

von dimerem 7 nimmt ab (von 1:2.85 ($n=1.59$) nach 1:1.35 ($n=1.40$)). Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (Abb. 2b) stützen diesen Schluß: Die Resonanzen der *t*Bu-Gruppen haben fast die gleichen Intensitätsverhältnisse wie die Li-Resonanzen (von 1:3.03 ($n=1.60$) nach 1:1.36 ($n=1.40$)). Die Resonanz der *t*Bu-Gruppen des Monomers erscheint bei höherem Feld. Bei Verdünnung wird also der $(\text{NLi})_2$ -Ring, der auch im Festkörper vorliegt, aufgebrochen. Ein Austausch der Amido-Liganden zwischen Monomer und Dimer ist langsam auf der NMR-Zeitskala, wenn er überhaupt auftritt.

Arbeitsvorschrift:

0.83 g (10 mmol) *t*BuCN in 5 mL Hexan ergeben mit einer gekühlten *t*BuLi-Lösung (5.0 mL einer 0.02 M Lösung in Pentan, 10 mmol) eine blaßgelbe Lösung von 1a, $n=2$. Zugabe von 1.79 g (10 mmol) HMPA führt zu einer Farbvertiefung. Bei -10°C fallen sehr luftempfindliche gelbe Kristalle von 7 aus. $\text{Fp}=128-130^\circ\text{C}$, 82%.

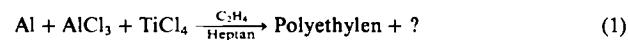
Eingegangen am 30. Oktober,
in veränderter Fassung am 17. Dezember 1984 [Z 1054]

- [1] a) W. Clegg, R. Snaith, H. M. M. Shearer, K. Wade, G. Whitehead, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1983, 1309; b) D. Barr, W. Clegg, R. E. Mulvey, R. Snaith, unveröffentlicht.
- [2] a) D. Barr, W. Clegg, R. E. Mulvey, R. Snaith, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 79; b) 226.
- [3] M. F. Lappert, M. J. Slade, A. Singh, J. L. Atwood, R. D. Rogers, R. Shaskit, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 302.
- [4] D. Barr, W. Clegg, R. E. Mulvey, R. Snaith, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 285.
- [5] D. Seebach, W. Bauer, J. Hansen, T. Laube, W. B. Schweizer, J. D. Dunitz, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 853.
- [6] a) D. Mootz, A. Zinnius, B. Böttcher, *Angew. Chem. 81* (1969) 398; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 8* (1969) 378; b) R. D. Rogers, J. L. Atwood, R. Grüning, *J. Organomet. Chem.* 157 (1978) 229.
- [7] T. L. Brown, *Pure Appl. Chem.* 23 (1970) 447.
- [8] L. M. Engelhardt, A. S. May, C. L. Raston, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1983, 1671.

Bildung von Organoaluminiumverbindungen in der Mischung AlCl_3 , TiCl_4 , Al und C_2H_4

Von Heinz Martin*, Helmut Bretinger und Fritz Fürbach
Professor Günther Wilke zum 60. Geburtstag gewidmet

In der dreißigjährigen Geschichte der Ziegler-Katalysatoren hat es nicht an Versuchen gefehlt, die Schutzrechte von Karl Ziegler anzugreifen, zu umgehen oder zu verletzen. Im Zusammenhang mit einer Reihe inzwischen abgeschlossener gerichtlicher Auseinandersetzungen in den USA, zuletzt mit einer Klage^[1] gegen die Firma Dart, hat eine frühere Publikation von Max Fischer^[2]



in Kombination mit Arbeiten von Hall und Nash^[3,4]

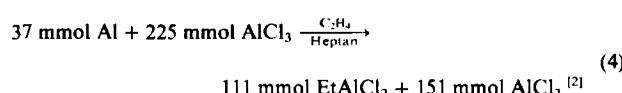
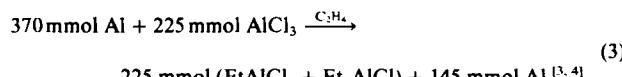


eine bedeutende Rolle gespielt. Es ging dabei um die Frage, ob sich unter den Bedingungen dieser Ethylenpolymerisation [Gl. (1)] aus Al und AlCl_3 mit Ethylen nach Gleichung (2) Ethylaluminiumsesquichlorid bildet, das mit TiCl_4 unter Bildung eines Ziegler-Katalysators^[5] für die Entstehung von festem, hochmolekularem Polyethylen verantwortlich zu machen wäre. Gelänge dieser Nachweis, so

wäre nach Ansicht der Beklagten der von Ziegler geschützte Katalysator für die Herstellung von Polyolefinen nicht neu und daher nicht patentfähig.

