

Syndiospezifische Polymerisation von Propylen: Modellverbindungen des Typs $(C_{13}H_{8-n}R_nCMe_2C_5H_4)Zr(H_2C=CHR')(PMe_3)$ ($n = 0, 2$; $R = H, Me$; $R' = Me, Et$)

Helmut G. Alt*, Roland Zenk

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

Eingegangen den 26. Juli 1995; in revidierter Form den 23. November 1995

Abstract

One unbridged and three bridged zirconocene complexes, each of them bearing a cyclopentadienyl, fluorenyl, α -olefin and a PMe_3 ligand have been prepared and characterized by 1H , ^{13}C and ^{31}P NMR spectroscopy. These model compounds illustrate the mechanism of olefin coordination and insertion at the active sites of syndiospecific homogeneous catalysts for the polymerization of propylene and 1-butene.

Zusammenfassung

Ein unverbrückter und drei verbrückte Zirkonocenkomplexe mit jeweils einem Cyclopentadienyl- und einem Fluorenylliganden, einem α -Olefin und einem PMe_3 -Liganden wurden synthetisiert und 1H , ^{13}C - und ^{31}P -NMR spektroskopisch charakterisiert. Diese Modellverbindungen geben Hinweise auf den Mechanismus der Olefinkoordination und -insertion bei der syndiospezifischen homogenen Polymerisation von Propylen und 1-Buten.

Keywords: Model complexes; Syndiospecific polymerization of propylene; Polymerization mechanism

1. Einleitung

Der erste mit Trimethylphosphan stabilisierte Ethylenkomplex des Zirkonocens, $Cp_2Zr(C_2H_4)PMe_3$ [1–3], wurde bereits 1988 im Arbeitskreis synthetisiert. Die Kristallstrukturanalyse zeigt, daß die olefinische Doppelbindung in der Ebene liegt, die das Zirkonocenfragment halbiert. Der Abstand zwischen den beiden Kohlenstoffatomen des gebundenen Ethylens ist mit 148.6 pm [1] bedeutend größer als im freien Ethylen (133 pm), was in Einklang mit einer Zirkonacyclopropanstruktur steht. Zirkonium liegt dabei als vierwertige Spezies vor. Inzwischen ist eine Fülle trimethylphosphanstabilsierter Zirkonocenkomplexe mit π -gebundenen Alken- und Alkinliganden bekannt [3–11]. Der Butenkomplex $Cp_2Zr(C_4H_8)PMe_3$ liegt in Lösung als Rotamerengemisch (4:1) vor [8]. Die Kristallstruk-

turanalyse des stabileren Rotamers zeigt, daß die Doppelbindung wie in $Cp_2Zr(C_2H_4)PMe_3$ orientiert ist und daß die Ethylgruppe des Butenliganden vom Trimethylphosphan wegweist [12].

Ersetzt man in Gedanken den stabilisierenden Phosphanliganden durch eine wachsende Polymerkette, so erhält man ein Modell, das deutliche Ähnlichkeit mit einem aktiven Polymerisationskatalysator aufweist, an den ein Olefin koordiniert ist. Substituiert man außerdem die beiden Cyclopentadienylliganden durch den verbrückten Liganden $(C_{13}H_6R_2)CMe_2(C_5H_4)$ ($R = H, Me$), so erkennt man, daß das Olefin jetzt nicht mehr zwei, sondern vier verschiedene Koordinationsmöglichkeiten A, B, C und D hat (Abb. 1).

Aus der Kenntnis der günstigsten Orientierung des Monomeren (z.B. Propylen, Buten) im syndiospezifischen Katalysatorsystem $(C_{13}H_6R_2)CMe_2(C_5H_4)ZrCl_2$ -MAO ($R = H, Me$) sollten sich Argumente für die Klärung des Polymerisationsmechanismus ableiten lassen und Hinweise gewonnen werden, wie Stereoselektivität und Aktivität verbessert werden können. Zur

* Corresponding author.

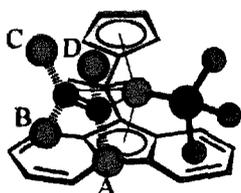


Abb. 1. Vier mögliche Orientierungen A bis D des Propylens im trimethylphosphan-stabilisierten Zirkoniumkomplex.

Zeit stützt man sich vorwiegend auf Modellrechnungen (MM, MO, Kraftfeldberechnungen), die den aktiven Komplex und den Vorgang der Monomerkoordination und -insertion simulieren [13–18].

Es gibt nur wenige Modellverbindungen, die andeuten, wie der aktive Komplex beschaffen sein könnte und wie die Koordination und Insertion erfolgt. Razavi zeigte mit der Kristallstrukturanalyse von $[(C_{13}H_8)CMe_2(C_3H_4)Zr(Me)PMe_3]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ [19], wie die kationische 14-Elektronenspezies vor der ersten Insertion aussehen muß. Man nimmt an, daß aus dem Metallocendichloridkomplex durch Einwirkung von MAO zunächst eine Metallocenmethylverbindung entsteht, die dann durch Reaktion mit einem lewissauren Zentrum des MAO unter Transfer eines anionischen Liganden (Cl^- oder CH_3^-) auf den Cokatalysator in den aktiven kationischen Komplex übergeht. Andere Autoren stabilisieren ähnliche kationische Zirkonocenmethylkomplexe mit Tetrahydrofuran oder Acetonitril [20–22]. Jordan et al. [22–24] synthetisierten kationische Komplexe mit Benzyl-liganden, die durch Acetonitril stabilisiert werden.

