

Syndiospezifische Polymerisation von Propylen: Synthese CH₂- und CHR-verbrückter fluorenylhaltiger Ligandvorstufen für Metallocenkomplexe des Typs (C₁₃H_{8-n}R_nCHR-C₅H₄)ZrCl₂ (n = 0, 2; R = H, Alkyl; R' = H, Hal)

Helmut G. Alt^{*}, Roland Zenk

Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität Bayreuth, Postfach 10 12 51, D-95 140 Bayreuth, Germany

Eingegangen 19 April 1996

Abstract

A convenient new one-pot synthesis makes accessible CH₂- and CHR-bridged ligand precursors of the general formula C₁₃H_{8-n}R_nCHRC₅H₅ (n = 0, 2; R = H, Alkyl; R' = H, Alkyl, Hal). From these the syndiospecific zirconocene catalysts (C₁₃H_{8-n}R_nCHR-C₅H₄)ZrCl₂ (n = 0, 2; R = H, Me; R' = H, Br) for the polymerization of propylene can be prepared.

Zusammenfassung

Eine neue Eintopfreaktion erschließt den Zugang zu CH₂- und CHR-verbrückten Ligandenvorstufen des Typs C₁₃H_{8-n}R_nCHRC₅H₅ (n = 0, 2; R = H, Alkyl; R' = H, Alkyl, Hal). Diese eignen sich für die Synthese syndiospezifischer Zirkonocendichloridkomplexe (C₁₃H_{8-n}R_nCHR-C₅H₄)ZrCl₂ (n = 0, 2; R = H, Me; R' = H, Br) für die Propylenpolymerisation.

Keywords: Zirconium; Fluorenyl; Syndiotactic polypropylene; Catalysis; Polymerization

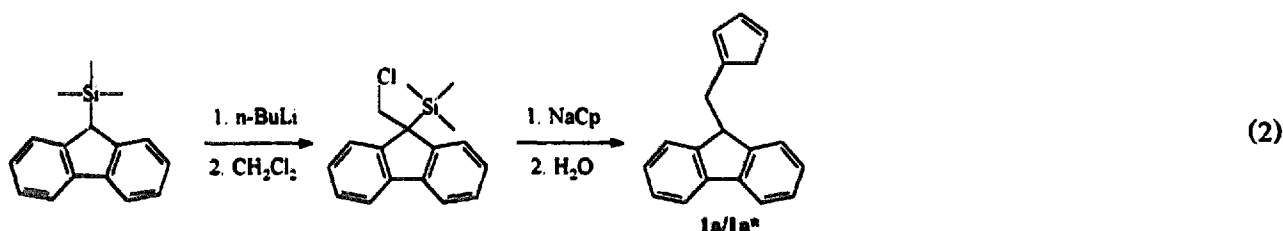
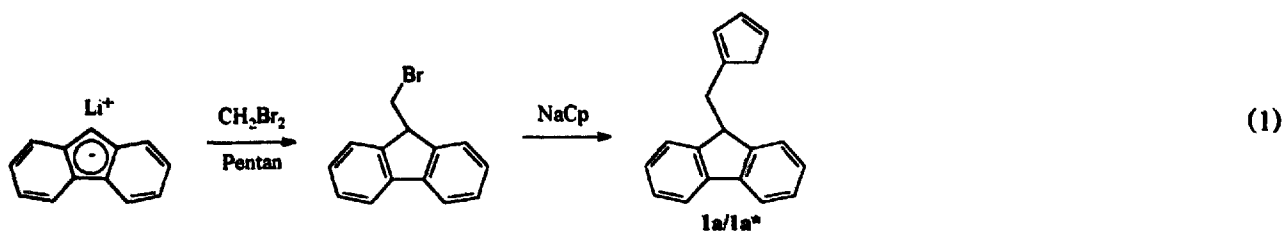
1. Einleitung

C_s-symmetrische Metallocenkomplexe des Typs (C₁₃H₈CR₂C₅H₄)MCl₂ (R = Me, Ph; M = Zr, Hf) eignen sich in Gegenwart bestimmter Cokatalysatoren wie MAO für die syndiospezifische Polymerisation von Propylen und anderen α-Olefinen [1–4]. Wir haben vor kurzem gezeigt, wie die katalytischen Eigenschaften dieser Metallocenkomplexe durch Substituenten in den Positionen 2 und 7 [5] bzw. 3 und 4 [6] des Fluorenylidenfragmentes sowie durch Variation der Brücke [7] beeinflusst werden können. Die bisher beschriebenen Metallocene [1–7] sind über die Fulvenroute relativ leicht zugänglich. Wesentlich schwieriger ist es, die in

