

Preliminary communication

Untersuchungen von Polymerisations- und Metathesereaktionen, XXII. Darstellung und katalytische Reaktionen von substituierten Titanocendichloriden

Heinrich Lang ^{a,*}, Sabine Blau ^a, Andreas Muth ^a, Karin Weiss ^{b,*}, Ute Neugebauer ^b

^a Ruprecht-Karls-Universität, Anorganisch-Chemisches Institut, Im Neuenheimer Feld 270, D-69120 Heidelberg, Deutschland

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

Eingegangen den 20. Juni 1994, in revidierter Form den 17. November 1994

Abstract

The synthesis of Me₃Si or Me₂HSi substituted doubly bridged cyclopentadiene systems [(Me₂Si)₂(C₅H₃R')(C₅H₃R)] (**1a**: R = R' = H; **1b**: R = R' = SiMe₃; **1c**: R = H, R' = SiMe₃; **1d**: R = SiMe₃, R' = SiMe₂H) derived from 2,2,8,8-tetramethyl-2,8-disilatricyclo [7.3.0.0^{3,7}]dodeca-3,5,9,11-tetraene is discussed. The reaction of **1** with ⁿBuLi yields the mono lithiated compounds Li[(Me₂Si)₂(C₅H₃R')(C₅H₂R)] (**2**). **2** forms with 0.5 equivalents of TiCl₄ (**3**) the appropriate titanocene-dichlorides [(Me₂Si)₂(C₅H₃R')(η⁵-C₅H₂R)]₂TiCl₂ (**4**). The analogous reaction of **2** with equimolar amounts of (η⁵-C₅H₄SiMe₃)TiCl₃ (**5**) affords the titanocene-dichlorides [(Me₂Si)₂(C₅H₃R')(η⁵-C₅H₂R)(η⁵-C₅H₄SiMe₃)TiCl₂ (**6**) in excellent yields. Dilithiated **1a** reacts with two equivalents of (η⁵-C₅H₄SiMe₃)TiCl₃ (**5**) to form the compound {μ-[(η⁵-C₅H₃)SiMe₂]₂[(η⁵-C₅H₄SiMe₃)TiCl₂]₂ (**8**) in which **1a** itself is part of two titanocene-dichloride moieties. Furthermore, the catalytical activity of compounds **4**, **6** and **8** is performed. It was found, that these metallocene complexes polymerize ethene, but do not react with propene; the copolymerization of ethene and propene with **4** as catalyst was successful. Molecular-Mechanics-Calculations were carried out.

Zusammenfassung

Die Synthese der Me₃Si- bzw. Me₂HSi-substituierten, doppelt verbrückten Cyclopentadien-Systeme [(Me₂Si)₂(C₅H₃R')(C₅H₃R)] (**1**), die sich von 2,2,8,8-Tetramethyl-2,8-disilatricyclo[7.3.0.0^{3,7}]dodeca-3,5,9,11-tetraen ableiten, wird diskutiert. Die Reaktion von [(Me₂Si)₂(C₅H₃R')(C₅H₃R)] (**1a**: R = R' = H; **1b**: R = R' = SiMe₃; **1c**: R = H, R' = SiMe₃; **1d**: R = SiMe₃, R' = SiMe₂H) mit ⁿBuLi führt zu den mono-lithiierten Verbindungen Li[(Me₂Si)₂(C₅H₃R')(C₅H₂R)] (**2**). **2** ergibt mit 0.5 Äquivalenten TiCl₄ (**3**) die entsprechenden Titanocendichloride [(Me₂Si)₂(C₅H₃R')(η⁵-C₅H₂R)]₂TiCl₂ (**4**). Die analoge Reaktion von **2** mit äquimolaren Mengen (η⁵-C₅H₄SiMe₃)TiCl₃ (**5**) ergibt die Titanocendichloride [(Me₂Si)₂(C₅H₃R')(η⁵-C₅H₂R)(η⁵-C₅H₄SiMe₃)TiCl₂ (**6**) in sehr guten Ausbeuten. In **6** liegt neben einem η⁵-C₅H₄SiMe₃-Liganden ein substituiertes, doppelt Me₂Si-verbrücktes Cyclopentadienyl-System vom Typ **1** vor. Mit di-lithiiertem **1a** reagiert der Komplex (η⁵-C₅H₄SiMe₃)TiCl₃ (**5**) zu Verbindung {μ-[(η⁵-C₅H₃)SiMe₂]₂[(η⁵-C₅H₄SiMe₃)TiCl₂]₂ **8**, in der **1a** zwei (η⁵-C₅H₄SiMe₃)TiCl₂-Fragmente verbrückt. Die katalytische Aktivität der Verbindungen **4**, **6** and **8** wird diskutiert. Es konnte gezeigt werden, daß diese Metallocene selektiv Ethen, nicht aber Propen polymerisieren; die Copolymerisation von Ethen und Propen mit **4** als Katalysator war erfolgreich. Molecular-Mechanics-Rechnungen wurden durchgeführt.

