

Um Auskünfte über die sterischen Verhältnisse in der Koordinationsphäre des Eisens zu erhalten, untersuchten wir auch die Komplexierung sterisch anspruchsvoller dad-Liganden im Trischelatkomplexion $[(\text{dad})_2\text{Fe}]^{2+}$, das bisher nur mit $\text{R} = n\text{-Alkyl}$ bekannt war^[5]. Derartige Ionen lassen sich aber auch mit sekundären Alkylsubstituenten (z. B. $\text{R} = \text{Isopropyl, Cyclohexyl}$) synthetisieren^[1], während tertiäre Alkylgruppen *cis*- oder *trans*-Anordnungen zweier dad-Liganden am oktaedrisch koordinierten Metall ebenso verhindern wie an der trigonal-bipyramidalen Anordnung. Die für $(\text{dad})_2\text{Fe}$ typischen Reaktionen (reversible Addition von CO zu $(\text{dad})_2\text{FeCO}$, irreversible Addition von $(\text{CN})_2$ zu $(\text{dad})_2\text{Fe}(\text{CN})_2$) unterbleiben für $\text{R} = \text{tert-Butyl}$.

Überraschenderweise lassen sich Trischelate aber auch mit den als sperrig vermuteten Phenylderivaten, z. B. mit (4a) und (4b), darstellen. Ausgehend von Tetracarbonyleiseniodid erhält man die Trischelate als Iodide (5a) bzw. (5b). Die rigide Konformation dieser dichtgepackten Verbindungen spiegelt sich in einem einzigartigen Muster der $^1\text{H-NMR}$ -Signale der aromatischen Protonen wider.

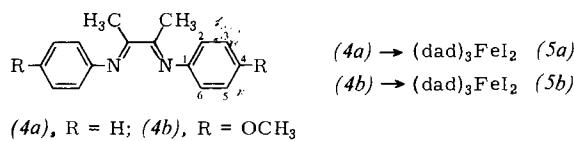


Abbildung 1 zeigt vom 270 MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von (5b) nur den Ausschnitt der aromatischen Protonen. Die *o*-Wasserstoffatome H-2 und H-6 und ebenso die *m*-H-Atome H-3 und H-5 sind nicht äquivalent. H-6 zeigt eine deutliche, H-2 eine außergewöhnliche Hochfeldverschiebung. Mit den tabellierten Parametern der durch aromatische Ringströme^[6] verursachten Abschirmung und bekannten Strukturdaten anderer dad-Komplexe^[7] läßt sich für einen Verdrillungswinkel θ der Phenylgruppen von ca. 60° und sonst idealer oktaedrischer Koordination eine maximale Hochfeldverschiebung von H-2 um $\Delta\delta = 2.5$ ppm errechnen, die mit den gefundenen Werten befriedigend übereinstimmt ($\Delta\delta$ für (5a) 3.0, für (5b) 2.8 ppm). Für die übrigen Protonen, insbesondere H-6, ergibt die Rechnung dagegen keine Veränderungen. Die Hochfeldverschiebung von H-6 muß daher durch die anisotrope Abschirmung des 4π -Elektronensystem des dad-Liganden und/oder durch das 6π -Elektronensystem des Fedad-Chelattrings hervorgerufen werden. Der für die Position von H-2 zu einer benachbarten Phenylgruppe errechnete

mittlere Verdrillungswinkel von 60° ergibt für H-6 tatsächlich eine Lage direkt oberhalb eines Nachbarchelatring (siehe Abb. 1). Die restlichen Zuordnungen sind durch Einstrahlungsexperimente leicht zu treffen.

Paramagnetische Einflüsse zur Erklärung der ungewöhnlichen chemischen Verschiebungen können ausgeschlossen werden. Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum^[8] beobachtet man ebenfalls – wie zu erwarten – für jedes Ring-C-Atom ein Signal, allerdings ohne besondere Verschiebungen. Die Mößbauer-Daten der festen Verbindungen zeigen die für low-spin-Komplexe typischen Werte^[8,9]. Bei 80°C wird mittels Sättigungstransfer der Austausch H-2/6 und H-3/5 nachweisbar. Alle diese Befunde zeigen die ungewöhnliche Packungsdichte der sechs *N*-Substituenten an und belegen zugleich den Einfluß eines einzelnen dad-Liganden auf die übrigen Koordinationsstellen in einem oktaedrischen Komplex.

