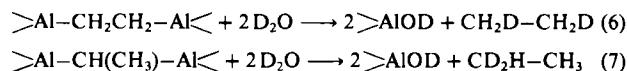


ten ungelösten Teils als auch der löslichen Teile der Reaktionsmischung mit D_2O findet man im Deuteriolysegas $[D_2]Ethan$, und zwar im ungelösten Teil $[1,2-D_2]Ethan$, im gelösten $[1,1-D_2]Ethan$. Der Anteil von $[D_2]Ethan$ entspricht etwa 26–30% des nach Gleichung (4) maximal zu erwartenden $EtAlCl_2$. 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	<i>t</i> [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 gebildetem **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,

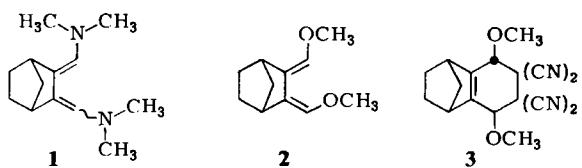
Dipl.-Chem. G. Kopp

Institut für Organische Chemie der Universität

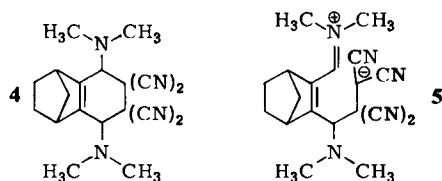
Postfach 103764, D-4300 Essen

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

Bisdimethylacetal von *trans*-2,3-Norbornandicarbaldehyd in Gegenwart von Phosphorsäure und Pyridin.



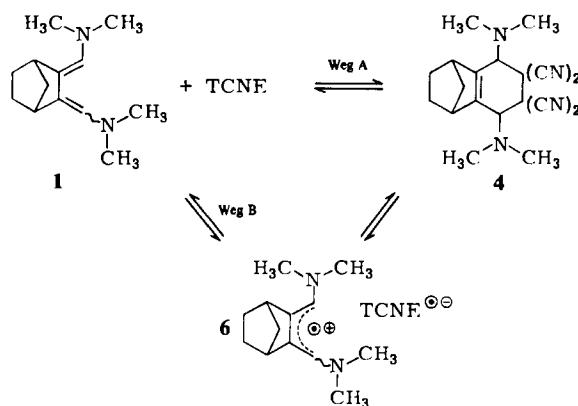
Die Umsetzung von **2** mit Tetracyanethylen (TCNE) führt bei Raumtemperatur ohne Lösungsmittel zu **3** (80%, farblose Kristalle, $F_p = 158-161^\circ\text{C}$)^[6]. Setzt man jedoch das Isomerengemisch **1** bei Raumtemperatur in Tetrahydrofuran (THF) mit TCNE in ca. 1 M Konzentrationen im Verhältnis 1:1 um, so bildet sich sofort eine tieffarbige Lösung, aus der sich nach 5 min ein feinkristalliner, farbloser Niederschlag abzuscheiden beginnt. Nach Vervollständigung der Fällung durch Zugabe von Cyclohexan wird in quantitativer Ausbeute ein 1:1-Addukt (korrekte Elementaranalyse) erhalten, das bei 72°C unter Zersetzung schmilzt, sich an Luft unter Braunfärbung langsam zersetzt und lichtempfindlich ist.



