

# Unverbrückte (Pentamethylcyclopentadienyl)(fluorenyl)-Komplexe des Zirconiums und Hafniums. Die Molekülstrukturen von $(C_5Me_5)(2,7-Me_2-C_{13}H_7)MCl_2$ (M = Zr, Hf)

Michael A. Schmid, Helmut G. Alt<sup>\*</sup>, Wolfgang Milius

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

Eingegangen 11 Dezember 1995

---

## Abstract

The reaction of various fluorene compounds  $C_{13}H_7R^1R^2R^3$  ( $R^1, R^2 = H, Me, Et, ^1Bu$ ;  $R^3 = H, cyclohexyl, Me_3Si$ ) with butyllithium followed by treatment with  $(C_5Me_5)MCl_3$  (M = Zr, Hf) leads to unbridged metallocene dichloride complexes of the type  $(C_5Me_5)(C_{13}H_6R^1R^2R^3)MCl_2$  (1–11). In combination with methylaluminoxane (MAO), complexes 1–11 show catalytic activity in homogeneous olefin polymerization. The crystal structures of  $(C_5Me_5)(2,7-Me_2-C_{13}H_7)MCl_2$  (M = Zr (3), Hf (4)) have been determined by single crystal X-ray diffraction.

## Zusammenfassung

Die Reaktion von verschiedenen Fluorenderivaten  $C_{13}H_7R^1R^2R^3$  ( $R^1, R^2 = H, Me, Et, ^1Bu$ ;  $R^3 = H, Cyclohexyl, Me_3Si$ ) mit Butyllithium führt zu den entsprechenden Fluorenylanionen, die sich mit  $(C_5Me_5)MCl_3$  (M = Zr, Hf) zu unverbrückten Metallocendichloridkomplexen des Typs  $(C_5Me_5)(C_{13}H_6R^1R^2R^3)MCl_2$  (1–11) umsetzen lassen. In Verbindung mit Methylaluminoxan (MAO) erweisen sich die Komplexe 1–11 als aktive Katalysatoren bei der homogenen Olefinpolymerisation. Die Komplexe  $(C_5Me_5)(2,7-Me_2-C_{13}H_7)MCl_2$  (M = Zr (3), Hf (4)) konnten mittels Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden.

**Keywords:** Zirconium; Hafnium; Fluorenyl; Catalysis; Polymerization

---

## 1. Einführung

*ansa*-Metallocendichloridkomplexe mit Metallen der vierten Gruppe spielen als Katalysatorvorstufen bei der homogenen Olefinpolymerisation eine Schlüsselrolle, wobei der Symmetrie des jeweiligen Komplexes in Bezug auf die Stereospezifität des Reaktionsverlaufs eine entscheidende Bedeutung zukommt [1–18]; so führt die Verwendung von  $C_2$ -symmetrischen Komplexen zu isotaktischem Polypropylen, wohingegen der Einsatz von  $C_5$ -symmetrischen Komplexen syndiotaktische Polymere liefert.

Lange Zeit nach diesen Entdeckungen wurde das die beiden  $\pi$ -Liganden verbindende Brückenelement noch als zwingend notwendig für die Stereoregularität der

entstehenden Polymeren angesehen. Inzwischen gibt es jedoch genügend Beispiele dafür, daß Metallocendichloridkomplexe *ohne* Brücke in Verbindung mit Methylaluminoxan (MAO) als Cokatalysator ebenfalls isotaktisches Polypropylen liefern [19–25]. Unverbrückte Metallocenkomplexe, die als Katalysatorkomponenten zur Synthese von syndiotaktischen Polymeren eingesetzt werden können, sind bislang nicht bekannt. Lediglich von den Halbsandwichkomplexen  $Cp^*TiCl_3$  [26,27] und  $IndTiCl_3$  [28] weiß man, daß sie mit MAO Styrol zu syndiotaktischem Polystyrol polymerisieren.

