

Eine bemerkenswerte Anordnung, die von der  $\sigma$ - oder  $\pi$ -gebundener Cyclopentadienyl-Ringe im Bis( $\eta$ -cyclopentadienyl)bis( $\sigma$ -cyclopentadienyl)titan(IV)<sup>[3]</sup> und ( $\sigma$ -Cyclopenta-2,4-dien-1-yl)tris( $\eta$ -cyclopentadienyl)zirconium(IV)<sup>[4]</sup> völlig abweicht, weist der dritte Cyclopentadienyl-Ring in (3) auf. Er ist als Anion vom Zr(IV)<sup>6</sup> gelöst und im Gitter symmetrisch zwischen zwei benachbarten Zirconium-Zentren angeordnet (Abb. 2). Für die Cyclopentadienyl-Ringe von (3) sind im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum Singulets bei  $\delta$  = 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) insertiert  $\alpha$ -Olefine und 1,3-Diene zu Verbindungen, deren Strukturen wir noch nicht aufgeklärt haben.

Die halogenhaltigen Verbindungen (1) und (2) reagieren mit  $\alpha$ -Olefinen und 1,3-Dienen bei Zusatz von überschüssigem Triethylaluminium und besonders bei Zusatz von Triethylaluminium, dem Wasser zugefügt wurde, unter Enthalogenierung und vermutlich unter Bildung von Alumoxanen<sup>[5]</sup> zu sehr aktiven homogenen Katalysatoren für die Polymerisation von  $\alpha$ -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<sup>[\*\*]</sup>

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

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

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

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<sup>[3]</sup>. In völlig chlorfreien Systemen wird weder NMR- noch UV-spektroskopisch<sup>[4]</sup>, erst recht nicht kryoskopisch<sup>[5]</sup>, eine Komplexbildung zwischen Titan- oder Zirconium-Verbindung und Trialkylaluminium beobachtet, während bei Vorhandensein von einem Chloratom pro Übergangsmetallatom [ausgehend vom Bis(cyclopentadienyl)methyltitan(IV)-monochlorid] eine nahezu vollständige Komplexbildung eintritt<sup>[6]</sup>.

Überraschenderweise zeigten jedoch nicht nur die halogenarmen, sondern auch die halogenfreien Systeme  $\beta$ - (sehr viel langsamer auch  $\alpha$ -)Wasserstoffübergang unter Bildung von Dimetallocalkanen<sup>[7]</sup>. 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<sup>[4b]</sup>. 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<sup>[8]</sup>. Dagegen stieg die Ausbeute auf 600000 g Polyethylen/g Titan und die Aktivität auf 400000 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)zirconium(IV) entstehenden Verbindungen, die keine Polymerisationsaktivität zeigen – auch wenn es sich um völlig enthalogenierte Folgeprodukte handelt<sup>[9]</sup> – 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. Etwas Lizenzannahmen wurden aus Anlaß des 70. Geburtstages von Franz Patai der Hansischen Universitätsstiftung gewidmet. Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Förderung unserer Arbeiten.

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

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

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

Tabelle 2. Molekulargewichtsregelung durch Wahl der Temperatur bei der Ethylen-Polymerisation mit Tri(cyclopentadienyl)zirconium-Aluminiumverbindungen.

Polyethylen-Ausbeute [g/Liter]	Zeit [h]	Temp. [°C]	Zirconium-Konzentration [mol/Liter]	Relative Molekülmasse (viskosimetrisch)
81	64	50	$2.2 \cdot 10^{-3}$	1500000
45	48	60	$2.2 \cdot 10^{-3}$	363000
45	64	70	$2.2 \cdot 10^{-3}$	225000
90	88	80	$2.2 \cdot 10^{-3}$	40000
80	64	90	$2.2 \cdot 10^{-3}$	Öle und Wachse [a]

[a] Vorwiegend  $\alpha$ -Olefine der Summenformel  $C_{2n}H_{4n}$  ( $n = 2, 3, 4, \dots$ ).

Vermengt man die Lösung des Katalysators mit Polyethylen und zieht das Lösungsmittel ab, so findet nach Zutritt von Ethylen „Gasphasenpolymerisation“ statt (siehe Beispiel 2).

Spektroskopisch beobachten wir, daß durch Zugabe von Trimethylaluminium (optisch leer) zu Bis(cyclopentadienyl)dimethyltitann(IV) (Abb. 1 a, Kurve A<sub>1</sub>) in Abwesenheit von Ethylen das Spektrum – abgesehen von Verdünnungseffekten (Kurve A<sub>2</sub>) – nicht verändert wird. Zugabe von mit Wasser behandeltem Trimethylaluminium in Abwesenheit von Ethylen führt zu einem langsamem Abbau der Ausgangsverbindung (Kurve A<sub>3</sub>).

