

- [55] K. Hammerström, W. Lunkenheimer u. H. Zahn, Makromol. Chem. 133, 41 (1970).
- [56] U. Weber, Hoppe-Seylers Z. Physiol. Chem. 350, 1421 (1969).
- [57] F. Weygand, W. Steglich u. P. Pietta, Chem. Ber. 100, 3841 (1967).
- [58] D. A. Ontjes u. C. B. Anfinsen, Peptides, Proc. 1<sup>st</sup> Amer. Peptide Sympos., Yale University, August 1968, S. 79, M. Dekker, New York 1970.
- [59] N. Inukai, K. Nakano u. M. Murakami, Bull. Chem. Soc. Jap. 41, 182 (1968).
- [60] E. Wünsch u. R. Spangenberg, Peptides, Proc. 10th Europ. Peptide Sympos., Abano 1969, im Druck.
- [61] S. Shaltiel, Biochem. Biophys. Res. Commun. 29, 178 (1967).
- [62] G. R. Marshal, s. [37], dort S. 36.
- [63] B. Gutte u. R. B. Merrifield, J. Amer. Chem. Soc. 91, 501 (1969).
- [64] Ch. H. Li u. D. Yamashiro, J. Amer. Chem. Soc. 92, 7608 (1970).
- [65] M. Fridkin, A. Patchornik u. E. Katchalski, J. Amer. Chem. Soc. 90, 2953 (1968).
- [66] E. Wünsch, Habilitationsschrift, Techn. Universität München 1967.
- [67] E. Wünsch, G. Wendlberger u. P. Thamm, Chem. Ber., im Druck.
- [68] E. Wünsch u. P. Thamm, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [69] D. F. Veber et al., J. Amer. Chem. Soc. 91, 506 (1969).
- [70] R. Hirschmann et al., J. Amer. Chem. Soc. 91, 507 (1969).
- [71] K. Hofmann, A. Lindenmann, M. Z. Magee u. N. H. Khan, J. Amer. Chem. Soc. 74, 470 (1952).
- [72] D. F. Veber, Vortrag Int. Congress Biochemistry, September 1970, Interlaken.
- [73] I. C. Sheehan u. G. D. Davies jr., J. Org. Chem. 29, 2006 (1964).
- [74] G. C. Stelakatos, A. Paganou u. L. Zervas, J. Chem. Soc. 1966, 1121.
- [75] F. Weygand, s. [4], dort S. 183.
- [76] E. Bayer, E. Breitmaier, G. Jung u. W. Parr, 2<sup>nd</sup> Amer. Peptide Sympos., Cleveland 1970.
- [77] R. B. Merrifield, Diskussionsbemerkung beim 2<sup>nd</sup> Amer. Peptide Sympos., Cleveland 1970.
- [78] E. Bayer in: Zwanzig Jahre Fonds der Chemischen Industrie, S. 157, herausgeg. vom Verband der Dtsch. Chem. Industrie, Frankfurt 1970.
- [79] E. Bayer, H. Hagenmaier, W. Parr, H. Eckstein, G. Jung, D. Hunziker u. R. Sievers, s. [60].
- [80] F. Weygand u. U. Ragnarson, Z. Naturforsch. 21b, 1141 (1966).
- [81] N. Izumiya, T. Kato, N. Mitsuyasu, K. Noda, S. Terada u. O. Abe, 2<sup>nd</sup> Amer. Peptide Sympos., Cleveland 1970.
- [82] T. Mukaiyama, R. Matzueda u. M. Suzuki, Tetrahedron Lett. 1970, 1901.
- [83] R. B. Merrifield, 2<sup>nd</sup> Amer. Peptide Sympos., Cleveland 1970.
- [84] Th. Wieland, Chr. Birr u. H. Wissenbach, Angew. Chem. 81, 782 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 764 (1969).
- [85] H. Wissmann u. R. Geiger, Angew. Chem. 82, 937 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 908 (1970).
- [86] C. L. Bumgardner, K. J. Martin u. J. P. Freeman, J. Amer. Chem. Soc. 85, 97 (1963).
- [87] E. Wünsch u. F. Drees, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [88] M. C. Koshla, R. R. Smeby u. F. M. Bumpus, 2<sup>nd</sup> Amer. Peptide Sympos., Cleveland 1970.

## Vanadium- und Chrom-Katalysatoren für die Äthylenpolymerisation

Von G. Henrici-Olivé und S. Olivé<sup>[\*]</sup>

*Dieser Fortschrittsbericht enthält eine Literaturübersicht über lösliche Katalysatorsysteme auf der Basis von Vanadium und Chrom, die durch eine kombinierte Untersuchung der magnetischen Eigenschaften und der Polymerisationsaktivität solcher Systeme ergänzt wird. Es zeigt sich, daß Vanadium aktive Spezies mit den Oxidationsstufen V(III) und V(II) bildet, Chrom hingegen nur mit Cr(II). Für den Polymerisationsverlauf werden Modelle vorgeschlagen. – Ein Vergleich mit heterogenen Systemen (Phillips-Katalysator) führt zu einigen allgemeinen Prinzipien über die Aktivität von Katalysatoren und die Eigenschaften der damit hergestellten Polymeren.*

### 1. Einleitung

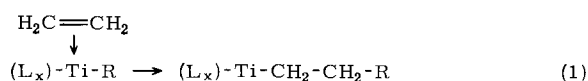
Die Katalysatoren zur industriellen Herstellung von linearem Polyäthylen enthalten als Übergangsmetall meistens Titan oder Chrom. Titan ist eine der Komponenten der klassischen Ziegler-Systeme<sup>[1]</sup>, während Chrom den wichtigsten Bestandteil des Phillips-Katalysators<sup>[2]</sup> darstellt. Für Vanadium, das im Periodensystem zwischen diesen beiden Metallen steht, sollte man ähnliche katalytische Aktivität erwarten. Tatsächlich beschreiben zahlreiche Veröffentlichungen und Patente vanadium-haltige katalytische Systeme zur Polymerisation von Äthylen. Bisher hat jedoch noch kein derartiges System kommerzielle Bedeu-

tung erlangt, wahrscheinlich deshalb, weil die Molekulargewichte der damit erhaltenen Produkte sehr hoch sind. Die spezifische Verwendung von Vanadium-Systemen scheint in der Copolymerisation von Äthylen und Propylen<sup>[3,4]</sup> zu liegen. Außerdem wird der Name des Vanadiums für immer mit dem ersten Fall einer stereospezifischen Polymerisation eines  $\alpha$ -Olefins mit einem homogenen Katalysator verbunden sein (syndiotaktisches Polypropylen<sup>[5,6]</sup>).

Die Kenntnisse, die man heute über den Mechanismus der Äthylenpolymerisation an den technischen, heterogenen Titan-Katalysatoren besitzt, wurden durch die Untersuchungen mit homogenen Systemen<sup>[7,8]</sup> entscheidend gefördert. Es wird heute allgemein angenommen, daß das katalytisch aktive Zentrum aus einer alkylierten Titan-Spezies besteht, welche eine Koordinationslücke aufweist, an der das Monomere koordinativ gebunden werden

[\*] Dr. G. Henrici-Olivé und Dr. S. Olivé  
Monsanto Research S. A.  
Eggbühlstraße 36  
CH-8050 Zürich

kann. Der eigentliche Wachstumsschritt besteht dann in der Insertion des Olefins zwischen Titan und Kohlenstoff [Gl. (1)].



Die anderen Liganden ( $\text{L}_x$ ) am Titan-Zentrum müssen solche Elektronen-Donor-Acceptor-Eigenschaften haben, daß die Titan-Kohlenstoff-Bindung in Abwesenheit von koordiniertem Äthylen stabil ist, aber als Folge des Koordinationsprozesses genügend destabilisiert wird, um die Insertionsreaktion zu erlauben. Sowohl Spezies mit Ti(IV) als auch Ti(III) und Ti(II) sind aktiv, wobei aber jede Wertigkeitsstufe andere Anforderungen an die Liganden  $\text{L}_x$  stellt. (Vgl. neuere Übersichtsartikel über die mechanistischen Aspekte der Äthylenpolymerisation mit Titan-Katalysatoren<sup>[9, 10]</sup>.)

Was aber wissen wir heute über Vanadium- und Chrom-Katalysatoren? Verbindungen mit V(IV), V(III) und V(II) sowie mit Cr(V), Cr(III) und Cr(II) wurden als aktive Spezies vorgeschlagen (s. u.). Zwar erscheint nach den Erfahrungen beim Titan eine Aktivität dieser Metalle in verschiedenen Wertigkeitsstufen als möglich. Ein Blick auf die Organochrom- und Organovanadium-Chemie, besonders auf Arbeiten über Synthese und Stabilisierung von Chrom-Kohlenstoff- und Vanadium-Kohlenstoff-Bindungen<sup>[11-14]</sup>, läßt es aber doch etwas zweifelhaft erscheinen, ob Alkylgruppen oder wachsende Polymerketten an V(IV), Cr(V) oder Cr(III) (letzteres zumindest bei  $T > 0^\circ\text{C}$ ) gebunden existieren können.

Im folgenden sollen die bisherigen Kenntnisse über homogene und heterogene Katalysatoren zusammengestellt und durch Ergebnisse ergänzt werden, die wir kürzlich mit löslichen Vanadium- und Chrom-Systemen erhielten. Bei diesen Untersuchungen sollte ein Einblick in Wertigkeitsstufe, Struktur und Ligandenanforderungen der aktiven Spezies bei diesen beiden Übergangsmetallen gewonnen werden.

## 2. Homogene Systeme

### 2.1. Gegenwärtiger Stand

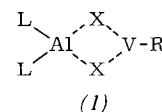
Der erste lösliche Vanadium-Katalysator für die Polymerisation von Äthylen wurde 1958 von *Carrick*<sup>[15]</sup> beschrieben. Vanadiumtetrachlorid, Aluminiumbromid und Triphenyl- oder Triisobutylaluminium in Cyclohexan bilden ein System, das Äthylen bei  $60^\circ\text{C}$  zu polymerisieren vermag.

Eine polarographische Analyse der mit Schwefelsäure extrahierten Katalysator-Lösung zeigte, daß das Vanadium ausschließlich zweiwertig ist. Die Reduktion des ursprünglichen V(IV) erfolgte in weniger als einer Minute, aber es wurde keine weitere Reduktion zu V(II) oder V(0) beobachtet.

$\text{VCl}_2$  und  $\text{VBr}_2$  sind allerdings in Cyclohexan weder löslich noch katalytisch aktiv, können jedoch durch Kom-

plexbildung mit  $\text{AlBr}_3$  löslich gemacht werden. Zufügen von Alkylaluminium zu diesen Lösungen ergibt dann ebenfalls einen aktiven Katalysator.

Aus diesen Befunden zog *Carrick* den Schluß, daß die aktive Spezies im  $\text{VCl}_4$ -System ebenfalls ein V(II)-Al-Komplex ist, und in Analogie zum brückengebundenen Ti-Al-Komplex<sup>[16]</sup> wurde dafür die Struktur (1) vorgeschlagen ( $\text{L}$ =Alkyl oder Halogen,  $\text{X}$ =Halogen).