Arbeitsvorschrift

(1): $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2$ und das betreffende dad reagieren bei Raumtemperatur in ca. 0.5 M Toluollösung fast quantitativ zu grünschimmernden, luftempfindlichen, im Durchlicht braunen Kristallen von (1).

(5): $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{I}_2$ wird mit dem entsprechenden dad (Molverhältnis 1:3) bei 40°C 20 h in Acetonitril gerührt. Die quantitativ erhaltenen, tiefblau-violetten Kristalle sind luftbeständig.

Eingegangen am 7. Januar 1980 [Z 452]

- [1] H. tom Dieck, H. Bruder, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1977, 24; H. Bruder, Dissertation, Universität Frankfurt 1977.
- [2] A. Yamamoto, K. Morifumi, S. Ikeda, T. Saito, Y. Uchida, A. Misono, J. Am. Chem. Soc. 90, 1878 (1968); C. Y. Wu, H. E. Swift, J. Catal. 24, 510 (1972); S. Wanatabe, K. Suga, H. Kikuchi, Aust. J. Chem. 23, 385 (1970).
- [3] D. Huchette, B. Thery, F. Petit, J. Mol. Catal. 4, 433 (1978); D. Ballivet-Tkatchenko, M. Riveccie, N. El Murr, J. Am. Chem. Soc. 101, 2763 (1979).
- [4] K. Helfeldt, Diplomarbeit, Universität Hamburg 1980.
- [5] P. Krumholz, O. A. Serra, M. A. DePaoli, Inorg. Chim. Acta 15, 25 (1975) und frühere Arbeiten.
- [6] J. W. Emsley, J. Feeney, L. H. Sutcliffe: High Resolution NMR Spectroscopy. Pergamon Press, Oxford 1965, Anhang Bd. I.
- [7] H. tom Dieck, H. Bruder, K. Helfeldt, A. Kinzel, J. Klaus, A. Lauer, B. Runge, M. Svoboda, J. Pure Appl. Chem., im Druck; Section Lecture s 16, IXth I.C.O.C., Sept. 1979, Dijon.
- [8] (5a): $^{13}\text{C-NMR}$ (bez. auf TMS): 183.7 (C=N); 146.8 (C1); 130.3, 129.8, 128.6 (C3, C4, C5); 121.3, 119.4 (C2, C6). Mößbauer-Daten (bez. auf $^{57}\text{Co/Rh}$): $\delta = 0.19$ mm/s; $\Delta E_Q = 0.55$; $\Gamma = 0.30$. (5b): $^{13}\text{C-NMR}$: 183.3 (C=N); 158.9 (C4); 139.7 (C1); 122.6, 120.5 (C2, C6); 115.8, 114.4 (C3, C5).
- [9] E. Baggio-Saitovich, M. A. DePaoli, Inorg. Chim. Acta 17, 59 (1976).

„Lebende Polymere“ bei Ziegler-Katalysatoren extremer Produktivität

Von Hansjörg Sinn, Walter Kaminsky, Hans-Jürgen Vollmer und Rüdiger Woldt^[1]

Professor Matthias Seefelder zum 60. Geburtstag gewidmet

Bier^[11] wendete den Begriff „living polymers“ erstmals auf die Polymerisation von α -Olefinen mit Ziegler-Katalysatoren an: Er fand, daß die Polymerisation nach Entzug oder Verbrauch des Monomers für viele Stunden unterbrochen werden kann, ohne daß nach erneuter Monomerzugabe die Aktivität der Katalysatoren abnimmt.

Eine solche langanhaltende Aktivität ist nur möglich, wenn die Inaktivierung der Katalysatoren durch Nebenreak-

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

[†] Korrespondenzautor.