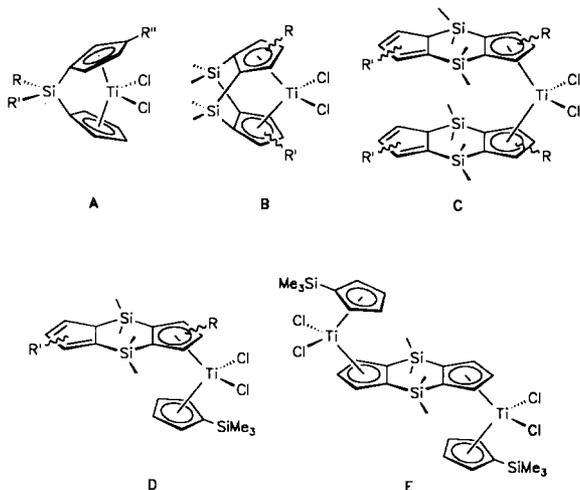
Keywords: Titanocenes; Ethene; Propene; Polymers; Copolymers; Metathesis

1. Einleitung

Zum Studium Kupfer(I)-unterstützter Organyl-Übertragungsreaktionen eignen sich monomere und somit wohldefinierte Organo-Kupfer(I)-Verbindungen,

* Corresponding authors.

die z.B. durch Umsetzung von Bis(alkinyl)-Titanocenen der Form $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}-\text{L}_2\text{Ti}-\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$ (L = substituiertes Cyclopentadienyl) mit Organo-Kupfer(I)-Verbindungen, $1/n[\text{Cu}^1\text{R}]_n$ (R = einbindiger organischer Rest), zugänglich sind [1]. Um die Stereoselektivität derartiger Organyl-Übertragungsreaktionen zu untersuchen, haben wir Bis(alkinyl)-Titanocene aus Titanocendichloriden des Typs **A–E** synthetisiert.

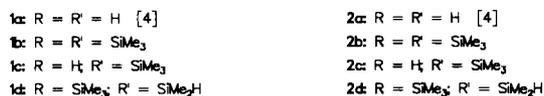
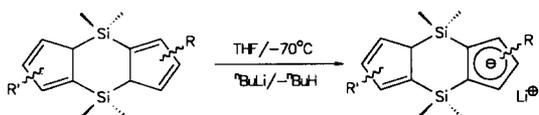


Als Metallocendichloride eines Metalles der IVten Gruppe sind die Komplexe **A–E** jedoch auch potentielle Katalysatoren der Ziegler-Natta-Reaktion zur Polymerisation α -ständiger Olefine [2].

Wir berichten hier über die Darstellung von Verbindungen der Form **C**, **D** und **E** und deren Katalyseigenschaften.