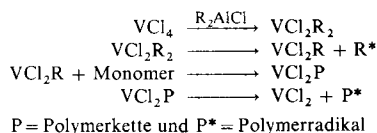
Das Alkylaluminium wurde später durch Tetraphenylzinn ersetzt<sup>[17]</sup>. Es konnte nachgewiesen werden, daß der erste Schritt in diesem System die Bildung von Alkylaluminium ist<sup>[17, 18]</sup>. *Van der Kerk* et al.<sup>[19]</sup> zeigten, daß die Kombination von  $\text{AlBr}_3$  und einer Organometall-Verbindung  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Sn}$  oder  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Al}]$  durch  $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$  ersetzt werden kann, wobei ein Katalysator von vergleichbarer Aktivität entsteht. Die gleichen Autoren<sup>[20]</sup> schlossen aus einer spektroskopischen Untersuchung des Systems  $\text{VCl}_4$  (oder  $\text{VOCl}_3$ ) und  $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$  in Cyclohexan bei Raumtemperatur, daß der Katalysatorvorläufer eine V(II)-Spezies, komplex gebunden an Alkylaluminium, ist. Die aktive Spezies soll sich daraus nur unter dem Einfluß von Spuren Sauerstoff bilden (vgl. auch<sup>[21]</sup>). Die Wertigkeit des Vanadiums in der aktiven Spezies ist unsicher.

*Bier* et al.<sup>[22]</sup> teilten 1962 Hinweise darauf mit, daß die aktive Spezies im System  $\text{VOCl}_3/(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$  in Heptan, wenn es als Katalysator für die Copolymerisation von Äthylen mit Propylen bei  $20^\circ\text{C}$  benutzt wird, V(III) enthält. Sie fanden eine gewisse Erschöpfung des Katalysators, die mit einer Abnahme der V(III)-Konzentration in der Lösung gekoppelt war. Beide Phänomene folgten ungefähr dem gleichen Geschwindigkeitsgesetz. Die Autoren schlossen daraus, daß die aktive Spezies aus einem V(III)-Al-Komplex besteht, der durch Reduktion von V(III) zu V(II) deaktiviert wird.

Ebenso fanden *Natta* et al.<sup>[23]</sup>, daß in Systemen aus  $\text{VCl}_4$  oder  $\text{V}(\text{acac})_3$  ( $\text{acac}$ =2,4-Pentandionat) und Alkylaluminium, die bei  $-78^\circ\text{C}$  als Katalysator für die syndiotaktische Polymerisation von Propylen benutzt wurden, die aktive Spezies V(III) enthält. Die Autoren stellten fest, daß für die katalytische Aktivität die Gegenwart wenigstens eines Halogen-Liganden an einer der beiden Komponenten notwendig ist. Die Katalysator-Lösungen sind nur bei tiefer Temperatur stabil; beim Aufwärmen auf Raumtemperatur fällt inaktives  $\text{VCl}_2$  aus.

Das System  $\text{V}(\text{acac})_3/(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$  zeigt die gleichen katalytischen Eigenschaften wie der  $\text{VCl}_4$ -Katalysator. Damit ist auch V(IV) kein Bestandteil der aktiven Spezies. Aus der Beobachtung konstanter Polymerisationsgeschwindigkeit (mit dem  $\text{VCl}_4$ -System) und der Tatsache, daß nur ein kleiner Teil des Vanadiums aktiv ist, wurde geschlossen, daß die aktive Spezies kontinuierlich gebildet und zerstört wird, so daß sich ein stationärer Zustand einstellt. Der eigentliche Katalysator wird als Komplex von  $\text{VCl}_2\text{R}$  mit

Alkylaluminium formuliert. Für seine Bildung und Zerstörung werden folgende Reaktionen vorgeschlagen:



d. h., eine dialkylierte V(IV)-Spezies wird als Katalysatorvorläufer angenommen.

Im gleichen Katalysatorsystem fanden *Lehr* et al.<sup>[24]</sup> jedoch durch ESR-Messungen (vgl. Abschnitt 2.2), daß nach wenigen Minuten bei  $-78^\circ\text{C}$  praktisch alles V(IV) reduziert ist, wahrscheinlich zu V(III), und damit eine V(IV)-Spezies als Katalysatorvorläufer ausscheidet. Stattdessen wurde nun eine nichtalkylierte V(III)-Verbindung vorgeschlagen, die durch Alkylierung zum Katalysator wird. Aber auch gegen diesen Vorschlag wurden kürzlich, von *Stáb*<sup>[25]</sup>, Einwände erhoben. Er führte oxidimetrische Untersuchungen des Systems  $\text{VCl}_4$  (oder  $\text{VOCl}_3$ ) mit verschiedenen Alkylaluminium-Verbindungen als Funktion der Temperatur aus und schloß, daß bei  $-78^\circ\text{C}$  die aktive Spezies  $\text{C}_2\text{H}_5\text{VCl}_3$  ist.

Die genannten Arbeitsgruppen stimmen also nur in folgenden Ansichten überein: Die aktive Spezies ist ein Komplex, der sowohl Vanadium als auch Aluminium enthält; Spezies mit V(0) oder V(I) sind nicht aktiv. Meinungsverschiedenheiten bestehen jedoch bezüglich des Mechanismus der Bildung der aktiven Spezies – es sind Wege über dialkylierte V(IV)- und über nicht alkylierte V(III)-Spezies vorgeschlagen worden – und bezüglich der Wertigkeit des Übergangsmetalls [V(IV), V(III) und V(II)].

Homogene, auf Chrom beruhende Katalysator-Systeme für die Polymerisation von Äthylen wurden bisher noch kaum beschrieben. In einigen Veröffentlichungen (einschließlich Patentschriften)<sup>[26–28]</sup> ist der physikalische Zustand der benutzten Katalysatoren nicht besonders genau angegeben. Das einzige eindeutig homogene System scheint das von *Wilke* et al.<sup>[29]</sup> beschriebene  $\text{Tris}(\pi\text{-allyl})\text{-chrom(III)}$  zu sein. Diese Autoren berichteten über die Umwandlung von Äthylen bei Raumtemperatur in ein hochmolekulares Polymeres, dessen IR-Spektrum im wesentlichen mit dem von Ziegler-Polyäthylen identisch war, das aber, wahrscheinlich wegen Vernetzung, schlecht löslich ist. Der Reaktionsablauf und die Wertigkeit des Chroms in der aktiven Spezies wurden nicht untersucht.

## 2.2. Magnetische Messungen

Eine erste ESR-Untersuchung mit Vanadium-Katalysatoren in Systemen, die bereits im vorigen Abschnitt erwähnt wurden [z. B.  $\text{VCl}_4/(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$ ], führten *Natta* et al.<sup>[23]</sup> aus. Während die aktive Katalysator-Lösung bei  $-78^\circ\text{C}$  kein ESR-Signal zeigte, war der Aktivitätsverlust beim Erwärmen auf Raumtemperatur vom Erscheinen eines breiten, aus einer Linie bestehenden Signals begleitet, das durch festes  $\text{VCl}_2$  verursacht wurde.

*Lehr*<sup>[24]</sup> verwendete ESR-Messungen in sinnreicher Weise, um seine Hypothese zu beweisen, daß  $\text{VCl}_4$  bei  $-78^\circ\text{C}$

sofort von  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$  reduziert wird und V(IV) daher nicht der Vorläufer der aktiven Spezies sein kann. In  $\text{VCl}_4$ -Lösungen ist V(IV) ESR-spektroskopisch oberhalb  $9^\circ\text{K}$ <sup>[30]</sup> nicht nachweisbar.  $\text{VCl}_4$  kann aber leicht und quantitativ durch Umsetzung mit Alkohol in das  $\text{VO}^{2+}$ -Ion umgewandelt werden. Da das Vanadyl-Ion ein starkes und gut charakterisiertes ESR-Signal zeigt, konnte das Verschwinden von V(IV) leicht verfolgt werden. Man fand, daß nach fünf Minuten weniger als 0.07% V(IV) verblieben.

### 2.2.1. Die Wahl geeigneter Systeme

Für eine kombinierte Untersuchung der magnetischen Eigenschaften und der Polymerisationsaktivität wählten wir Vanadylbis(2,4-pentandionat),  $\text{VO}(\text{acac})_2$ , und Chromtris(2,4-pentandionat),  $\text{Cr}(\text{acac})_3$ , als Übergangsmetall-Komponenten. Beide sind kristalline Verbindungen, die in hoher Reinheit erhalten werden können. Sie sind löslich in Kohlenwasserstoffen, stabil genug, um an der Luft eingewogen werden zu können, und unter trockenem Argon lange Zeit haltbar. Infolge dieser Eigenschaften sind die gewählten Verbindungen im Vergleich mit z. B.  $\text{VCl}_4$  oder  $\text{VOCl}_3$ , die extrem luftempfindliche Flüssigkeiten sind, und mit  $\text{VOCl}_2$ , das sehr hygroskopisch und unlöslich in Kohlenwasserstoffen ist, zu bevorzugen.

$\text{VO}(\text{acac})_2$  wie auch  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  bilden homogene Katalysatorlösungen mit  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$ . Die Stabilität dieser Lösungen hängt etwas vom Verhältnis Al/M (M = Übergangsmetall) ab. Bei niedrigem Verhältnis, d. h. wenig Al, werden die Lösungen nach einigen Minuten leicht trüb. Diese Störung kann aber durch Zugabe von Phosphanen oder Phosphiten vermieden werden. Daher wurden die nun im folgenden zu besprechenden Messungen in Gegenwart dieser stabilisierenden Liganden ausgeführt.

### 2.2.2. Magnetische Messungen in Vanadium-Systemen

Eine kürzliche ESR-Untersuchung<sup>[31]</sup> der Reaktion von  $\text{VO}(\text{acac})_2$  mit Alkylaluminium-Verbindungen hat gezeigt, daß die Pentandionat-Liganden rasch durch Chlor ersetzt werden. Darauf deutet folgendes hin:  $\text{VO}(\text{acac})_2$ , in Toluol gelöst, zeigt das typische Acht-Linien-Signal des freien  $\text{VO}^{2+}$ -Ions (Abb. 1 a). Dieses Signal ändert sich in Gegenwart von Triäthylphosphit nicht. Wenn jedoch

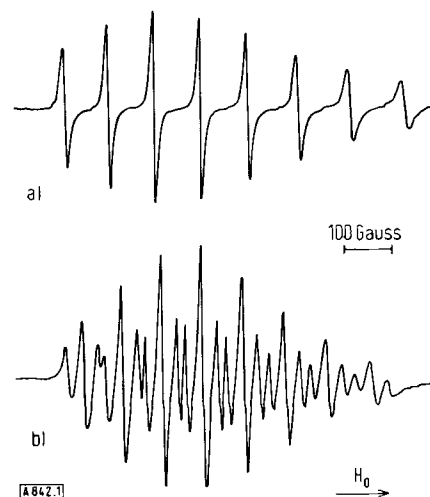
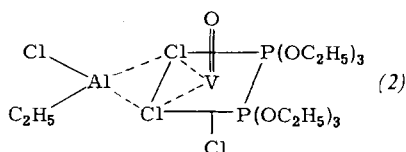


Abb. 1. ESR-Signale von Vanadyl-Verbindungen in Toluol a)  $\text{VO}(\text{acac})_2$  allein, b)  $\text{VO}(\text{acac})_2/(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{P}/(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}_2$ , V : P : Al = 1 : 6 : 10.

Äthylaluminiumdichlorid zur phosphithaltigen Lösung gegeben wird, erscheint beinahe sofort ein neues Signal (Abb. 1b). Jede der acht Vanadium-Linien des reinen Vanadylspektrums ist nun in ein 1:2:1-Triplett aufgespalten, was eine Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons des Vanadiums mit zwei äquivalenten Phosphorkernen anzeigt.