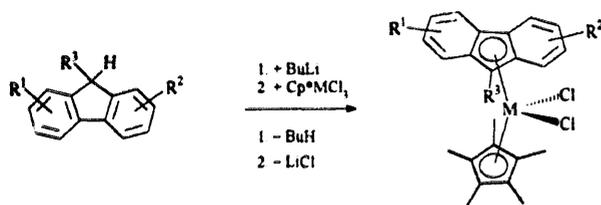
In diesem Zusammenhang interessierte uns die Frage, inwiefern sich unverbrückte Komplexe des Typs  $(C_5Me_5)(C_{13}H_6R^1R^2R^3)MCl_2$  (M = Zr, Hf;  $R^1, R^2 = H, Me, Et, ^1Bu$ ;  $R^3 = H, Cyclohexyl, Me_3Si$ ) als Katalysatorvorstufen bei der homogenen Polymerisation von Ethylen und Propylen eignen.

<sup>\*</sup> Corresponding author.

## 2. Ergebnisse und Diskussion

### 2.1. Synthese der Komplexe

Die Darstellung von unverbrückten Metallocen-dichloridkomplexen mit jeweils einem  $\eta^5$ -koordinierten Pentamethylcyclopentadienyl- sowie einem  $\eta^5$ -gebundenen Fluorenylliganden erfolgt nach einer bewährten Synthesvariante [29]: das jeweilige Fluorenderivat wird in Diethylether gelöst, mit Butyllithium zunächst in das entsprechende Fluorenylanion überführt und anschließend mit  $(C_5Me_5)MCl_3$  ( $M = Zr, Hf$ ) zum gewünschten Komplex umgesetzt:



- 1  $R^1 = R^2 = R^3 = H, M = Zr$
- 2  $R^1 = R^2 = R^3 = H, M = Hf$
- 3  $R^1 = 2-Me, R^2 = 7-Me, R^3 = H, M = Zr$
- 4  $R^1 = 2-Me, R^2 = 7-Me, R^3 = H, M = Hf$
- 5  $R^1 = 2^i-Bu, R^2 = 7^i-Bu, R^3 = H, M = Zr$
- 6  $R^1 = 2^i-Bu, R^2 = 7^i-Bu, R^3 = H, M = Hf$
- 7  $R^1 = 2-Et, R^2 = 7-Et, R^3 = H, M = Zr$
- 8  $R^1 = 4-Me, R^2 = 7-Me, R^3 = H, M = Zr$
- 9  $R^1 = t-Bu, R^2 = R^3 = H, M = Zr$
- 10  $R^1 = R^2 = H, R^3 = Cyclohexyl, M = Zr$
- 11  $R^1 = R^2 = H, R^3 = Me_3Si, M = Zr$

Entscheidend hierbei ist, daß die Reaktion in Abwesenheit von starken n-Donoren, wie z.B. Tetrahydrofuran oder Dimethoxyethan, durchgeführt wird, da diese irreversible Haptizitätswechsel des Fluorenylliganden von  $\eta^5$  nach  $\eta^1$  induzieren [30] und letztlich zu Zersetzungsprodukten führen.

Die Komplexe 10 und 11 sind deutlich instabiler als die Komplexe 1–9. Molecular-Modelling-Berechnungen zeigen, daß sich die sterisch anspruchsvollen Substituenten in 9-Position des Fluorenylliganden sowie die Methylgruppen des Pentamethylcyclopentadienyls gegenseitig behindern, was eine verminderte Bindungsfestigkeit des Fluorenylliganden und damit eine geringere Beständigkeit der Komplexe zur Folge hat. Ein dem Komplex 1 entsprechendes  $(C_5Me_5)(C_{11}H_9)TiCl_2$  konnte nicht erhalten werden: so wurden bei der Reaktion von  $(C_{11}H_9)Li$  mit  $(C_5Me_5)TiCl_3$  stets die beiden Edukte isoliert. Offensichtlich ist der Platzbedarf des Pentamethylcyclopentadienyl- und des Fluorenylliganden zu groß, um beide Liganden gleichzeitig an ein Titanatom zu koordinieren.