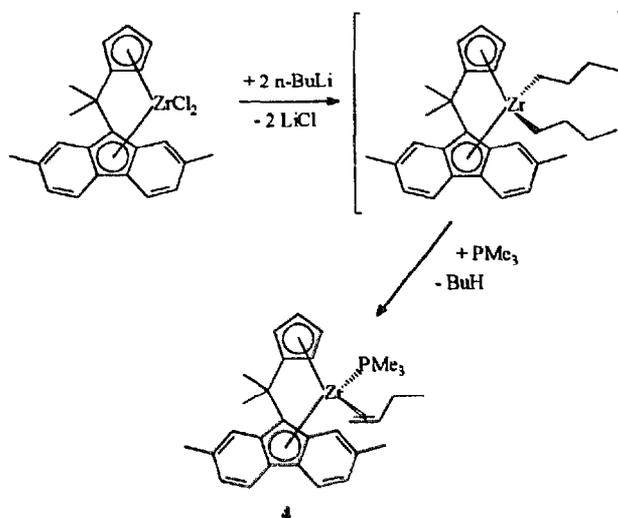
Alle diese kationischen Modellverbindungen haben aber vom räumlichen Anspruch der Liganden her nur wenig Ähnlichkeit mit einem aktiven Polymerisationskatalysator. So ist Acetonitril kein gutes Modell für das verzweigte Kettenende des wachsenden Polymers, und der Benzylrest stellt keinen befriedigenden Ersatz für Propylen oder Buten dar.

2. Ergebnisse und Diskussion

2.1. Synthese und Charakterisierung der Modellkomplexe 1–4

Schema 1 zeigt den Syntheseweg für den Butenkomplex 4. Der Metallocendichloridkomplex wird dazu in Ether oder Tetrahydrofuran suspendiert und bei $-78^\circ C$ mit zwei Äquivalenten *n*-Propyl- oder *n*-Butyllithium und einem Überschuß an Trimethylphosphan versetzt.

Beim Auftauen der Reaktionsmischung ändert sich die Farbe von orange nach dunkelbraun oder dunkelviolett. Verwendet man Ether als Lösungsmittel, so kann die Produktlösung direkt vom ausgefallenen Lithiumchlorid abfiltriert werden. Bei $-78^\circ C$ kristallisiert der



Schema 1.

Olefinkomplex in Form schwarzer oder dunkelbrauner Kristalle aus. Im Falle von Tetrahydrofuran muß das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand im Vakuum getrocknet und anschließend mit wenig Toluol extrahiert werden.

Auf diese Weise wurden die Komplexe 1–4 erhalten und NMR-spektroskopisch charakterisiert (Abb. 2). Sie sind sehr luftempfindlich, und die deuterierten Lösungsmittel (Benzol- d_6 , Toluol- d_8) müssen vor der Messung sorgfältig getrocknet werden. Die Komplexe zersetzen sich im Massenspektrometer (Elektronenstoßionisation 70 eV, Direkteinlaß). Bisher konnten keine geeigneten Einkristalle für eine Kristallstrukturanalyse gewonnen werden. Die Charakterisierung erfolgte daher durch zweidimensionale NMR-Spektroskopie.

Die NMR-Spektren der Komplexe 2–4 sind sich sehr ähnlich. Komplex 4 wurde stellvertretend genauer untersucht. Abb. 3 zeigt das 1H -NMR-Spektrum, die Abb. 4 und 5 zeigen einen Ausschnitt aus einem ^{13}C - 1H -korrelierten Spektrum und ein DEPT-Spektrum. Zunächst fällt auf, daß bei Komplex 4 keine Anzeichen für