Das IR-Spektrum des Adduktes in Nujol weist eine sehr schwache Bande ($\nu_{C=N}$ -Schwingung) bei 2236 cm^{-1} auf^[8], die in ihrer Lage für Cycloaddukte aus **1** und Cyanolefinen charakteristisch ist (Tabelle 1) und somit für den Festkörper Struktur **4** nahelegt. Die mögliche Alternativstruktur, das Zwitterion **5**, sollte $\nu_{C=N}$ -Banden bei $2110-2120$ und $2170-2180\text{ cm}^{-1}$ aufweisen^[9,10]. Im KBr-Preßling (hergestellt unter Stickstoff) zeigt das Addukt ein vollständig anderes IR-Spektrum: Es wird eine breite und intensive $\nu_{C=N}$ -Absorption bei $2199 \pm 5\text{ cm}^{-1}$ mit zwei nicht aufgelösten Banden beobachtet, die für $\nu_{C=N}$ -Schwingungen des TCNE-Radikalions^[11] typisch sind; dieser Befund legt nahe, in KBr Dissoziation von **4** in das Radikalionspaar **6** (Schema 1) anzunehmen. Das ESR-Spektrum der kristallinen Verbindung enthält ein wenig aufgelöstes Multiplett bei $g = 2.00281 \pm 0.00001$, dessen Hauptlinie (g -Wert dem von $\text{TCNE}^{\bullet\bullet}$ entsprechend^[11]) sich sättigen lässt, wobei ein breites Multiplett zurückbleibt. Nach Vergleich mit einem Standard (Diphenylpicrylhydrazyl DPPH) beträgt der Anteil des Radikalionspaars **6** im festen Cycloaddukt ca. 0.001%. In THF gelöst ergibt **4** das intensive ESR-Spektrum von $\text{TCNE}^{\bullet\bullet}$ und bei größerer Verstärkung ein hochaufgelöstes Viellinienspektrum, das dem Radikalkation aus **1** zugeschrieben wird und das im Unterschied zum Spektrum von $\text{TCNE}^{\bullet\bullet}$ bereits nach relativ kurzer Zeit (1-2 h) verschwindet. Dieses Spektrum wird auch registriert, wenn man **1** in CH_2Cl_2 mit AgBF_4 oxidiert^[12]. Die Radikalionspaar-Konzentration beträgt in THF wie im Festkörper ca. 0.001%. Erwärmt man eine Probe des festen Adduktes unter Argon im ESR-Spektrometer auf $60-70^\circ\text{C}$, so beobachtet man eine rasche Zunahme der Intensität des ESR-Signals (Faktor 100), d. h. es tritt thermische Dissoziation in Radikalionen ein. Löst

man das Addukt im polaren Acetonitril, erhöht sich der Anteil an $\text{TCNE}^{\bullet\bullet}$ um den Faktor 2000. Die verstärkte Dissoziation ist allerdings auch mit einer rascheren Reaktion zu nichtradikalischen Folgeprodukten verknüpft.

Verdünnnte Lösungen von **4** oder der Reaktionspartner **1** und TCNE sind nicht stabil. Eine genaue UV/VIS-Untersuchung ist äußerst schwierig, da frische Lösungen innerhalb kurzer Zeit mehrfach ihre Farbe ändern. Sie erlauben jedoch die Identifizierung der Banden von $\text{TCNE}^{\bullet\bullet}$ ^[11].



Schema 1.

Aufgrund der Halbstufenredoxpotentiale des Dien^[13] und des Dienophils TCNE (Tabelle 1) ist beim Mischen der Partner ein quantitativer Elektronenübergang zu erwarten. Unmittelbar nach dem Mischen aufgenommene ESR-Spektren stützen diese Erwartung. Aus einer konzentrierten Lösung von **1** und TCNE kristallisiert das Addukt **4** aus, das in Lösung über die Radikalionen zu Folgeprodukten irreversibel weiterreagiert. Die Beobachtungen lassen sich mit dem Reaktionsschema 1 beschreiben. Wenn

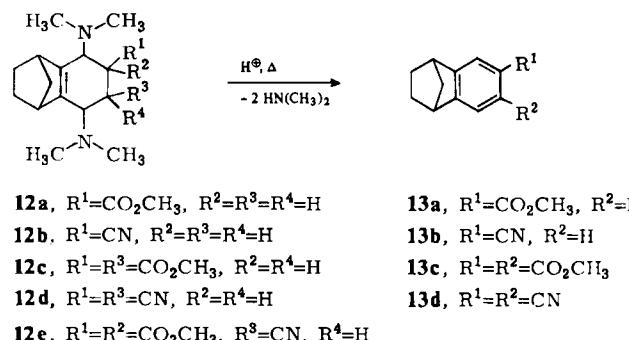


Tabelle 1. Umsetzung von 2,3-Bis(*N,N*-dimethylaminomethylen)norbornan **1** mit den Dienophilen **7-11** zu den Cycloaddukten **12a-12e**.

