

Arbeitsvorschrift

Die Umsetzungen mit (2) und (5) sind unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Schutzgas auszuführen. Die Produkte wurden durch IR-, ¹H-NMR- und Massenspektren charakterisiert.

(3), (6), (9): In 20–30 mL Et₂O wird (2) oder (5) vorgelegt und die organische Komponente, in etwa der gleichen Menge Et₂O gelöst, zugetropft. (Werden mit AlCl₃ koordinierte Substanzen verwendet, so wird zu der in Et₂O gelösten Substanz unter Kühlung die berechnete Menge AlCl₃ gegeben.) Nach der Zugabe wird 3–4 h unter Rückfluß erhitzt. Danach kühlt man auf Raumtemperatur ab, zersetzt mit 2 mL Methanol und gibt anschließend noch ca. 2 mL verd. HCl zu, bis sich der Niederschlag gerade wieder löst. Man extrahiert mit Et₂O, wäscht mit gesättigter NaHCO₃-Lösung säurefrei und mit gesättigter NaCl-Lösung neutral. Dann trocknet man mit MgSO₄, filtriert und entfernt das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer; als Rückstand verbleibt die gewünschte Substanz (siehe Tabelle 1).

Tabelle 1. Synthese der Verbindungen (3), (6) und (9); einige ¹H-NMR-Daten der Verbindungen (3), (6), (7) und (9) (δ-Werte) [a].

Edukt (6 mmol)	Al—Si-Verb. (2 mmol)	Et ₂ O [mL]	t [h]	End- produkt [%]	Ausb.
(1)	(5) [b]	50	4	(3)	48
(1)	(2)	50	4	(3)	88
(4)/AlCl ₃ [c]	(5)/AlCl ₃ [b, d]	70	3	(6)	87
(4)/AlCl ₃ [c]	(2)	70	3	(6)	83
(8)/AlCl ₃ [c]	(2)	70	3	(9) [e]	79

Verb.	Aryl (m)	O—CH ₂ —O/ CH ₃ (s)	¹ H-NMR OH (s, br.)	SiMe ₃ (s)	=CH ₂ (d)
(3)	6.65	5.88	1.80	0.0	
(6)	7.59	1.57	1.43	0.05	
(7)	7.22			0.20	5.82 [f]
					5.62 [f]
(9)	7.18		1.22	0.05	

[a] In CCl₄ mit CH₃NO₂ als Locksubstanz. Die Signalintegrale entsprechen der Zusammensetzung der jeweiligen Verbindung. [b] 1.5 statt 2 mmol. [c] 0.8 g AlCl₃. [d] 0.2 g AlCl₃. [e] (9) wird von Luftsauerstoff rasch zu Benzoesäure oxidiert, die Aufarbeitung muß daher unter Schutzgas erfolgen. [f] J=3 Hz.

(6)→(7): Man läßt (6) in Et₂O-Lösung mit Spuren von HCl 12 h stehen, trocknet danach mit MgSO₄ und filtriert die Lösung. Nach dem Entfernen des Ethers am Rotationsverdampfer erhält man quantitativ (7) (siehe Tabelle 1).

Eingegangen am 30. Mai 1980 [Z 784a]

- [1] Übersicht: T. H. Chan, I. Fleming, *Synthesis* 1979, 761; G. M. Rubottom, J. Organomet. Chem. Libr. 8, 263 (1979).
- [2] Übersicht: J. Y. Corey, J. Organomet. Chem. Libr. 8, 1 (1979).
- [3] W. C. Still, J. Org. Chem. 41, 3063 (1976); H. Sakurai, F. Kondo, J. Organomet. Chem. 117, 149 (1976); P. B. Dervan, M. A. Shippey, J. Am. Chem. Soc. 98, 1265 (1976).
- [4] Übersicht: W. P. Neumann, K. Reuter, J. Organomet. Chem. Libr. 7, 229 (1979).
- [5] Nucleophile Silylierung von Carbonylfunktionen ist auch mit dem System Li oder Mg/Me₃SiCl/Tetrahydrofuran oder Hexamethylphosphorsäuretriäthylamid möglich, hierbei findet jedoch gleichzeitig eine elektrophile Übertragung von Trimethylsilylgruppen statt. Übersicht: R. Calas, J. Dunogues, J. Organomet. Chem. Libr. 2, 277 (1976).
- [6] L. Rösch, G. Altnau, *Angew. Chem.* 91, 62 (1979); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18, 60 (1979); L. Rösch, G. Altnau, W. Erb, J. Pickardt, N. Bruns, J. Organomet. Chem. 197, 51 (1980).
- [7] L. Rösch, *Angew. Chem.* 89, 497 (1977); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16, 480 (1977); L. Rösch, G. Altnau, J. Organomet. Chem. 195, 47 (1980).