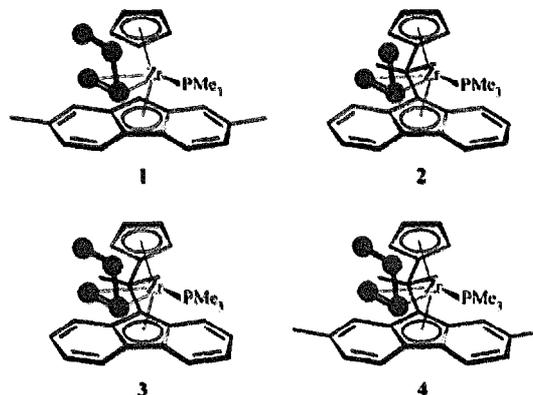
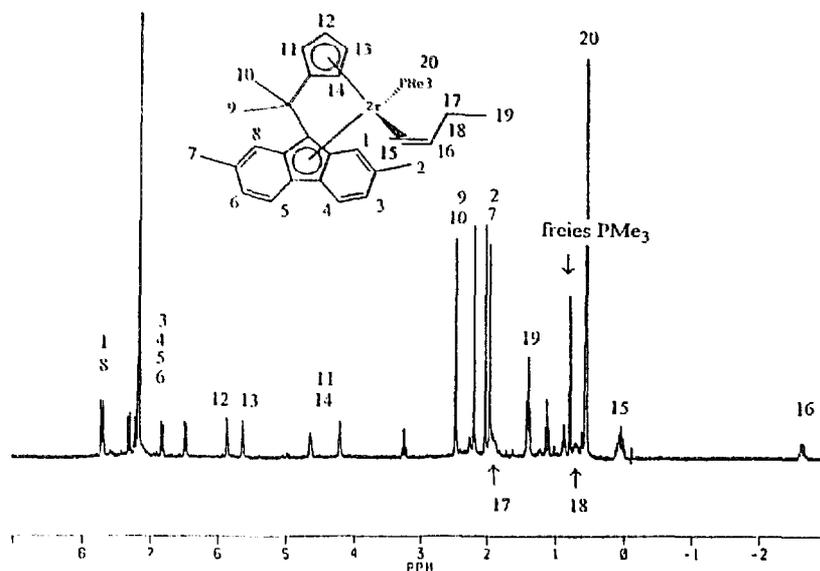


Abb. 2. Überblick über die Olefinkomplexe 1–4.

Abb. 3. ^1H -NMR-Spektrum von **4** (Benzol- d_6).

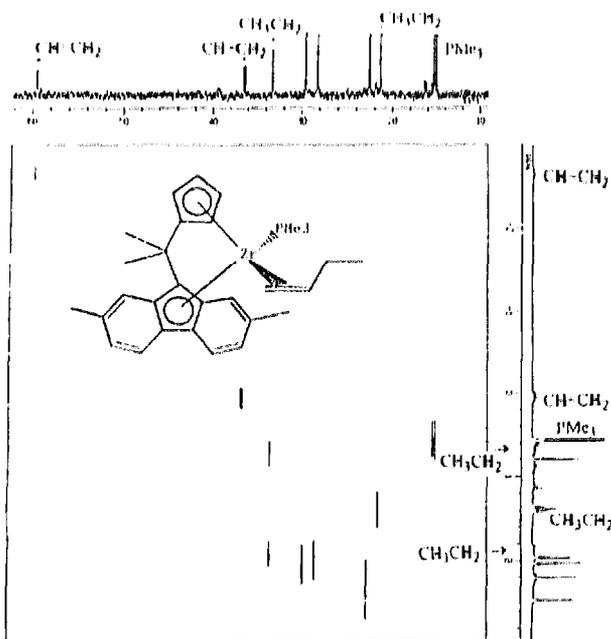
Isomere oder dynamische Phänomene auftreten. Die erwartete Asymmetrie spiegelt sich unter anderem in vier Multipletts für die Protonen des Fünfrings und vier Singulets für die Methylgruppen an der Brücke und am Fluorenylidenelement wider. Bemerkenswert ist weiterhin die Resonanz eines Protons bei -2.63 ppm.

Aus der ^{13}C - ^1H -Korrelation ist ersichtlich, daß die Methylenprotonen des Butenliganden als Multipletts bei 0.7 und 1.9 ppm erscheinen. Das Proton, das in den Abschirmungsbereich des aromatischen Fünfrings ragt, erscheint bei tieferem Feld, das zugehörige Kohlenstoffatom bei 59.8 ppm. Einen zusätzlichen Beweis dafür, daß die Methylengruppe des Butenliganden zum Cyclopentadienylidenfragment gerichtet ist, liefert die NOE-Differenzspektroskopie (ohne Abbildung). Strahlt man auf das Multiplett bei 1.9 ppm ein, so bleibt im NOE-Differenzspektrum von den vier Signalen der Cyclopentadienylidenprotonen nur das bei 5.84 ppm übrig. Das zugehörige Kohlenstoffatom zeigt seine Resonanz bei 103.1 ppm. Durch Vergleich mit den ^1H -NMR-Spektren der entsprechenden Metallocendichloridkomplexe [25–27] lassen sich die Signale bei 5.62 ppm im ^1H - und bei 106.5 ppm im ^{13}C -NMR-Spektrum derjenigen β -ständigen CH-Gruppe des Cyclopentadienylidenfragmentes zuordnen, die dem Trimethylphosphanliganden benachbart ist. Die α -ständigen CH-Gruppen erscheinen bei 4.21 und 4.64 ppm (^1H -NMR) bzw. bei 89.0 und 96.4 ppm (^{13}C -NMR).

Aus dem DEPT-Spektrum geht hervor, daß das Dublett bei 59.8 ppm mit einer $^2J(^{31}\text{P},^{13}\text{C})$ -Kopplung von 2.0 Hz der cis-ständigen $-\text{CH}=\text{}$ -Gruppe, das Dublett bei 36.6 ppm mit einer $^2J(^{31}\text{P},^{13}\text{C})$ -Kopplung von 10.7 Hz der trans-ständigen $=\text{CH}_2$ -Gruppe des Butenliganden zuzuordnen ist. Damit ist bewiesen, daß die Ethyl-

gruppe des Olefins zum Cyclopentadienylidenfragment zeigt und in Nachbarschaft des Phosphanliganden steht.