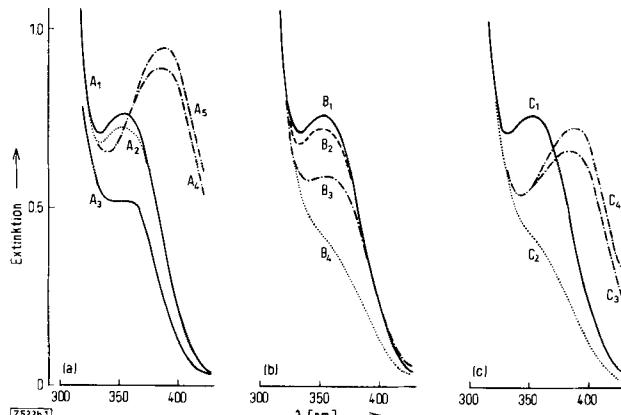


Abb. 1. UV-spektroskopische Aufnahmen (Gerät: Cary 14).

a) Kurve A<sub>1</sub>: 1.5 mmol  $Cp_2Ti(CH_3)_2$ /Liter Toluol. Kurve A<sub>2</sub>: A<sub>1</sub> + 14.4 mmol  $Al(CH_3)_3$ /Liter Toluol. Kurve A<sub>3</sub>: A<sub>1</sub> + mit  $H_2O$  behandeltes  $Al(CH_3)_3$  (14.4 mmol/Liter). Aufnahme nach 25 min. Kurve A<sub>4</sub>: A<sub>3</sub> in Gegenwart von Ethylen. Aufnahme nach 5 min. Kurve A<sub>5</sub>: A<sub>4</sub>, Aufnahme nach 25 min.  
 b) Kurve B<sub>1</sub>: 1.5 mmol  $Cp_2Ti(CH_3)_2$ /Liter Toluol (= Kurve A<sub>1</sub>). Kurve B<sub>2</sub>: B<sub>1</sub> + Sättigung mit Propylen. Kurve B<sub>3</sub>: B<sub>2</sub> + mit  $H_2O$  behandeltes  $Al(CH_3)_3$  (14.4 mmol/Liter). Kurve B<sub>4</sub>: B<sub>3</sub> nach 5 min.  
 c) Kurve C<sub>1</sub>: 1.5 mmol  $Cp_2Ti(CH_3)_2$ /Liter Toluol (= Kurve A<sub>1</sub>). Kurve C<sub>2</sub>: C<sub>1</sub> + mit  $H_2O$  behandeltes  $Al(CH_3)_3$  (14.4 mmol/Liter) + Sättigung mit Propylen. Aufnahme nach 5 min (= Kurve B<sub>4</sub>). Kurve C<sub>3</sub>: C<sub>2</sub>, Propylen abgezogen und Ethylen aufgepreßt. Aufnahme nach 7 min. Kurve C<sub>4</sub>: C<sub>3</sub>, Aufnahme nach 16 min.

Geschieht die Zugabe dagegen in Anwesenheit von Ethylen, so entsteht im Verlauf einiger Minuten eine langwelliger absorbierende Spezies mit einem Bandenmaximum bei 390 nm (Kurven A<sub>4</sub> und A<sub>5</sub>). Die Bildungsgeschwindigkeit der durch  $\lambda_{max} = 390$  nm charakterisierten Verbindung hängt stark von der Konzentration der Reaktionspartner ab.

Gibt man das mit Wasser vorbehandelte Trimethylaluminium in Gegenwart von Propylen zu (Abb. 1 b), so wird ein Abbau der Ausgangsverbindung beobachtet. Polypropylen haben wir nicht gefunden. Abziehen und Verdrängung des Propylebens durch Ethylen läßt das Maximum bei 390 nm entstehen und führt zur Polymerisation des Ethylebens. Die Bande bei 390 nm bildet sich also nur bei gleichzeitiger Anwesenheit von halogenfreier Bis(cyclopentadienyl)titann(IV)-Verbindung, mit Wasser behandeltem Trialkylaluminium und Ethylen (Abb. 1 c).

## Arbeitsvorschriften

Beispiel 1: Bei 12 °C wurden in einen stopfbuchsenlosen 1-Liter-Rührautoklaven nach sorgfältigem Evakuieren und Ausheizen zu 350 ml vorgereinigtem Toluol  $4 \cdot 10^{-3}$  mol Trimethylaluminium und  $2.3 \cdot 10^{-3}$  mol Wasser gegeben. Anschließend wurden  $3.7 \cdot 10^{-7}$  mol Bis(cyclopentadienyl)dimethyltitann(IV) zugefügt und 8 bar Ethylen aufgepreßt. Nach 90 Minuten wurde die Reaktion abgebrochen, das Polyethylen abfiltriert und getrocknet. Ausbeute: 11.4 g. Aktivität:  $1.11 \cdot 10^6$  mol Ethylen pro mol Ti-Verbindung und 1.5 Std. (= 644000 g Polyethylen/g Titan und 1.5 Std. = 430000 g Polyethylen/g Titan und Stunde).