### 2.2. Spektroskopische Charakterisierung der Komplexe 1–11

Die Komplexverbindungen 1–11 wurden durch  $^1H$ - sowie  $^{13}C$ -NMR-Spektroskopie charakterisiert und sind in den Tabellen 1 und 2 aufgeführt. In den  $^1H$ -NMR Spektren von 1–11 findet man für das Resonanzsignal des Pentamethylcyclopentadienylringes in allen Fällen ein Singulett. Es ist somit davon auszugehen, daß die beiden  $\pi$ -Liganden in Lösung – zumindest in der NMR-Zeitskala – ohne gegenseitige Behinderung rotieren können und das Vorliegen einer  $C_5$ -Symmetrie vorspiegeln.

### 2.3. Molekülstrukturen der Komplexe

Die isosteren Molekülstrukturen der beiden Komplexe 3 und 4 (Fig. 1) unterscheiden sich nur geringfügig und stimmen bezüglich ihrer Bindungsabstände und -winkel (Tabelle 3) nahezu überein (aufgrund des kleineren Zentralatoms Hafnium sind die Bindungslängen von 4 gegenüber 3 um ca. 2 pm verkürzt).

Die Bindungslänge  $Zr-Cp_C^*$  im Komplex 3, der stellvertretend diskutiert werden soll, beträgt 221.1 pm und entspricht exakt dem für den Komplex  $(Cp)(Cp^*)ZrCl_2$  ermittelten Wert [31]. Demgegenüber ist der Fünfringmittelpunkt des Fluorenylliganden ( $Flu_C^*$ ) mit 231.9 pm mehr als 10 pm weiter vom Metallzentrum entfernt. Zudem steht der Fluorenylligand nicht senkrecht auf der Verbindungsachse  $Zr-Flu_C^*$ : das Kohlenstoffatom C(9) befindet sich mit 241.9(1) pm ca. 35 pm näher am Zirconium als die Atome C(11) bzw. C(12). Ähnliche Befunde wurden bereits bei den Bis(fluorenyl)komplexen  $(C_{11}H_9)_2ZrCl_2$  [32] und  $(1-Me-C_{11}H_8)_2ZrCl_2$  [25] beobachtet und sind durch die im Vergleich zum Cyclopentadienylliganden veränderten elektronischen Verhältnisse im Fluorenylliganden erklärbar: während beim Cyclopentadienylliganden alle zur  $\pi$ -Koordination benötigten Elektronen im Fünfring delokalisiert sind, müssen im Falle einer  $\eta^5$ -Koordination des Fluorenylliganden vier der fünf benötigten Bindungselektronen unter Aufgabe zweier aromatischer  $\pi$ -Systeme von den beiden anellierten Sechsringen bereitgestellt werden. Als Resultat der unterschiedlichen Elektronendichte an den Fluorenylfünfring-Kohlenstoffatomen (Maximum an C(9), Minimum an C(11) bzw. C(12)) ergeben sich unterschiedliche Bindungsstärken und -längen.

Die Molekülstrukturen von 3 und 4 lassen vermuten, daß die beiden  $\pi$ -Liganden ohne gegenseitige Behinderung um die Metall-Ligand-Bindungsachse rotieren können: so ist der von den beiden Ligandmittelpunkten und dem Zentralatom eingeschlossene Winkel mit  $133.3^\circ$  um  $3^\circ$  größer als beim Komplex  $(Cp)(Cp^*)ZrCl_2$ , da der im Vergleich zum Cyclopentadienylring deutlich größere Fluorenylligand mehr Raum beansprucht.

