Isotopeneffekte bei der α -Olefineinschiebung in Zirconocen-Polymerisationskatalysatoren: Hinweise auf einen Übergangszustand mit α -agostischer Wechselwirkung**

Von Helmuth Krauledat und Hans-Herbert Brintzinger*

In memoriam Piero Pino

Chirale *ansa*-Zirconocen-Komplexe ergeben nach Aktivierung mit Methylalumoxan (MAO) Katalysatoren für die stereospezifische Polymerisation von α -Olefinen^[1]. Ein brauchbares Modell für den stereochemischen Verlauf dieser Katalyse wurde von Pino et al.^[2] aus Untersuchungen über die MAO-aktivierte Hydrooligomerisierung von Olefinen in Gegenwart von H₂ durch das enantiomerenreine *ansa*-Zirconocen (*R*)-[Ethylen-bis(4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)]zirconiumdichlorid (*R*)-**1** abgeleitet. Die absolute Konfiguration des Hydrotrimers entsprach einem Reaktionsverlauf, bei dem die CH₂R-Alkylkette der ZrCH₂CH₂R-Einheit in ein offenes Segment des Ligandengerüsts zeigt; für das Olefin ergibt sich diejenige enantiofaciale Orientierung^[3] – *si* für den (*R*)-konfigurierten Komplex – die die beiden Alkylsubstituenten an der entstehenden C-C-Bindung in *trans*-Position zueinander platziert (**I**). Dieses Modell wurde kürzlich von Kaminsky et al.^[4] in einer Untersuchung über enantioselektive Olefin-Oligomerisierungen mit diesem Katalysatorsystem bestätigt.

Die umgekehrte Olefin-Orientierung hingegen – *re* für **R-1** (**II**) – ergab sich aus der vorherrschenden Produktkonfigura-

[*] Prof. Dr. H.-H. Brintzinger, Dipl.-Chem. H. Krauledat
Fakultät für Chemie der Universität
Postfach 5560, W-7750 Konstanz

[**] Diese Arbeit wurde von der Volkswagen-Stiftung und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken der BASF AG (Ludwigshafen) für Chemikalienspenden, Prof. Dr. G. Fink (Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr) für Gaschromatographie (GC)-Trennungen, Dr. H. Rüegger und Dr. D. Moskau (Spectrospin AG, Fällanden, Schweiz) für D-NMR-Spektren sowie Prof. J. E. Bercaw, Dr. W. E. Piers und Prof. R. H. Grubbs (California Institute of Technology, Pasadena, USA) für die Mitteilung unveröffentlichter Resultate [13] und für hilfreiche Diskussionen.

tion bei der durch (*R*)-**1**-katalysierten α -Olefin-Deuterierung^[5]; hier gelangt der Olefinsubstituent offenbar in die Position, die in **I** die CH₂R-Alkylkette einnimmt.

Um diese Modelle zu überprüfen, haben wir die Zirconocen/MAO-katalysierte Hydridomerisierung von *trans*-1-Deuterio-1-hexen untersucht: Das Hydridomerisierungsprodukt 6-Deuterio-5-deuteriomethylundecan **2** muß hierbei durch zwei aufeinanderfolgende Olefineinschiebungen und die abschließende Hydrogenolyse als *threo*-Isomer anfallen, wenn beide Einschiebungen mit entgegengesetzter enantiofacialer Olefin-Orientierung erfolgen. Das *erythro*-Isomer von **2** hingegen entsteht bei zwei Einschiebungen mit gleicher enantiofacialer Olefin-Orientierung.

Eine solche Hydridomerisierung (mit 0.1 Mol-% rac-**1**, durch MAO (200:1) aktiviert, unter 20–15 atm H₂ bei –5 °C durchgeführt) ergibt ca. 10% 1-Deuteriohexan, 5% Hydridomer **2** und 85% höhere Hydridomere^[6]. Im D-NMR-Spektrum von **2** finden sich die Signale des *threo* (δ = 1.09) und des *erythro* (δ = 1.28) Diastereomere in einem Verhältnis von (2.30 $\pm$ 0.03):1^[7]. Mit (*Z*)- anstelle von (*E*)-1-Deuterio-1-hexan ist dieses Verhältnis zu 1:(2.55 $\pm$ 0.1) zugunsten des *erythro*-Isomers invertiert. Diese Befunde bestätigen, daß die Olefineinschiebungen in Zr–H- und Zr–CHDCH₂R-Einheiten mit entgegengesetzter enantiofacialer Orientierung erfolgen.

Für die Katalyse derselben Reaktionen durch MAO-aktiviertes (C₅H₅)₂ZrCl₂ würde man erwarten, daß dieser achirale Katalysator keine enantiofaciale Bevorzugung der beiden Olefineinschiebungen bewirken kann. Mehrere Wiederholungen dieses Experiments ergaben jedoch stets einen signifikanten Überschuß an *erythro*-Produkt mit *threo*/*erythro*-Verhältnissen von 1:(1.30 $\pm$ 0.03)^[8].