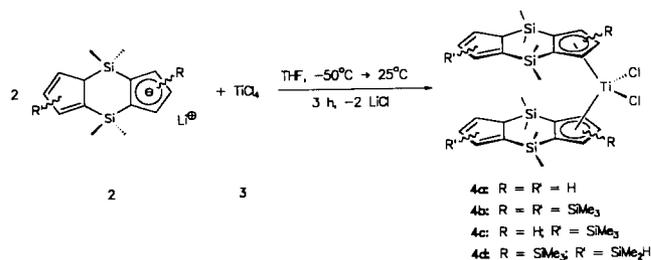
2. Ergebnisse und Diskussion

Bei der Darstellung siliciumverbrückter, ringsubstituierter Cyclopentadiene der Form $(\text{R})(\text{R}')\text{Si}[\text{C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_3)_2][\text{C}_5\text{H}_5]$ durch Umsetzung von $\text{Li}[\text{C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_3)_2]$ mit $(\text{R})(\text{R}')\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{Cl})$ konnten wir 2,2,8,8-Tetramethyl-2,8-disilatricyclo[7.3.0.0^{3,7}]dodeca-3,5,9-11-tetraen (**1a**) [3–7] als Nebenprodukt isolieren. Ausgehend von **1a** lassen sich die Verbindungen **1b–1d** darstellen. Die Mono-Lithiierung von **1** gelingt durch Reaktion mit $n\text{BuLi}$ in THF bei -70°C unter Ausbildung der Verbindungen **2a–2d**.



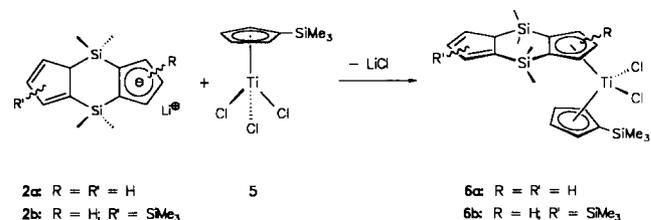
Bringt man die Mono-Lithiumsalze **2** mit 0.5 Äquivalenten TiCl_4 (**3**) in THF bei -50°C zur Reaktion, so

bilden sich tiefrote Lösungen, aus denen die Titanocene **4** isoliert werden können.



Nach Filtration durch Kieselgur mit *n*-Pentan (**4b**, **4d**) bzw. CH_2Cl_2 (**4a**, **4c**) werden die Komplexe **4** analysenrein erhalten. Während die Komplexe **4a** und **4c** kristallin anfallen, sind **4b** und **4d** von wachsartiger Konsistenz.

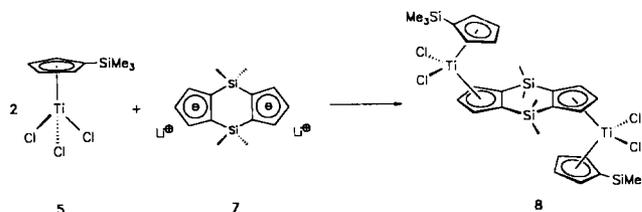
Durch Umsetzung der Mono-Lithiumsalze **2a** bzw. **2b** mit äquimolaren Mengen $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)\text{TiCl}_3$ (**5**) in THF sind die Titanocendichloride **6** zugänglich, in denen zwei unterschiedlich substituierte Cyclopentadienyl-Liganden an das Titanatom η^5 -koordinieren.



Nach Filtration durch Kieselgel mit Et_2O und anschließender Kristallisation aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Pentan bei -30°C können die Komplexe **6** als tiefrote Feststoffe isoliert werden, die sich in THF oder CH_2Cl_2 sehr gut lösen.

Während die Komplexe **6** als Pulver nur geringe Luftempfindlichkeit zeigen, wird in Lösung bereits nach wenigen Tagen Zersetzung zu nicht näher charakterisierten Produkten beobachtet.

Bringt man dagegen zwei Äquivalente $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)\text{TiCl}_3$ (**5**) unter analogen Reaktionsbedingungen mit $\text{Li}_2[(\text{Me}_2\text{Si})(\text{C}_5\text{H}_3)_2]$ (**7**) [4] zur Reaktion, so wird Verbindung **8** gebildet. Die Reinigung von **8** gelingt durch Filtration durch Kieselgel und nachfolgende Kristallisation aus CH_2Cl_2 .