Diese Orientierung bringt das Proton der $-\text{CH}=\text{}$ -Gruppe des Butens in den Abschirmbereich oberhalb eines der aromatischen Sechsringe und erklärt die außergewöhnliche chemische Verschiebung zu hohem Feld. Das zugehörige Kohlenstoffatom dagegen erscheint bei ungewöhnlich tiefem Feld (59.8 ppm). Die Differenz der chemischen Verschiebungen des gebunde-

Abb. 4. Ausschnitt aus dem ^{13}C - ^1H -korrelierten Spektrum von **4** (Benzol- d_6).

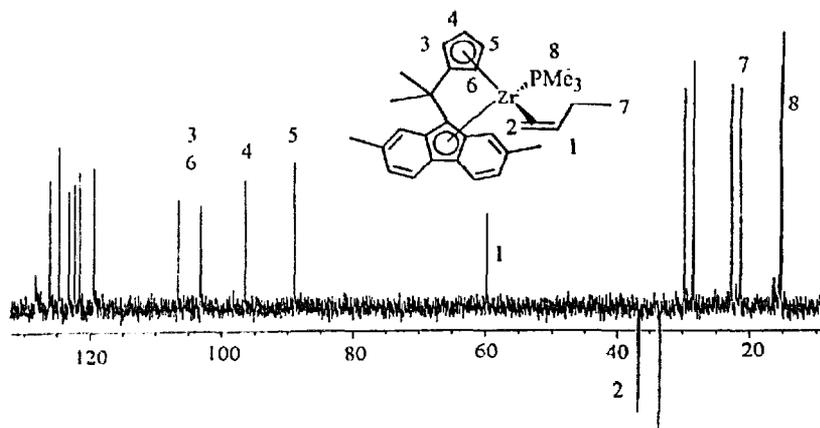


Abb. 5. DEPT-Spektrum von **4** (CH, CH₃ positiv, CH₂ negativ; Benzol-*d*₆).

nen und des freien Olefins von etwa -5 ppm (^1H) bzw. -100 ppm (^{13}C) deuten darauf hin, daß bei der Koordination des Olefins an das Zirkonium der Metallacyclopropanstruktur besonderes Gewicht zukommt [8]. Die Resonanzfrequenzen der olefinischen Kohlenstoffatome in den beiden Rotameren von $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{C}_4\text{H}_8)\text{PMe}_3$ [8] liegen bei 39.5 und 21.2 bzw. 39.3 und 23.1 ppm für $-\text{CH}=\text{}$ und $=\text{CH}_2$. Im Komplex **4** dagegen bewirkt offensichtlich der Einfluß der aromatischen Sechsringsysteme, daß die Resonanzen bei 59.8 ($-\text{CH}=\text{}$) und 36.6 ppm ($=\text{CH}_2$) erscheinen.

Im ^1H -entkoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum ist ein scharfes Signal für das koordinierte Trimethylphosphan bei 0.0 ppm zu sehen; ein kleines Signal bei -63.6 ppm für freies Trimethylphosphan weist auf eine geringe Zersetzung h.in.

Im Komplex **1** dagegen fehlt die Brücke, die für die Stereorigidität verantwortlich ist. Als Folge davon treten Isomerisierungen und Austauschphänomene auf. Das ^1H -NMR-Spektrum (Abb. 6) zeigt bei 0°C mindestens vier verbreiterte Dubletts für koordiniertes und ein scharfes Dublett für freies Trimethylphosphan. Im Bereich von 5.6 bis 6.4 ppm sind mindestens drei verbreiterte Signale für die Cyclopentadienylprotonen zu sehen; die Methylgruppen am Fluorenylfragment treten paarweise in zwei Gruppen auf (2.70/3.55, 1.44/2.62 ppm), was durch die Asymmetrie der möglicherweise isomeren Komplexe erklärt wird. Daneben erscheint ein Singulett bei 2.25 ppm für freies 2,7-Dimethylfluoren. Bei $+50^\circ\text{C}$ (ohne Abbildung) fallen alle Resonanzen des Trimethylphosphans in einem breiten Signal bei 0.3–0.9 ppm zusammen; die Cyclopentadienylprotonen