der Brücke unsubstituierten analogen Komplexe zu synthetisieren. Dabei zählt gerade der Zirkoniumkomplex (C₁₃H₈)CH₂(C₅H₄)ZrCl₂, den Palackal erstmals synthetisiert hat, zu den besten der bisher bekannten Metallocenkatalysatoren für die syndiospezifische Propylenpolymerisation [8]. Da unsubstituiertes Fulven eine wenig stabile und in größeren Mengen relativ schwer erhältliche Substanz ist [9], scheidet in diesem Fall bei der Synthese des organischen Liganden die herkömmliche Fulvenmethode [2,10] aus. Für die Ligandenvorstufe **1a/1a'** gab es bislang zwei zeitaufwendige und in der Praxis schwierig durchführbare Synthesewege (1) und (2) [8,11].

Als problematisch erwies sich dabei vor allem die Bildung von Nebenprodukten, die u. a. auf die relativ hohe Acidität des Wasserstoffatoms in Position 9 des Fluorens zurückzuführen ist. Beispiele hierfür gibt Abb. 1.

^{*} Corresponding author.



Außerdem stellt die Methylenbrücke nur einen geringen sterischen Schutz gegen die Dimerisierung des empfindlichen Cyclopentadienylrestes dar. Die Ligandenvorstufe **1a/1a*** konnte in der Regel nicht rein erhalten werden und fiel als zähes gelbes Öl an.

2. Ergebnisse und Diskussion

Im Folgenden wird die Entwicklung einer neuartigen einstufigen Synthese vorgestellt, die aufgrund ihrer hohen Ausbeuten und der Vermeidung von Nebenprodukten geeignet ist, auch teure substituierte Fluorene zu den entsprechenden methylenverbrückten Ligandenvorstufen umzusetzen.

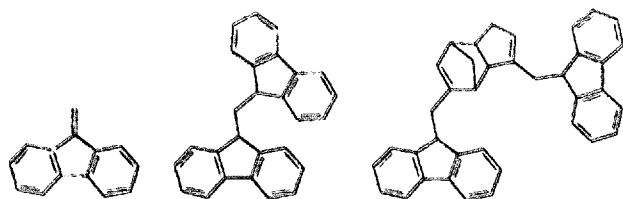


Abb. 1. Nebenprodukte bei den herkömmlichen Synthesewegen von **1a/1a***.

2.1. Vereinfachte Synthese CH_2 -verbrückter Ligandenvorstufen

Fluorenyllithium reagiert mit 6-Dimethylaminofulven in Tetrahydrofuran unter Eliminierung von Dimethylamin zu einer tiefroten Lösung. Im intermediär entstehenden fulvenoiden Monoanion, das für die intensive Farbe verantwortlich ist, ist das empfindliche Cyclopentadienylsystem als Lithiumsalz stabilisiert. Auf diese Weise ist es möglich, die Doppelbindung zwischen dem Fluorenylidenfragment und dem Methinkohlenstoff quantitativ durch achtstündiges Erhitzen mit Lithiumaluminiumhydrid zu reduzieren. Als Produkt wird das

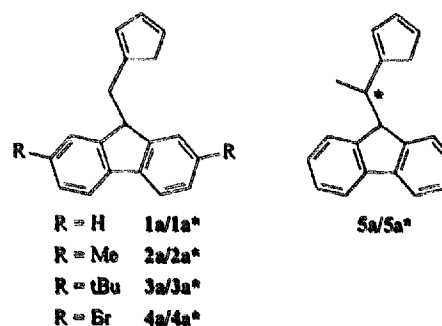
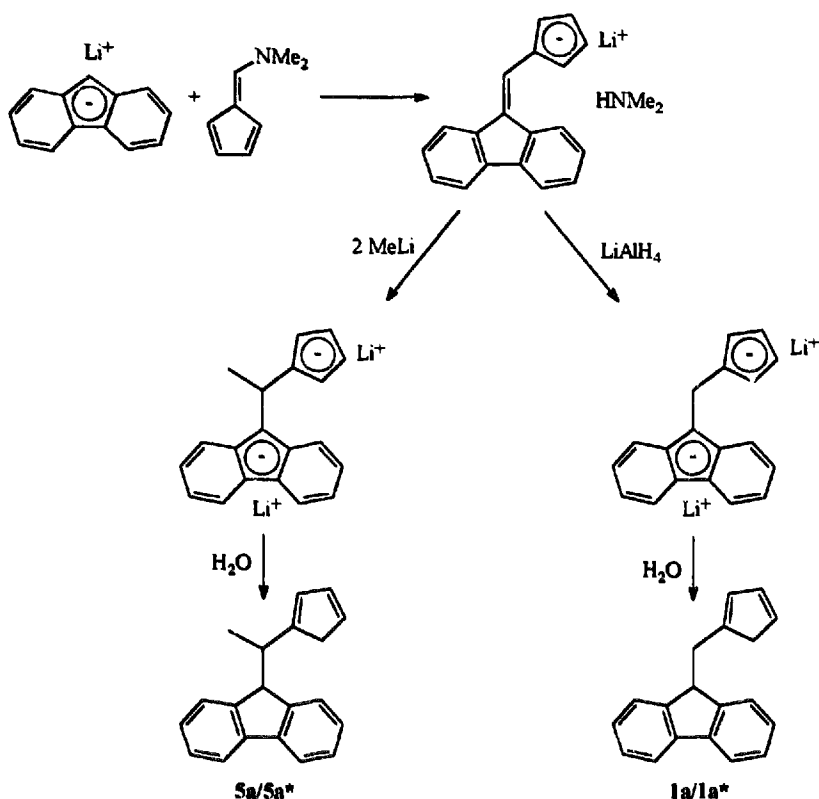