## 2.4. Olefinpolymerisation

Metallocendichloridkomplexe des Typs  $(C_5Me_5)(2,7-Me_2-C_{13}H_7R^1R^2)ZrCl_2$  ( $R^1, R^2 = H, Me, ^iBu$ ) sind nach ihrer Aktivierung mit Methylaluminoxan (MAO) zur Polymerisation von Ethylen geeignet (Tabelle 4) und besitzen im Vergleich zu den  $(C_5H_5)$ -analogen Komplexen [29] eine um ca. 20% verminderte Produktivität; die der Hafniumderivate ist nochmals um den Faktor 2–2.5 geringer. Weiterhin ist festzustellen, daß elektronenschiebende Substituenten in den Positionen 2 und 7 des Fluorenylliganden die Polymerisationsaktivität sichtlich erhöhen. Es scheint also ein unmittelbarer Zusammenhang zwischen der Elektronendichte im Fluorenylliganden, der Elektronendichte am Zen-

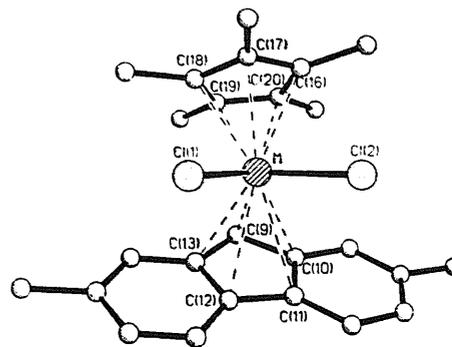


Fig. 1. Molekülstruktur der Komplexe 3 (M = Zr) und 4 (M = Hf).

Tabelle 1  
<sup>1</sup>H-NMR-Daten der Komplexe 1–11 <sup>a</sup>

Komplex	$\delta(\text{aromat. H})$ [ $J(\text{H,H})$ in Hz]	$\delta(\text{H})$ Cp* -Ligand	$\delta(\text{H})$ in Position 9 [ $J(\text{H,H})$ in Hz] <sup>b</sup>	$\delta(\text{H})$ R <sup>1</sup> /R <sup>2</sup> /R <sup>3</sup> [ $J(\text{H,H})$ in Hz]
1	8.00 (dvq) [8.4; 0.9]	2.00 (s, 15)	6.32 (t, 1) [0.8]	—
	7.54 (ddd) [8.6; 6.8; 1.1]			
	7.38 (dvt) [8.4; 1.0]			
	7.27 (ddd) [8.4; 6.8; 1.1]			
2	8.01 (dvq) [8.4; 0.9]	2.08 (s, 15)	6.11 (t, 1) [0.8]	—
	7.53 (ddd) [8.6; 6.8; 1.1]			
	7.39 (dvt) [8.4; 1.0]			
	7.24 (ddd) [8.4; 6.8; 1.1]			
3	7.84 (d, 2) [8.5]	1.99 (s, 15)	6.09 (t, 1) [0.8]	2.39 (s, 6)
	7.35 (dd, 2) [8.5; 1.4]			
	7.12 (m, 2)			
4	7.82 (d, 2) [8.5]	2.07 (s, 15)	5.91 (t, 1) [0.7]	2.40 (s, 6)
	7.34 (dd, 2) [8.5; 1.2]			
	7.11 (m, 2)			
5	7.82 (dvt, 2) [8.8; 0.8]	2.00 (s, 15)	6.17 (t, 1) [0.7]	1.32 (s, 18)
	7.60 (dd, 2) [8.8; 1.7]			
	7.26 (dd, 2) [1.7; 0.8]			
6	7.86 (dvt, 2) [8.8; 0.8]	2.08 (s, 15)	6.00 (t, 1) [0.7]	1.33 (s, 18)
	7.59 (dd, 2) [8.8; 1.7]			
	7.27 (dd, 2) [1.7; 0.8]			
7	7.87 (d, 2) [8.5]	1.99 (s, 15)	6.27 (t, 1) [0.7]	2.67 (q, 4) [7.7] 1.22 (t, 6) [7.7]
	7.38 (dd, 2) [8.5; 1.5]			
	7.13 (dd, 2) [1.5; 0.8]			
8	7.24–7.29 (m, 4)	1.98 (s, 15)	6.39 (s, 1)	2.84 (s, 6)
	7.13 (dd, 2) [8.4; 6.8]			
	7.96 (m, 2)			
	7.65 (d, 1) [8.8]			
9	7.53 (m, 1)	2.00 (s, 15)	6.25 (s, 1)	1.33 (s, 9)
	7.38 (m, 1)			
	7.22–6.32 (m, 2)			
	7.24 (m, 4)			
10	8.10 (m, 2)	1.66 (s, 15)	—	3.40 (m, 1) 1.20–2.10 (m, 10)
	7.75 (d, 2) [8.9]			
	7.24 (m, 4)			
11	8.14 (d, 2) [10.3]	1.62 (s, 15)	—	0.52 (s, 9)
	7.91 (d, 2) [10.3]			
	7.20–7.40 (m, 4)			