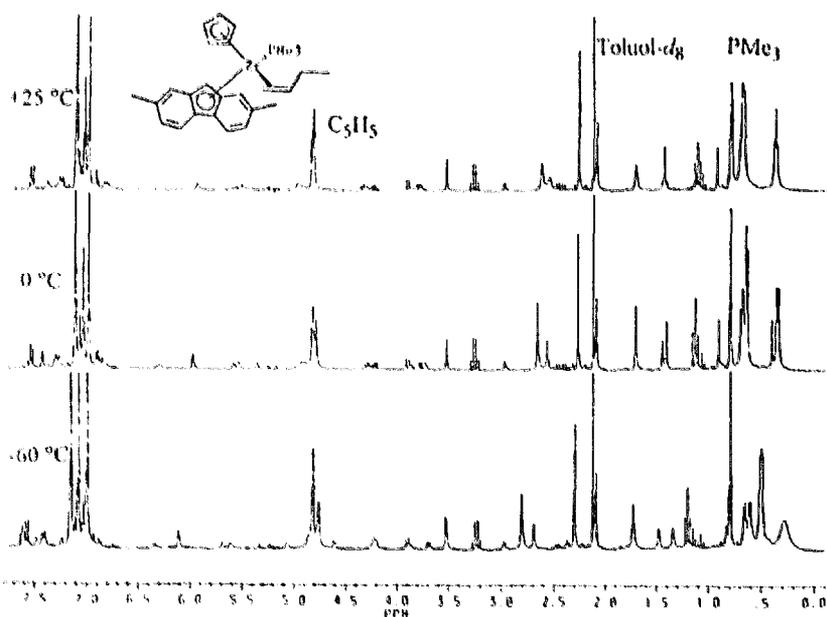


Abb. 6. Temperaturabhängiges ^1H -NMR-Spektrum von **1** (Toluol-*d*₈).

geben ein scharfes Signal bei 4.86 ppm. Kühlt man dagegen eine Probe auf $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$, so tritt ein weiteres Paar für die Methylgruppen am Fluorenylfragment in Erscheinung. Die bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ relativ scharfen Signale der koordinierten oder im Austausch befindlichen Trimethylphosphanliganden sind dagegen noch breiter. Auffällig ist auch, daß keine Resonanz bei hohem Feld vorliegt, weil sich der Dimethylfluorenylligand relativ zum koordinierten Olefin drehen kann. In den ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektren sind im Bereich von 15 bis 23 ppm bzw. von 0 bis -39 ppm ebenfalls eine Vielzahl von Signalen für koordinierte Trimethylphosphanliganden zu sehen.

Der Vergleich der Abb. 3 und 6 macht deutlich, warum die Brücke zwischen den beiden aromatischen Liganden so wichtig ist: sie bewirkt die notwendige Rigidität der Struktur, die für die stereoselektive Koordination und die regio- und stereoselektive Insertion des Olefins in die wachsende Polymerkette essentiell ist. Dieser Befund steht in völligem Einklang mit dem Experiment: substituierte und unsubstituierte unverbrückte (Cyclopentadienyl)(fluorenyl)zirkoniumdichloridkomplexe erzeugen in Verbindung mit MAO ataktisches Polypropylen [28].

2.2. Diskussion des Modells

Die zur Zeit gültige Vorstellung über den Polymerisationsmechanismus, die von Cavallo et al. [15] geprägt und von Ewen et al. [29] und Razavi [30] übernommen wurde, basiert auf der Konformationsanalyse der wachsenden Kette in einem Katalysatormodell und auf energetischen Berechnungen. Ausgehend von einem Komplexfragment, das aus dem als starr angenommenen verbrückten Liganden $(\text{C}_{11}\text{H}_8)\text{CMe}_2(\text{C}_5\text{H}_4)$ und einem Zirkoniumatom besteht, berechneten sie die Energien aller möglichen Konformationen einer am Zirkonium gebundenen Isobutylgruppe, die das verzweigte Kettenende repräsentieren soll. Die günstigste Konformation des Kettenendes steuert dann die Orientierung des eintretenden Olefins.

Nach den Ergebnissen von Cavallo et al. zeigt die Methylgruppe eines Propenliganden im energetisch günstigsten Fall zwischen die Positionen 4 und 5 des Fluorenylidenfragmentes, weil die Polymerkette den sterisch weniger beanspruchten Quadranten im Bereich des Cyclopentadienylidenfragmentes belegt (Abb. 7).

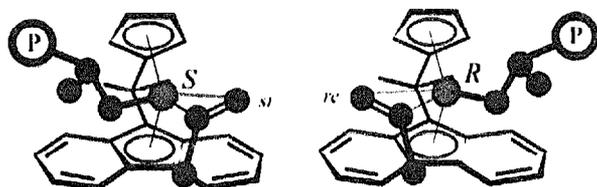


Abb. 7. Günstigste Orientierung des Propylens und des Kettenendes vor zwei aufeinanderfolgenden Insertionsschritten [15].

Die Kettenaufbaureaktion erfolgt, wie allgemein anerkannt ist [31], unter Wanderung des terminalen Kohlenstoffatoms und 1,2-Insertion des Olefins. Die Kette verlängert sich um zwei Kohlenstoffatome unter gleichzeitiger Inversion der Chiralität des Metallatoms.

In den Komplexen 2–4 tritt Trimethylphosphan an die Stelle der Isobutylgruppe. Dadurch geht die katalytische Fähigkeit verloren. Trimethylphosphan übt jedoch einen noch stärkeren sterischen Zwang auf das Propylen- oder Butenmolekül aus, weil jetzt nicht mehr nur eine, sondern drei Alkylgruppen an dem Atom in Nachbarschaft zum Metall sitzen (Kohlenstoff oder Phosphor). Dieser Effekt führt laut NMR-Analyse dazu, daß hier das Monomer mit der Methylgruppe zum Cyclopentadienyliden hin koordiniert wird.

