

Zum chemischen Strukturbeweis wurde (1) mit Tetracyanethylen in Dichlormethan bei -78°C abgefangen. Hierbei entstand das Diels-Alder-Addukt (7) (weiße Blättchen aus Ethanol, $\text{Fp}=130$ bis 131°C), dessen Struktur durch seine spektroskopischen Daten belegt wird^[5].

Eingegangen am 29. Juli 1976 [Z 523]

CAS-Registry-Nummern:

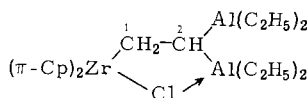
(1): 60239-33-0 / (2): 107-19-7 / (3): 60239-34-1 / (4): 60239-35-2 / (5): 60239-36-3 / (6): 60239-37-4 / (7): 60239-38-5 / Tetracyanethylen: 670-54-2.

- [1] 6. Mitteilung über Alkine und Kumulene. Die Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt und im Institut für Organische Chemie der Universität Karlsruhe ausgeführt. – 5. Mitteilung: U. Mödlhammer u. H. Hopf, *Angew. Chem.* 87, 492 (1975); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14, 501 (1975).
 [2] H. Hopf, *Chem. Ber.* 104, 1499, 3087 (1971); H. Maurer, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe 1973, und geplante Dissertation, Universität Karlsruhe 1976.
 [3] Das noch nicht bekannte Isomer ist das 1,2,3,4-Hexatetraen.
 [4] J. F. Arens, L. Brandsma u. P. P. Montijn, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 86, 127 (1967).
 [5] Für die neuen Substanzen wurden korrekte Elementaranalysen erhalten.
 [6] E. Kloster-Jensen u. J. Wirz, *Helv. Chim. Acta* 58, 162 (1975).
 [7] F. Bohlmann u. K. Kieslich, *Chem. Ber.* 87, 1363 (1954); W. J. Ball, S. R. Landor u. N. Punja, *J. Chem. Soc. C* 1967, 194.

Extrem verzerrte Bindungswinkel bei Organozirkonium-Verbindungen, die gegen Ethylen aktiv sind^[**]

Von Walter Kaminsky, Jürgen Kopf, Hansjörg Sinn und Hans-Jürgen Vollmer^[*]

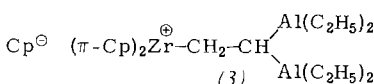
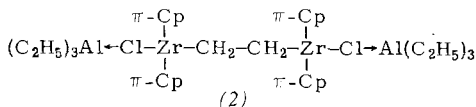
Wir haben kürzlich über die Struktur von $\text{Al,Zr-}\mu\text{-Chloro-1-[dicyclopentadienylzirkonio(IV)]-2,2-bis(diethylaluminio)-ethan}$ (1) berichtet^[1].



(1), Cp = Cyclopentadienyl

Der Winkel an C-1 des an C-2 zweimal durch Diethylaluminio-Gruppen substituierten Alkyl-Liganden betrug nur 76° , doch ließ sich das mit der Bildung eines fünfgliedrigen Ringes dank der Donorbindung zwischen dem Chloratom und einem Aluminiumatom erklären. Allerdings zeigten dynamische NMR-Messungen, daß die Donorbindung nicht sehr stark ist^[2].

Wir haben jetzt die Verbindung (2) und die aus (1) durch Ersatz des Chlors durch einen Cyclopentadienyl-Rest entstehende Verbindung (3) röntgenographisch untersucht. Ringbildungen wie in (1) sollten bei diesen Verbindungen unmöglich sein.



[*] Dr. W. Kaminsky, Dr. J. Kopf, Prof. Dr. H. Sinn [*] und Dipl.-Chem. H.-J. Vollmer
 Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität
 Abteilung für Angewandte Chemie
 Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

[+] Korrespondenzautor.

[**] Teil eines Vortrages beim Makromolekularen Kolloquium in Freiburg, März 1976.