Die Verbindungen **4**, **6** und **8** sind spektroskopisch (IR, ^1H -, ^{13}C -NMR, MS) vollständig charakterisiert. In den Komplexen vom Typ **C** und **D** kann das Ligandensystem **1** durch seine Abwinkelung im zentralen Ring

konkav und/oder konvex relativ zum Titanatom angeordnet sein (Schema 1). Durch Kombination von Molecular-Mechanics-Berechnungen [8] und spektroskopische Beobachtungen konnte in ersten Betrachtungen gezeigt werden, daß die in Schema 1 wiedergegebenen Möglichkeiten der Anordnung der Liganden **1** am TiCl_2 -Baustein für die Verbindungen **4** und **6** in Lösung nebeneinander realisiert sind.

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Verbindungen **4** und **6** zeigen zwei unterschiedliche Signalsätze für die Protonen der unkomplexierten Cyclopentadienyl-Einheiten im Verhältnis 4:1 (konvex:konkav). Die molekülmechanische Konformationsanalyse [9] der in Schema 1 aufgeführten möglichen Isomeren liefert ein Konformerenverhältnis in der Gasphase von 7% (**I**: konkav–konkav) zu 26% (**II**: konkav–konvex) zu 67% (**III**: konvex–konvex). Die für die Gasphase berechneten Werte entsprechen annähernd dem in Lösung beobachteten Protonenverhältnis.

3. Katalytische Reaktionen

Bereits 1957 konnten Natta [11] und Breslow [12] nachweisen, daß $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ mit Aluminiumalkylen oder Aluminiumalkylhalogeniden als Cokatalysatoren Ethen polymerisieren. Erst durch den Einsatz von Methylaluminoxan (MAO) als Cokatalysator [13,14] erhielten Sinn und Kaminsky mit $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{MCl}_2$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}$) hohe Produktivitäten bei der Ethenpolymerisation. Mit Propen entstanden ataktische Polymere.

Im Rahmen unserer Arbeiten wurde das Polymerisationsverhalten der Titanocendichloride **4**, **6** und **8** gegenüber Ethen und Propen untersucht. Dabei wurde jeweils MAO in geringeren Mengen als üblich als Cokatalysator zugesetzt ($\text{Ti}:\text{Al} = 1:290$). Die Katalysatoren **4**, **6** und **8** polymerisieren Ethen zu hochmolekularem Polyethylen (10 bar, 30°C , Toluol). Die Produktivitäten liegen im Bereich von 300–370 kg PE/mol Ti · h (PE = Polyethylen; Tabelle 1).

Die Umsetzungen der Titanocendichlorid-Komplexe **4**, **6** bzw. **8** mit Propen liefern dagegen (Temp. $50\text{--}70^\circ\text{C}$, $10\text{--}40 \mu\text{mol Ti}$) kein Polypropylen. Die experimentell gemachte Beobachtung, daß die Komplexe **4**, **6** und **8**

Tabelle 1

Ethenpolymerisation mit den Titanocen-Komplexen **4**, **6** und **8**

Verb.	n Ti [10^{-6} mol]	T_{Rkt} [$^\circ\text{C}$]	Al/Ti	M_n [10^3 g mol^{-1}]	T_m [$^\circ\text{C}$]	Produktivität [kg PE/ mol Ti · h]
4a	5	30	290	2800	136.5	618
	10	30	290	2200	134.3	347
	19	30	5000	2100	135.9	359
4c	5	30	290	2900	135.9	587
	24	30	290	2400	134.9	319
6a	5	30	290	680	140.3	300
6b	5	30	290	1100	137.7	366
8	5	30	290	1200	137.2	216
	5	40	290	580	138.3	790
	5	50	290	480	136.9	300
	5	50	5000	390	135.0	482

Cokatalysator MAO; 10 bar; Toluol; Reaktionszeit 2 h; PE = Polyethylen.

unter diesen Bedingungen nur Ethen polymerisieren, läßt sich u.a. durch den sterischen Anspruch der Cyclopentadienyl-Ligandsysteme erklären. Dies wird durch Rechnungen gestützt, die exemplarisch an System **4** durchgeführt wurden. Aufbauend auf die allgemein diskutierten Mechanismen, die η^2 -Olefin-Koordination (Cossee-Mechanismus [15]) und 1-Metallacyclobutan-Bildung (Green-Mechanismus [15]) bei der homogenen Olefinpolymerisation, wurden die Energieunterschiede im Falle einer Ethen- und Propen-Anlagerung an das aktive Zentrum des Katalysators bestimmt. Die berechneten Energieunterschiede sprechen für die experimentell beobachtete Selektivität zugunsten von Ethen.