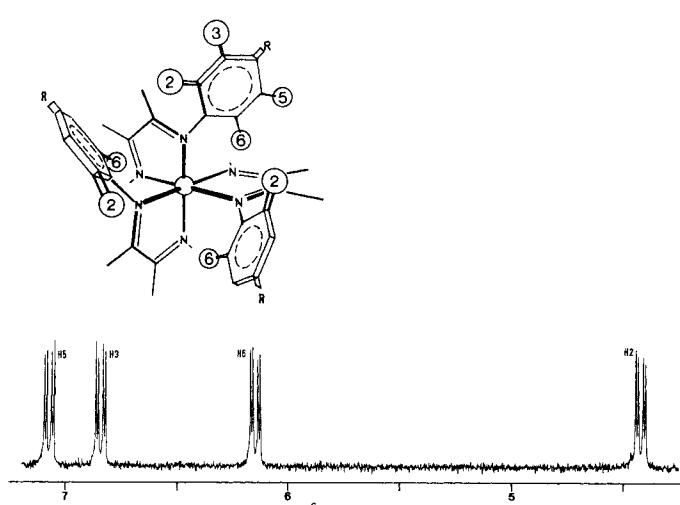
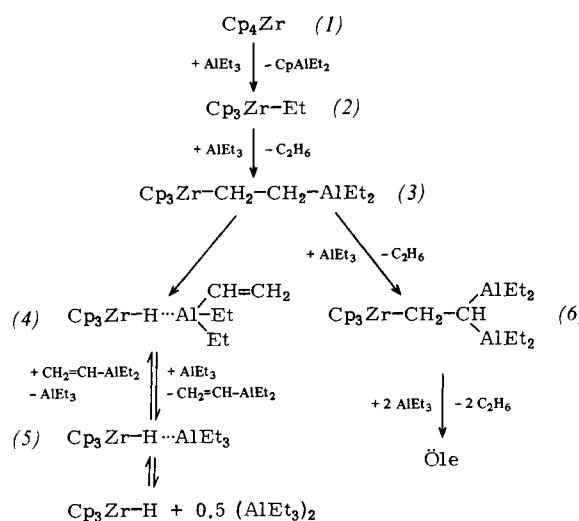


Abb. 1. 270 MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von (5b) in CD_3CN (Phenylprotonen-Bereich). In der Strukturkizze sind der Übersichtlichkeit halber nur drei der sechs *N*-Substituenten gezeichnet.

tionen, die unter Wasserstoffübergang verlaufen, verhindert wird. Daher sind im Zusammenhang mit der Ziegler-Katalyse die Nebenreaktionen von Interesse^[2]. Beim Versuch, die als Zwischenstufe der Ethylenpolymerisation vermutete Verbindung (3) zu synthetisieren (siehe Arbeitsvorschrift), er-



hielten wir eine kristallisierende Substanz, bei der es sich nach Röntgen-Strukturanalyse^[3] um den Zirconiumhydrid-

Mit dem System aus Bis(cyclopentadienyl)dimethylzirconium und Methylaluminoxan (7) wurden Produktivitäten (g Polyethylen pro g Zr) von über 10^8 gefunden. Bei Konzentrationen an (7) zwischen $1.5 \cdot 10^{-2}$ und $3 \cdot 10^{-3}$ mol Al-Einheiten/l und $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_3)_2$ -Konzentrationen $< 10^{-6}$ mol/l ist die Reaktion hinreichend langsam, so daß die Diffusion kei-

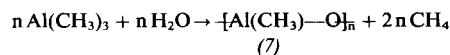


Tabelle 1. Ethylenpolymerisation mit $1.34 \cdot 10^{-4}$ mol/l Bis(cyclopentadienyl)dimethyltitan(iv) und Methylaluminoxan (7) verschiedener Kondensationsgrade in 300 ml Toluol bei 20 °C.

Polyethylen-Ausbeute [g]	\bar{M}_n	(7), n	t [h]
2	—	2	20
51	360 000	5	2
62.1	120 000	>10	2

ne entscheidende Rolle mehr spielt und die Reaktionsgeschwindigkeit linear von der Zirconiumkonzentration abhängt. In diesem Konzentrationsbereich werden Aktivitäten (g Polyethylen pro g Zr und 2 h) um 10^7 gefunden (Tabelle 2). Die Wechselzeit (Abstand zwischen zwei Insertionsschritten) ist demnach kleiner als 0.3 ms und damit der Wechselzeit schnellster Enzyme vergleichbar^[7].

Tabelle 2. Ethylenpolymerisation mit Bis(cyclopentadienyl)dimethylzirconium und Methylaluminoxan (7) ($n \approx 12$) in 330 ml Toluol; 8 bar Ethylendruck, 1 l-Autoklav.

