aus Methylenchlorid (–78 °C). MS, *m/e* 584 (M^+).

3.8.7. Dichloro[η^{10} -2,4-cyclopentadien-1-yliden(diphenylmethyl)-7H-benzolc]-fluoren-7-yliden]zirkonium (15b)

Orangerote Kristalle aus Methylenchlorid (–78 °C). MS, *m/e* 606 (M^+).

3.9. Durchführung der Polymerisationsversuche

Die Versuche wurden in einem 1 l Büchi Laborautoklaven BEP 280 durchgeführt. Die Temperatur wurde über einen Thermostaten geregelt. Um ein zu starkes Aufheizen durch die exotherme Polymerisation zu vermeiden, mußte die Katalysatormenge sehr klein gewählt werden.

3.9.1. Vorbereitung des Katalysators

Der Metallocendichloridkomplex wurde abgewogen (normalerweise 1–2 mg \pm 0.1 mg) und unter Argonatmosphäre mit MAO aktiviert (normalerweise 1 ml MAO (30%) pro 1 mg Metallocendichloridkomplex). Die Lösung wurde mit Toluol auf das 2–10fache verdünnt. Jeweils 10 ml dieser Lösungen wurden innerhalb von 60 Minuten zur Polymerisation verwendet.

3.9.2. Substanzpolymerisation von Propylen

500 ml Propylen (polymerization grade) wurde in den Reaktor einkondensiert, 15–30 Minuten mit 10 ml MAO (30%) bei 20 °C gerührt und dann auf 0 bis –5 °C abgekühlt. Die vorbereitete Katalysatorlösung wurde mit 7.5 bar Argondruck in das gekühlte Rührgefäß gepreßt und die Temperatur innerhalb von 20–22 Minuten auf 60 °C gebracht. Um Fehler, die durch die Aufheizperiode entstehen, gering zu halten, wurde standardmäßig 120 Minuten lang polymerisiert, gerechnet vom Zeitpunkt des Erreichens der Endtemperatur im Thermostaten. Die Polymerisation wurde durch Ablassen des unverbrauchten Propylens beendet.

Für die letzten Polymerisationsversuche stand eine Aluminiumoxid-Trocknungsanlage für das Propylen zur Verfügung. Auf die Vorbehandlung mit MAO konnte dadurch nicht völlig verzichtet werden, allerdings wurde die MAO-Menge auf 2 ml reduziert.

3.10. Charakterisierung der Polypropylenproben

3.10.1. NMR

Die ^{13}C -NMR-Spektren der Polypropylenproben wurden in 1,2,4-Trichlorbenzol/1,1,2,2-Tetrachlorethan- d_2 (1:4 v/v) am Gerät Jeol EX 270 bei 110 °C aufgenommen.

3.10.2. DSC

Zur Messung der thermischen Eigenschaften der Polymerproben stand das Gerät NETZSCH DSC 200 zur Verfügung. Die Proben wurden vor der Messung im Vakuum getrocknet. Jeweils 5–10 mg wurden in Standardaluminiumpfännchen eingeschweißt und mit folgendem Temperaturprogramm gemessen: 1. Aufheizphase (20 K min^{-1}) von –40 °C auf +200 °C, isotherme Phase (3 min) bei +200 °C, Abkühlphase (–20 K min^{-1}) auf –40 °C, 2. Aufheizphase (20 K min^{-1}) von –40 °C auf +200 °C. Bei mehreren Schmelzpunkten

ist der jeweils höchste Wert angegeben. Die Temperatur wurde linear bezüglich Indium korrigiert (Schmp. 429.78 K); die Schmelzenthalpie von Indium ($H_m = 28.45 \text{ J g}^{-1}$) wurde zur Kalibrierung benutzt [47].

3.10.3. Viskosimetrie

Das Molekulargewicht der Polypropylenproben wurde mit einem Ubbelohde-Präzisionskapillarviskosimeter in *cis/trans*-Dekalin bei $(135 \pm 0.1) \text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt. Die Proben wurden vor der Messung im Vakuum getrocknet, in verschleißbare Kölbchen eingewogen und innerhalb von drei bis vier Stunden bei $140\text{--}150 \text{ }^\circ\text{C}$ in einer genau abgemessenen Menge *cis/trans*-Dekalin gelöst. Unlösliche Bestandteile wurden heiß über Glaswolle abfiltriert. Für die Bestimmung von M_η standen Eichkurven für drei verschiedene Polymerkonzentrationen zur Verfügung ($c = 0.03, 0.1$ und 3.0 g dl^{-1}).

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie insbesondere der Phillips Petroleum Company (Bartlesville, OK, USA) für die finanzielle Unterstützung.