Die Komplexe 2–4 veranschaulichen, wie es durch Fehlinsertionen zum paarweisen Auftreten sogenannter meso-Diaden kommen kann: befindet sich die Methylgruppe des Kettenendes oder die Polymerkette zufällig einmal im energetisch ungünstigeren Quadranten, also im Bereich des Fluorenylidenfragmentes, so richtet sich unter deren Einfluß das eintretende Monomer wie in Komplex 4 aus. Nach dem nächsten Insertionsschritt liegt mit hoher Wahrscheinlichkeit wieder eine sterische Situation vor, in der Kettenende und Monomer die energetisch günstigere Konformation und Koordination einnehmen; ein Fehler pflanzt sich also in der Polymerkette nicht fort.

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 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ gemessen. Die chemischen Verschiebungen beziehen sich in ^1H -NMR-Spektren auf das Restprotonensignal des Lösungsmittels ($\delta = 7.15$ für Benzol- d_6 , $\delta = 2.09$ für Toluol- d_8), in ^{13}C -NMR-Spektren auf das Lösungsmittelsignal ($\delta = 128.0$ für Benzol- d_6 , $\delta = 20.4$ für Toluol- d_8) und in den ^{31}P -NMR-Spektren auf die Resonanz von externer wässriger Phosphorsäure ($\delta = 0$).

3.2. Allgemeine Synthesevorschrift für die mit Trimethylphosphan stabilisierten Olefinkomplexe 1–4

Variante A: Etwa 0.5 g des jeweiligen Metallocendichloridkomplexes werden in 30 ml Ether suspendiert, auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt und mit exakt zwei Äquivalenten *n*-Propyl- oder *n*-Butyllithium und einem drei- bis vierfachen Überschuß an Trimethylphosphan versetzt. Die orange Suspension wird 30 min bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt und danach langsam auf Raumtemperatur gebracht. Dabei