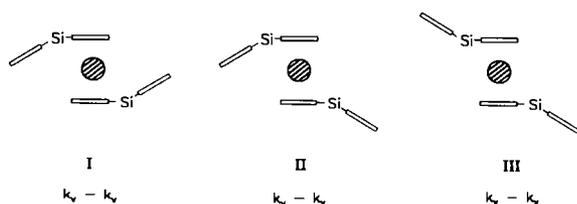
Erste Versuche zu Copolymerisationen von Ethen und Propen mit **4** als Katalysator verliefen erfolgreich (**4**: 10^{-5} mol; 10 bar Ethen, 25 g Propen, 50°C).

4. Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Schutzgas (N_2) in getrockneten und frisch destillierten Lösungsmitteln durchgeführt. Exemplarisch wird die Darstellung von **1c**, **4c**, **6a** und **8** beschrieben.

4.1. Darstellung von **1c**

Zu einer nach Literatur [4] frisch dargestellten Lösung von **2a** (5.12 g; 20.45 mmol) in 150 ml THF werden bei 0°C 2.5 g (23.0 mmol) Me_3SiCl in einer Portion zugegeben. Man läßt 1 h bei 25°C rühren und entfernt dann alle flüchtigen Bestandteile am Hochvakuum. Der Rückstand wird in n-Pentan aufgenommen und durch Kieselgur filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man **1c** als wachsartige farblose Substanz. Kristallisation aus wenig n-Pentan bei -30°C ergibt **1c** als farblosen Feststoff. Aus-



Schema 1. Schematische Darstellung von möglichen Anordnungen der Liganden **1** ($\square\text{-Si-}\square$) um den TiCl_2 -Baustein (\odot) in **4** und **6** (k_v = konkav; k_x = konvex).

beute: 6.36 g (20.08 mmol, 96% bez. auf eingesetztes **2a**). Gef.: C, 64.52; H, 8.87; C₁₇H₂₈Si₃ (316.67) ber.: C, 64.48; H, 8.91%. Schmp.: 32°C. IR (NaCl/Film): $\nu(\text{=CH}) = 3082$ s, 3055 s; $\nu(\text{–CH}) = 2949$ vs, 2893 s; $\nu(\text{SiMe}) = 1248$ s cm⁻¹. ¹H-NMR (200.13 MHz; CDCl₃; 300 K): $\delta = -1.3$ – $+0.8$ (m, 21 H, Me), 3.6–4.2 (m, 1 H, –CH), 6.8–7.3 (m, 6 H, =CH). EI-MS [*m/z* (rel. Int.)]: M⁺ 316 (100), M⁺–Me 301 (74), M⁺–2Me 285 (10), M⁺–SiMe₃ 244 (30), M⁺–SiMe₃–Me 229 (61), M⁺–SiMe₃–2Me 214 (37), SiMe₃ 73 (24).

4.2. Darstellung von **4c**

2.0 g (6.32 mmol) **1c** werden in 50 ml THF gelöst und bei –70°C mit einer äquimolaren Menge einer 2.5 M ⁿBuLi-Lösung in Hexan versetzt. Man läßt auf 25°C erwärmen und rührt 1 h bei dieser Temperatur. Nach Abkühlen auf –50°C werden 0.6 g (3.16 mmol) TiCl₄ (**3**), gelöst in 20 ml Toluol, zugetropft. Nach Entfernen des Kältebades wird 3 h bei 25°C gerührt. Man entfernt die flüchtigen Bestandteile am Hochvakuum, nimmt den verbleibenden dunklen Rückstand in n-Pentan auf und filtriert durch Kieselgur (2.5 × 5 cm; n-Pentan; 25°C). Die Verbindung **4c** verbleibt nach Entfernen des Lösungsmittels am Hochvakuum als tiefrote Substanz wachsartiger Konsistenz.