Dieses überraschende Ergebnis läßt sich, einem Gedankengang von Grubbs et al.^[9] folgend, entsprechend Schema 1 erklären: Die asymmetrische Anordnung der H- und D-

Schema 1. Reaktionswege mit alternativen α -agostischen Übergangszuständen zur Bildung von *threo*-**2** (links) und *erythro*-**2** (rechts) durch zwei aufeinanderfolgende Einschiebungen von (*E*)-1-Deuterio-1-hexen mit entgegengesetzten bzw. gleichen Olefin-Orientierungen.

Atome am α -C-Atom des ersten Einschleibungsprodukts muß die Olefinorientierung beim zweiten Einschleibungsschritt durch einen primären kinetischen Isotopeneffekt^[10] beeinflussen, wenn die ZrCHDCH₂R-Gruppe im Übergangszustand der Einschleibungsreaktion eine α -agostische Verbrückung – entweder zu Zr $\leftarrow$ H–CD–CH₂R oder zu Zr $\leftarrow$ D–CH–CH₂R – ausbildet. Eine Bevorzugung von H- im Vergleich zu D-Atomen in der agostischen Brückenposition und eine bevorzugte *trans*-Anordnung der Alkylgruppen an der neu entstehenden C-C-Bindung würden dann zu der beobachteten, bevorzugt gleichsinnigen Orientierung von (*E*)-1-Deuterio-1-hexen für die beiden Einschleibungsschritte führen.

Eine strikte *trans*-Anordnung der beiden Alkylgruppen und eine um 500–600 J mol⁻¹ niedrigere Energie einer Metall-H-C- gegenüber einer Metall-D-C-Verbrückung, wie sie z. B. für [HOS₃(CO)₁₀CH₂D] aus der temperaturabhängigen ¹H-NMR-Verschiebung der CH₂D-Gruppe bestimmt wurde^[11], läßt nach Schema 1 genau das beobachtete *threo/erythro*-Verhältnis von 1:1.3 erwarten. Die Aussage von Schema 1 wird weiter belegt durch die Beobachtung, daß die (C₅H₅)₂ZrCl₂/MAO-katalysierte Hydrodimerisierung von (*Z*)-1-Deuterio-1-hexen das gleiche *threo/erythro*-Verhältnis ergibt, wie das (*E*)-Isomer. Dies belegt die chemische Äquivalenz der beiden α -H/D-Positionen im ersten Einschleibungsprodukt und unterscheidet den bei dieser achiralen Katalyse auftretenden Isotopeneffekt von dem – am invertierten Diastereomerenverhältnis für (*E*)- und (*Z*)-deutrieres Hexen erkennbaren – Stereotopieeffekt beim chiralen Katalysator 1.

Der Vorschlag, daß Olefineinschiebungen bei der Ziegler-Natta-Katalyse einen Übergangszustand mit α -agostischer Verzerrung des wandernden Alkylrestes durchlaufen, geht auf Brookhart und Green^[12] zurück. Die hier beschriebenen Beobachtungen sind ein erster experimenteller Beleg für einen solchen α -agostischen Übergangszustand bei der Zirconocen-katalysierten Olefin-Polymerisation^[13].

Experimentelles

(*E*)-1-Deuterio-1-hexen: Umsetzung von 1-Hexin mit 1 Äquiv. Diisobutylaluminiumhydrid in Toluol bei 0 °C, Spaltung mit D₂O und fraktionierende Destillation [G. Wilke, H. Müller, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 629 (1960) 222; G. Zweifel, R. L. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 6678]; das ¹H-NMR-Spektrum (Dublett von Triplets, δ = 4.98, ³J = 17.1, ⁴J = 1.5 Hz, 1 H; symmetrisches Multipl., δ = 5.82, 1 H [14]) zeigt (*E*)-1-Deuterio-1-hexen als einziges Olefin. (*Z*)-1-Deuterio-1-hexen: H₂O-Spaltung des Hydroaluminierungsproduktes von 1-Deuterio-1-Hexin [G. W. Kabalka, R. J. Newton, J. Jacobus, *J. Org. Chem.* 43 (1978) 1567] (¹H-NMR: Dublett, δ = 4.91, ³J = 10.4 Hz; Multipl., δ = 5.80 Hz). Beimengungen von 15% [D₂]Hexan, 10% Toluol und 5% [D₁]Butan stören weder bei der Katalysereaktion noch bei der Isolierung des Hydrodimers 2; Spuren von 1-Hexin müssen durch mehrstündiges Rühren mit lösungsmittelfreiem *n*-Butyllithium und anschließende Destillation entfernt werden.