Tabelle 1
¹H-, ¹³C- und ³¹P-NMR-Daten der Komplexe 1–4

Nr.	¹ H-NMR ^a	¹³ C-NMR ^b
1	0.2, -1.0 (br), -1.8, -11.9 (br), -17.9, -20.0, -25.1, -31.2, -38.5, -63.6 (br) n.b.	15.8 (d, ¹ J(¹³ C) 12.9 Hz), 17.2 (d, ¹ J(³¹ P, ¹³ C) 14.7 Hz), 18.1 (d, ¹ J(³¹ P, ¹³ C) 14.7 Hz), 19.7 (d, ¹ J(³¹ P, ¹³ C) 13.0 Hz), 20.6 (d, ¹ J(³¹ P, ¹³ C) 14.7 Hz), 22.3 (d, ¹ J(³¹ P, ¹³ C) 10.7 Hz) ^c 14.9 (d, ¹ J(³¹ P, ¹³ C) 16.9 Hz, P(CH ₃) ₃), 24.5 (=CHCH ₃), 28.1 (CH ₃), 29.4 (CH ₃), 39.6 (Me ₂ C), 88.8 (β-C ₅ H ₄), 95.8 (β-C ₅ H ₄), 103.2 (α-C ₅ H ₄), 107.1 (α-C ₅ H ₄), 112.6, 112.9, 113.9, 119.1, 119.7, 120.7, 122.5, 122.6, 123.2, 125.6, 126.3 ^d
3	-1.1 (s) -2.68 (m, 1 H, H ₂ C-CH=CH ₂), -0.04 (m, 1 H, H ₂ C-CH=CH ₂), 0.13 (m, 1 H, H ₂ C-CH=CH ₂), 0.55 (d, ² J(³¹ P, ¹ H) 5.8 Hz, 9 H), 0.64/1.86 ^e (m/m, 2 H, CH ₂ CH ₂), 1.36 (t, ³ J(¹ H, ¹ H) 7.1 Hz, 3 H, CH ₂ CH ₃), 1.84 (s, 3 H, CCH ₃), 1.92 (s, 3 H, CCH ₃), 4.20 (m, 1 H, α-C ₅ H ₄), 4.61 (m, 1 H, α-C ₅ H ₄), 5.58 (m, 1 H, β-C ₅ H ₄), 5.78 (m, 1 H, β-C ₅ H ₄), 5.78 (m, 1 H, β-C ₅ H ₄), 5.97 (m, 2 H), 6.88 (m, 1 H), 7.09 (m, 1 H), 7.24 (d, ³ J(¹ H, ¹ H) 8.7 Hz, 1 H), 7.38 (m, 1 H), 7.73 (d, ³ J(¹ H, ¹ H) 9.0 Hz, H), 7.84 (dm, ³ J(¹ H, ¹ H) 7.2 Hz, 1 H) -2.68 (m, 1 H, H ₂ C-CH=CH ₂), -0.04 (m, 1 H, H ₂ C-CH=CH ₂), 0.13 (m, 1 H, H ₂ C-CH=CH ₂), 0.55 (d, ² J(³¹ P, ¹ H) 5.8 Hz, 9 H), 0.64/1.86 ^e (m/m, 2 H, CH ₂ CH ₂), 1.36 (t, ³ J(¹ H, ¹ H) 7.1 Hz, 3 H, CH ₂ CH ₃), 1.84 (s, 3 H, CCH ₃), 1.92 (s, 3 H, CCH ₃), 4.20 (m, 1 H, α-C ₅ H ₄), 4.61 (m, 1 H, α-C ₅ H ₄), 5.58 (m, 1 H, β-C ₅ H ₄), 5.78 (m, 1 H, β-C ₅ H ₄), 5.78 (m, 1 H, β-C ₅ H ₄), 5.97 (m, 2 H), 6.67 (m, 2 H), 6.89 (m, 1 H), 7.09 (m, 1 H), 7.24 (d, ³ J(¹ H, ¹ H) 8.4 Hz, 1 H), 7.37 (dm, ³ J(¹ H, ¹ H) 7.1 Hz, 1 H), 7.72 (d, ³ J(¹ H, ¹ H) 9.0 Hz, 1 H), 7.84 (dm, ³ J(¹ H, ¹ H) 7.6 Hz, 1 H)	14.9 (d, ¹ J(³¹ P, ¹³ C) 16.4 Hz, P(CH ₃) ₃), 22.7 (CH ₂ CH ₃), 28.1 (H ₃ CCCH ₃), 29.4 (H ₃ CCCH ₃), 33.3 (CH ₂ CH ₃), 37.6 (d, ² J(³¹ P, ¹³ C) 10.8 Hz, -CH=CH ₂), 39.6 (Me ₂ C), 61.6 (br, -CH=CH ₂), 88.8 (β-C ₅ H ₄), 95.9 (β-C ₅ H ₄), 103.4 (α-C ₅ H ₄), 106.6 (α-C ₅ H ₄), 110.2 (C _q), 112.8 (C _q), 113.0 (C _q), 114.0 (C _q), 119.1, 119.7, 120.7, 122.5, 122.6, 123.0, 125.6 (C _q), 126.3, 129.3 (C _q)
4	0.0 (s) -2.63 (m, 1 H, H ₂ C-CH=CH ₂), 0.05 (m, 2 H, H ₂ C-CH=CH ₂), 0.56 (d, ² J(³¹ P, ¹ H) 5.7 Hz, 9 H), 0.64/1.90 (m/m, 2 H, CH ₂ CH ₂), 1.33 (t, ³ J(¹ H, ¹ H) 7.1 Hz, 3H, CH ₂ CH ₃), 1.95 (s, 3H, CCH ₃), 2.01 (s, 3 H, CCH ₃), 2.19 (s, 3 H, ArCH ₃), 2.44 (s, 3 H, ArCH ₃), 4.21 (m, 1 H, α-C ₅ H ₄), 4.64 (m, 1 H, α-C ₅ H ₄), 5.62 (m, 1 H, β-C ₅ H ₄), 5.84 (m, 1 H, β-C ₅ H ₄), 6.47 (m, 1 H), 6.79 (m, 1 H), 7.19 (d, ³ J(¹ H, ¹ H) 7.5 Hz, 1 H), 7.32 (d, ³ J(¹ H, ¹ H) 7.5 Hz, 1 H), 7.65 (s, 1 H), 7.69 (s, 1 H)	15.3 (d, ¹ J(³¹ P, ¹³ C) 16.6 Hz, P(CH ₃) ₃), 21.3 (CH ₂ CH ₃), 22.63 (CH ₃), 22.68 (CH ₃), 28.4 (CH ₃), 29.7 (CH ₃), 33.4 (CH ₂ CH ₃), 36.6 (d, ² J(³¹ P, ¹³ C) 10.7 Hz, H ₂ C=CH-), 39.7 (Me ₂ C), 59.8 (d, ² J(³¹ P, ¹³ C) 2 Hz, H ₂ C=CH-), 77.7 (C _q), 89.0 (β-C ₅ H ₄), 96.4 (β-C ₅ H ₄), 103.1 (α-C ₅ H ₄), 106.5 (α-C ₅ H ₄), 110.3 (C _q), 111.2 (C _q), 112.3 (C _q), 114.0 (C _q), 119.5, 120.4 (C _q), 121.7, 122.4, 123.3, 124.8, 126.1, 130.4 (C _q), 132.5 (C _q)

^a 25°C, in Benzol-d₆, δ (ppm) rel. Benzol-d₅ (7.15);^b 25°C, in Benzol-d₆, δ (ppm) rel. Benzol-d₆ (128.0);^c 25°C, in Benzol-d₆, δ (ppm) rel. ext. Phosphorsäure (0.0);^d dynamisches Isomerengemisch, nicht alle Signale sichtbar;^e 5°C, in Toluol-d₆, schlechtes S/N;^f schlechtes S/N.

wird die Suspension allmählich dunkelbraun bis dunkelviolet und die orangen oder roten Kristalle der Edukte lösen sich auf. Nach vier Stunden bei Raumtemperatur wird die Lösung über Natriumsulfat filtriert und auf Trockeneis gestellt. Innerhalb von zwei bis zehn Tagen bilden sich dunkelbraune bis schwarze Kriställchen. Sehr luftempfindlich.