Abb. 2. Überblick über die nach der neuen Methode synthetisierten Ligandenvorstufen.

Dilithiumsalz der gewünschten Ligandenvorstufe **1a/1a*** gebildet. Andere Reduktionsmittel, wie

Lithium-, Natrium- oder Calciumhydrid oder Boran-Tetrahydrofuran, erwiesen sich als ungeeignet.



(3)

Zur Isolierung des Kohlenwasserstoffs ist zu beachten, daß die Temperatur bei der sehr stark exotherm verlaufenden Hydrolyse und bei den anschließenden Extraktions- und Evaporationschritten möglichst niedrig bleibt, um die Dimerisierung des sterisch nicht sehr abgeschirmten Cyclopentadienylfrag-

mentes zu unterdrücken. Aus Pentan kristallisiert **1a/1a*** als blaßgelber Feststoff in hoher Reinheit aus.

Die Methode ist darüber hinaus gut geeignet, Ligandenvorstufen zu synthetisieren, die eine Alkylgruppe am Brückenkohlenstoff tragen und über die Fulvenmethode ebenfalls schwer zugänglich sind. Stellvertre-

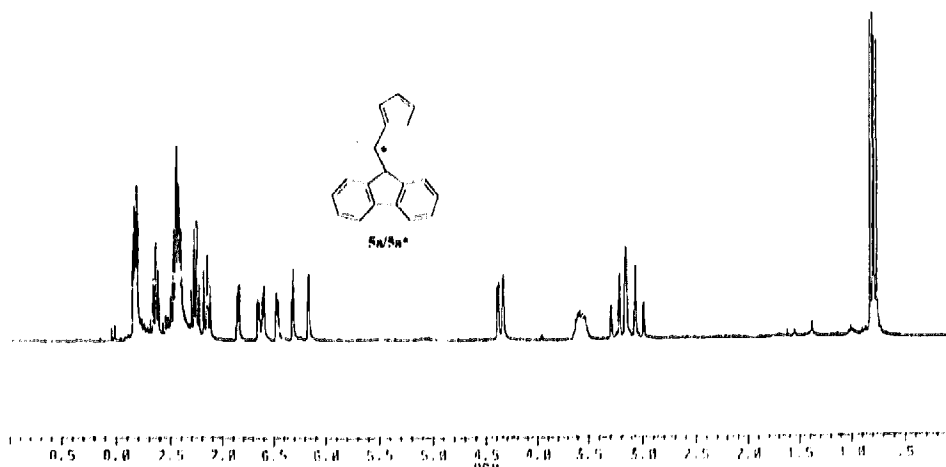
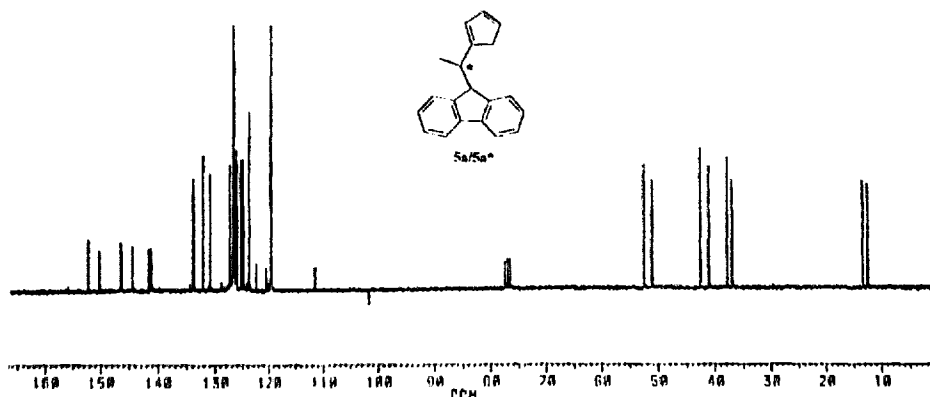