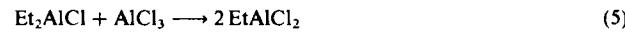
Zu dieser Frage sind Beiträge spekulativen Inhalts veröffentlicht worden^[6-11]: Zumindest in situ müßten sich Ethylaluminiumchloride, aber auch AlEt_3 gebildet haben. Aus experimentellen Resultaten^[9] konnte man nicht zu diesem Schluß kommen, da bei der Angabe der analytischen Daten solche für Al fehlten, oder aber destillative Trennungen angeblich gebildeter Ethylaluminiumverbindungen voneinander oder von Kohlenwasserstoffen im $\text{C}_{10}-\text{C}_{12}$ -Bereich unter den gegebenen Bedingungen nicht zu dem beschriebenen Erfolg führten könnten: Die Dampfdruckkurven der möglichen Al-Verbindungen überschneiden sich untereinander und mit denen der Kohlenwasserstoffe in einem Maße, daß die Abtrennung reiner Komponenten so nicht möglich war^[12-14]. Unter den Bedingungen des Max-Fischer-Patentes lassen sich keine Organoaluminiumverbindungen im Produkt nachweisen.

Wenn sich überhaupt eine Organoaluminiumverbindung als Zwischenprodukt bildet, so konnte dies nach den Molverhältnissen von eingesetztem Al-Pulver und AlCl_3 – gerade im Hinblick auf die Ergebnisse von Hall und Nash rein rechnerisch ermittelt – lediglich eine kleine Menge einer Al-Verbindung mit einem Cl/Al-Verhältnis ≥ 2 vermischt mit einem relativ großen Überschuß an AlCl_3 sein, nicht aber Et_2AlCl .



Als feste Polyethylenen können bei Einsatz der Katalysatormischung nach Fischer feste Produkte im Gemisch mit überschüssigem Öl von Friedel-Crafts-Charakter isoliert werden. Die festen Produkte sind strukturell hoch verzweigt und haben Schmelzpunkte zwischen 100 und 120°C .

Ohne den Zusatz von TiCl_4 entsteht unter sonst gleichen, aber auch milderden Bedingungen in der Heptanlösung eine Dichloroaluminiumverbindung (maßanalytischer Nachweis). Das $^{27}\text{Al-NMR}$ -Spektrum der Lösung (104 MHz, $[\text{D}_8]\text{Toluol}$) weist auch auf eine entsprechende Konzentration einer kohlenwasserstoffhaltigen Dichloroaluminiumverbindung hin ($\delta=+39.2$, $+5.8$; EtAlCl_2 $\delta=+35$, $+2.3$; AlCl_3 $\delta=0$). Die Bildung von Et_2AlCl ($\delta=+70$) ist nach den analytischen Ergebnissen mit Sicherheit auszuschließen. Der große Überschuß an nicht umgesetztem AlCl_3 in der Reaktionsmischung stützt diese Befunde, denn auch schon Spuren Et_2AlCl würden nach bisheriger Erfahrung mit AlCl_3 unter den Bedingungen des Max-Fischer-Patentes unmittelbar zu EtAlCl_2 komproportionieren^[15].

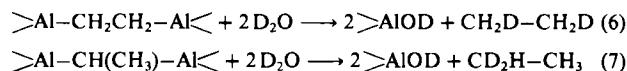


Damit wäre die eingangs gestellte Frage, ob aus Al und AlCl_3 unter Bedingungen, wie von Fischer^[2] beschrieben, Et_2AlCl entstehen könnte, eindeutig zu verneinen.