Der Komplex, der das in Abbildung 1b gezeigte Signal hervorruft, kann durch Tetrahydrofuran zersetzt werden. Man erhält dann ein Vanadylsignal, das ähnlich (aber nicht gleich) dem in Abbildung 1a wiedergegebenen ist. Die Spektren von  $\text{VO}(\text{acac})_2$  und  $\text{VOCl}_2$  zeigen kleine, aber signifikante Unterschiede in der Hyperfeinaufspaltungskonstanten des Vanadiumkerns  $a_V$  ( $300 \pm 2$  bzw.  $287 \pm 2$  MHz), die den Schluß zulassen, daß das Vanadyl-Zentrum nun Chlor-Liganden anstatt der ursprünglichen Pentandionat-Liganden besitzt. Es ist anzunehmen, daß letztere nun an Aluminium-Zentren gebunden sind, die an der Komplexbildung nicht teilnehmen. Der Ligandenaustausch scheint sehr rasch zu verlaufen.

Wenn man den Komplex mit THF wenige Minuten nach Zugabe des Alkylaluminiums zersetzt, wird im wesentlichen alles Vanadin als  $\text{VO}^{2+}$  wiedergewonnen, d. h., in dieser kurzen Zeit hat keine Reduktion stattgefunden.  $\text{VOCl}_2$  gibt in Gegenwart von Triäthylphosphit aber nur dann das Triplett-Signal (Abb. 1b), wenn Alkylaluminium zugefügt wird<sup>[31]</sup>. Um ein Signal zu erhalten, ist es also nicht genug, nur die Pentandionat-Liganden durch Chlor zu ersetzen, sondern es muß auch die Komplexbildung mit dem Alkylaluminium ermöglicht werden. Wahrscheinlich wird eine Brückenbindung gebildet, die eine oktaedrische Konfiguration wie in (2) vervollständigt.



Nach einem längeren Zeitintervall nimmt die Intensität des Signals in Abbildung 1b etwas ab, was eine langsame Reduktion anzeigt, wahrscheinlich zu  $\text{V(III)}$ . Mit  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$  anstelle von  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{AlCl}_2$  tritt das gleiche ESR-Signal auf, doch ist die Reduktionsgeschwindigkeit beträchtlich höher. Bei einem Verhältnis von  $\text{Al/V} > 5$  verschwindet  $\text{V(IV)}$  so rasch, daß nicht einmal sofort nach dem Mischen der Komponenten ein ESR-Signal beobachtet werden kann. Mit  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$  werden die acac-Liganden ebenfalls vertrieben, aber die Reduktion geht bis zum  $\text{V(0)}$ , das als Bis-Toluol-Komplex stabilisiert wird, der durch das in Abbildung 2<sup>[32]</sup> wiedergegebene ESR-Signal identifiziert wurde. Jede der acht Vanadium-Linien ist hier durch die zehn Ringprotonen der beiden Toluolmoleküle aufgespalten. (Dieses Signal wurde irrtümlich von Shiulydin et al.<sup>[33]</sup> einem Komplex zugeordnet, der ein  $\text{V(II)}$  und zwei Alkylaluminium-Liganden enthält.)

Die Reduktionsreaktionen, die sich im  $\text{V/Al}$ -Katalysatorsystem abspielen, lassen sich am besten durch Messung der magnetischen Suszeptibilität untersuchen. Wir bestimmten das effektive magnetische Moment,  $\mu_{\text{eff}}$ , des Vanadiums

im System  $\text{VO}(\text{acac})_2/(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$  in Benzol bei verschiedenen Verhältnissen von  $\text{Al/V}$  und in Gegenwart oder Abwesenheit der stabilisierenden Phosphane und Phosphite. Aus diesen Daten wurde die durchschnittliche Zahl der ungepaarten Elektronen pro Vanadiumatom berechnet,

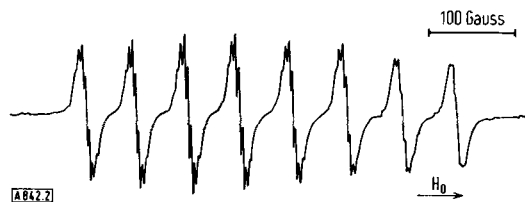


Abb. 2. ESR-Signal des Bis-Toluol- $\text{V(0)}$  [32].

unter Benutzung der „Nur-Spin“- (spin-only-) Formel, was eine gute Näherung für Vanadium in seinen verschiedenen Wertigkeitsstufen darstellt<sup>[34]</sup>. Die Ergebnisse der magnetischen Messungen sind in Abbildung 3 wiedergegeben. Die Daten wurden fünf Minuten nach dem Mischen der Komponenten erhalten; zu diesem Zeitpunkt waren die Lösungen vollständig homogen. Beim Verhältnis von  $\text{Al/V} < 100$  werden die Lösungen nach 20–60 Minuten trüb, besonders in Abwesenheit der stabilisierenden Phosphorverbindungen; bei  $\text{Al/V} > 100$  sind sie jedoch stabil, und die magnetischen Daten verändern sich mit der Zeit nicht.

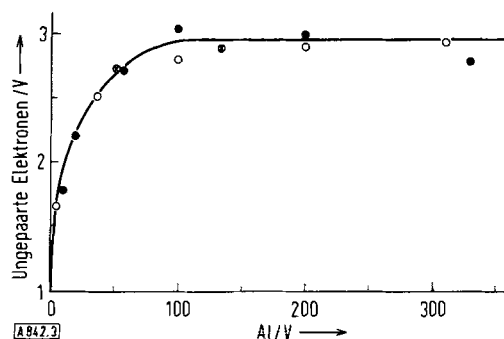


Abb. 3. Durchschnittliche Zahl der ungepaarten Elektronen pro Vanadium-Zentrum im System  $\text{VO}(\text{acac})_2/(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$ . ●: ohne Stabilisator; ◐: mit  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$ ; ○: mit  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{P}$ .  $\text{P/V} = 6$ ;  $T = 20^\circ\text{C}$ .

Abbildung 3 zeigt eine ständige Zunahme der Anzahl ungepaarter Elektronen pro Vanadiumkern von eins auf drei im Bereich von  $\text{Al/V}$  von 0 bis 100. Diese Zahlen entsprechen den Wertigkeitsstufen  $\text{V(IV)}$  bzw.  $\text{V(II)}$ . Bei  $\text{Al/V} = 100$  liegt praktisch alles Vanadium als  $\text{V(II)}$  vor. Es findet keine weitere Reduktion statt, auch nicht bei  $\text{Al/V} > 300$ . Die Anwesenheit von Phosphorverbindungen beeinflusst den Reduktionsverlauf nicht wesentlich.

Tabelle 1 zeigt die Wertigkeitsverteilung bei verschiedenen Verhältnissen von  $\text{Al/V}$ . Diese Werte wurden mit den Daten der Abbildung 3 berechnet. Da die ESR-Messungen gezeigt hatten, daß bei einem Verhältnis von  $\text{Al/V} > 5$  sofort nach dem Mischen der Komponenten kein  $\text{V(IV)}$  nachweisbar ist, kann der magnetische Effekt zwischen  $\text{V(III)}$  und  $\text{V(II)}$  aufgeteilt werden.

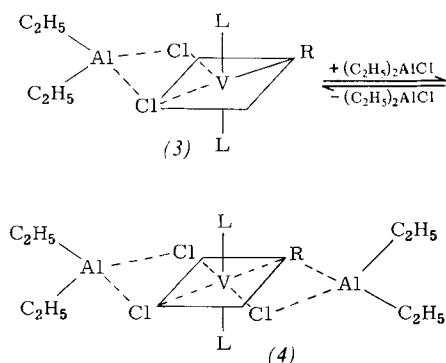
Der Anteil von 6%  $\text{V(III)}$  bei  $\text{Al/V} \geq 100$  ist wahrscheinlich nicht reell, sondern ist darauf zurückzuführen, daß die wahren Werte der molaren Suszeptibilität  $\chi_{\text{mol}}$  von  $\text{V(II)}$ - und  $\text{V(III)}$ -Komplexen etwas von denen abweichen, die mit

der „spin-only“-Formel (d.h. unter Vernachlässigung der Bahnmomente) berechnet wurden ( $6330 \cdot 10^{-6}$  bzw.  $3370 \cdot 10^{-6}$  e. m. u.).

Tabelle 1. Anteil an V(III) und V(II) nach der Reaktion von VO(acac)<sub>3</sub> mit (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>AlCl (berechnet mit den Werten von Abb. 3).

| Al/V | ungepaarte Elektronen | $\chi_{\text{mol}} \cdot 10^6$<br>(e. m. u.) | V(III)<br>(%) | V(II)<br>(%) |
|------|-----------------------|--|---------------|--------------|
| 20   | 2.3                   | 4110   | 75            | 25           |
| 50   | 2.7                   | 5360   | 33            | 67           |
| 100  | 2.95                  | 6150   | 6             | 94           |
| 300  | 2.95                  | 6150   | 6             | 94           |

Aus den oben erwähnten ESR-Experimenten wissen wir, daß die acac-Liganden im reduzierten Vanadium-Komplex nicht mehr vorkommen. Es sei aber daran erinnert (Abb. 3), daß es mit (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>AlCl nicht möglich ist, den Bis-Benzol-V(0)-Komplex zu erhalten, der mit (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Al gebildet wird. Wahrscheinlich erlaubt die Gegenwart von Chlor-Liganden am Vanadium-Kern die Bildung eines brückegebundenen Komplexes mit einem oder zwei Alkylaluminium-Molekülen, die Vanadium in der Wertigkeitsstufe V(II) stabilisieren. Der stabile V(II)-Komplex mag somit wohl die beiden Strukturen (3) und (4) im Gleichgewicht enthalten (R=Äthyl oder Chlor). Der Li-



gand L, der die oktaedrische Struktur vervollständigt, kann das Lösungsmittel, Phosphan, Phosphit oder Alkylaluminium sein (vgl. Abschnitt 2.3.2).

### 2.2.3. Magnetische Messungen in Chrom-Systemen

Chrom ist im Cr(acac)<sub>3</sub> paramagnetisch (3d<sup>3</sup>). Aus der magnetischen Suszeptibilität einer Benzollösung kann das magnetische Moment  $\mu_{\text{eff}} = 3.84$  BM erhalten werden, welches nach der „spin-only“-Formel 2.96 ungepaarten Elektronen pro Chrom-Zentrum entspricht.

Die Zugabe von (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>AlCl zur Lösung verursacht bei einem Verhältnis von Al/Cr < 200 das sofortige Auftreten einer Trübung und nach einigen Minuten die Bildung eines Niederschlages. In Gegenwart von Triäthylphosphit bleibt die Lösung jedoch homogen. Bei einem Verhältnis von Al/Cr > 200 wird auch in Abwesenheit von Phosphit kein Niederschlag beobachtet.

Wir haben die magnetische Suszeptibilität von homogenen Lösungen bei verschiedenen Verhältnissen von Al/Cr gemessen und daraus die durchschnittliche Zahl ungepaarter Elektronen pro Chrom-Zentrum berechnet. Diese Daten sind in Abbildung 4 wiedergegeben.