Polyethylen- [g] Ausbeute	Aktivität g PE g Zr · 2 h	\bar{M}_n	$\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_3)_2$ [mol/l]	(7) [mol Al-Einheiten/l]	t [h]	T [°C]
4.2	$1.4 \cdot 10^6$	173 000	10^{-7}	$6.76 \cdot 10^{-3}$	2	60
0.9	$3.0 \cdot 10^6$	111 000	10^{-8}	$6.61 \cdot 10^{-3}$	2	70
2.7	$8.9 \cdot 10^6$	177 000	10^{-8}	$1.58 \cdot 10^{-2}$	2	70
13.3	$4.4 \cdot 10^6$	142 500	10^{-7}	$9.25 \cdot 10^{-3}$	2	70
17.7	$11.6 \cdot 10^6$ [a]	142 600	10^{-7}	$1.48 \cdot 10^{-2}$	1	70
15.4		216 000	$2.2 \cdot 10^{-9}$	$1.45 \cdot 10^{-2}$	26	70
5			?	$1.45 \cdot 10^{-2}$	16	70 [c]
0.56	ca. $10 \cdot 10^6$	216 000	$2.2 \cdot 10^{-9}$	$1.45 \cdot 10^{-2}$	2	70 [d]
19.0	$12.5 \cdot 10^6$ [a]	166 000	10^{-7}	$1.53 \cdot 10^{-2}$ [b]	1	70
18.8	$14.9 \cdot 10^6$ [a]	149 000	10^{-7}	$1.53 \cdot 10^{-2}$ [b]	0.83	70
0.4			?	$1.53 \cdot 10^{-2}$ [b]	20	70 [c]

[a] Extrapolierter Wert. [b] $\approx n$ 14. [c] Blindversuch. [d] Über Blindversuch korrigiert.

Komplex (5) (Abb. 1) handelt. (5) lässt sich auch direkt aus Tris(cyclopentadienyl)zirconiumhydrid und Triethylaluminium herstellen.

Sowohl halogenfreie Bis(cyclopentadienyl)zirconium-Verbindungen als auch die Tris(cyclopentadienyl)zirconium-Verbindung (5) sind gemeinsam mit Organoaluminium-Verbindungen äußerst langlebige Katalysatoren für die Ethylenpolymerisation^[4]. Längerkettige α -Olefine können die Ethylenpolymerisation behindern – zum Unterschied von analogen Titan-Systemen, die z. B. glatte Ethylen-Propen-Copolymerisationen ermöglichen^[5].

Die Polymerisationsaktivität wird besonders durch Wasserzusatz gesteigert. Wir haben daher die aus Trialkylaluminium und Wasser vermutlich entstehenden Alkylaluminoxane unterschiedlichen Oligomerisationsgrades synthetisiert und als Organoaluminium-Komponente verwendet. Die Produktivität steigt mit den kryoskopisch bestimmten Oligomerisationsgraden von 10–16 an (geprüft im Titan-System mit Methylaluminoxan (7)^[6]; siehe Tabelle 1).

Die Molekulargewichte, die sich durch die Temperatur relativ leicht variieren lassen, betragen bei 0–100 °C 10^6 bis 10^{34} ^[4]. Selbst unter der Annahme, daß jedes Zirconiumatom Bestandteil eines aktiven Zentrums ist, ergibt sich bei Produktivitäten von 10^8 , daß pro Zirconiumatom mindestens 10000 Polymermoleküle gebildet werden.

Wird einem durch Monomerentzug abgebrochenen, durch ausgefallenes Polyethylen heterogen gewordenen Ansatz des an sich homogenen Katalysators erneut Ethylen zugeführt, so wird die Polymerisation mit einer der Zirconiumkonzentration entsprechenden Geschwindigkeit aufgenommen, und die Polyethylenkörner beginnen zu quellen.

Merkwürdig ist der notwendige, relativ hohe Überschuss an Organoaluminium-Komponente (7). Erste kinetische Untersuchungen zeigen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit linear von der Zirconiumkonzentration und quadratisch von der Aluminoxankonzentration abhängt. Dies ist verträglich mit unserer Vorstellung, daß ein Molekül Organozirconium-Verbindung in ein Assoziat von Aluminoxanen diffundiert und

das katalytisch aktive Zentrum bildet. Abbaureaktionen bleiben aus. Wasserstoffübergang führt zu Zirconiumhydri- den [vgl. (5)], aus denen durch Olefinanlagerung die Alkyl- verbindungen und damit die aktiven Zentren entstehen.