Abb. 3. ¹H-NMR **5a/5a***.

Abb. 4. ^{13}C -NMR 5a/5a*.Tabelle 1
 ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten der Ligandenvorstufen 1a/1a*–5a/5a* (δ -Werte in ppm)

Nr.	^1H -NMR	^{13}C -NMR
1a/1a* 55/45	2.90/3.08 (m, 2H), 3.02/3.10 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 7.5 Hz, 2 H), 4.22/4.25 (t, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 7.5 Hz, 1 H), 6.12/6.25 (m, 1 H, olefin. C_3H_3), 6.33–6.37/6.49–6.57/6.59–6.63 (m, 2H, olefin. C_3H_3), 7.32–7.39 (m, 2 H), 7.41–7.51 (m, 4 H), 7.80–7.85 (m, 2 H)	33.9 ($-\text{CH}_2-\text{C}_3\text{H}_3$), 34.4 ($-\text{CH}_2-\text{C}_3\text{H}_3$), 41.2 ($\text{C}_4\text{H}_3\text{CH}_2$), 43.6 ($\text{C}_4\text{H}_3\text{CH}_2$), 46.6 (9-CH), 47.6 (9-CH), 119.7, 119.7, 124.5, 124.6, 126.6, 126.7, 126.9, 127.0, 128.6, 129.1, 131.0, 132.2, 133.9, 134.5, 140.8, 140.8, 144.6, 146.4, 147.0, 147.1
2a/2a* 69/31	2.45/2.46 (s, 6 H), 2.89/3.07 (m, 2 H), 2.96/3.05 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 6.9 Hz, 2 H), 4.10/4.13 (t, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 6.9 Hz, 1 H), 6.10/6.22 (m, 1 H, olefin. C_3H_3), 6.30–6.36/6.45–6.63 (m, 2 H, olefin. C_3H_3), 7.22 (s, 2 H), 7.17–7.25 (m, 2 H), 7.60–7.67 (m, 2 H)	21.7 (CH_3), 34.1 ($-\text{CH}_2-\text{C}_3\text{H}_3$), 34.6 ($-\text{CH}_2-\text{C}_3\text{H}_3$), 41.2 ($\text{C}_4\text{H}_3\text{CH}_2$), 43.6 ($\text{C}_4\text{H}_3\text{CH}_2$), 46.3 (9-CH), 47.3 (9-CH), 119.1, 119.1, 125.2, 125.4, 127.7, 127.7, 128.5, 128.9, 131.0, 132.3, 133.8, 134.7, 135.9, 135.9, 128.3, 128.3, 146.8, 147.2, 147.3
3a/3a* 73/27	1.34/1.35 (s, 18 H), 2.88/2.97 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 7.5 Hz, 2 H), 2.92/3.05 (m, 2 H), 4.07/4.10 (t, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 7.5 Hz, 1 H), 6.07/6.18 (m, 1 H, olefin. C_3H_3), 6.29–6.34/6.44–6.49/6.51–6.56/6.62–6.66 (m, 2 H, olefin. C_3H_3), 7.35 (s, 2 H), 7.33–7.40 (m, 2 H), 7.59–7.65 (m, 2 H)	31.54 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 31.57 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.8 ($-\text{CH}_2-\text{C}_3\text{H}_3$), 35.0 ($-\text{CH}_2-\text{C}_3\text{H}_3$), 41.3 ($\text{C}_4\text{H}_3\text{CH}_2$), 43.6 ($\text{C}_4\text{H}_3\text{CH}_2$), 46.7 (9-CH), 48.0 (9-CH), 118.9, 118.9, 121.6, 121.7, 123.8, 123.9, 128.7, 129.3, 131.1, 132.4, 133.9, 134.7, 138.2, 138.2, 141.3, 145.2, 147.0, 147.1, 147.2, 149.2, 149.4
4a/4a* 56/44	2.76/3.80 (m, 2 H), 2.83/2.94 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 6.8 Hz, 2 H), 4.01/4.03 (t, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 6.8 Hz, 1 H), 5.99/6.13 (m, 1 H, olefin. C_3H_3), 6.24–6.30/6.38–6.51 (m, 2 H, olefin. C_3H_3), 7.46 (s, 2 H), 7.42–7.52 (m, 4 H)	33.6 ($-\text{CH}_2-\text{C}_3\text{H}_3$), 34.0 ($-\text{CH}_2-\text{C}_3\text{H}_3$), 41.3 ($\text{C}_4\text{H}_3\text{CH}_2$), 43.6 ($\text{C}_4\text{H}_3\text{CH}_2$), 46.5 (9-CH), 47.5 (9-CH), 120.9, 121.0, 121.0, 121.1, 127.8, 128.0, 129.3, 129.7, 130.3, 130.3, 131.4, 132.2, 134.0, 134.5, 138.7, 138.8, 143.5, 145.0, 148.6, 148.7
5a/5a* 56/44	0.76/0.79 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 6.9 Hz, 3 H), 2.96–3.30 (m, 4 H), 3.48–3.65 (m, 2 H), 4.33/4.38 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 3.6 Hz, 1 H), 6.1/6.31 (m, 1 H, olefin. C_3H_3), 6.43–6.48/6.56–6.66/6.81–6.86 (m, 2 H, olefin. C_3H_3), 7.09–7.18 (m, 1 H), 7.20–7.29 (m, 1 H), 7.35–7.48 (m, 3 H), 7.57–7.65 (m, 1 H), 7.76–7.85 (m, 2 H)	12.5 (CH_3), 13.4 (CH_3), 37.0, 37.8, 41.1, 42.6, 51.0 (9-CH), 52.2 (9-CH), 119.5, 119.6, 119.6, 120.6, 122.6, 123.9, 125.1, 125.4, 126.2, 126.4, 126.5, 126.6, 126.8, 126.9, 126.9, 126.9, 127.0, 127.4, 131.0, 132.2, 139.9, 134.0, 141.4, 141.4, 141.7, 147.8, 144.6, 144.6, 146.4, 146.6, 150.4, 152.4