Im Bereich von Al/Cr von 0 bis 20 nimmt die Zahl der ungepaarten Elektronen von drei auf ungefähr zwei ab; bei größeren Verhältnissen steigt sie wieder an. Sie erreicht wieder den Wert 3 bei Al/Cr ≈ 70 und nähert sich offensichtlich asymptotisch dem Wert 4 bei Al/Cr > 400. Die Daten der Abbildung 4 wurden fünf Minuten nach dem

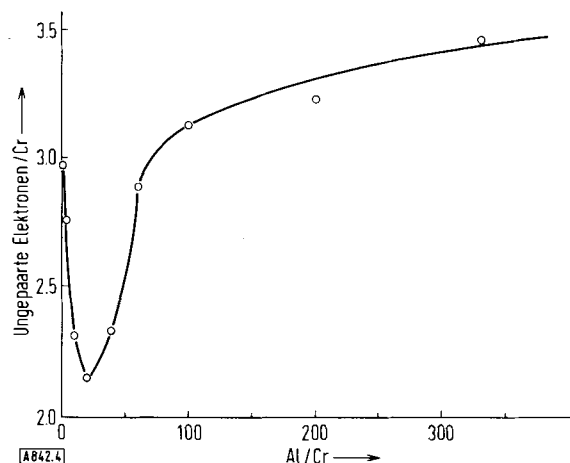


Abb. 4. Durchschnittliche Zahl der ungepaarten Elektronen pro Chrom-Zentrum im System Cr(acac)<sub>3</sub>/(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>AlCl/(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>3</sub>P; P/Cr = 6; T = 20°C.

Mischen der Komponenten erhalten. Wie aus Tabelle 2 zu ersehen ist, verändert sich das System noch etwas mit der Zeit. In Abwesenheit von Phosphit wird bei einem Verhältnis von Al/Cr = 330 der Endwert von vier ungepaarten Elektronen bereits nach einer Stunde fast erreicht (Versuch 2). Mit (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)AlCl<sub>2</sub> scheint der Prozeß, der sich durch die Änderung von zwei auf vier ungepaarte Elektronen anzeigt, langsamer zu sein als mit (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>AlCl (Versuch 3).

Tabelle 2. Durchschnittliche Zahl ungepaarter Elektronen pro Chrom-Zentrum als Funktion der Zeit. [Cr(acac)<sub>3</sub>]<sub>0</sub> =  $20 \cdot 10^{-3}$  mol/l, Al/Cr = 330, Benzol, 20°C.

| Versuch | Alkyl-Al-Verb.                                     | (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O) <sub>3</sub> P/Cr | t<br>(min) | ungepaarte<br>Elektronen<br>pro Cr |
|---------|--|---|------------|------------------------------------|
| 1       | (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> AlCl | 6   | 5          | 3.42                               |
|         |  |   | 60         | 3.71                               |
|         |  |   | 120        | 3.73                               |
| 2       | (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> AlCl | 0   | 5          | 3.73                               |
|         |  |   | 60         | 3.88                               |
|         |  |   | 120        | 3.88                               |
| 3       | (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )AlCl <sub>2</sub>  | 0   | 5          | 2.89                               |
|         |  |   | 60         | 3.68                               |
|         |  |   | 120        | 3.72                               |

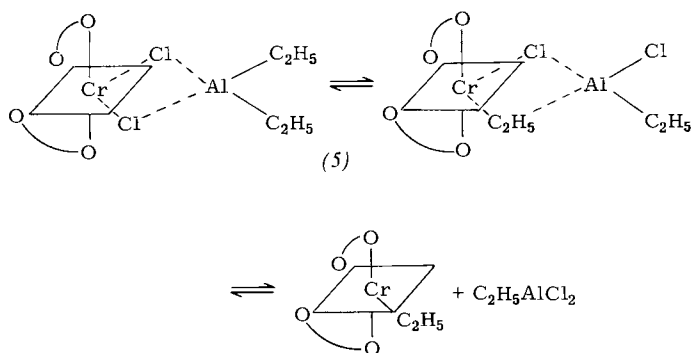
Für die experimentellen Ergebnisse (Abb. 4 und Tab. 2) möchten wir folgende Deutung geben:

Cr(II)-(3d<sup>4</sup>)-Komplexe sind mit ganz wenigen Ausnahmen oktaedrisch gebaut<sup>[35]</sup>. In dieser Symmetrie sind für die vier 3d-Elektronen zwei Anordnungen möglich, je nach der Größe der Energiedifferenz  $\Delta$  zwischen den t<sub>2g</sub>-Orbitalen (d<sub>xy</sub>, d<sub>xz</sub>, d<sub>yz</sub>) und den e<sub>g</sub>-Orbitalen (d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>, d<sub>z<sup>2</sup></sub>)<sup>[34]</sup>. In einem starken Ligandenfeld ist die Energiedifferenz  $\Delta$  groß. In diesem Fall ist es energetisch günstiger, daß alle vier Elektronen in den niedriger liegenden t<sub>2g</sub>-Orbitalen verbleiben, obwohl die Paarungsenergie aufgewendet werden muß. Andererseits ist in einem schwachen Ligandenfeld  $\Delta$

relativ klein, und die Anhebung eines Elektrons auf das  $e_g$ -Niveau ist begünstigt. Daraus geht hervor, daß Cr(II) in einem starken Ligandenfeld zwei, in einem schwachen Feld hingegen vier ungepaarte Elektronen haben kann. Man spricht von „low spin“- und „high spin“-Komplexen.

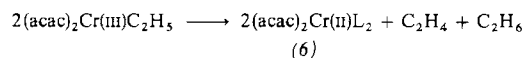
Der Verlauf der Kurve in Abbildung 4 zeigt somit im Bereich  $Al/Cr \leq 20$  die Reduktion von Cr(III) zu Cr(II) (low spin). Bei höheren Werten von  $Al/Cr$  beobachtet man den Übergang von einem low-spin-Komplex in einen high-spin-Komplex. Eine plausible Erklärung für dieses Verhalten ist ein Ligandenaustausch (ohne Änderung der Symmetrie). Pentandionat-Liganden verursachen ein relativ starkes Ligandenfeld<sup>[36, 37]</sup>. Wir nehmen an, daß im Bereich von  $Al/Cr \leq 20$  Pentandionat durch Liganden ersetzt wird, die ein schwächeres Feld hervorrufen, wahrscheinlich durch Chlor. Im Falle von Vanadium konnte diese Art von Austausch durch ESR-Messungen wahrscheinlich gemacht werden (s. Abschnitt 2.2.2). Aber auch bei  $Cr(acac)_3$  wurde eine Substitution der acac-Liganden durch andere Liganden schon verschiedentlich beobachtet. So berichtete Hein<sup>[38]</sup> über die Bildung von Phenylchrom-Verbindungen bei der Reaktion von  $Cr(acac)_3$  mit Phenylmagnesiumbromid in Äther. Ferner wurde die Umsetzung mit Triäthylaluminium beschrieben<sup>[39]</sup>, bei der C—O—Al-Bindungen gebildet und Äthan sowie Äthylen entwickelt wurden. Offensichtlich sind die Alkylchrom-Verbindungen, die beim Ersatz von acac-Liganden durch Äthylgruppen entstehen, in Abwesenheit stabilisierender Liganden so unbeständig, daß sie sofort unter Bildung von Äthan und Äthylen zerfallen. Wenn die Reaktion von  $Cr(acac)_3$  mit Triäthylaluminium in aromatischen Lösungsmitteln durchgeführt wird, kann nullwertiges und niederwertiges Chrom als Bis-Aren-Komplex stabilisiert werden, wobei die ESR-Signale von Bis-Aren-Cr(I) beobachtet werden<sup>[32]</sup>.

Faßt man die magnetischen Messungen im Falle des Chroms zusammen, so kann gesagt werden, daß die Umsetzung von  $Cr(acac)_3$  mit Alkylaluminium-Verbindungen unter Ligandenaustausch und Reduktion abläuft. Wenn Chlor-Liganden zur Verfügung stehen, wird Cr(II) stabilisiert, und es findet keine weitere Reduktion statt, auch nicht bei sehr hohen Verhältnissen von  $Al/Cr$ . Im besonderen Fall von  $(C_2H_5)_2AlCl$  schlagen wir aufgrund der experimentellen Befunde folgenden Reaktionsweg vor:

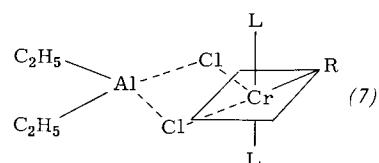


Beim Austausch des ersten  $acac(-O-O-)$  durch Cl bleibt eine Koordinationsstelle frei, welche zur Bildung einer Aluminiumbrücke [in (5)] zur Verfügung steht [vgl. die entsprechende Komplexbildung bei Titan<sup>[8, 9]</sup> und Vanadium (Abschnitt 2.2.2)].

Wird die Brückenbindung wieder geöffnet und verbleibt dabei eine Äthylgruppe am Metallzentrum, dann spaltet die sehr instabile Cr(III)-Kohlenstoff-Bindung auf und gibt eine Cr(II)-Spezies (6), die wahrscheinlich durch den Phosphit-Liganden L stabilisiert wird (in Abwesenheit von Phosphit entsteht ein Niederschlag).



Weiterer Austausch der acac-Liganden durch Cl oder  $C_2H_5$  kann dann zu einer ähnlichen Spezies (7) führen, wie sie bereits oben für Vanadium formuliert wurde, vielleicht ebenfalls im Gleichgewicht mit einem Komplex mit zwei Brückenbindungen [vgl. Formel (4)].



## 2.3. Äthylenpolymerisation

### 2.3.1. Polymerisation mit Vanadium-Systemen

Abbildung 5 zeigt die Äthylenaufnahme in Lösungen des  $VO(acac)_2/(C_2H_5)_2AlCl$ -Katalysators bei 20°C in Gegenwart eines Phosphans bei verschiedenen Verhältnissen von  $Al/V$  (experimentelle Methoden siehe<sup>[8]</sup>). Bei einem Verhältnis von  $Al/V < 20$  wird praktisch keine Aufnahme beobachtet. Die Polymerisationsgeschwindigkeit besitzt ein Maximum bei  $Al/V = 50$  und nimmt dann von dort bis zu  $Al/V = 500$  ständig ab.

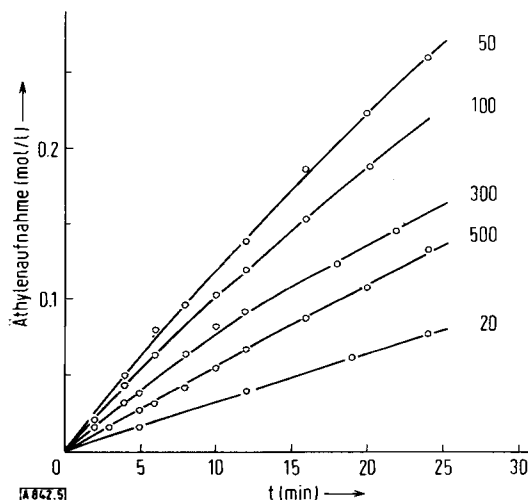


Abb. 5. Äthylenpolymerisation mit  $VO(acac)_2/(C_2H_5)_2AlCl$  in Gegenwart von  $(C_6H_5)_3P$  bei verschiedenen Verhältnissen von  $Al/V$  (Zahlen an den Kurven).  $[V] = 1 \cdot 10^{-4}$  mol/l;  $P/V = 6$ ; Toluol, 20°C; Äthylen-druck = 700 Torr.

Wie ein Blick auf Tabelle 1 zeigt, läßt sich dieses Verhalten nicht sofort erklären. Die Diskussion für das obere Ende der  $Al/V$ -Skala ist leichter. Von  $Al/V = 100$  aufwärts ist im wesentlichen nur noch V(II) anwesend, welches somit der Katalysator sein muß. Wie Abbildung 6 zeigt, nimmt in diesem Bereich die Polymerisationsgeschwindigkeit linear

mit dem Verhältnis Al/V ab. Diese Abnahme wird am besten durch eine Besetzung von freien Koordinationsstellen durch Alkylaluminium erklärt, wie sie in Formel (4) dargestellt ist (Abschnitt 2.2.2).