<sup>a</sup> In Chloroform-*d*<sub>1</sub>, bei 25 °C;  $\delta$  [ppm] rel. CHCl<sub>3</sub> (7.24). s = Singulett, d = Dublett, dd = Dublett von Dubletts ('Doppeldublett'), ddd = Dublett eines Doppeldubletts, dvq = Dublett eines virtuellen Quartetts, dvt = Dubletts eines virtuellen Triplets, m = Multiplett.

<sup>b</sup> Bei der beobachteten Kopplung handelt es sich um eine <sup>5</sup>J(H,H)-Kopplung des Protons in der Position 9 des Fluorenylliganden mit den Protonen an den Kohlenstoffatomen C(4) und C(5).

Tabelle 2  
<sup>13</sup>C-NMR-Daten der Komplexe 1–11 <sup>a</sup>

Komplex	$\delta(C_{\text{quart.}})$		$\delta(\text{aromat. C})$		$\delta(C)$ Cp*-Ligand	$\delta(C)$ in Position 9	$\delta(C)$ R <sup>1</sup> /R <sup>2</sup> /R <sup>3</sup>
1	127.2	126.2	128.5	125.8	124.1	83.3	—
			124.6	122.9	12.6		
2	125.7	124.6	128.2	125.7	122.4	81.4	
			124.2	122.9	12.6		
3	138.3	126.7	128.0	124.1	123.8	82.8	22.1
			121.8		12.6		
4	138.0	126.7	127.8	123.7	122.0	80.3	22.1
			121.8		12.4		
5	151.3	126.1	125.1	124.0	123.5	83.2	35.1
			117.9		12.6		
6	150.9	126.0	125.0	121.7	123.7	80.7	35.1
			117.9		12.4		
7	144.7	126.6	127.3	124.2	123.7	82.8	29.5
			120.5		12.6		
8	137.2	127.8	128.8	127.9	124.0	86.1	27.1
			120.3		12.7		
9	151.8	127.1	128.0	125.7	123.6	83.5	35.2
			125.3	124.5	12.6		
10 <sup>b</sup>	—	—	124.2	122.9		—	38.4
			117.8	126.0	125.6		
11	136.7	120.7	126.0	125.6	124.6	101.9	1.85
			123.1	122.6	11.6		

<sup>a</sup> In Chloroform-*d*<sub>1</sub>, bei 25 °C;  $\delta$  [ppm] rel. CDCl<sub>3</sub> (77.0).

<sup>b</sup> Komplex 10 zersetzte sich während der Messung.

triatom und dem Polymerisationsverhalten der aktiven Spezies zu bestehen [33].

Wie eingangs bereits erwähnt, wird zur Produktion von syndiotaktischem Polypropylen eine Katalysatorvorstufe mit C<sub>s</sub>-Symmetrie sowie einem prochiralem Zentrum am Metall benötigt [1]. Obwohl diese Voraussetzungen von den eingesetzten Komplexen erfüllt werden, lieferten die Polymerisationsversuche ataktische Polymere. Dies ist die logische Konsequenz aus den NMR- bzw. Kristallstrukturdaten, welche auf eine freie Rotation der beiden  $\eta^5$ -koordinierten Liganden in diesen Komplexen hindeuten. Offensichtlich ist also das die

Tabelle 4  
 Ethylen-Polymerisationsdaten der Komplexe 1–6 und 8, 9 (*T*<sub>p</sub> = 30 °C; *p*(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) = 10 bar)