Tabelle 2
 ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten der Zirkonocenkomplexe 1b and 4b (δ -Werte in ppm)

Nr.	^1H -NMR	^{13}C -NMR
1b	4.73 (s, 2 H), 5.65 (t, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 2.6 Hz, 2 H), 6.20 (t, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 2.6 Hz, 2 H), 7.35 (t, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 8.5 Hz, 2 H), 7.50 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 8.5 Hz, 2 H), 7.57 (t, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 8.5 Hz, 2 H), 8.10 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 8.5 Hz, 2 H)	24.2 (CH_2), 105.3 (9-CH), 123.0, 127.7, 125.9, 129.6 ^a
4b	4.60 (s, 2 H), 5.68 (m, 2 H, C_3H_3), 6.34 (m, 2 H, C_3H_3), 7.60 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 2.8 Hz, 2 H), 7.64 (dd, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 2.8/ $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 9.0 Hz, 2 H), 7.90 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 9.0 Hz, 2 H)	n.b. ^a

^a Schwerlöslich in CDCl_3 , ^{13}C -NMR-Spektren z. T. unvollständig.

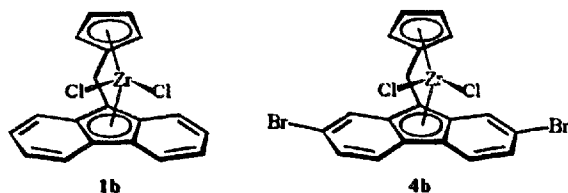


Abb. 5. Übersicht über die neuen Zirkonocendichloridkomplexe.

tend für diese Gruppe wurde das primär entstehende Monoanion mit zwei Äquivalenten Methyllithium in Ether versetzt und acht Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach analoger Aufarbeitung erhält man **5a/5a'** in hoher Reinheit und guter Ausbeute (Abb. 2).