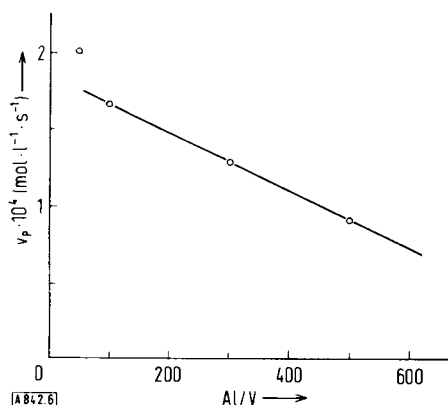


Abb. 6. Anfangsgeschwindigkeit der Polymerisation  $V_p$  als Funktion von Al/V (nach Abb. 5).

Bei einem Verhältnis von Al/V = 50 ist die Geschwindigkeit höher als nach der linearen Beziehung zu erwarten wäre, obwohl unter diesen Bedingungen nur 67% des Vanadiums als V(II) vorliegen (Tabelle 1). Daraus können wir ableiten, daß V(III) ebenfalls ein Katalysator ist, ja sogar aktiver als die V(II)-Spezies. Warum beobachtet man dann eine so kleine Polymerisationsgeschwindigkeit bei Al/V = 20, wobei nach Tabelle 1 der größte Teil des Vanadiums als V(III) vorhanden ist? Wir nehmen an, daß auch die aktive V(III)-Spezies ein Komplex mit Alkylaluminium ist und daß dieser Komplex in einer Gleichgewichtsreaktion gebildet werden muß. Bei dem relativ kleinen Verhältnis von Al/V ist noch nicht genug Alkylaluminium vorhanden, um das Gleichgewicht genügend auf die Seite des Komplexes zu verschieben.

Unser Wissen über die Vanadium-Katalysatoren können wir wie folgt zusammenfassen: Sowohl V(III)- als auch V(II)-Spezies bilden mit Alkylaluminium einen Katalysator für die Äthylenpolymerisation. Die V(III)-haltigen Katalysatoren sind wahrscheinlich aktiver, aber bei Raumtemperatur weniger stabil.

### 2.3.2. Polymerisation mit Chrom-Systemen

Eine Serie von Polymerisationsdaten mit dem homogenen System  $\text{Cr}(\text{acac})_3/(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$  in Gegenwart von  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{P}$  und bei verschiedenen Verhältnissen von Al zu Cr ist in Abbildung 7 wiedergegeben.

Das gleiche System wurde auch magnetisch untersucht (Abb. 4). Ein Vergleich der beiden Reihen von Daten zeigt klar, daß der high-spin-Cr(II)-Komplex (7) die aktive Spezies ist, wogegen der low-spin-Cr(II)-Komplex (6), der beim Verhältnis von Al/Cr = 20 überwiegt, inaktiv ist. Es ist offensichtlich, daß die acac-Liganden durch  $\text{C}_2\text{H}_5$  und Cl ersetzt werden müssen, um die aktive Spezies zu erhalten. Dieser Austausch macht nicht nur eine Leerstelle zur Koordination des Monomeren verfügbar, sondern beschafft auch ein Chlor als „Pfeiler“ für die stabilisierende Aluminiumbrücke<sup>[8]</sup>.

Wie bereits in Verbindung mit den magnetischen Messungen erwähnt wurde, ist der high-spin-Cr(II)-Komplex (7)

auch in Abwesenheit von Phosphit bei einem Verhältnis von Al/Cr > 200 löslich. Die Polymerisationsgeschwindigkeit von Äthylen ist mit einem solchen phosphorfreien Katalysator unter sonst gleichen Bedingungen ungefähr dreimal so hoch wie mit dem System, das Triäthylphosphit enthält. (Vgl. Abb. 8, obere Kurve, mit Abb. 7, Kurve für Al/Cr = 300.) Dies zeigt, daß verschiedene Liganden wirksam sind. In Gegenwart von Phosphit sind die beiden

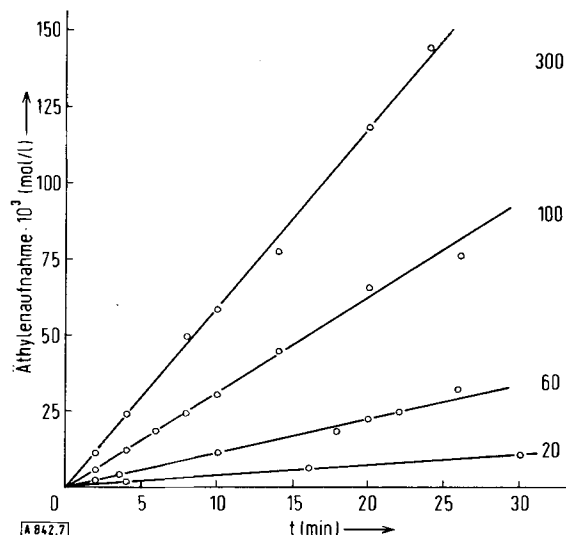
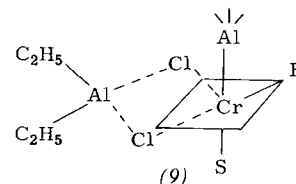
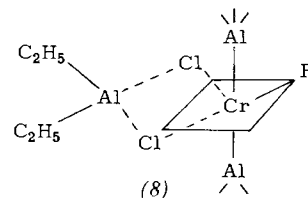


Abb. 7. Äthylenpolymerisation mit  $\text{Cr}(\text{acac})_3/(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$  in Gegenwart von  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{P}$  bei verschiedenen Verhältnissen von Al/Cr (Zahlen an den Kurven).  $[\text{Cr}] = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$ ;  $\text{P/Cr} = 6$ ; Toluol,  $20^\circ\text{C}$ ; Äthylenruck = 700 Torr.

Liganden L des oktaedrischen Komplexes (7) wahrscheinlich  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{P}$ . Da in Abwesenheit dieser Verbindung die Löslichkeit der Cr(II)-Spezies nur bei sehr hohen Verhältnissen von Al/Cr erreicht werden kann, können wir annehmen, daß ein oder zwei weitere Alkylaluminium-Moleküle in die Koordinationsphäre des Chroms eingedrungen sind und es in Lösung halten, z. B. in Form von (8) oder (9) (mit Al = Alkylaluminium-Ligand, S = Lösungsmittel und  $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$  oder wachsende Kette).



Da keine weiteren Chlorliganden als Pfeiler für die Brückenbindung vorhanden sind, müssen wir eine direkte Al—Cr-Wechselwirkung in Betracht ziehen. (Von Wilke et al.<sup>[29]</sup> stammt ein ähnlicher Vorschlag für eine Al—Ni-Wechselwirkung bei der Reaktion von Bis( $\pi$ -allyl)Ni mit  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlH}$ .)

Tabelle 3. Umsatz und Molekulargewichte der mit dem  $\text{Cr}(\text{acac})_3$ -Katalysator-System in Abwesenheit von Phosphit hergestellten Polymeren.  $[\text{Cr}] = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$ ,  $\text{Al/Cr} = 300$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$ , Äthylendruck = 700 Torr.

| Polymer | Alkyl-Al-Verb.                        | t (min) | Umsatz (mol/l) | $M_n \cdot 10^{-3}$ [a] | $M_w \cdot 10^{-3}$ [a] | Polymermoleküle pro Cr |
|---------|---------------------------------------|---------|----------------|-------------------------|-------------------------|------------------------|
| A       | $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$ | 15      | 0.29           | 41.1                    | 635                     | 0.98                   |
| B       | $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$ | 33      | 0.56           | 62.5                    | 776                     | 1.23                   |
| C       | $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$   | 248     | 0.31           | 18.1                    | 117                     | 2.4                    |

[a] Durch Gelpermeationschromatographie ermittelt.

Die Polymerisation mit phosphitfreien Systemen wurde noch etwas eingehender untersucht, und zwar sowohl mit  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$  als auch mit  $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$ . Drei Experimente sind in Abbildung 8 und Tabelle 3 wiedergegeben. Die erhaltenen Polymeren A und B unterscheiden sich nur im

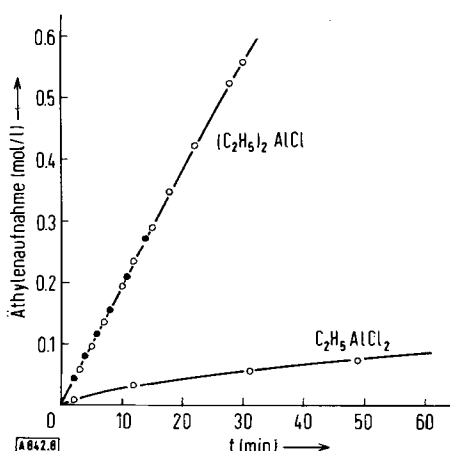


Abb. 8. Äthylenpolymerisation mit phosphitfreien  $\text{Cr}(\text{acac})_3$ -Systemen. Obere Kurve: Polymer A (●) und Polymer B (○); Untere Kurve: Polymer C (siehe Tabelle 3).

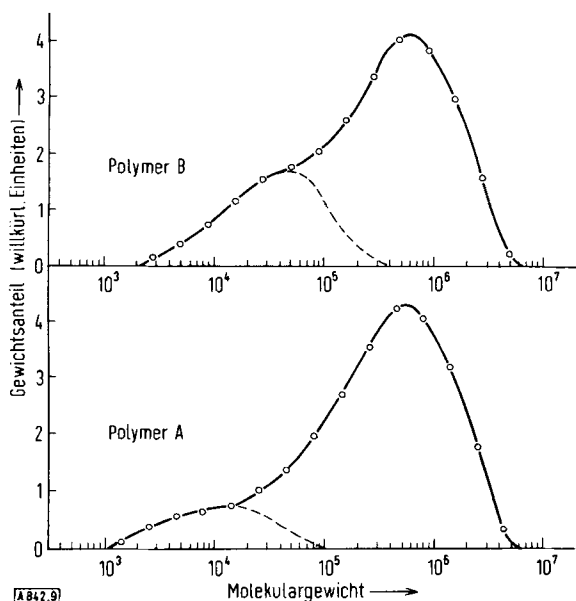


Abb. 9. Durch Gelpermeationschromatographie ermittelte Molekulargewichtsverteilung der Polymeren A (unten) und B (oben); Umsatz 0.29 bzw. 0.56 mol/l (siehe Tabelle 3).

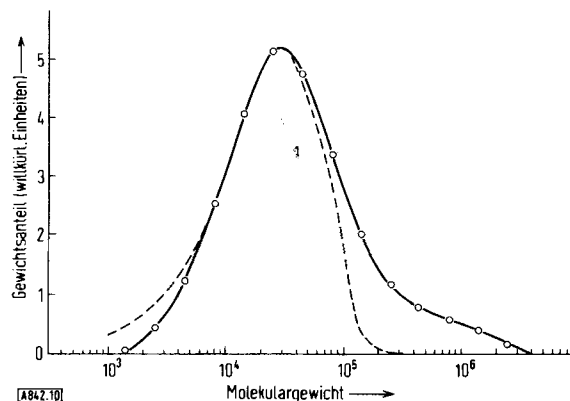
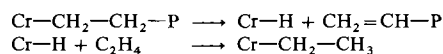


Abb. 10. Durch Gelpermeationschromatographie ermittelte Molekulargewichtsverteilung des Polymeren C; Umsatz 0.31 mol/l (siehe Tabelle 3).