Komplex	<i>m</i> (Komplex) [mg]	<i>M</i> (PE) [g]	Aktivität [g PE/nmol Mh]
1	2.1	55	12.500
2	2.4	35	8.000
3	1.5	60	17.300
4	2.0	14	4.000
5	1.7	56	19.000
6	2.4	22	6.100
8	2.5	40	8.000
9	1.9	59	16.000

Tabelle 3  
 Wichtige Bindungsabstände (pm) und -winkel (°) von 3 und 4

3: M = Zr				4: M = Hf			
<i>Abstände</i>				<i>Abstände</i>			
M–C(1)	243.8(1)	M–C(2)	242.2(1)	M–C(1)	241.1(1)	M–C(2)	239.7(1)
M–C(9)	241.9(1)	M–C(16)	253.0(4)	M–C(9)	238.9(4)	M–C(16)	251.2(3)
M–C(10)	260.1(4)	M–C(17)	249.5(4)	M–C(10)	259.9(3)	M–C(17)	247.6(3)
M–C(11)	276.4(4)	M–C(18)	250.0(5)	M–C(11)	276.4(3)	M–C(18)	248.1(4)
M–C(12)	274.1(4)	M–C(19)	252.7(5)	M–C(12)	275.0(3)	M–C(19)	250.5(4)
M–C(13)	256.4(4)	M–C(20)	252.0(4)	M–C(13)	255.2(3)	M–C(20)	250.3(3)
M–Cp <sub>C</sub> <sup>+</sup>	221.1	M–Flu <sub>C</sub> <sup>+</sup>	231.9	M–Cp <sub>C</sub> <sup>+</sup>	218.7	M–Flu <sub>C</sub> <sup>+</sup>	231.3
<i>Winkel</i>				<i>Winkel</i>			
C(1)–M–C(2)		94.6		C(1)–M–C(2)		94.3	
Cp <sub>C</sub> <sup>+</sup> –M–Flu <sub>C</sub> <sup>+</sup>		133.3		Cp <sub>C</sub> <sup>+</sup> –M–Flu <sub>C</sub> <sup>+</sup>		133.8	
Cp <sub>C</sub> <sup>+</sup> –Flu <sub>C</sub> <sup>+</sup>		55.1		Cp <sub>C</sub> <sup>+</sup> –Flu <sub>C</sub> <sup>+</sup>		55.6	

ansa-Metallocendichloridkomplexe verbindende und die Rigidität des Ligandensembles gewährleistende Brückenelement als eine weitere, notwendige Bedingung für die Synthese von syndiotaktischem Polypropylen anzusehen.

### 3. Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden unter Argon mit frisch destillierten und wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt. Zur NMR-spektroskopischen Charakterisierung der Produkte wurde das Gerät Bruker AC 300 eingesetzt.

#### 3.1. Darstellung der Komplexe 1–11

Allgemeine Vorschrift: 2.4 mmol des jeweiligen Fluorenderivates werden in 50 ml Et<sub>2</sub>O gelöst und bei Raumtemperatur mit 1.5 ml BuLi (1.6 M in Hexan) versetzt. Nach Beendigung der Gasentwicklung wird eine äquimolare Menge an (C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)ZrCl<sub>3</sub> zugegeben und das Gemisch eine Stunde gerührt. Anschließend zieht man das Lösungsmittel im Membranpumpenvakuum ab. Der verbliebene Rückstand wird mit Toluol extrahiert und die Suspension über Natriumsulfat filtriert. Das Filtrat wird eingedunstet und bei –78 °C zur Kristallisation gebracht. Ausbeute: 50–65%.

Von den Komplexen 3 und 4 wurden Elementaranalysen durchgeführt.