Die weitere Untersuchung der Reaktionsmischung nach Umsatz unter vergleichsweise milden Bedingungen ($100-110^\circ\text{C}$, 1 bar Ethylen) führte aber nun zu einem überraschenden Befund. Beim Versetzen sowohl des abgetrenn-

[*] Dr. H. Martin, H. Bretinger, F. Fürbach
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr

ten ungelösten Teils als auch der löslichen Teile der Reaktionsmischung mit D_2O findet man im Deuteriolysegas $[D_2]Ethan$, und zwar im ungelösten Teil $[1,2-D_2]Ethan$, im gelösten $[1,1-D_2]Ethan$. Der Anteil von $[D_2]Ethan$ entspricht etwa 26–30% des nach Gleichung (4) maximal zu erwartenden $EtAlCl_2$. Seine Herkunft erklärt sich zwangsläufig aus der Bildung von Zwischenprodukten.



Wir haben ein 1,2-Ethandiylbis(dichloroaluminium) **1** und die entsprechende 1,1-Ethandiyl-Verbindung **2** in gleicher Weise hergestellt^[16].



Die Aktivität der bisher nicht bekannten Verbindungen **1** und **2** gegenüber $TiCl_4$ wurde mit der von $EtAlCl_2$ verglichen (Tabelle 1).

Tabelle 1. Reduktion von $TiCl_4$ bei Raumtemperatur in Heptan (10 mmol $TiCl_4$ + 10 mmol Al-Verbindung in 50 mL Heptan).

Aluminiumverbindung	t [min]	Ti ^{III} [%]
$Cl_2Al-C_2H_4-AlCl_2$ 1	30	31.5
	60	34.5
$(Cl_2Al)_2CH-CH_3$ 2	5	96
	15	100
$EtAlCl_2$	15	22.5
	60	42

Danach zeigt sich **2** als vergleichsweise außerordentlich aktiv. Unter Ethylendruck und 150°C, also den äußersten Bedingungen, wie sie aus^[2] ablesbar sind, ist die neue Aluminiumverbindung zwar nicht mehr stabil – sie spaltet $EtAlCl_2$ ab – man darf aber annehmen, daß sie bei Gegenwart von $TiCl_4$ sofort reagiert, ohne daß sich $EtAlCl_2$ bilden kann.

Bei der Normaldruckpolymerisation von Ethylen mit einem Katalysator aus **2** und $TiCl_4$ ohne Zusatz von $AlCl_3$ entsteht festes, hochmolekulares, praktisch lineares Polyethylen.

Selbst chlorreichere und wesentlich ethylärmere Organoaluminiumverbindungen als Et_2AlCl sind also geeignet, als Cokatalysatoren zusammen mit $TiCl_4$ Ethylen zu festen Polymeren umzusetzen. Die Struktur dieser Polyethylen unterscheidet sich jedoch eindeutig auch dann von der, die gemäß^[2] beobachtet werden kann. Solche Katalysatoren können daher die von *Fischer* beschriebenen Reaktionen nicht bewirkt haben.

Nicht nur die Beurteilung der von *Fischer* gewählten stöchiometrischen Verhältnisse der Katalysator-Komponenten, sondern auch die Art und Weise der Reaktion von Al und $AlCl_3$ weisen darauf hin, daß die Katalyse nach *Fischer* anderer Art ist als die von *Ziegler* beschriebene.

Eingegangen am 2. November 1984,
ergänzt am 18. Januar 1985 [Z 1057]

[1] a) Civil Action Nr. 3952, US District Court, DE 1982; b) Civil Action Nr. 3952, 83-591, US Court of Appeals for the Federal Circuit, 1984.

[2] Max Fischer, DBP 874 215 (angemeldet 18. 12. 1943, erteilt 12. 3. 1953, BASF).

[3] F. C. Hall, A. W. Nash, *J. Inst. Pet. Technol.* 23 (1937) 679.

[4] F. C. Hall, A. W. Nash, *J. Inst. Pet. Technol.* 24 (1938) 471.

[5] K. Ziegler, H. Breil, H. Martin, E. Holzkamp, US-Pat. 3 113 115 (angemeldet 17. 1. 1955, erteilt 3. 12. 1963, Priorität BRD 19. 1. 1954).

[6] H. Breil, Dissertation, Technische Hochschule Aachen 1955.

[7] H. Mark, N. Gaylord: *Linear and Stereoregular Addition Polymers*, Vol. 2, Interscience Publishers, New York 1959, S. 103, 162.

[8] H. Weber: *Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, XIV/1*, Thieme, Stuttgart 1961, S. 589.

[9] H. Hopff, M. Balint, *Appl. Polym. Symp.* 26 (1975) 19.

[10] G. Olah, unveröffentlicht.