Grad des Umsatzes. Die Polymeren sind durch Gelpermeationschromatographie (GPC) analysiert worden; die Molekulargewichtsverteilungen, die sich aus diesen Daten ergaben, sind in den Abbildungen 9 und 10 dargestellt.

Die Polymerisation mit  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$  verläuft mit beträchtlich höherer Geschwindigkeit und gibt bei vergleichbarem Umsatz auch ein höheres Molekulargewicht als die Polymerisation mit  $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$  (siehe Tabelle 3). Dies entspricht der Erfahrung mit Titan-Katalysatoren<sup>[8, 9]</sup> und bestätigt die Annahme, daß das Alkylaluminium einen Teil des katalytischen Komplexes bildet. Der Donorligand  $\text{C}_2\text{H}_5$  destabilisiert über die Brückenbindung hinweg<sup>[9]</sup>, und hier vielleicht zusätzlich noch durch die direkte  $\text{Al}-\text{Cr}$ -Bindung [siehe (8) und (9)] die Metall-Kohlenstoff-Bindung  $\text{Cr}-\text{R}$  (mit  $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$  oder wachsende Kette) und erhöht dadurch die Polymerisationsgeschwindigkeit. Andererseits verringert der Acceptorligand  $\text{Cl}$  die Elektronendichte am Übergangsmetall und vergrößert dadurch seine Fähigkeit, aus der wachsenden Kette  $\beta$ -Wasserstoff zu abstrahieren<sup>[9b]</sup>:



Diese Kettenübertragungsreaktion reduziert das Molekulargewicht deutlich.

In den Systemen, die  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$  enthalten, ist pro Chrom-Zentrum ungefähr ein Polymermolekül gewachsen (siehe letzte Rubrik in Tabelle 3). Das zeigt, daß der Polymerisationsprozeß in diesen Fällen, zumindest überwiegend, nach einem „living polymer“-Mechanismus verläuft, daß also weder Kettenübertragungs- noch Abbruchreaktionen stattfinden. Die Chrom-Polymer-Bindung wird erst dann gespalten, wenn am Ende der Reaktion dem System Methanol zugesetzt wird. Die Zunahme des Zahlenmittels des Molekulargewichtes  $M_n$  mit wachsendem Umsatz stützt diese Ansicht. Mit  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}_2$  sind an jedem Chrom-Zentrum durchschnittlich 2.4 Polymermoleküle gewachsen; dies bestätigt den vorher erwähnten Kettenübertragungsprozeß.

Die Molekulargewichtsverteilung der Polymeren ist unerwartet breit, etwa vergleichbar mit der Verteilung von Polymeren, die mit heterogenen Katalysatoren hergestellt wurden ( $M_w/M_n$  beträgt für A 15.4; für B 12.4 und für C 6.4). Die Gelpermeationschromatogramme geben einige zusätz-



liche Informationen über diesen Punkt. In den Systemen mit  $(C_2H_5)_2AlCl$  (Abb. 9) zeigen die Molekulargewichtsverteilungskurven (mindestens) zwei Maxima. Der Abszissenwert des niedrigeren Maximums nimmt ungefähr proportional mit dem Umsatz zu, wie es für lebende Polymeren üblich ist. Obwohl diese Fraktion mit niedrigem Molekulargewicht nur 1–2% vom Gesamtgewicht des Polymeren ausmacht, enthält sie mehr als 90% der Polymermoleküle. (Aus den GPC-Daten wurde berechnet, daß mehr als 90% der Moleküle der Polymeren A und B ein Molekulargewicht von  $<10^5$  haben.) Der Hauptteil des Polymeren besteht also aus relativ wenigen, extrem großen Molekülen, die an anderen Katalysator-Zentren gewachsen sein müssen als der niedermolekulare Anteil. Die beiden Zentren unterscheiden sich offenbar wesentlich in den Geschwindigkeitskonstanten des Kettenwachstums.

Will man über die Konfiguration der beiden verschiedenen Wachstumszentren spekulieren, so könnte man die Strukturen (8) und (9) – und als dritte Möglichkeit vielleicht einen Komplex mit zwei Lösungsmittel-Liganden – in Erwägung ziehen. Da Alkylaluminium in bezug auf Cr(II) vermutlich als Elektronenacceptor, das aromatische Lösungsmittel hingegen als Donor wirkt, sollten die Strukturen, die Lösungsmittel enthalten, wegen der wirksameren Aktivierung der Chrom-Kohlenstoff-Bindung für den hochmolekularen Anteil verantwortlich sein. Möglicherweise könnte aber auch eine der Strukturen die Koordination des Äthylens aus sterischen (oder elektronischen) Gründen behindern und so zu einer viel geringeren Reaktionsgeschwindigkeit Veranlassung geben.

Im System mit  $(C_2H_5)_3AlCl_2$  (Abb. 10) ist die Situation etwas anders. Das niedrige Maximum ist sehr viel ausgeprägter und zeigt ungefähr eine „Normal-Verteilung“, wie es für Moleküle, die durch Kettenübertragung beendet werden, zu erwarten ist. (Die gestrichelte Kurve in dieser Abbildung ist für eine Normal-Verteilung mit dem Durchschnittsmolekulargewicht gleich dem Abszissenwert des niedrigen Maximums dieser Kurve<sup>[40]</sup> berechnet worden.) Aber es gibt auch hier einen hochmolekularen Anteil, der an anderen Zentren gewachsen sein muß.

Die Experimente mit den homogenen Chrom-Systemen haben gezeigt, daß das Katalysator-Zentrum eine oktaedrische Cr(II)-Spezies in einem schwachen Ligandenfeld (high spin) mit einem brückegebundenen Alkylaluminium ist.

Die Lewis-Acidität dieser Cr(II)-Zentren, besonders jener, die mit  $(C_2H_5)_2AlCl$  hergestellt wurden, ist nicht groß genug, um genügende Kettenübertragung zur Regulierung des Molekulargewichtes zu bewirken; so werden lebende Polymere erhalten, d. h., das Molekulargewicht nimmt mit steigendem Umsatz zu.

Es sind wenigstens zwei verschiedene Katalysator-Zentren vorhanden, deren Geschwindigkeitskonstanten mindestens um eine Größenordnung differieren.

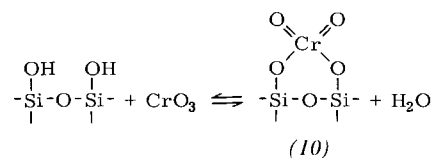
### 3. Heterogene Katalyse

Der wichtigste heterogene Chrom-Katalysator ist der des Phillips-Prozesses<sup>[2]</sup> (Chromoxid auf Träger), welcher bei niedrigem Äthylendruck (sogar unterhalb Atmosphären-

druck) und niedriger Temperatur (in Spezialfällen bis  $-40^\circ C$ ) anwendbar ist. Der Prozeß wurde 1951 entdeckt. In den folgenden Jahren wurde er weltweit benutzt, und für lineares Polyäthylen scheint er heute das beherrschende Verfahren zu sein. Zum Beispiel werden zwei Drittel des in den USA hergestellten Niederdruckpolyäthylens nach dem Phillips-Verfahren, das restliche Drittel nach dem Ziegler-Verfahren produziert<sup>[41]</sup>.

Die eindrucklichste Beschreibung der Entdeckung dieses Prozesses ist vielleicht der Bericht eines der Erfinder<sup>[42]</sup>: „Vor einigen Jahren studierten *W. C. Lanning, J. P. Hogan, R. C. Banks* und ich (*A. Clark*) die Polymerisation von Äthylen aus Krackgasen zu flüssigen Polymeren mit Nickeloxid auf einem Siliciumdioxid-Aluminiumoxid-Träger. Dieser Katalysator war schon früher bei Phillips von *J. A. Keid* und *G. C. Bailey* gefunden worden. Wir versuchten Motorbrennstoff zu gewinnen. Aber der Prozeß führte zu einer Menge Butylen und ergab insgesamt ein Produkt, das als Motorbrennstoff zu flüchtig war. Um die Flüchtigkeit herabzusetzen, wurden viele Katalysatormodifikationen ausprobiert. Eines Tages wurde Chromoxid zum Katalysator gegeben, und alles Äthylen reagierte zu einem hochmolekularen Polymeren. Das löste das Flüchtigkeitsproblem! Es konnte schnell gezeigt werden, daß hochmolekulare Produkte auch ohne Nickeloxid hergestellt werden konnten. Dann begann eine erfreuliche und hektische Periode, als die Ideen und die Natur zusammenzuarbeiten schienen.“

Die Aufklärung der katalytischen Charakteristika und des Mechanismus dieses Prozesses ist Gegenstand zahlreicher Arbeiten gewesen<sup>[43–48]</sup>. Der Katalysator wird im allgemeinen durch Imprägnieren von Siliciumdioxid oder von Siliciumdioxid-Aluminiumoxid mit einer wäßrigen Lösung von  $CrO_3$  hergestellt. Nach dem Trocknen wird der fein zerteilte Katalysator durch Aufwirbeln in trockener Luft bei  $500\text{--}1000^\circ C$  während mehrerer Stunden aktiviert. Einer der Erfinder<sup>[48]</sup> hat kürzlich in einer sorgfältigen Studie gezeigt, daß Chromtrioxid mit den Silanolgruppen der Trägeroberfläche ein Chromat (10) bildet.



Während des Aktivierungsprozesses ( $500\text{--}1000^\circ C$ , Durchblasen von trockener Luft) wird das Wasser entfernt und das Gleichgewicht dadurch nach rechts verschoben. Die Bildung von Chromat an der Oberfläche erklärt die Fähigkeit des Siliciumdioxids, Cr(VI) weit oberhalb der Zersetzungstemperatur des  $CrO_3$  zu stabilisieren. So können mehr als 90% des Chroms nach der Aktivierungsperiode als Cr(VI) vorhanden sein (vorausgesetzt, daß ein Überladen mit Chrom vermieden wurde). Wenn dann Äthylen in Kontakt mit dem Katalysator gebracht wird, verhält sich das Cr(VI) wie üblich als starkes Oxidationsmittel. In einer Redox-Reaktion wird nun die katalytische Spezies in Form niedrigwertiger Chrom-Zentren gebildet, und gleichzeitig entstehen Oxidationsprodukte des Kohlenwasserstoffes. Diese Produkte vergiften die Katalysator-Zentren.

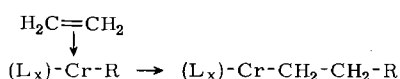
Als Folge davon beginnt die Polymerisation mit einer Induktionsperiode. Mit der Zeit verdrängt Äthylen jedoch die Katalysatorgifte, und es wird die Endgeschwindigkeit der Polymerisation erreicht. Die Induktionsperiode kann vermieden werden, wenn der Katalysator vor dem Zutritt des Äthylens mit  $H_2$  oder  $CO$  bei  $250-400^\circ C$  reduziert wird. Die Behandlung mit  $CO$  ist zu bevorzugen, da mit  $H_2$  Wasser gebildet wird, welches die Chromatbindungen in (10) öffnet; das freie  $CrO_3$  zersetzt sich dann zu inaktivem  $CrO_3$ . Nach der Reduktion mit  $CO$  muß der Katalysator mit  $N_2$  bei  $300-400^\circ C$  gespült werden, um überschüssiges  $CO$  zu entfernen. Dieses würde sonst alle Koordinationsstellen blockieren.