3. Gef.: C, 60.51; H, 5.74. C<sub>25</sub>H<sub>28</sub>Cl<sub>2</sub>Zr (490.63)  
ber.: C, 61.20; H, 5.75%.

4. Gef.: C, 52.26; H, 4.98. C<sub>25</sub>H<sub>28</sub>Cl<sub>2</sub>Hf (577.90)  
ber.: C, 51.96; H, 4.88%.

#### 3.2. Röntgen-Kristallstrukturdaten

C<sub>25</sub>H<sub>28</sub>Cl<sub>2</sub>Zr (3): gelbe, isometrische Kristalle der Dimension 0.25 × 0.25 × 0.40 mm<sup>3</sup>; monoklin; Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c, a = 8.405(2) Å, b = 16.516(3) Å, c = 16.456(3) Å, β = 98.43(3)°, V = 2259.7(8) Å<sup>3</sup>, Z = 4, Diffraktometer Siemens P4 (Mo-Kα, λ = 0.71073 Å), Graphit-Monochromator, gemessene Reflexe: 5383, unabhängige und beobachtete Reflexe (F > 0.0σ(F)): 3934 mit R<sub>int</sub> = 2.12%, Strukturaufklärung mit Siemens SHELXTL PLUS (VMS), Anzahl der verfeinerten Parameter: 254; R = 5.94%, wR = 3.42%; alle Nichtwasserstoffatome anisotrop, semi-empirische Absorptionskorrektur, max./min. Transmissionsfaktoren: 0.5022/0.4466; max./min. Restelektronendichte: 0.71/–0.63 e Å<sup>–3</sup>.

C<sub>25</sub>H<sub>28</sub>Cl<sub>2</sub>Hf (4): gelbe, isometrische Kristalle der Dimension 0.20 × 0.22 × 0.25 mm<sup>3</sup>; monoklin; Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c, a = 8.381(2) Å, b = 16.482(3) Å, c = 16.503(3) Å, β = 98.39(3)°, V = 2255.2(8) Å<sup>3</sup>, Z = 4, Diffraktometer Siemens P4 (Mo Kα, λ = 0.71073 Å),

Graphit-Monochromator, gemessene Reflexe: 6827, unabhängige und beobachtete Reflexe (F > 0.0σ(F)): 5145 mit R<sub>int</sub> = 1.81%, Strukturaufklärung mit Siemens SHELXTL PLUS (VMS), Anzahl der verfeinerten Parameter: 254; R = 3.26%, wR = 1.91%; alle Nichtwasserstoffatome anisotrop, semi-empirische Absorptionskorrektur, max./min. Transmissionsfaktoren: 0.0885/0.0386; max./min. Restelektronendichte: 0.80/–1.00 e Å<sup>–3</sup>.

Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-405883 (3), CSD-405884 (4) der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

#### 3.3. Polymerisationsreaktionen

Zur Aktivierung der Katalysatorvorstufen werden 2 mg des jeweiligen Metallocendichloridkomplexes in 5 ml Toluol gelöst und mit 2 ml MAO-Lösung (Witco, 30 Massen-% MAO in Toluol, MW = 1100) versetzt. Die Bildung der polymerisationsaktiven Spezies zeigt sich in einer Farbänderung.

##### 3.3.1. Ethylenpolymerisation

In einem 11-Autoklaven (Fa. b.a.r.) werden 500 ml Pentan bei einer Innentemperatur von 20 °C vorgelegt und mit 5 ml der Katalysatorlösung versetzt. Danach wird ein Ethylen-Druck von 10 bar angelegt und das Reaktionsgemisch eine Stunde bei 30 °C gerührt.

##### 3.3.2. Propylenpolymerisation

500 ml Propylen ('polymerization grade') werden in einen 11 Laborautoklaven (Fa. b.a.r.) einkondensiert und 30 Min mit 5 ml MAO (30 Massen-% in Toluol) bei 20 °C gerührt. Anschließend werden 5 ml der Katalysatorlösung mittels einer Druckbürette zugegeben, der Autoklav auf 60 °C thermostatiert und das Reaktionsgemisch eine Stunde bei 60 °C gerührt.

#### Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Phillips Petroleum Company, USA, danken wir für die finanzielle Unterstützung.