Hydro-Dimerisierungen: 3.5 mL (33 mmol) (*E*)- oder (*Z*)-1-Deuterio-1-hexen, 430 mg MAO (6.6 mmol CH₃AlO, Schering AG, *M_r* $\approx$ 1300, in 4.5 mL Toluol) und 33 μ mol rac-1 oder (C₅H₅)₂ZrCl₂ in 0.5 mL Toluol wurden unter N₂ in einen 50 mL-Autoklaven transferiert und bei – 5 °C einem Anfangs-H₂-Druck von 20 bzw. 15 atm ausgesetzt. Während 16–20 h fiel der H₂-Druck um ca. 5 atm. Nach Reaktionsabbruch mit 10 mL 1.5 M Salzsäure und Abtrennung der organischen Phase wurde 2 durch fraktionierende Destillation isoliert; ein schwaches D-NMR-Signal von 6,7-[D₂]n-Dodecan ist gerade noch auflösbar vom nächstliegenden *erythro*-2-Signal.

- [3] Die *re-/si*-Bezeichnungen beziehen sich durchweg auf R $\geq$ C₂H₅; sie kehren sich für 1-deutierete α -Olefine um.
- [4] W. Kaminsky, A. Ahlers, N. Möller-Lindenhof, *Angew. Chem.* 101 (1989) 1304; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 1216.
- [5] R. Waymouth, P. Pino, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 4911; P. Pino, M. Galimberti, *J. Organomet. Chem.* 370 (1989) 1.
- [6] Bestimmt durch GC mit Toluol als innerem Standard. Unter 100 atm H₂ sind die jeweiligen Ausbeuten 61%, 10% und 29%. Diese Reaktion ergibt für 2 das gleiche *threo/erythro*-Verhältnis (2.30:1) wie die Reaktion bei 20 atm H₂.
- [7] Gemessen in C₆H₆-Lösung, relativ zu δ (C₆H₅D) = 7.15 auf Bruker-AMX-600- und AMX-500-NMR-Spektrometern bei 92.1 bzw. 76.8 MHz mit Breitband-¹H-Entkopplung. Zuordnung des Signals bei δ = 1.09 zum *threo*- und desjenigen bei δ = 1.28 zum *erythro*-Isomer von 2 aufgrund der jeweils entsprechenden D-NMR-Verschiebungen für die *threo*- (δ = 1.07) und *erythro*- (δ = 1.28) Isomere von 2-Deuterio-3-methylpentan, die durch Hydroborierung und anschließende Deuteriolyse mit CH₃COOD aus den (*Z*)- bzw. (*E*)-Isomeren von 3-Methyl-2-penten erhalten wurden (siehe G. W. Kabalka, R. J. Newton, J. Jacobus, *J. Org. Chem.* 44 (1979) 4185).
- [8] Diese Reaktion liefert 35% 1-Deuteriohexan, 45–50% 2 und 15–20% Hydrotrimer und Hydrooligomere.
- [9] L. Clawson, J. Soto, S. L. Buchwald, M. L. Steigerwald, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 3377.
- [10] Für sekundäre (z. B. sterische) Isotopeneffekte sind kleinere Werte zu erwarten; siehe beispielsweise L. Melander, W. H. Saunders, Jr.: *Reaction Rates of Isotopic Molecules*, New York 1980, S. 189.
- [11] R. B. Calvert, J. R. Shapley, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 7726.
- [12] M. Brookhart, M. L. H. Green, *J. Organomet. Chem.* 250 (1983) 395; M. Brookhart, M. L. H. Green, L. Wong, *Prog. Inorg. Chem.* 36 (1988) 1.
- [13] Ein ähnlicher kinetischer Isotopeneffekt aufgrund einer α -CHD-Asymmetrie wurde für die Hydrocyclisierung von (*E,E*)-1,6-Dideuterio-1,5-hexadien zu 2-Deuterio-1-deuteriomethylcyclopentan beobachtet, für die ein achiraler Scandiocen-Katalysator bei – 10 °C ein *cis/trans*-Verhältnis von 1:1.26 ergab (J. E. Bercaw, W. E. Piers, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck). In einer Untersuchung über die analoge Cyclisierung mit MAO-aktiviertem (C₅H₅)₂ZrCl₂ als Katalysator fanden wir ein *cis/trans*-Verhältnis von 1.01 $\pm$ 0.02, d. h. keinen Hinweis auf eine α -agostische Wechselwirkung. Ein *cis/trans*-Verhältnis von 1.0 wurde auch für die Al(C₅H₅)Cl₂-induzierte stöchiometrische Cyclisierung von Cp₂TiCl-CHD-(CH₂)₃-CH=CH₂ zu Cp₂TiCl-CH₂-CH-(CH₂)₃-CHD beschrieben [9].
- [14] Asahi Research Center: *Handbook of Proton NMR-Spektren and Data*, Vol. 2, Academic Press, London 1985, S. 115.

[1] W. Kaminsky, K. Külper, H. H. Brintzinger, F. R. W. P. Wild, *Angew. Chem.* 97 (1985) 507; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 507.

[2] P. Pino, P. Cioni, J. Wei, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 6189; P. Pino, P. Cioni, M. Galimberti, J. Wei, N. Piccolrovazzi, in W. Kaminsky, H. Sinn (Hrsg.): *Transition Metals and Organometallics as Catalysts for Olefin Polymerisation*, Springer, Berlin 1988, S. 269.