Ausbeute: 1.77 g (2.36 mmol, 74% bez. auf eingesetztes TiCl₄). Gef.: C, 54.43; H, 7.33; C₃₄H₅₄Cl₂Si₆Ti (750.10) ber.: C, 54.44; H, 7.26%. IR (NaCl/Film): $\nu(\text{=CH}) = 3308$ vw, 3056 w; $\nu(\text{–CH}) = 2951$ m, 2894 m; $\nu(\text{SiMe}) = 1248$ s cm⁻¹. ¹H-NMR (200.13 MHz; CDCl₃; 300 K): $\delta = -0.5$ – $+0.6$ (m, 42 H, Me), 6.3–7.1 (m, 12 H, =CH). EI-MS [*m/z* (rel. Int.)]: M⁺ 748 (22), M⁺–Cl 713 (13), M⁺–SiMe₃ 676 (28), M⁺–SiMe₃–3Me 630 (57), M⁺–C₁₇H₂₇Si₃ (C₁₇H₂₇Si₃ = **2c**) 433 (27), M⁺–**2c**–Cl 398 (25), M⁺–**2c**–SiMe₃ 361 (27), M⁺–**2c**–SiMe₃–Cl 325 (30), M⁺–**2c**–SiMe₃–2Cl 290 (33), SiMe₃ 73 (100).

4.3. Darstellung von **6a**

Zu 5.84 g (20 mmol) ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3$)TiCl₃ (**5**) [13] in 100 ml THF werden bei –20°C langsam 5.00 g (20.0 mmol) **2a** [4] in 125 ml THF addiert. Man rührt 1 h bei 25°C und entfernt anschließend alle flüchtigen Bestandteile am Hochvakuum. Der verbleibende Rückstand wird in Et₂O aufgenommen und durch Kieselgel (2.5 × 5 cm; Et₂O; 25°C) filtriert. Nach Einengen des Filtrats am Hochvakuum und Kristallisation bei –30°C werden 9.1 g (18.22 mmol, 91% bez. auf eingesetztes **5**) **6a** erhalten.

Gef.: C, 53.17; H, 6.42; C₂₂H₃₂Cl₂Si₃Ti (499.54) ber.: C, 52.90; H, 6.46%. Schmp.: 54°C. IR (KBr): $\nu(\text{=CH}) = 3087$ w, 3060 vw; $\nu(\text{–CH}) = 2947$ m, 2890 w; $\nu(\text{SiMe}) = 1244$ s cm⁻¹. ¹H-NMR (200.13 MHz; CDCl₃; 300 K): $\delta = -0.67$ (s, 3 H, Me), 0.31 (s, 9 H, SiMe₃),

0.41 (s, 3 H, Me), 0.42 (s, 3 H, Me), 0.55 (s, 3 H, Me), 4.86 (m, 1 H, –CH), 6.3–7.0 (m, 10 H, =CH). ¹³C{¹H}-NMR (50.323 MHz; CDCl₃; 300 K): $\delta = -5.8$ (s, 1 C, Me), –1.3 (s, 1 C, Me), –1.1 (s, 1 C, Me), 0.0 (s, 3 C, SiMe₃), 1.2 (s, 1 C, Me), 55.7 (s, 1 C, –CH), 115–144 (m, 14 C, =CH). EI-MS [*m/z* (rel. Int.)]: M⁺ 498 (24), M⁺–Cl 463 (16), M⁺–CpSiMe₃ 361 (100), M⁺–CpSiMe₃–Cl 326 (40), M⁺–CpSiMe₃–2Cl 290 (24), SiMe₃ 73 (24).

4.4. Darstellung von **8**

Zu einer nach Literatur [4] frisch dargestellten Lösung von **7** (1.05 g; 4.09 mmol) in 100 ml THF werden bei 0°C 2.38 g (8.18 mmol) ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3$)TiCl₃ (**5**) [16] addiert. Man läßt 2 h bei 25°C rühren und entfernt dann alle flüchtigen Bestandteile am Hochvakuum. Der Rückstand wird in CH₂Cl₂ aufgenommen und durch Kieselgel (15 × 2.5 cm; CH₂Cl₂; 25°C) filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man **8** als rotes Pulver. Kristallisation aus wenig CH₂Cl₂/n-Pentan bei –30°C ergibt 1.37 g (1.82 mmol, 45% bez. auf eingesetztes **7**) **8** als braunroten Feststoff.