#### Literaturverzeichnis

- [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] W. Kaminsky, K. Külper, H.-H. Brintzinger und F.R.W.P. Wild, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 507; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 507.
- [4] J.A. Ewen, L. Haspeslagh, J.L. Atwood und H. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.*, 109 (1987) 6544.
- [5] J.A. Ewen, R.L. Jones, A. Razavi und J.D. Ferrara, *J. Am. Chem. Soc.*, 110 (1988) 6255.
- [6] W. Spaleck, M. Antberg, V. Dolle, R. Klein, J. Rohrmann und A. Winter, *New J. Chem.*, 14 (1990) 499.
- [7] R.L. Halterman, *Chem. Rev.*, 92 (1992) 965.
- [8] J. Okuda, *Nachr. Chem. Tech. Lab.*, 41 (1993) 8.
- [9] R. Mülhaupt, *Nachr. Chem. Tech. Lab.*, 41 (1993) 1341.
- [10] W. Kaminsky, *Makromol. Chem.*, 145/146 (1986) 149.
- [11] B. Rieger, X. Mu, D.T. Mallin, M.D. Rausch und J.C.W. Chien, *Macromolecules*, 23 (1990) 3559.
- [12] A. Zambelli, C. Pellecchia und L. Oliva, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, 48/49 (1991) 297.
- [13] L. Cavallo, G. Guerra, M. Vacatello und P. Corradini, *Macromolecules*, 24 (1991) 178.
- [14] J.R. Hart und A.K. Rappe, *J. Am. Chem. Soc.*, 115 (1993) 6159.
- [15] B. Rieger, G. Jany, R. Fawzi und M. Steinmann, *Organometallics*, 13 (1994) 647.
- [16] W. Spaleck, F. Küber, A. Winter, J. Rohrmann, B. Bachmann, M. Antberg, V. Dolle und E.F. Paulus, *Organometallics*, 13 (1994) 954.
- [17] U. Stehling, J. Diebold, R. Kirsten, W. Röhl und H.-H. Brintzinger, *Organometallics*, 13 (1994) 964.
- [18] R. Zenk, *Dissertation*, Universität Bayreuth, 1994.
- [19] G. Erker, R. Nolte, Y.-J. Tsay und C. Krüger, *Angew. Chem.*, 101 (1989) 642; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 28 (1989) 628.
- [20] G. Erker, R. Nolte, R. Aul, S. Wilker, C. Krüger und R. Noe, *J. Am. Chem. Soc.*, 113 (1991) 7594.
- [21] G. Erker und B. Temme, *J. Am. Chem. Soc.*, 114 (1992) 4004.
- [22] G. Erker und C. Fritze, *Angew. Chem.*, 104 (1992) 204; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 31 (1992) 199.
- [23] G. Erker, M. Aulbach, C. Krüger und S. Werner, *J. Organomet. Chem.*, 450 (1993) 1.
- [24] S.J. Palackal, *Dissertation*, Universität Bayreuth, 1991.
- [25] A. Razavi und J.L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.*, 115 (1993) 7529.
- [26] N. Ishihara, T. Seimiya, M. Kuramoto und M. Uoi, *Macromolecules*, 19 (1986) 2465.
- [27] N. Ishihara, M. Kuramoto und M. Uoi, *Macromolecules*, 21 (1988) 3356.
- [28] T.E. Ready, R.O. Day, J.C.W. Chien und M.D. Rausch, *Macromolecules*, 26 (1993) 5822.
- [29] M.A. Schmid, H.G. Alt und W. Milius, *J. Organomet. Chem.*, 501 (1995) 101.
- [30] R.N. Biagioni, I.M. Larkovic, J. Skelton und J.B. Hartung, *Organometallics*, 9 (1990) 547.
- [31] R.D. Rogers, M.M. Benning, L.K. Kurihara, K.J. Moriarty und M.D. Rausch, *J. Organomet. Chem.*, 293 (1985) 51.
- [32] C. Kowala, P.C. Wailes, H. Weigold und J.A. Wunderlich, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1974) 993.
- [33] W. Spaleck, M. Antberg, J. 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.