- [8] L. Rösch, G. Altnau, *Chem. Ber.* 112, 3934 (1979).
- [9] J. Broome, B. R. Brown, *Chem. Ind. (London)* 1956, 1317.
- [10] R. F. Nystrom, C. R. A. Berger, *J. Am. Chem. Soc.* 80, 2896 (1958).

Trimethylsilyl-aluminium-Verbindungen als Katalysatorkomponente bei der Ethenpolymerisation^[**]

Von Lutz Rösch und Gerald Altnau^[*]

Nach der breiten Definition des Patents besteht der Ziegler-Natta-Polymerisationskatalysator aus der Mischung einer Alkyl-Hauptgruppenmetall-Verbindung und eines Übergangsmetallsalzes^[1]. Als besonders wirksam erwies sich die Kombination von Alkylaluminium- mit Titanverbindungen. Je nach Zusammensetzung erhält man den Katalysator in löslicher, unlöslicher oder kolloidaler Form. Nachdem wir für eine Reihe von Trimethylsilyl-aluminium-Verbindungen einfache Herstellungswege fanden, untersuchten wir, ob sich diese Verbindungen anstelle der homologen Alkylaluminium-Derivate als Cokatalysatoren für die Ethenpolymerisation eignen.

Verwendet man als Metallkomponente Dicyclopentadienyltitan(IV)-Verbindungen, so erhält man ein lösliches System. Umsetzungen in diesem System verliefen wenig befriedigend (Tabelle 1). Eine Ethenaufnahme konnte in Ge-

Tabelle 1. Versuche zur Polymerisation von Ethen mit löslichen Katalysatorsystemen [a].

System	T [°C]	t [min]	PE [g]
Cp ₂ TiCl ₂ /Al(SiMe ₃) ₂ Cl	20	60	—
Cp ₂ TiCl ₂ /Al(SiMe ₃) ₂ Cl	–25	60	—
Cp ₂ TiCl ₂ /Al(SiMe ₃) ₃	20	60	—
Cp ₂ TiCl ₂ /Al(SiMe ₃) ₃	–25	60	—
Cp ₂ TiCl ₂ /EtAl(SiMe ₃) ₂	20	60	—
Cp ₂ Ti(Cl)Et/Al(SiMe ₃) ₂ Cl	20	30	4
Cp ₂ Ti(Cl)SiMe ₃ /AlEt ₂ Cl	20	150	6

[a] PE = isoliertes Polyethylen. Cp = Cyclopentadienyl. Alle Versuche in Toluol, Titankomponente 10^{–3} mol/L, Aluminiumkomponente 2 · 10^{–3} mol/L.

genwart von Tris(trimethylsilyl)aluminium^[2] oder Bis(trimethylsilyl)aluminiumchlorid^[3] weder bei 20 noch bei –25 °C beobachtet werden. Geringe Aktivität zeigen die Systeme Cp₂Ti(Cl)Et/Al(SiMe₃)₂Cl und Cp₂Ti(Cl)SiMe₃/AlEt₂Cl; dies scheint die allgemeine Annahme zu bestätigen, daß als aktives Zentrum für die Polymerisation eine Übergangsmetall-Kohlenstoff-Bindung notwendig ist^[4]. Beim letztgenannten System muß man annehmen, daß die Trimethylsilyl- und die Ethylgruppe zwischen Titan^[5] und Aluminiumverbindung ausgetauscht werden. In die gleiche Richtung weisen die Ergebnisse mit einem heterogenen Katalysatorsystem^[6] des Solvay-Typs (Tabelle 2). Polymerisationsaktiv war nur das System MgOTi/EtAl(SiMe₃)₂, bei dem sich eine Titan-Kohlenstoff-Bindung bilden kann.