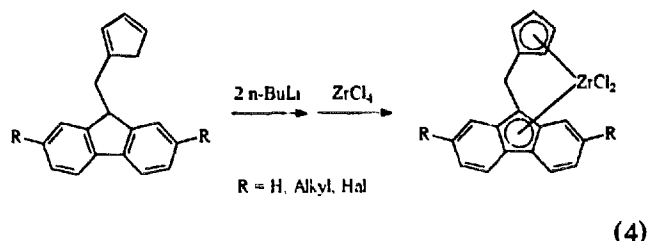
Die Abbn. 3 und 4 zeigen die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **5a/5a'**. Die Ligandenvorstufen liegen in der Regel als Gemisch zweier Isomere vor, die sich durch die Anordnung der Doppelbindungen im Fünfring unterscheiden. Genau genommen handelt es sich jeweils um ein Enantiomerenpaar jedes Doppelbindungsisomeren, da das Molekül ein chirales Brückenkohlenstoffatom besitzt. Das Verhältnis der beiden Isomere kann beispielsweise durch Integration der Signale bei 4.35 ppm ermittelt werden und wurde in Tabelle 1 unter der jeweiligen Verbindungsnummer angegeben. In Abb. 3 erkennt man die beiden Dubletts bei 0.76 und 0.79 ppm für die Methylgruppen von **5a/5a'**, die Methylengruppen als Multiplett höherer Ordnung bei etwa 3.15 ppm und die beiden Dubletts für die Wasserstoffatome in Position 9 des Fluorenylrestes bei 4.33 und 4.38 ppm. Die olefinischen Resonanzen des Diensystems erscheinen zwischen 6.1 und 6.9 ppm, die aromatischen Protonen als schlecht aufgelöste und sich stark überlagernde Multipletts zwischen 7.1 und 7.9 ppm.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum (Abb. 4) sind — abgesehen vom Lösungsmittelsignal — exakt 40 Signale zu sehen: jeweils 20 für jedes Isomer. Die Methylgruppen erscheinen bei 12.5 und 13.4 ppm, die Signale für das Methylenkohlenstoffatom des Fünfrings bei 37.0 und 37.8 ppm und die des Brückenkohlenstoffs bei 41.1 und 42.6 ppm. Die Signale des Kohlenstoffatoms in Position 9 des Fluorenylrestes erscheinen bei 51.0 bzw. 52.2 ppm. Die tertiären Kohlenstoffatome des Diensystems und

des aromatischen Ringsystems liegen teilweise so dicht beieinander, daß sie mit dem 300 MHz-Gerät gerade noch aufgelöst werden können.

2.2. Synthese der Katalysatorvorstufen

Die Zirkonocendichloridkomplexe **1b** und **4b** (Abb. 5) wurden auf ähnlichem Weg synthetisiert wie die von uns vor kurzem veröffentlichten substituierten Analoga [5,6] und — nach Aktivierung mit MAO — zur Polymerisation von flüssigem Propylen verwendet. Zum Vergleich sind in Tabelle 2 die isopropylidenverbrückten analogen Komplexe gegenübergestellt.



2.3. Polymerisation von Propylen und Vergleich der katalytischen Eigenschaften

Die Komplexe **1b** and **4b** wurden mit MAO aktiviert und zur Polymerisation von flüssigem Propylen bei 60°C herangezogen (siehe Tabelle 3). Alle getesteten Katalysatoren produzieren jeweils syndiotaktisches Polypropylen mit hohem Anteil an racemischen Diaden. Erste Untersuchungen der Polypropylenproben ergaben, daß die methylenverbrückten Derivate etwas höhere Aktivität besitzen als die analogen isopropylidenverbrückten Katalysatoren. Das Molekulargewicht des Polypropylens beträgt bei den bromfreien Katalysatoren etwa 82 000 g mol⁻¹, bei den bromhaltigen Komplexen liegt es etwas niedriger; im Gegensatz dazu bewirken Phenylsubstituenten am Brückenkohlenstoff eine drastische Steigerung der Molmasse des Polypropylens [5,6,10]. Der Einfluß der Bromatome auf das

Tabelle 3
Vergleich von methylen- und isopropylidenverbrückten syndiospezifischen Zirkoniumkatalysatoren

Komplex ^a	Nr.	Aktivität (kg PP (mmol Kat. h) ⁻¹)	T _{i,max} ^b (°C)	M _n (kg mol ⁻¹)	T _{m2} ^c (°C)	r ^d (%)
H	1b	41.5	59.2	82	n.b.	93.5
2,7-Br ₂	4b	40.3	61.0	73	136.6	95.2
H	[10]	33.5	59.9	82	135.0	94.6 [10]
2,7-Br ₂	[5]	26.8	58.9	60	131.0	90.5

^a Die ersten beiden Komplexe besitzen eine Methylenbrücke, die letzten beiden Komplexe eine *iso*-Propylidenbrücke; die Kürzel geben Position und Art der Substituenten am Fluorenylidenfragment an; ^b T_{i,max} = maximale Temperatur während der Polymerisation; ^c Maximum des endothermen Schmelzpeaks beim zweiten Aufheizevorgang (DSC); ^d r(%) = 1/2mr + rr, mr = mrrm + mrrr + rrrm + rrrr, rr = mrrm + mrrr + rrrr [1].