Literatur

- [1] H.-H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, B. Rieger und R. Waymouth, *Angew. Chem.*, 107 (1995) 1255; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 34 (1995) 1143.
- [2] M. Aulbach und F. Küber, *Chem. in unserer Zeit*, 28 (1994) 197.
- [3] J.A. Ewen, R.L. Jones, A. Razavi und J.D. Ferrara, *J. Am. Chem. Soc.*, 110 (1988) 6255.
- [4] J.A. Ewen und A. Razavi, *US 4,892,851*.
- [5] G.S. Herrmann, H.G. Alt und M.D. Rausch, *J. Organomet. Chem.*, 401 (1991) C5.
- [6] A. Winter, J. Rohmann, M. Antberg, V. Dolle und W. Spaleck, *Ger. Offen. DE 3,907,964*.
- [7] S.J. Palackal, *Dissertation*, Universität Bayreuth, 1991.
- [8] A. Winter, J. Rohmann, M. Antberg, V. Dolle und W. Spaleck, *Ger. Offen. DE 3,907,965*.
- [9] J.A. Ewen, M.J. Elder, R.L. Jones, L. Haspeslagh, J.C. Atwood, S.G. Bott und K. Robinson, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, 48/49 (1991) 253.
- [10] A. Razavi und J. Ferrara, *J. Organomet. Chem.*, 435 (1992) 299.
- [11] N. Inoue, T. Shiomura, T. Asanuma, M. Jinno, Y. Sonobe und K. Mizutani, *Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 03,195,706*.
- [12] N. Inoue, T. Shiomura, M. Jinno, Y. Sonobe und K. Mizutani, *Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 04,69,394*.
- [13] N. Inoue, T. Shiomura, T. Asanuma, M. Jinno, Y. Sonobe und K. Mizutani, *Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 03,193,797*.
- [14] A. Razavi, FINA-Research, persönliche Mitteilung, 1992.
- [15] K. Patsidis, *Dissertation*, Universität Bayreuth, 1993.
- [16] J.A. Ewen und M.J. Elder, *EP 537,130*.
- [17] N. Inoue, M. Jinno, Y. Sonobe, K. Mizutani und T. Shiomura, *Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 04,366,107*.
- [18] N. Inoue, M. Jinno, Y. Sonobe, K. Mizutani und T. Shiomura, *Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 04,283,205*.
- [19] N. Inoue, M. Jinno und T. Shiomura, *Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 04,275,293*.
- [20] N. Inoue, M. Jinno, Y. Sonobe, K. Mizutani und T. Shiomura, *Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 04,366,106*.
- [21] A. Winter, V. Dolle und W. Spaleck, *EP 516,019*.
- [22] N. Inoue, T. Shiomura, M. Kouno, Y. Sonobe und K. Mizutani, *PCT Int. Appl. WO 9215,596*.
- [23] A. Razavi und J.L. Atwood, *J. Organomet. Chem.*, 459 (1993) 117.
- [24] R. Fierro, Z. Yu, M.D. Rausch, S. Dong, D. Alvares und J.C.W. Chien, *J. Polym. Sci. A*, 32 (1994) 661.
- [25] H.G. Alt und R. Zenk, *J. Organomet. Chem.*, eingereicht.
- [26] J.W. Cook, A. Dansi, C.L. Hewett, J. Iball, M.V. Mayneord und E. Roc, *J. Chem. Soc.*, (1935) 1319.
- [27] W.S. Rapson und R.G. Shuttleworth, *J. Chem. Soc.*, (1940) 636.
- [28] G. Saint-Ruf, N.P. Buu-Hoi und P. Jacquignon, *J. Chem. Soc.*, (1960) 2690.
- [29] R.G. Harvey, J. Pataki, C. Cortez, R. Di Raddo und C.X. Yang, *J. Org. Chem.*, 56 (1991) 1210.
- [30] R. Huisgen und H. Rist, *Liebigs Ann. Chem.*, 594 (1955) 137.
- [31] S. Miyano, S. Okada, T. Suzuki, S. Handa und H. Hashimoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 59 (1986) 2044.
- [32] W. Hewertson und H.R. Watson, *J. Chem. Soc.*, (1962) 1490.
- [33] G.R. van Hecke und W.D. Horrocks, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 1968.
- [34] H.G. Horn und K. Sommer, *Spectrochim. Acta*, 27A (1971) 1049.
- [35] K. Tamao, K. Sumitani, Y. Kiso, M. Zembayashi, A. Fujjoka, S. Kodama, I. Nakajima, A. Minato und M. Kumada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 49 (1976) 1958.
- [36] M. Kumada, *Pure Appl. Chem.*, 52 (1980) 669.
- [37] K. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 27 (1954) 501.
- [38] L.M. Venanzi, *J. Chem. Soc.*, (1958) 719.
- [39] A. Sugimoto, R. Sumida, N. Tamai, H. Inoue und Y. Otsuji, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 54 (1981) 3500.
- [40] S.L. Colletti und R.L. Halterman, *Organometallics*, 10 (1991) 3438.
- [41] M. Bruch, M. Große und D. Rewicki, *Liebigs Ann. Chem.*, (1976) 74.
- [42] E.P. Taylor und G.E. Watts, *J. Chem. Soc.*, (1952) 1123.
- [43] M. Schmid, *Dissertation*, Universität Bayreuth, 1994.
- [44] L. Cavallo, G. Guerra, M. Vacatello und P. Corradini, *Macromolecules*, 24 (1991) 1784.
- [45] H. Kawamura-Kuribayashi, N. Koga und K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.*, 114 (1992) 8687.
- [46] S. Miyano, S. Okada, T. Suzuki, S. Handa und H. Hashimoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 59 (1986) 2044.
- [47] J.A. Ewen, M.J. Elder, R.L. Jones, S. Curtis und H.N. Cheng, in *Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. 56, Catalytic Olefin Polymerization (Hrsg.: T. Keii und K. Soga), Kodansha und Elsevier, Tokyo und Amsterdam, 1990, S. 439.