Bei den bisherigen Versuchen wurde die Aluminiumkomponente stets im Überschuß verwendet. Nach Razu-

[*] Priv.-Doz. Dr. L. Rösch, Dr. G. Altnau
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der Technischen Universität
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. Priv.-Doz. Dr. G. Fink, Technische Universität München, danken wir für Diskussionsbeiträge.

Tabelle 2. Versuche zur Polymerisation von Ethen mit heterogenen Katalysatorsystemen [a].

System [6]	T [°C]	t [min]	PE [g]
MgOTi/Al(SiMe ₃) ₃	80	120	—
MgOTi/EtAl(SiMe ₃) ₂	40	120	52
MgOTi/Al(SiMe ₃) ₂ Cl	40	120	—

[a] Alle Versuche in Toluol, Titankomponente 10⁻³ mol/L, Aluminiumkomponente 10⁻² mol/L.

vaev et al. entsteht aus Titan-tetrachlorid und Trimethylsilyllithium ein Tetrakis(trimethylsilyl)titan, welches bei 0 °C zerfällt^[7]. Beim System TiCl₄/Al(SiMe₃)₃·Et₂O erhielten wir ähnliche Ergebnisse. Ein Tetrakis(trimethylsilyl)titan sollte jedoch als Katalysator aufgrund der sterischen Abschirmung durch die vier Trimethylsilylgruppen nicht geeignet sein. Bessere Angriffsmöglichkeiten für ein Olefin sollte eine nur teilweise silylierte Titanverbindung bieten. Aus diesem Grund verwendeten wir Titan-tetrachlorid im Überschuß; wegen der erwarteten Thermolabilität der Trimethylsilyl-Titan-Chlor-Verbindungen wurde bei -30 °C gearbeitet. Um Persilylierung zu vermeiden, wurde Titan-tetrachlorid vorgelegt und dazu die Aluminiumkomponente getropft. Unter diesen Bedingungen ist auch bei Abwesenheit eines Alkylierungsmittels eine Ethenaufnahme zu beobachten (Tabelle 3). Die Aktivität hängt vom Ver-

Tabelle 3. Versuche zur Polymerisation von Ethen mit dem System TiCl₄/Al(SiMe₃)₃·Et₂O [a].

TiCl ₄ [mol]	Al(SiMe ₃) ₃ ·Et ₂ O [mol]	t [min]	PE [g]
1,5·10 ⁻³	10 ⁻³	90	0,05
10 ⁻²	3·10 ⁻³	120	1,4
10 ⁻²	5·10 ⁻³	60	13
5·10 ⁻³	2·10 ⁻³	60	7
10 ⁻²	4·10 ⁻³	60	23

[a] Alle Versuche in Pentan bei -30 °C.

hältnis TiCl₄/Al(SiMe₃)₃·Et₂O ab, die besten Ergebnisse wurden bisher bei einem Verhältnis von 5:2 erzielt. Dies ist der erste Katalysator, bei dem zumindest im ersten Polymerisationsschritt keine Übergangsmetall-Kohlenstoff-, sondern eine Übergangsmetall-Silicium-Bindung vorliegen dürfte. Im Gegensatz zu den üblichen Ziegler-Natta-Systemen wird hier die Aluminiumkomponente im Unterschluß verwendet. Bemerkenswert ist auch die tiefe Polymerisationstemperatur.

Arbeitsvorschrift

a) Lösliches Katalysatorsystem: Die Titankomponente wird in einem 1 L-Polymerisationsgefäß in Toluol vorgelegt, die Aluminiumkomponente, in Toluol gelöst, dazugegeben, und Ethen mit einem Überdruck von 150 mbar eingeleitet. Die Polymerisation wird durch Zugabe von Methanol abgebrochen. Nach Filtration wird das Polymerisat mit Methanol, das einige mL konz. Salzsäure enthält, gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

b) Heterogenes Katalysatorsystem: Man läßt beide Katalysatorkomponenten in einem 50 mL-Kolben unter Schutzgas vorreagieren. Nach 30 min gibt man die Mischung in ein 1 L-Polymerisationsgefäß und verfährt wie bei a).

c) System TiCl₄/Al(SiMe₃)₃·Et₂O: In einem 300 mL-Kühlmantelgefäß wird TiCl₄ in Pentan vorgelegt, die Lösung auf -30 °C abgekühlt und dabei mit Ethen gesättigt.