Schmelzverhalten des Polymeren konnte noch nicht schlüssig erklärt werden: einmal führen die Bromsubstituenten offensichtlich zu einer Erniedrigung, im anderen Fall zu einer leichten Erhöhung des Schmelzpunktes des Polymeren.

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 bei den ¹H-NMR-Spektren auf das Restprotonensignal des Lösungsmittels ($\delta = 7.24$ für Chloroform-*d*₁), für ¹³C-NMR-Spektren auf das Lösungsmittelsignal ($\delta = 77.0$ für Chloroform-*d*₁).

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 min bei 50 °C (Startphase), 5 K min⁻¹ (Aufheizphase), 15 min bei 310 °C (Plateauphase). Die Retentionszeit wurde jeweils in Sekunden angegeben.

3.4. Allgemeine Synthesevorschrift für Ligandenvorstufen des Typs $C_{11}H_{9-n}R'_nCHRC_3H_5$ ($n = 0, 2$; $R = H, Me$; $R' = H, Alkyl, Hal$) (1a** / **1a'** – **5a** / **5a'**)**

5.0 g Fluoren oder substituiertes Fluoren werden in 200 ml Tetrahydrofuran gelöst oder suspendiert und mit der stöchiometrischen Menge *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan) umgesetzt. Nach zwei Stunden wird ein Äquivalent 6-Dimethylaminofulven zugegeben und nochmals fünf Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das entstandene tiefrote Monolithiumsalz wird im Falle von

$R = H$ mit zwei Äquivalenten Lithiumaluminiumhydrid, für $R = Me$ mit zwei Äquivalenten Methyllithium versetzt und acht bis zehn Stunden unter Rückfluß erhitzt. Zur Aufarbeitung wird das Produkt sehr langsam in stark gerührtes Eiswasser getropft. Alternativ kann man den Reaktionskolben mit Trockeneis–Ethanol kühlen und langsam eine Lösung von verdünnter Salzsäure in Tetrahydrofuran zutropfen. Die Ausbeute steigt von 59 auf 72%, wenn die Temperatur während der Aufarbeitung möglichst niedrig gehalten wird.

3.4.1. 9-(1,3-Cyclopentadien-1-yl)methyl-9H-fluoren) und Isomer (**1a** / **1a'**)

Blaßgelbe Kristalle aus Pentan. GC 2052 s. MS, *m/e* 244 (M^+).

3.4.2. 9-(1,3-Cyclopentadien-1-yl)methyl(2,7-dimethyl-9H-fluoren) und Isomer (**2a** / **2a'**)

Blaßgelbe Kristalle aus Pentan. GC 2236 s. MS, *m/e* 272 (M^+).

3.4.3. 9-(1,3-Cyclopentadien-1-yl)methyl[2,7-bis(1,1-dimethylethyl)-9H-fluoren] und Isomer (**3a** / **3a'**)

Blaßgelbe Kristalle aus Pentan. GC 2645 s.

3.4.4. 9-(1,3-Cyclopentadien-1-yl)methyl(2,7-dibrom-9H-fluoren) und Isomer (**4a** / **4a'**)

Blaßgelbe Kristalle aus Ether. GC 2654 s. MS, *m/e* 402 (M^+).

3.4.5. 9-[1-(1,3-Cyclopentadien-1-yl)ethyl]-9H-fluoren und Isomer (**5a** / **5a'**)

Farblose Kristalle aus Pentan. GC 2103 s. MS, *m/e* 258 (M^+).

3.5. Allgemeine Synthesevorschrift für verbrückte Metallocenkomplexe des Typs $(C_{11}H_{9-n}R'_n)CHR(C_5H_4)ZrCl_2$ ($n = 2$; $R = H, Me$; $R' = H, Br$) (1b**, **4b**)**

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 in fester Form zugegeben. Es wird drei bis vier Stunden gerührt, anschließend das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand mit Methylenchlorid extrahiert. Die Kristallisation erfolgt — je nach Löslichkeit — bei –25 bzw. –78 °C.

3.5.1. Dichloro (η^{10} -2,4-cyclopentadien-1-ylidenmethyl-9H-fluoren-9-yliden)zirkonium (**1b**)

Rote Kristalle aus Methylenchlorid (–25 °C bzw. –78 °C). MS, *m/e* 404 (M^+).