Beispiel 2: In einen stopfbuchsenlosen 1-Liter-Rührautoklaven wurden nach sorgfältigem Evakuieren und Ausheizen zu 2 g gerührtem Polyethylen (MG = 200000) bei 21 °C Wandtemperatur  $2.5 \cdot 10^{-5}$  mol Bis(cyclopentadienyl)dimethyltitann(IV) in 1 ml Toluol,  $5.2 \cdot 10^{-3}$  mol Trimethylaluminium in 5 ml Toluol und  $2.6 \cdot 10^{-3}$  mol Wasser gegeben. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wurden 8 bar Ethylen aufgepreßt. Der Ethylen-Druck, der während der Polymerisation bis auf 4 bar sank, wurde von Zeit zu Zeit wieder auf 8 bar erhöht. Die Geschwindigkeit der Ethylenaufnahme sank innerhalb der ersten Stunden auf einen offenbar diffusionsbestimmten Wert (etwa die Hälfte des Anfangswertes) und blieb dann konstant. Da ein Rühren nicht mehr möglich war, wurde die Reaktion nach 48 Stunden abgebrochen. Es hatten sich 49 g Polyethylen gebildet. Viskositätsmetrisch wurde eine relative Molekülmasse von etwa  $4 \cdot 10^6$  bestimmt.

Eingegangen am 22. Juli 1976 [Z 522b]

CAS-Registry-Nummern:  
 $Cp_2Ti(CH_3)_2$ : 1271-66-5 /  $Al(CH_3)_3$ : 75-24-1 / Polyethylen: 9002-88-4 / Ethylen: 74-85-1.

- [1] D. S. Breslow u. N. R. Newburg, J. Am. Chem. Soc. 81, 81 (1959); W. P. Long, ibid. 81, 5312 (1959); F. Patat u. H. Sinn, Angew. Chem. 70, 496 (1958); G. Henrici-Olivé u. S. Olivé, Angew. Chem. 83, 121 (1971); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 10, 105 (1971); K. Meyer u. K. H. Reichert, Angew. Makromol. Chem. 12, 175 (1970).
- [2] H. Sinn u. E. Kolk, J. Organomet. Chem. 6, 373 (1966).
- [3] W. P. Long u. D. S. Breslow, Justus Liebigs Ann. Chem. 1975, 463; K. H. Reichert u. K. R. Meyer, Makromol. Chem. 169, 163 (1973).
- [4] a) H. Sinn, Habilitationsschrift, Technische Hochschule München 1962; b) R. Mottweiler, Dissertation, Universität Hamburg 1975; c) J. Zeysing, Dissertation, Universität Hamburg 1975.
- [5] W. Kaminsky u. H. Sinn, Justus Liebigs Ann. Chem. 1975, 424.
- [6] J. P. Kennedy, N. V. Desai u. S. Sivarappa, J. Am. Chem. Soc. 95, 6386 (1973).
- [7] E. Heins, H. Hinck, W. Kaminsky, G. Oppermann, P. Raulinat u. H. Sinn, Makromol. Chem. 134, 1 (1970).
- [8] P. Raulinat, unveröffentlichte Ergebnisse, Hamburg 1975 (DFG-Forschungsvorhaben Si 44/17).
- [9] Siehe [5], dort Verbindung 10a aus Schema 2.
- [10] G. B. Sakharskaja, N. N. Kornejew, A. F. Popov, K. J. Larikov u. A. T. Zhigachi, Zh. Obshch. Khim. 34, 3478 (1964).

## Polarogramm und Reaktionen eines kurzlebigen Oxidationsproduktes des Carbonat-Ions

Von Michael Grätzel, Armin Henglein, Rainer Scheerer und Peter Toffel<sup>1)</sup>

Polarographische Ströme freier Radikale lassen sich im  $10^{-5}$  s-Bereich beobachten, wenn man die Radikale durch einen kurzen Puls energiereicher Strahlung in der Nähe einer Quecksilbertropfelektrode in einer Lösung erzeugt<sup>[1, 2]</sup>. In Abhängig-

[\*] Dr. M. Grätzel, Prof. Dr. A. Henglein, Dipl.-Chem. R. Scheerer, Dipl.-Chem. P. Toffel  
 Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung Berlin GmbH, Bereich Strahlenchemie  
 Glienicker Straße 100, D-1000 Berlin 39