Anschließend wird in Pentan gelöstes Al(SiMe₃)₃·Et₂O mit einer Spritze über eine Serumkappe zugegeben. Der Ethen-überdruck beträgt 150 mbar. Abbruch und Aufarbeitung erfolgen wie bei a).

Eingegangen am 17. Juli 1980 [Z 784 b]

- [1] K. Ziegler et al. veröffentlichten von 1927–1953 ca. 32 Artikel und Patentschriften, beginnend mit DRP 487 727 (1930), endend mit Belg. Pat. 527 736 (1954).
- [2] L. Rösch, Angew. Chem. 89, 497 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 480 (1977); L. Rösch, G. Altnau, J. Organomet. Chem. 195, 47 (1980).
- [3] Hergestellt durch stöchiometrische Umsetzung von Al(SiMe₃)₃·Et₂O mit AlCl₃ in Pentan.
- [4] J. Boor: Ziegler-Natta Catalysts and Polymerizations. Academic Press, New York 1979.
- [5] L. Rösch, G. Altnau, W. Erb, J. Pickardt, N. Bruncks, J. Organomet. Chem. 197, 51 (1980).
- [6] Als Titankomponente wurde ein Magnesium-fixierter Katalysator verwendet, der durch Umsetzung von Titan-tetrachlorid mit Magnesiummethanolat in Hexan bei 60 °C hergestellt wurde. Prof. K.-H. Reichert, Technische Universität Berlin, danken wir für diesen Katalysator.
- [7] G. A. Razuvaev, V. N. Latyeva, L. I. Vyshinskaya, A. V. Malysheva, G. A. Vasil'eva, Dokl. Akad. Nauk SSSR 237, 605 (1977).

Eine ungewöhnliche, doppelte intramolekulare Cyclisierung – Strukturanalyse des 2,6-Dibrom-4,8-dimethyl-tetracyclo[3.3.0.0^{2,8}.0^{4,6}]octan-3,7-dions^[**]

Von Krystina Kratzat, Franz W. Nader und
Thea Schwarz^[*]

Professor Karl Freudenberg zum 95. Geburtstag gewidmet

Bei unseren strukturchemischen Untersuchungen an Cumulen^[1] suchten wir Zugang zu Bisallen-1,6-dicarbon-säure-Derivaten. Am aussichtsreichsten erschien die klassische Herstellung von Allenen aus 1,1-Dihalogenocyclopropanen nach der Doering-Methode^[2]. Auf diesem Weg gelang es, neben einer Vielzahl von Allen-Derivaten^[3a] erstmals Pentatetraene zu synthetisieren^[3b]; daneben wurden so auch acyclische^[4a] und cyclische^[4b] Bisallene hergestellt. Damit sollte ein Syntheseweg für den Bisallen-dicarbon-säurediester (5) zur Verfügung stehen, wenn man von den Tetrabrombicyclopropyldicarbon-säureestern (2) und (3) ausgeht.

Die doppelte Dibromcarbenaddition an (Z,Z)-2,5-Dimethylmuconsäuredimethylester^[5] (1) gelang phasentransfer-katalysiert bei 50–70 °C mit etwa 20% Gesamtausbeute. Durch säulenchromatographische Trennung konnten neben den erwarteten Stereoisomeren meso-(2) und (±)-(3) noch zwei weitere diastereomere Addukte rein erhalten werden, die als Folge der partiellen Isomerisierung von (Z,Z)-(1) zu (E,E)-(1) auftraten. Die konfigurative Zuordnung war auf spektroskopischem und chemischem Wege möglich^[6].

Setzt man (3) mit tert-Butyllithium (tBuLi) oder Lithium-diisopropylamid bei -60 °C in Ether um, so erhält man ein kristallines Produkt, das nach Elementaranalyse und dem Massenspektrum die Bruttozusammensetzung C₁₀H₈Br₂O₂ aufweist. Nach den NMR-spektroskopischen Daten muß diese Verbindung symmetrisch aufgebaut sein. Das ¹H-NMR-Spektrum enthält nur zwei Singulets im Verhältnis 1:3, die auf aliphatische Methinprotonen (δ=3.15) und Methylgruppen (δ=1.48) hindeuten; die Signale ähneln den entsprechenden im Edukt (3). Das ¹³C-

[*] Priv.-Doz. Dr. F. W. Nader, Dr. K. Kratzat, T. Schwarz
Organisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.