Wir erhielten den bemerkenswerten Befund, daß die durch σ -Bindungen verknüpfte Atomgruppierung $\text{Zr}-\text{CH}_2-\text{C}$ stets durch einen Winkel von nur 76° an der CH_2 -Gruppe ausgezeichnet ist. In Abbildung 1 sind die entsprechenden Atomgruppierungen der Verbindungen (1) bis (3) vergleichend dargestellt.

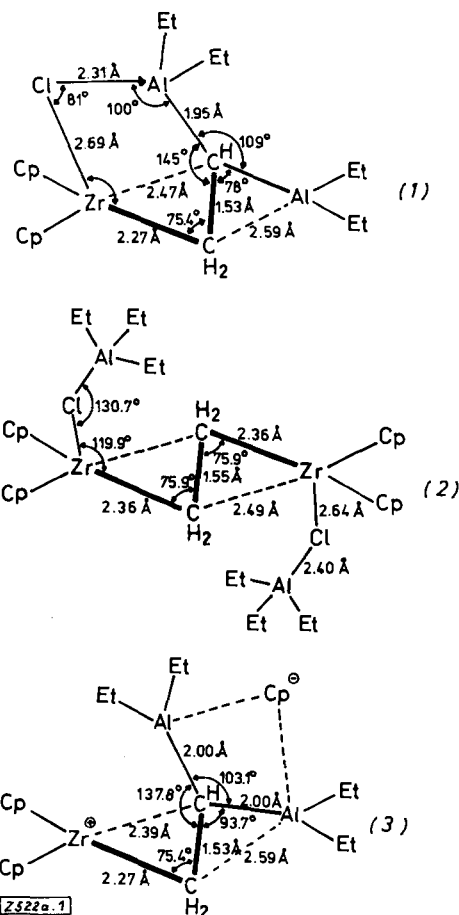


Abb. 1. Vergleich korrespondierender Strukturelemente der Verbindungen (1), (2) und (3). Man beachte die Winkel an C(1) in (1) und (3) und an C(1) und C(2) in (2).

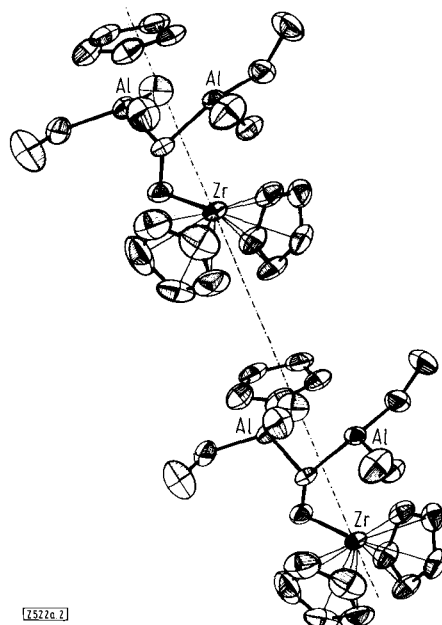


Abb. 2. ORTEP-Projektion von zwei Molekülen (3). Der R-Wert beträgt 0,03. Eine ausführliche Publikation wird von J. Kopf vorbereitet. Man beachte die symmetrische Lage des dritten Cyclopentadienyl-Ringes auf der Zr-Achse.

Eine bemerkenswerte Anordnung, die von der σ - oder π -gebundener Cyclopentadienyl-Ringe im Bis(η -cyclopentadienyl)bis(σ -cyclopentadienyl)titan(IV)^[3] und (σ -Cyclopenta-2,4-dien-1-yl)tris(η -cyclopentadienyl)zirkonium(IV)^[4] völlig abweicht, weist der dritte Cyclopentadienyl-Ring in (3) auf. Er ist als Anion vom Zr(IV)⁶ gelöst und im Gitter symmetrisch zwischen zwei benachbarten Zirkonium-Zentren angeordnet (Abb. 2). Für die Cyclopentadienyl-Ringe von (3) sind im ¹H-NMR-Spektrum Singulets bei δ =6.62, 5.33 und 5.27 ppm im Verhältnis 1 : 1 : 1 erkennbar. Die Verbindung hat ein Dipolmoment von 5.4 Debye. Ein ESR-Signal fehlt.