[11] E. G. M. Törnqvist, *Rubber Chem. Technol.* 50 (1977), Nr. 3.

[12] J. N. Hay, P. G. Hooper, J. C. Robb, *Trans. Faraday Soc.* 65 (1969) 1365.

[13] Technical Data Sheets Ethyl Corporation (1958).

[14] T. E. Jordan: *Vapor Pressure of Organic Compounds*, Interscience Publishers, New York 1954.

[15] A. V. Grosse, J. M. Mavity, *J. Org. Chem.* 5 (1940) 112.

[16] 16 g Al-Pulver, in 500 mL *n*-Heptan suspendiert, wurden nach Zugabe von 30 g $AlCl_3$ unter Rühren bei 100°C mit C_2H_4 4 d (1 bar) behandelt, das Gemisch filtriert und das Filtrat vom Lösungsmittel (maximal 50°C, 10⁻³ mbar) befreit. Der ölige Rückstand (17.75 g) wurde mit Pentan versetzt. Es schied sich ein farbloses Pulver ab (24.14% Al, 63.32% Cl, 12.32% Ethan; Deuteriolyse: 95% [1,1- D_2]Ethan, 5% [D_2]Ethan). Die Struktur von hier gebildet **2** ist mit dem ¹H-NMR-Spektrum (230 K) ($\delta(C-H) = -1.20$, $\delta(CH_3) = 0.92$) sowie dem ¹³C-NMR-Spektrum (210 K) ($\delta(C-H) = 1.95$ (d), $\delta(CH_3) = 5.71$ (q)) in Einklang. Der feste Rückstand aus der Filtration des Reaktionsgemisches enthält neben überschüssigem Al-Pulver ungelöstes 1.

Zur Rolle von Radikalionenpaaren bei [4+2]-Cycloadditionen**

Von Mechthild Dern, Hans-Gert Korth, Gebhard Kopp und Reiner Sustmann*

Professor Dietrich Schulte-Frohlinde
zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Diels-Alder-Addition wurde mechanistisch eingehend untersucht^[1]. Je nach Substitutionsmuster und Reaktionsbedingungen können synchrone oder zweistufige Reaktionen über Diradikale^[1] oder Zwitterionen^[2] auftreten; die meisten Umsetzungen lassen sich im Sinne der Woodward-Hoffmann-Regeln als konzertiert interpretieren. Vor einigen Jahren wurde aufgrund theoretischer Untersuchungen postuliert, daß auch Radikalionen, die durch Ein-Elektronenübertragung vom elektronenreichen auf den elektronenarmen Reaktionspartner gebildet werden sollten, Zwischenstufen der Cycloaddition sein könnten^[3]. Das intermediäre Auftreten von Charge-Transfer(CT)-Banden bei einer Reihe von [4+2]-Cycloadditionen schien diese These zu stützen, zumal auch ein Zusammenhang zwischen Wellenlänge der CT-Absorption und der Reaktionsgeschwindigkeit beobachtet wurde^[4]. Die lichtinduzierte Elektronenübertragung wurde kürzlich durch ps-Laseranregung von CT-Banden studiert; die Ergebnisse brachten jedoch keine Bestätigung für das Auftreten von Radikalionenpaaren als Zwischenstufen der [4+2]-Cycloaddition^[5].

Um eine Ein-Elektronenübertragung zwischen Dien und Dienophil zu induzieren, muß man bei einer normalen Diels-Alder-Addition Modellverbindungen mit hochliegendem HOMO im Dien und tiefliegendem LUMO im Dienophil wählen. Aus diesem Grund wurden die Diene **1** und **2** synthetisiert^[6]. **1** entsteht bei der Reaktion von *trans*-2,3-Norbornandicarbaldehyd mit Tetrakis(dimethylamino)titan^[7] in 61% Ausbeute als flüssiges Isomerengemisch im Verhältnis *trans/cis : trans/trans* = 3.3 : 1; **2** bildet sich in 88% Ausbeute ausschließlich in der *trans/cis*-Form durch zweimalige Eliminierung von Methanol aus dem

[*] Prof. Dr. R. Sustmann, Dr. M. Dern, Dr. H.-G. Korth,

Dipl.-Chem. G. Kopp

Institut für Organische Chemie der Universität

Postfach 103764, D-4300 Essen

[**] Diese Arbeit wurde vom Ministerium für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen unterstützt.