Gef.: C, 47.13; H, 6.00; C₃₀H₄₄Cl₄Si₄Ti₂ (754.59) ber.: C, 47.75; H, 5.88%. Schmp.: 107°C. IR (KBr): $\nu(\text{=CH}) = 3073$ vw; $\nu(\text{–CH}) = 2944$ m, 2890 vw; $\nu(\text{SiMe}) = 1244$ s cm⁻¹. ¹H-NMR (200.13 MHz; CDCl₃; 300 K): $\delta = 0.26$ (s, 18 H, SiMe₃), 0.50 (s, 12 H, Me), 6.40 (t, J_{HH} = 2.4 Hz, 2 H, =CH), 6.55 (Pt, J_{HH} = 2.4 Hz, 4 H, =CH), 6.73 (Pt, J_{HH} = 2.4 Hz, 4 H, =CH), 7.13 (d, J_{HH} = 2.5 Hz, 4 H, =CH). EI-MS [*m/z* (rel. Int.)]: M⁺ 754 (6), M⁺–Cl 719 (92), M⁺–Cl–Me 703 (20), M⁺–CpSiMe₃TiCl₂ 498 (100), M⁺–CpSiMe₃TiCl₂–3Me 452 (18), M⁺–CpSiMe₃TiCl₂–SiMe₃ 426 (33).

4.5. Ethen/Propen-Polymerisationen mit den Verbindungen **4**, **6** und **8**

Die Polymerisationen wurden in einem 1L Metallautoklaven in Toluol bei verschiedenen Temperaturen (30 bzw. 40°C) durchgeführt.

4.5.1. Ethen-Polymerisation

Die Titanocenkomplexe **4**, **6** und **8** wurden in MAO (Methylalumoxan-Lösung; 30% in Toluol) gelöst (Ti:Al = 1:290). Nach 10 Minuten Standzeit wurde die Lösung in den mit 500 ml Toluol beschickten Autoklaven gegeben und 2 bzw. 10 bar Ethen kontinuierlich aufgepreßt. Nach 2 h wurde die Reaktion unter Zugabe verdünnter Salzsäure abgebrochen. Das ausgefallene Polyethylen wurde abgesaugt und zwei Tage bei 70°C getrocknet.

4.5.2. Propen-Polymerisation

Die Polymerisationen wurden in einem 1L Metallautoklaven in 500 ml flüssigem Propen (mit 10 ml MAO gereinigt) bei 50 bzw. 70°C durchgeführt. Die Titanocen-Komplexe wurden in MAO gelöst (Ti:Al = 1:290) und nach 10 Minuten Standzeit dem Monomeren zugegeben. Die Polymerisation wurde nach 2 h abgebrochen.

4.5.3. Ethen-Propen-Copolymerisation

Ein 1L Metallautoklav wird bei -30°C mit 25g Propen, 500 ml Toluol, dem Titanocenkomplex 4 (6 mg, 10^{-5} mol) und MAO (Ti:Al = 1:290) beschickt, verschlossen und 2 h lang auf 50°C temperiert, wobei 10 bar Ethen aufgepreßt werden. Das entstandene Copolymer wird abfiltriert, mit wäßriger Natronlauge, Wasser und Aceton gewaschen und zwei Tage bei 70°C getrocknet. Ausbeute 1.8 g (180 kg Copolymer mol^{-1} Ti · h).

Viskosimetrie: Die Bestimmung des Molekulargewichts M_n der Polyethylenproben wurde in zwei Kapillarviskosimetern nach Ubbelohde in Dekalin bei 135°C durchgeführt.

DSC-Messungen: Die Bestimmung von Schmelzpunkten T_m und der Schmelzenthalpie ΔH_m der Polymeren (5–10 mg) wurde mittels DSC an einem Perkin Elmer DSC 7 Gerät durchgeführt. Die Heizrate betrug 10 K min^{-1} ; es wurden die Werte des zweiten Laufs angegeben.