Die in Kohlenwasserstoffen lösliche, völlig halogenfreie Verbindung (3) inseriert α -Olefine und 1,3-Diene zu Verbindungen, deren Strukturen wir noch nicht aufgeklärt haben.

Die halogenhaltigen Verbindungen (1) und (2) reagieren mit α -Olefinen und 1,3-Dienen bei Zusatz von überschüssigem Triethylaluminium und besonders bei Zusatz von Triethylaluminium, dem Wasser zugefügt wurde, unter Enthalogenieierung und vermutlich unter Bildung von Alumoxanen^[5] zu sehr aktiven homogenen Katalysatoren für die Polymerisation von α -Olefinen, besonders von Ethylen.

Eingegangen am 22. Juli 1976 [Z 522a]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 55466-98-3 / (2): 56379-20-5 / (3): 60260-47-1.

[1] W. Kaminsky, J. Kopf u. G. Thirase, Justus Liebigs Ann. Chem. 1974, 1531.
[2] W. Kaminsky u. H.-J. Vollmer, Justus Liebigs Ann. Chem. 1975, 438.
[3] F. W. Siegert u. H. J. de Liefde Meijer, J. Organomet. Chem. 20, 141 (1969).
[4] V. I. Kulishov, E. M. Brainina, N. G. Bokiy u. Y. T. Struchkov, Chem. Commun. 1970, 475.
[5] G. B. Sakharovskaja, N. N. Korneyev, A. F. Popov, K. J. Larikov u. A. T. Zhigachi, Zh. Obshch. Khim. 34, 3478 (1964).

Halogenfreie lösliche Ziegler-Katalysatoren für die Ethylen-Polymerisation. Regelung des Molekulargewichtes durch Wahl der Reaktionstemperatur^[]**

Von Arne Andresen, Hans-Günther Cordes, Jens Herwig, Walter Kaminsky, Alexander Merck, Renke Mottweiler, Joachim Pein, Hansjörg Sinn und Hans-Jürgen Vollmer^[*]

Katalysatorsysteme, die auf der Basis von Bis(cyclopentadienyl)titan(IV)-chlorid mit Alkylaluminiumchloriden oder Tri-

lkaluminium entstehen, polymerisieren Ethylen. Ihre Aktivität nimmt im allgemeinen mit fallendem Chlorgehalt ab, die Geschwindigkeit ihrer Reduktion nimmt in gleicher Richtung zu^[1]. Analoge Zr-Verbindungen, die bei Raumtemperatur nicht reduziert werden, zeigen keine Polymerisationsaktivität^[2].

Kürzlich wies D. S. Breslow darauf hin, daß die Aktivität der bekannten homogenen chlorhaltigen Systeme auf der Basis von Bis(cyclopentadienyl)titan(IV) durch Wasserzusatz gesteigert wird^[3]. In völlig chlorfreien Systemen wird weder NMR- noch UV-spektroskopisch^[4], erst recht nicht kryoskopisch^[5], eine Komplexbildung zwischen Titan- oder Zirkonium-Verbindung und Trialkylaluminium beobachtet, während bei Vorhandensein von einem Chloratom pro Übergangsmetallatom [ausgehend vom Bis(cyclopentadienyl)methyltitan(IV)-monochlorid] eine nahezu vollständige Komplexbildung eintritt^[6].