3.5.2. Dichloro[η^{10} -2,4-cyclopentadien-1-ylidenmethyl(2,7-dibrom-9H-fluoren-9-yliden)]-zirkonium (4b)

Rote Kristalle aus Methylenchlorid (-78°C). MS, m/e 562 (M^+).

3.6. Durchführung der Polymerisationsversuche

Die Versuche wurden in einem 11 Büchi Labo-
routoklaven BEP 280 durchgeführt. Die Temperatur wurde über einen Thermostaten geregelt werden. Um ein zu starkes Aufheizen durch die exotherme Polymerisation zu vermeiden, mußte die Katalysatormenge sehr klein gewählt werden.

3.6.1. Vorbereitung des Katalysators

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

3.6.2. Substanzpolymerisation von Propylen

500 ml Propylen ('polymerization grade') wurde in den Reaktor einkondensiert, 15–30 min mit 10 ml MAO (30%) bei 20°C geführt 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 min auf 60°C gebracht. Um Fehler, die durch die Aufheizperiode entstehen, gering zu halten, wurde standardmäßig 120 min lang polymerisiert, gerechnet vom Zeitpunkt des Erreichens der Endtemperatur im Thermostaten. Die Polymerisation wurde durch Ablassen des unverbrauchten Propylens beendet.

3.7. Charakterisierung der Polypropylenproben

3.7.1. 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 Spektrometer Jeol EX 270 bei 110°C aufgenommen.

3.7.2. 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 folgen-

dem Temperaturprogramm gemessen: (1). Aufheizphase (20 K min^{-1}) von -40°C auf $+200^{\circ}\text{C}$, isotherme Phase (3 min) bei $+200^{\circ}\text{C}$, Abkühlphase (-20 K min^{-1}) auf -40°C ; (2). Aufheizphase (20 K min^{-1}) von -40°C auf $+200^{\circ}\text{C}$. Bei mehreren getrennten Schmelzpunkten wurde jeweils der 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 [12].

3.7.3. Viskosimetrie

Das Molekulargewicht der Polypropylenproben wurde mit einem Ubbelohde-Präzisionskapillarviskosimeter in *cis/trans*-Dekalin bei $(135 \pm 0.1)^{\circ}\text{C}$ bestimmt. Die Proben wurden vor der Messung im Vakuum getrocknet, in verschließbare Kölbchen eingewogen und innerhalb von drei bis vier Stunden bei $140-150^{\circ}\text{C}$ in einer genau abgemessenen Menge *cis/trans*-Dekalin gelöst. Unlösliche Bestandteile wurden heiß über Glaswolle abfiltriert. Für die Bestimmung von M_n 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 und der Phillips Petroleum Company (Bartlesville, OK, USA) für die finanzielle Unterstützung.

Literaturverzeichnis

- [1] J.A. Ewen, R.L. Jones, A. Razavi und J.D. Ferrara, *J. Am. Chem. Soc.*, **110** (1988) 6255.
- [2] A. Razavi und J.D. Ferrara, *J. Organomet. Chem.*, **435** (1992) 299.
- [3] G.S. Herrmann, H.G. Alt und M.D. Rausch, *J. Organomet. Chem.*, **401** (1991) C5.
- [4] A. Winter, J. Röhrmann, M. Amberg, V. Dolle und W. Spaleck, *Ger. Offen. DE 3907964*.
- [5] H.G. Alt und R. Zenk, *J. Organomet. Chem.*, **522** (1996) 39.
- [6] H.G. Alt, R. Zenk und W. Milius, *J. Organomet. Chem.*, **514** (1996) 257.
- [7] H.G. Alt und R. Zenk, *J. Organomet. Chem.*, **518** (1996) 7.
- [8] S.J. Palackal, *Dissertation*, Universität Bayreuth (1991).
- [9] H. Schaltegger, M. Neuenschwander und D. Meuche, *Helv. Chim. Acta*, **48** (1965) 955.
- [10] A. Winter, J. Röhrmann, M. Amberg, V. Dolle und W. Spaleck, *Ger. Offen. DE 3907965; Chem. Abstr.*, **114** (1991) 165103w.
- [11] S.J. Palackal, Universität Bayreuth, persönl. Mitteilung, 1992.
- [12] J.A. Ewen, M.J. Elder, R.L. Jones, S. Curtis und H.N. Cheng, in T. Keii und K. Soga (Hrsg.), *Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. 56, *Catalytic Olefin Polymerization* Kodansha und Elsevier, Tokyo und Amsterdam, 1990, S. 439.