Variante B: Man verfährt zunächst wie unter A (Tetrahydrofuran anstelle von Ether). Zur Abtrennung des Lithiumchlorids wird das Tetrahydrofuran im Vakuum abgezogen und der Rückstand zwei Stunden im Vakuum getrocknet. Er löst sich in wenig Toluol mit dunkelvioletter oder dunkelroter Farbe. Die Lösung wird über Natriumsulfat filtriert, ggf. eingeeengt und auf Trockeneis gestellt.

3.2.1. [(1,2- η)-1-Buten](η^5 -2,4-cyclopentadien-1-yl)(η^5 -2,7-dimethyl-9H-fluoren-9-yl)(trimethylphosphan)zirkonium (1)

NMR-Daten: siehe Tabelle 1.

3.2.2. [η^{10} -2,4-Cyclopentadien-1-yliden(1-methylethyliden)-9H-fluoren-9-yliden]-[(1,2- η)-propen](trimethylphosphan)zirkonium (2)

NMR-Daten: siehe Tabelle 1.

3.2.3. [(1,2- η)-1-Buten][η^{10} -2,4-Cyclopentadien-1-yliden(1-methylethyliden)-9H-fluoren-9-yliden](trimethylphosphan)zirkonium (3)

NMR-Daten: siehe Tabelle 1.

3.2.4. [(1,2- η)-1-Buten][η^{10} -2,4-Cyclopentadien-1-yliden(1-methylethyliden)(2,7-dimethyl-9H-fluoren-9-yliden)](trimethylphosphan)zirkonium (4)

NMR-Daten: siehe Tabelle 1.

Dank

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

Literatur

[1] H.G. Alt, C.E. Denner, U. Thewalt und M.D. Rausch, *J. Organomet. Chem.*, 356 (1988) C83.

- [2] T. Takahashi, M. Tamura, M. Saburi, Y. Uchida und E. Negishi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1989) 852.
- [3] T. Takahashi, Y. Nitto, T. Seki, M. Saburi und E. Negishi, *Chem. Lett.*, (1990) 2259.
- [4] S.L. Buchwald, B.T. Watson und J.C. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 7411.
- [5] S.L. Buchwald, R.T. Lum und J.C. Dewan, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 7441.
- [6] S.L. Buchwald, B.T. Watson und J.C. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.*, 109 (1987) 2544.
- [7] S.L. Buchwald und R.B. Nielsen, *Chem. Rev.*, 88 (1988) 1047.
- [8] P. Binger, P. Müller, R. Benn, A. Rufinska, B. Gabur, C. Krüger und P. Betz, *Chem. Ber.*, 122 (1989) 1035.
- [9] S.L. Buchwald, K.A. Kreuzer und R.A. Fisher, *J. Am. Chem. Soc.*, 112 (1990) 4600.
- [10] D.R. Swanson und E. Negishi, *Organometallics*, 10 (1991) 825.
- [11] P. Binger, P. Müller, A.T. Herrmann, P. Phillips, B. Gabor, F. Langhauser und C. Krüger, *Chem. Ber.*, 124 (1991) 2165.
- [12] R. Goddard, P. Binger, S.R. Hall und P. Müller, *Acta Crystallogr. Sect. C.*, 46 (1990) 998.
- [13] J.W. Lauher und R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 1729.
- [14] V. Venditto, G. Guerra, P. Corradini und R. Fusco, *Polymer*, 31 (1990) 530.
- [15] L. Cavallo, G. Guerra, M. Vacatello und P. Corradini, *Macromolecules*, 24 (1991) 1784.
- [16] H. Kawamura-Kuribayashi, N. Koga und K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.*, 114 (1992) 8687.
- [17] L.A. Castonguay und A.K. Rappé, *J. Am. Chem. Soc.*, 114 (1992) 5832.
- [18] M.H. Prosenc, C. Janiak und H.H. Brintzinger, *Organometallics*, 11 (1992) 4036.
- [19] A. Razavi und U. Thewalt, *J. Organomet. Chem.*, 445 (1993) 111.
- [20] R.F. Jordan, C.S. Bajgur, R. Willett und B. Scott, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 7410.
- [21] R.F. Jordan, W.E. Dasher und S.F. Echols, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 1718.
- [22] R.F. Jordan, *Adv. Organomet. Chem.*, 32 (1991) 325.
- [23] R.F. Jordan, R.E. LaPointe, P.K. Bradley und N. Baenziger, *Organometallics*, 8 (1989) 2892.
- [24] J.A. Ewen und M.J. Elder, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, 66 (1993) 179.
- [25] A. Razavi und J. Ferrara, *J. Organomet. Chem.*, 435 (1992) 299.
- [26] A. Razavi und J.L. Atwood, *J. Organomet. Chem.*, 459 (1993) 117.
- [27] H.G. Alt und R. Zenk, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- [28] M.A. Schmid, H.G. Alt und W. Milius, *J. Organomet. Chem.*, 501 (1995) 101.
- [29] J.A. Ewen, M.J. Elder, R.L. Jones, L. Haspelslagh, J.L. Atwood, S.G. Bott und K. Robinson, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, 48–49 (1991) 253.
- [30] A. Razavi, "40 Years Ziegler Catalysts", *Int. Symp., Albert-Ludwigs-Universität, Freiburg, 1993*.
- [31] E.J. Arlman und P. Cossee, *J. Catal.*, 3 (1964) 99.