Überraschenderweise zeigten jedoch nicht nur die halogenarmen, sondern auch die halogenfreien Systeme β - (sehr viel langsamer auch α -)Wasserstoffübergang unter Bildung von Dimetallalkanen^[7]. Bei der NMR-spektroskopischen Verfolgung einer solchen Reaktion in Gegenwart von Ethylen wurde eine schwache, aber sehr lange anhaltende Insertion von Ethylen unter Bildung von Polyethylen beobachtet^[4b]. Zusätze von Spuren Chlorid in Form von Bis(cyclopentadienyl)titan(IV)-chlorid erniedrigten die Polyethylen-Ausbeute, lösten die bekannten Reduktionsreaktionen in der erwarteten Größenordnung aus und beschleunigten sie^[8]. Dagegen stieg die Ausbeute auf 600 000 g Polyethylen/g Titan und die Aktivität auf 400 000 g Polyethylen/g Titan und Stunde, wenn zu Dialkylbis(cyclopentadienyl)titan(IV) [Alkyl z. B. Methyl] in Gegenwart von Ethylen ein Äquivalent Trimethyl- oder Triethylaluminium gegeben wurde, dem zuvor Wasser zugesetzt worden war (vgl. Tabelle 1 und Beispiel 1).

Interessanterweise können auch die auf Basis von Bis(cyclopentadienyl)zirkonium(IV) entstehenden Verbindungen, die keine Polymerisationsaktivität zeigen – auch wenn es sich um völlig enthalogenierte Folgeprodukte handelt^[9] – durch Zusatz von mit Wasser vorbehandeltem Trialkylaluminium zu sehr aktiven Polymerisationskatalysatoren werden. Diese Systeme zeichnen sich dadurch aus, daß bei fast konstant bleibender Aktivität durch Wahl der Reaktionstemperatur Produkte mit relativen Molekülmassen zwischen einigen Mil-

Tabelle 1. Ethylen-Polymerisation mit dem System Bis(cyclopentadienyl)dimethyltitan(IV), Trimethylaluminium und Wasser.

Polyethylen-Ausbeute [g/Liter]	Zeit [h]	Temp. [°C]	Titan-Konzentration [mol/Liter]	Wasser-Zusatz [mol/Liter]	Relative Molekülmasse (viskosimetrisch)
33.6	112	21	$7 \cdot 10^{-4}$	$< 0.25 \cdot 10^{-3}$	3800000
43.2	1.5	21	$7 \cdot 10^{-4}$	$4.6 \cdot 10^{-3}$	200000
57.6	1.5	50	$3.5 \cdot 10^{-4}$	$4.6 \cdot 10^{-3}$	90000
34.2	1.5	12	$1.1 \cdot 10^{-6}$	$7.5 \cdot 10^{-3}$	—

[*] Dipl.-Chem. A. Andresen, Dipl.-Chem. H.-G. Cordes, Dipl.-Chem. J. Herwig, Dr. W. Kaminsky, Dipl.-Chem. A. Merck, Dr. R. Mottweiler, Dipl.-Chem. J. Pein, Prof. Dr. H. Sinn [*], Dipl.-Chem. H.-J. Vollmer Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Abteilung für Angewandte Chemie Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

[+] Korrespondenzautor.

[**] Teil eines Vortrages beim Makromolekularen Kolloquium in Freiburg, März 1976. – Die in dieser Arbeit beschriebenen Beobachtungen haben zu Patentanmeldungen geführt. Etwaige Lizenzannahmen wurden aus Anlaß des 70. Geburtstages von Franz Patat der Hansischen Universitätsstiftung gewidmet. Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Förderung unserer Arbeiten.

lionen und einigen Hundert erzeugt werden können (Tabelle 2).

Vorläufige Versuche zeigen eine maximale Aktivität bei einem Al : H₂O-Verhältnis von 2 : 1 bis 5 : 1. Offenbar reagieren Wasser und Trialkylaluminium miteinander, denn die Aktivität verschwindet, wenn das Al:H₂O-Verhältnis unter 1:3 sinkt, also alle Alkylgruppen hydrolysiert werden. Die Bildung von Alumoxanen ist zu vermuten^[10].

Alterungsvorgänge wurden nicht beobachtet, insbesondere auch keine Reduktion, die den Verhältnissen bei halogenhaltigen Systemen vergleichbar wäre.