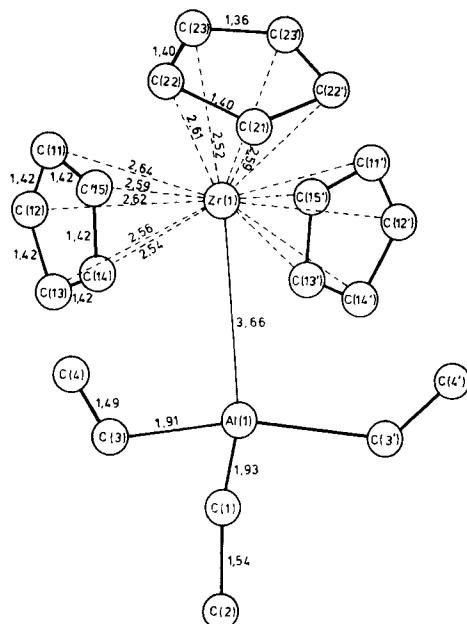


Abb. 1. Kristallstruktur des Zirconium-aluminium-Komplexes (5). Längenangaben in Å.

Arbeitsvorschrift

(5): 35 g (0.1 mol) (1) werden bei 40 °C in 300 ml *n*-Heptan suspendiert; unter Rühren werden 70 ml (0.51 mol) Triethylaluminium zugesetzt. Die Lösung wird nach ca. 15 min homogen, und anschließend fallen unter Ethanentwicklung weiße [(5)] und dunkelrote [(6)] Kristalle aus. Nach 3 d wird der Ansatz auf 60 °C erwärmt und filtriert. Der Rückstand (weiße Kristalle) wird vollständig in Toluol bei 80 °C gelöst, auf 0 °C abgekühlt und zweimal umkristallisiert; Ausbeute 40% analysenreines (5).

Polymerisationsversuch: In einem 11-Glasautoklaven mit Thermostat werden nach Ausheizen und Spülen mit Ar 330 ml Toluol vorgelegt und auf 70 °C erwärmt. Anschließend werden 300 mg (5.1 mmol Al) oligomeres Methylaluminoxan und nach 3 min Rühren $3.33 \cdot 10^{-8}$ mol $(C_5H_5)_2Zr(CH_3)_2$ in Toluol zugesetzt; nach weiteren 3 min wird Ethylen bis zu einem Druck von 8 bar aufgepreßt. Ungefähr 120 s später fällt rein weißes Polyethylen aus. 1 h danach wird der Katalysator durch Zugabe von Methanol zerstört, da das Polyethylen nicht mehr gerührt werden kann. Das Polymer wird abfiltriert, mehrmals mit Methanol gewaschen und getrocknet; Ausbeute 19.0 g mittleres Molekulargewicht (viskosimetrisch) 166 000.

Eingegangen am 7. Februar 1980 [Z 448]

[1] G. Bier, Makromol. Chem. 70, 44 (1964).

[2] E. Heins, H. Hinck, W. Kaminsky, G. Oppermann, P. Raulinat, H. Sinn, Makromol. Chem. 134, 1 (1970); W. Kaminsky, H. Sinn, Justus Liebigs Ann. Chem. 1975, 424; W. Kaminsky, H.-J. Vollmer, ibid. 1975, 438; W. Kaminsky, H.-J. Vollmer, E. Heins, H. Sinn, Makromol. Chem. 175, 443 (1974); W. Kaminsky, J. Kopf, H. Sinn, H.-J. Vollmer, Angew. Chem. 88, 688 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 629 (1976).

[3] J. Kopf, H.-J. Vollmer, W. Kaminsky, Cryst. Struct. Commun., im Druck.

[4] A. Andressen, H.-G. Cordes, J. Herwig, W. Kaminsky, A. Merck, R. Mottweiler, J. Pein, H. Sinn, H.-J. Vollmer, Angew. Chem. 88, 689 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 630 (1976).

[5] J. Herwig, Dissertation, Universität Hamburg 1979.