Die Wertigkeitsstufe des reduzierten Chroms im aktiven Zentrum ist Gegenstand widersprüchlicher Ansichten.  $Cr(III)$  wurde vorgeschlagen, mit der Begründung, daß Verbindungen mit Wertigkeiten zwischen  $Cr(VI)$  und  $Cr(III)$  instabil seien und daß Versuche, sie zu isolieren, erfolglos blieben<sup>[44]</sup>. Aus den Befunden mit homogenen Systemen im vorigen Abschnitt ergibt sich aber, daß diese Überlegung nicht stichhaltig ist (dort ist  $Cr(II)$  Bestandteil der aktiven Spezies).

Aufgrund eines ESR-Signals bei  $g=1.97$ , das im festen Katalysator beobachtet werden kann und das  $Cr(V)$  zugeschrieben wird, bevorzugen andere Arbeitsgruppen  $Cr(V)$ -haltige aktive Spezies<sup>[43, 45]</sup>. Die Polymerisationsaktivität wurde proportional zur Intensität dieses Signals gefunden<sup>[43]</sup>. Diese Korrelation stimmt aber nur für die Intensität des Signals vor Polymerisationsbeginn. Später wurde entdeckt, daß die Signalintensität im Verlauf des Polymerisationsprozesses beträchtlich abnimmt, während die Aktivität des Katalysators erhalten zu bleiben scheint<sup>[46]</sup>. Das ESR-Signal könnte danach bestenfalls einem Vorläufer der aktiven Spezies zuzuschreiben sein.

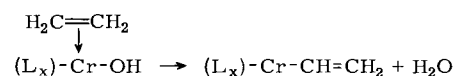
Schließlich berichteten Krauss und Stach<sup>[47]</sup>, daß die durchschnittliche Oxidationsstufe des Chroms in einem mit  $CO$  reduzierten Katalysator unter optimalen Bedingungen sehr wohl nahe dem Wert zwei sein könne. Sie zeigten, daß die Polymerisationsgeschwindigkeit bei Katalysatoren mit einer durchschnittlichen Oxidationsstufe zwischen zwei und drei ( $20^\circ C$ , 1 atm.) mit dem Anteil an  $Cr(II)$  zunimmt. Die Anwesenheit von  $Cr(II)$  bewiesen sie zudem durch eine charakteristische Absorption im Reflexionsspektrum bei  $725\text{ nm}$ , und das nicht nur in den mit  $CO$  reduzierten, sondern auch in den mit Äthylen behandelten Katalysatoren. So wurde begründeterweise gefolgert, daß  $Cr(II)$  der wesentliche Teil der aktiven Zentren ist.

Für den Beginn der Polymerisation scheint es notwendig zu sein, daß dieses  $Cr(II)$ -Zentrum einen Liganden  $R$  besitzt, der in der Lage ist, das erste koordinierte Äthylenmolekül anzugreifen:



Unter den gewöhnlichen Bedingungen der Reduktion des Chroms mit Äthylen selbst oder mit  $H_2$  oder  $CO$  könnte  $R$  wohl ein Wasserstoff-Atom oder eine  $OH$ -Gruppe sein. Es ist auch vorgeschlagen worden, daß der erste Schritt eine Eliminierung von Wasser aus einer chromgebundenen

$OH$ -Gruppe und einem Wasserstoff-Atom aus einem Äthylenmolekül sein könnte:



Bisher wurde keine Untersuchung bekannt, die diese offene Frage durch Analyse von Material, das bei niedrigem Umsatz erhalten wurde, abklären würde.

Heterogene Vanadium-Systeme sind bedeutend weniger wichtig als die Chrom-Katalysatoren. Patentliteratur ist reichlich vorhanden, aber uns ist keine detaillierte mechanistische Studie des Polymerisationsprozesses bekannt. Vielleicht erweist sich eine 1969 erschienene Arbeit über Vanadiumoxid als hochaktiver Katalysator für die Äthylenpolymerisation in der Zukunft als bedeutsam<sup>[49]</sup>.

#### 4. Vergleich zwischen homogenen und heterogenen Katalysatoren

Wenn auch die aktive Spezies in den homogenen und in den heterogenen Katalysatoren  $Cr(II)$  zu enthalten scheint, so sind doch beträchtliche Unterschiede zwischen den beiden Arten von Systemen vorhanden, die einer weiteren Diskussion bedürfen.

In erster Linie ist beim Phillips-Katalysator kein Alkylaluminium zur Reduktion des Chroms und zur Stabilisierung der niedrigen Oxidationsstufe nötig. Weiterhin ist der heterogene Katalysator sehr viel reaktiver (pro aktive Stelle und pro Zeiteinheit werden beträchtlich mehr Monomere umgesetzt, siehe Tabelle 4). Und schließlich wächst beim Phillips-Katalysator eine große Anzahl von Polymermolekülen an jedem aktiven Chrom-Zentrum, was eine Kettenübertragungsreaktion anzeigt. Dies wird durch den Befund, daß jedes Polymermolekül als Endgruppen je eine Vinyl- und eine Methylgruppe trägt, bestätigt<sup>[48]</sup>. Hingegen wurden in den homogenen Systemen keine wesentliche Kettenübertragung, sondern vielmehr lebende Polymere gefunden.

Tabelle 4. Vergleich von heterogenen und homogenen  $Cr$ -Katalysatoren. Äthylen Druck ungefähr 1 atm.

| T<br>( $^\circ C$ ) | Katalysator-<br>system             | Polymerisations-<br>geschwindigkeit<br>[a] | Kettenübertra-<br>gungsgeschwin-<br>digkeit [b] | Lit.                    |
|---------------------|------------------------------------|--|---|-------------------------|
| 95                  | Phillips (1% Cr<br>auf $SiO_2$ )   | $1.2 \cdot 10^5$                           | 168   | [48]                    |
| 20                  | $Cr(acac)_3 /$<br>$(C_2H_5)_2AlCl$ | 100  | $\approx 0$                                     | Polymer A,<br>Tabelle 3 |
| 20                  | $Cr(acac)_3 /$<br>$C_2H_5AlCl_2$   | 15   | $2.3 \cdot 10^{-2}$                             | Polymer C,<br>Tabelle 3 |

[a] Monomereinheiten, die pro aktives Zentrum und pro Minute gewachsen sind.

[b] Kettenübertragungsschritte pro aktives Zentrum und pro Minute.

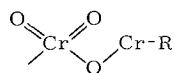
Die heterogenen und homogenen Systeme werden in Tabelle 4 verglichen. Um die Daten vergleichbar zu machen, sind Polymerisations- und Kettenübertragungsgeschwindigkeit pro aktives Zentrum und pro Minute angegeben.

Obwohl die Daten in Tabelle 4 bei verschiedenen Temperaturen erhalten wurden, ist die höhere Aktivität des Phillips-Katalysators sowohl für das Wachstum als auch für die Kettenübertragung augenscheinlich.

Wenn wir gelten lassen, daß die aktive Spezies in den heterogenen und in den homogenen Katalysatoren Cr(II) enthält, müssen wir die Ligandenumgebung der Cr(II)-Zentren für die Unterschiede verantwortlich machen.

Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt für das Kettenwachstum scheint die Koordination des Äthylens an das Metall-Zentrum zu sein. Ein Cr(II)-Zentrum ist bei einer heterogenen Katalysatoroberfläche vermutlich koordinativ ungesättigt. Beweise dafür erbrachte Hogan<sup>[48]</sup>, der berichtete, daß der Phillips-Katalysator Acetylen mit großer Geschwindigkeit zu Benzol trimerisiert. Dies zeigt, daß um ein einziges Cr-Zentrum genügend Platz für die gleichzeitige Koordination von drei Acetylenmolekülen vorhanden ist. Im homogenen Katalysator hat das Zentrum verschiedene Möglichkeiten, um die bevorzugte Hexakoordination zu erreichen (Alkylaluminium, Lösungsmittel). Vermutlich ist die „freie Koordinationsstelle“ [siehe Formeln (7), (8) und (9)] im Durchschnitt nicht wirklich frei, sondern ein schwach gebundener Ligand wird in einer Gleichgewichtsreaktion durch Äthylen ersetzt. Die großen Unterschiede in der Polymerisationsgeschwindigkeit wären unter dieser Voraussetzung verständlich.

Die Fähigkeit, Kettenübertragung zu verursachen ( $\beta$ -Wasserstoff-Abstraktion), wird durch die Elektronenaffinität des Metall-Zentrums bestimmt. (Dies konnte im Falle der Titan-Katalysatoren experimentell gezeigt werden<sup>[9a]</sup>.) In den homogenen Systemen haben die Alkylaluminium-Liganden nicht genügend starken Lewis-Säure-Charakter, um die Elektronenaffinität des Cr(II)-Zentrums in einem solchen Ausmaß zu erhöhen, daß beträchtliche Kettenübertragung verursacht würde, obwohl ein merklicher Unterschied im elektrophilen Effekt der beiden Alkylaluminium-Liganden ( $C_2H_5AlCl_2 > (C_2H_5)_2AlCl$ , siehe Tabellen 3 und 4) zu beachten ist. Beim Phillips-Katalysator jedoch müssen wir eine Umgebung in Betracht ziehen, die viel stärker elektronenentziehend ist als die Alkylaluminium-Liganden. Die Auswahl ist nicht sehr groß: Entweder hat ein Teil des Chroms den Reduktionsprozeß in einer höheren Oxidationsstufe überlebt und bildet sauerstoffüberbrückte Oberflächenverbindungen mit den Cr(II)-Zentren, z. B.



oder das Trägermaterial wirkt in der einen oder anderen Weise als starke Lewis-Säure, die die Elektronendichte an den Cr(II)-Zentren verringert. Leider sind keine systematischen Daten vorhanden, welche das Zahlenmittel des Molekulargewichtes vom Polymeren unter sonst gleichen Bedingungen mit der durchschnittlichen Oxidationsstufe des Chroms (z. B. nach verschieden langer CO-Behandlung) und der Acidität des Trägermaterials korrelieren würde. Deshalb muß die Frage nach den Umgebungsbedingungen, welche den Phillips-Katalysator zur  $\beta$ -Wasserstoff-Übertragungsreaktion befähigen, ebenfalls offenbleiben.

Zum Schluß möchten wir unsere Hoffnung ausdrücken, daß dieser Bericht dazu beitragen möge, die Ähnlichkeit zwischen homogenen und heterogenen Polymerisationsreaktionen besser zu erkennen. Wir sind der Ansicht, daß auch hier, wie früher im Falle des Titans, ein Studium der löslichen Systeme zu einem besseren Verständnis der heterogenen Katalysatoren beitragen kann und so die Aufstellung allgemeiner Prinzipien erlaubt, die sich in beiden Fällen anwenden lassen.