Dank

Wir danken der Volkswagenstiftung, dem Fonds der Chemischen Industrie und Herrn Prof. Dr. G. Huttner für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Für die Aufnahme der Massenspektren danken wir den Herren Th. Jannack und R. Kern. Der Fa. Wacker GmbH München sind wir für eine großzügige Spende von Chlorsilanen dankbar.

Literatur und Bemerkungen

- [1] (a) H. Lang, K. Köhler und S. Blau, *Coord. Chem. Rev.*, im Druck; (b) M.D. Janssen, M. Herres, A.L. Spek, D.M. Grove, H. Lang und G. van Koten, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* eingereicht.
- [2] (a) R.L. Halterman, *Chem. Rev.*, 92 (1992) 965; (b) J. Okuda, *Nachr. Chem. Tech. Lab.*, 41 (1993) 1 und dort zit. Lit.
- [3] Y. Nakadaira, H. Sakaba und H. Sakurai, *Chem. Lett. Jpn.*, (1980) 1071.
- [4] (a) J. Hiermeier, F.H. Köhler und G. Müller, *Organometallics*, 10 (1991) 1787; (b) M. Fritz, J. Hiermeier, N. Hertkorn, F.H. Köhler, G. Müller, G. Reber und O. Steigelmann, *Chem. Ber.*, 124 (1991) 1531.
- [5] (a) U. Siemeling und P. Jutzi, *Chem. Ber.*, 125 (1992) 31; (b) U. Siemeling, P. Jutzi, B. Neumann und H.-G. Stämmler, *Organometallics*, 11 (1992) 1328.
- [6] Z.B.W. Mengele, J. Diebold, C. Troll, W. Röhl und H.-H. Brintzinger, *Organometallics*, 12 (1993) 1931.
- [7] A. Cano, T. Cuenca, P. Gómez-Sal, B. Royo und P. Royo, *Organometallics*, 13 (1994) 1688.
- [8] Programmpaket CAChe, CAChe Scientific Inc., Beaverton, Oregon 1992. Der molekülmechanische Programmteil setzt ein um Übergangsmetallparameter erweitertes MM2-Kraftfeld, spezielle Bindungstypen (weak, coordinate) und Koordinationsgeometrien ein.
- [9] Die berechneten Strukturen wurden mit Hilfe des CAChe-Moleküleditors [8] in Anlehnung an Literaturdaten [10] aufgebaut. Relaxationsfaktor: 1; zur Minimierung wurden abgestuft 3 Methoden verwendet: steepest descend (Abbruchkriterium: Gradient $< 1 \text{ kJ mol}^{-1}$), danach conjugate gradient ($< 0.001 \text{ kJ mol}^{-1}$) und abschließend Newton-Raphson ($< 0.0001 \text{ kJ mol}^{-1}$). Die Prozentanteile der Konformer in der Gasphase errechnen sich anhand der Zustandssumme.
- [10] (a) Z.B. M.F. Lappert, P.I. Riley, P.I.W. Yarrow, J.L. Atwood, W.E. Hunter und M.J. Zaworotko, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1981) 814; (b) H. Lang, S. Blau und B. Nuber, Publikation in Vorbereitung.
- [11] G. Natta, P. Pino, M. Mazzanti und V. Giannini, *J. Am. Chem. Soc.*, 79 (1957) 2975.
- [12] D.S. Breslow und N.R. Newburg, *J. Am. Chem. Soc.*, 79 (1957) 5072.
- [13] H. Sinn und W. Kaminsky, *Adv. Organomet. Chem.*, 18 (1980) 99.
- [14] W. Kaminsky, M. Mirl, H. Sinn und S. Woldt, *Makromol. Chem. Rapid Comm.*, 4 (1983) 4177.
- [15] G.W. Parshall und S.D. Iittel in *Homogeneous Catalysis*, Wiley, New York, (1992).
- [16] A.M. Cardoso, R.J.H. Clark und S. Moorhouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1980) 1156.