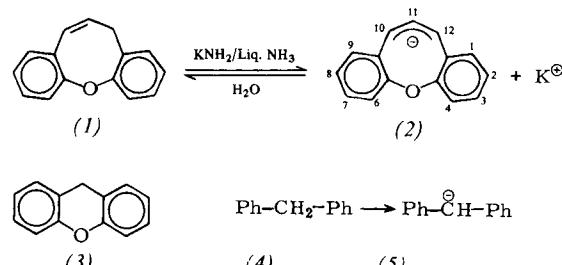
[6] Das oligomere Pentamethyl-cyclopentaluminoxan (7), $n=5$, wurde durch Umkristallisation gereinigt und massenspektrometrisch charakterisiert; $m/e=289$ (2%), 275 (13), 217 (10), 177 (25), 159 (23), 101 (51), 72 (100), 58 (94), 57 (98), 56 (36), 44 (15), 43 (96), 42 (98), 41 (40), 40 (17), etc.

[7] H. U. Bergmeyer: Methoden der Enzymatischen Analyse. 3. Aufl. Verlag Chemie, Weinheim 1974.

Direkte Beobachtung des Dibenz[b,g]oxocinid-Ions; eine nicht aromatische $(4n+2)\pi$ -Spezies^(**)

Von A. G. Anastassiou und H. S. Kasmai^(*)

Die Acidität von 10H-Dibenz[b,g]oxocin (1) übersteigt diejenige von Xanthen (3) um ca. 1.9 pK_a-Einheiten^[1]. Unter der Annahme, daß (3) eine brauchbare Modellverbindung für (1) ist, wurde daraus geschlossen, daß das sauerstoffhaltige, von (1) abgeleitete Carbanion (2) als 10π -Aren angesehen werden kann. Neuere Befunde aus unseren Laboratorien^[2] lassen den Schluß auf ein aromatisch stabilisiertes Ion (2) jedoch anzweifeln, denn (3), der früher^[1] verwendete Aciditätsstandard, bildet ein paratropes und demnach als antiaromaticisch delokalisiert zu betrachtendes Anion^[2].



Im Hinblick auf diese Komplikationen prüften wir, ob (2), das Anion von (1), aromatisch delokalisiert ist oder nicht. Dazu wurde (1) mit Kaliumamid in flüssigem Ammoniak bei ca. -30 °C in einem NMR-Röhrchen zu (2) umgesetzt^[3] [60 MHz-¹H-NMR (NH₃, \approx 34 °C): $\delta=6-7$ (8 H, m), 5.6 (1 H, t, H-11, $J=11$ Hz), 4.0 (2 H, d, H-10, H-12, $J=11$ Hz); 20 MHz-¹³C-NMR (NH₃, \approx 30 °C, TMS): $\delta=87.92$ (C-10, C-12), 115.62 (C-11), 124.3, 126.15, 128.10, 133.87, 145.50, 157.2]. Die ¹H-NMR-Daten von (2) sprechen für ein nicht ungewöhnliches π -System – und gegen ein diatropes 10π - oder 18π -System. Besonders bemerkenswert in diesem Zusammenhang ist die *Hochfeld*-Verschiebung der Signale aller benzenoiden Protonen bei der Umwandlung von (1) in (2) (Abb. 1); die Signale kommen dadurch in den gleichen Bereich wie die der benzenoiden Protonen im Spektrum einer geeigneten Modellverbindung ohne den zentralen Ring, z. B. des Diphenylmethanid-Ions (5) ($\delta=5.6-6.8$)^[2]. Die Tieffeldverschiebung von H-10, H-12 (ca. 0.6 ppm) bei der Umwandlung von (1) in (2) kann einfach der Rehybridisierung zugeschrieben werden, da eine ähnliche Verschiebung (ca. 0.4 ppm) für das benzylische Proton des Anions (5) aus Diphenylmethan (4) beobachtet wird^[2]. Diese Ansicht wird auch durch die Ähnlichkeit der ¹³C-NMR-Signale der „benzylischen“ C-Atome in den Anionen (2) ($\delta=87.92$) und (5) ($\delta=81.33$) gestützt.

[*] Prof. Dr. A. G. Anastassiou

Department of Chemistry, Syracuse University
Syracuse, New York 13210 (USA)

Prof. Dr. H. S. Kasmai

Department of Chemistry, Shiraz University, Shiraz (Iran)

[**] Die Arbeit in Syracuse wurde von der National Science Foundation, die Arbeit in Shiraz vom Iranischen Erziehungsministerium unterstützt.