*Wir danken den Herren Dr. R. A. Mendelson und Dr. E. E. Drott, Monsanto Company, Texas City, für die GPC-Messungen, und Fräulein E. Arnold für umsichtige und gewissenhafte experimentelle Hilfe.*

Eingegangen am 28. Mai 1971 [A 842]

- [1] K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil u. H. Martin, *Angew. Chem.* 67, 541 (1955).
- [2] A. Clark, J. P. Hogan, R. L. Banks u. W. C. Lanning, *Ind. Eng. Chem.* 48, 1152 (1956).
- [3] G. Bier, *Angew. Chem.* 73, 186 (1961).
- [4] R. J. Kelly, H. K. Garner, H. E. Haxo u. W. R. Bingham, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.* 3, 210 (1962).
- [5] G. Natta, I. Pasquon u. A. Zambelli, *J. Amer. Chem. Soc.* 84, 1488 (1962).
- [6] J. Boor u. A. Youngman, *J. Polymer Sci. A-1*, 4, 1861 (1966).
- [7] J. C. W. Chien, *J. Amer. Chem. Soc.* 81, 86 (1969).
- [8] G. Henrici-Olivé u. S. Olivé, *Angew. Chem.* 79, 764 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* 6, 790 (1967).
- [9] G. Henrici-Olivé u. S. Olivé, a) *Advan. Polymer Sci.* 6, 421 (1969); b) *Chem.-Ing.-Techn.* 43, 906 (1971).
- [10] J. Boor, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.* 9, 434 (1970).
- [11] F. W. Siegert u. H. J. de Liefde Meijer, *J. Organometal. Chem.* 20, 141 (1969).
- [12] H. J. de Liefde Meijer u. F. Jellinek, *Inorg. Chim. Acta, Proc. Third International Symposium, Venedig 1970*, A-5.
- [13] H. H. Zeiss u. R. P. A. Sneeden, *Angew. Chem.* 79, 401 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* 6, 435 (1967), und dort zit. Lit.
- [14] R. P. A. Sneeden u. H. H. Zeiss, *J. Organometal. Chem.* 16, 449 (1969).
- [15] W. L. Carrick, *J. Amer. Chem. Soc.* 80, 6455 (1958).
- [16] G. Natta, P. Corradini u. I. W. Bassi, *J. Amer. Chem. Soc.* 80, 755 (1958).
- [17] W. L. Carrick, W. R. Kluiber, E. F. Bonner, L. H. Wartman, F. M. Rugg u. J. S. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.* 82, 3883 (1960).
- [18] L. L. Stoltzskaya u. B. A. Kwentsel, *Doklady Akad. Nauk SSSR* 151, 595 (1963).
- [19] H. J. de Liefde Meijer, J. W. G. van den Hurk u. G. J. M. van der Kerk, *Recl. Trav. Chim. Pay-Bas* 85, 1018 (1966).
- [20] H. J. de Liefde Meijer, J. W. G. van den Hurk u. G. J. M. von der Kerk, *Recl. Trav. Chim. Pay-Bas* 85, 1025 (1966).
- [21] G. W. Phillips u. W. L. Carrick, *J. Polymer Sci.* 59, 401 (1962).
- [22] E. Junghanns, A. Gumbold u. G. Bier, *Makromol. Chem.* 58, 18 (1962).
- [23] G. Natta, A. Zambelli, G. Lanzi, I. Pasquon, E. R. Mognaschi, A. L. Segre u. P. Centola, *Makromol. Chem.* 81, 161 (1965).
- [24] M. H. Lehr u. Ch. J. Carman, *Macromolecules* 2, 217 (1969).
- [25] J. Sváb, *IUPAC International Symposium on Macromolecular Chemistry, Budapest 1969, Preprints Vol. II*, 4/08.
- [26] Y. Tajima, K. Tani u. S. Yaguchi, *J. Polymer Sci. B-3*, 529 (1965).
- [27] Franz. Pat. 1427204 (1966).
- [28] Brit. Pat. 920240 (1963).
- [29] G. Wilke, B. Bogdanović, P. Hardt, P. Heimbach, W. Keim, M. Kröner, W. Oberkirch, K. Tanaka, E. Steinrück, D. Walter u. H. Zimmermann, *Angew. Chem.* 78, 157 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* 5, 151 (1966).
- [30] R. J. Johannesen, G. A. Candela u. T. Tsang, *J. Chem. Phys.* 48, 5544 (1968).
- [31] G. Henrici-Olivé u. S. Olivé, *Angew. Chem.* 82, 955 (1970); *Angew. Chem. internat. Edit.* 9, 957 (1970).
- [32] G. Henrici-Olivé u. S. Olivé, *Z. Phys. Chem. NF* 56, 223 (1967).

- [33] S. V. Shiulydin, N. N. Tikhomirova, A. E. Shilov u. A. K. Shilova, Zh. Strukt. Khim. 2, 740 (1961).  
 [34] Siehe z. B. M. C. Day u. J. Selbin: Theoretical Inorganic Chemistry. Reinhold Publ. Corp., New York 1962.  
 [35] F. A. Cotton u. G. Wilkinson: Anorganische Chemie. Verlag Chemie, Weinheim, und Interscience, New York 1968.  
 [36] L. S. Singer, J. Chem. Phys. 23, 379 (1955).  
 [37] A. M. Fatta u. R. L. Lindvedt, Inorg. Chem. 10, 478 (1971).  
 [38] F. Hein, J. Prakt. Chem. 153, 160 (1939).  
 [39] G. Sartori u. G. Costa, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 63, 105 (1959).  
 [40] Siehe z. B. G. Henrici-Olivé u. S. Olivé: Polymerisation – Katalyse, Kinetik, Mechanismen. Verlag Chemie, Weinheim 1969.

- [41] C. G. Overberger u. P. A. Jarovitzky, ACS Polymer Preprints 10, 250 (1969).  
 [42] A. Clark, Ind. Eng. Chem. 59, 29 (1967).  
 [43] P. A. Bukanaeva, Y. I. Pecherskaya, V. B. Kazanski u. V. A. Dzisko, Kinetika i Kataliz 3, 358 (1962).  
 [44] K. G. Miessarov, J. Polymer Sci. A-1, 4, 3047 (1966).  
 [45] L. L. van Reijen u. P. Cossee, Disc. Faraday Soc. 41, 277 (1966).  
 [46] V. B. Kazanski u. J. Turkevich, J. Catalysis 8, 231 (1967), und dort zit. Lit.  
 [47] H. L. Krauss u. H. Stach, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 4, 393 (1968).  
 [48] J. P. Hogan, J. Polymer Sci. A-1, 8, 2637 (1970).  
 [49] O. O. Juveland, E. F. Peters u. J. V. Shepard, ACS Polymer Preprints 10, 263 (1969).

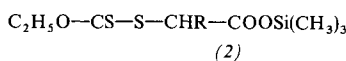
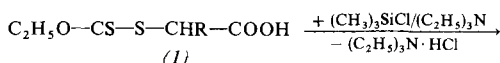
## ZUSCHRIFTEN

### 1,3-Dithiolan-2,4-dione

Von Hans R. Kricheldorf<sup>[\*]</sup>

Wir berichten über die Synthese der noch nicht beschriebenen 1,3-Dithiolan-2,4-dione (4), R = H, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, die sich zu Polythiocarbonsäureestern polymerisieren lassen. Die analogen Dioxolandione polymerisieren ebenfalls.

Die Umsetzung von Natrium-äthylxanthogenat mit 2-Halogencarbonsäuren ergibt die 2-(Äthoxythiocarbonylthio)carbonsäuren (2-Äthylxanthogencarbonsäuren) (1)<sup>[1]</sup>, die direkt in die unzersetzt destillierbaren Trimethylsilylester (2) übergeführt werden:



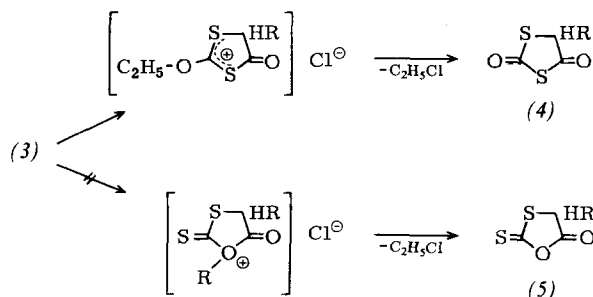
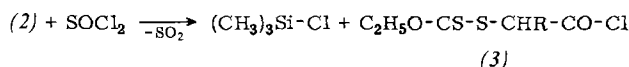
Im Gegensatz zu den Äthoxy-Verbindungen (1) und (2) ließen sich die Methoxy-Verbindungen nicht isolieren, da sie sich unter Abspaltung von COS leicht zersetzen. Die Umsetzung der Silylester (2) mit Thionylchlorid führt zunächst zu den Säurechloriden (3), welche schon bei 25°C unter Abspaltung von Äthylchlorid zu den 1,3-Dithiolan-2,4-dionen (4) cyclisieren.

Für die Bildung der Isomeren (5) liegen keine Anhaltspunkte vor. So zeigt auch das IR-Spektrum der Produkte (4) eine Carbonylbande im Bereich 5.9–6.0 µm (1700 bis 1670 cm<sup>-1</sup>) ähnlich den Thiazolidin-2,5-dionen<sup>[2,3]</sup>, während für die Isomeren (5) eine Carbonylbande bei 5.4 µm (1850 cm<sup>-1</sup>) zu erwarten ist, wie sie die 2-Thioxo-5-oxazolidone (und die Oxazolidin-2,5-dione) aufweisen<sup>[3,4]</sup>.

Das zu den Titelverbindungen homologe 1,3-Dithian-2,4-dion konnte nicht synthetisiert werden, da die Vorstufe vom Typ (3) [3-(Äthoxythiocarbonylthio)propionylchlorid] stabil ist (Kp = 78–80°C/0.01 Torr, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1.5535).

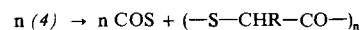
Die 1,3-Dithiolan-2,4-dione (4b) und (4c) sind gelbe, stark lichtbrechende Flüssigkeiten, die im Vakuum unterhalb 100°C destillierbar sind. (4a) schmilzt bei 44–46°C.

[\*] Dr. H. R. Kricheldorf  
 Institut für makromolekulare Chemie der Universität  
 78 Freiburg, Stefan-Meier-Straße 31



| R                               | (2)         |                              | (4)         |                              |
|---------------------------------|-------------|------------------------------|-------------|------------------------------|
|                                 | Kp(°C/Torr) | n <sub>D</sub> <sup>20</sup> | Kp(°C/Torr) | n <sub>D</sub> <sup>20</sup> |
| a H                             | 82–84/0.001 | 1.5110                       | 68–70/0.1   | 1.6126                       |
| b CH <sub>3</sub>               | 88–90/0.1   | 1.4985                       | 53–55/0.1   | 1.5712                       |
| c C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | 93–95/0.1   | 1.4920                       | 64–66/0.5   | 1.5543                       |

In Gegenwart basischer Katalysatoren sowie bei langem Erhitzen vor allem oberhalb 100°C polymerisieren sie unter Abspaltung von COS.



### 1,3-Dithiolan-2,4-dione (4) über 2-(Äthoxythiocarbonylthio)carbonsäure-trimethylsilylester (2)

Die Lösung von 1 mol Natrium-äthylxanthogenat in 500 ml Äthanol wird mit der Lösung von 1 mol Halogencarbonsäure in 250 ml 4 N Natronlauge versetzt und 24 Std. bei 25°C belassen. Danach wird die Lösung filtriert, im Vakuum eingedunstet, mit Wasser auf 500 ml verdünnt und mit konzentrierter Salzsäure auf pH = 1 angesäuert. Die ausgefallene Carbonsäure (1) wird in Methylenchlorid aufgenommen, die Methylenchloridlösung wird mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und eingedunstet. Die verbleibende Säure wird in 1 l THF gelöst und durch zugetropftes Trimethylchlorsilan (ca. 1 mol) und Triäthylamin (1 mol) silyliert. Das Gemisch wird, mit Petroläther verdünnt, unter Feuchtigkeitsausschluß filtriert und das Produkt