Dienophil	Ausbeute [%]	$E_{1/2}$ vs. SCE [V] [a]	$\nu(C\equiv N)$ [cm ⁻¹] [b]
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CO}_2\text{CH}_3$ 7	92	< -2.2	—
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{N}$ 8	80	< -2.2	2230
<i>trans</i> - $\text{H}_3\text{CO}_2\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}_2\text{CH}_3$ 9	93	-1.45	—
<i>trans</i> - $\text{NC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CN}$ 10	82	-1.29	2240
$\text{NC}-\text{CH}=\text{C}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$ 11	100 (roh)	-0.93	2235
$(\text{NC})_2\text{C}=\text{C}(\text{CN})_2$	100	+0.23	2236

[a] In Acetonitril/0.1 M Tetraethylammoniumperchlorat. [b] $\nu(C\equiv N)$ der Cycloaddukte.

auch die direkte Bildung von **4** aus **1** und TCNE (Weg A) nicht ausgeschlossen werden kann, scheinen die Befunde mehr für den Weg über das Radikalionenpaar (Weg B) zu sprechen.

Mit weniger reaktiven Dienophilen wie **7–11** (Tabelle 1) reagiert **1** in THF bei Raumtemperatur in hohen Ausbeuten zu den Cycloaddukten **12**^[6], ohne daß intermediär auftretende Radikalionen nachgewiesen werden können. Säurekatalysiert spalten die Addukte **12a–12d** bei 140–160°C zwei Äquivalente Dimethylamin unter Bildung der Verbindungen **13a–13d** ab (Ausbeute 50–70%).

Eingegangen am 4. Oktober 1984,
in veränderter Fassung am 30. Januar 1985 [Z 1023]

- [1] J. Sauer, R. Sustmann, *Angew. Chem.* **92** (1980) 773; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19** (1980) 779.
- [2] R. Gompper, *Angew. Chem.* **81** (1969) 348; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **9** (1969) 312.
- [3] N. D. Epiotis, S. Shaik, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 1.
- [4] S. Fukuzumi, J. K. Kochi, *Tetrahedron* **38** (1982) 1035.
- [5] E. F. Hilinski, J. M. Masnovi, C. Amatore, J. K. Kochi, P. M. Rentzepis, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 6167.
- [6] Alle neuen Verbindungen wurden durch Elementaranalysen, ¹H- und ¹³C-NMR- sowie Massenspektren eindeutig identifiziert.
- [7] H. Weingarten, M. G. Miles, *J. Org. Chem.* **33** (1968) 1506.
- [8] Die IR-Spektren wurden auf den Geräten 397 und 580 der Fa. Perkin-Elmer aufgenommen. Eichbanden von CO₂ und Polystyrol.
- [9] R. Gompper, W. Elser, H.-J. Müller, *Angew. Chem.* **79** (1967) 473; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **6** (1967) 453.
- [10] C. Hubschwerlen, J.-P. Fleury, H. Fritz, *Helv. Chim. Acta* **60** (1976) 2576.
- [11] O. W. Webster, W. Mahler, R. E. Benson, *J. Am. Chem. Soc.* **84** (1962) 3678.
- [12] Eine Interpretation dieses Spektrums (*g*-Wert = 2.00310 ± 0.00005) ist schwierig, da für das Radikalkation mehrere 1000 Hyperfeilinien erwartet werden; Gesamtbreite ca. 7–8 mT.
- [13] $E_{1/2} = -0.35$ V vs. SCE in Acetonitril/0.1 M Tetraethylammoniumperchlorat.

Neuartige Trimerisierung von Cyclopentadien mit einem homogenen, bifunktionellen Palladium-Säure-Katalysatorsystem**

Von Arno Behr und Wilhelm Keim*

Professor Günther Wilke zum 60. Geburtstag gewidmet

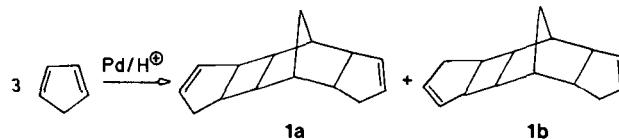
Während bifunktionelle Kontakte in der Heterogenkatalyse breite Anwendung gefunden haben^[1], gibt es nur sehr wenige Beispiele in der Homogenkatalyse^[2]. Wir beschreiben die Synthese von zwei bisher unbekannten Cyclopentadien-Trimeren unter Einsatz eines neuartigen, bifunktionellen Mischkatalysators aus einem Palladiumkomplex und einer Carbonsäure („Pd/H⁰“).

Dieses Ergebnis weist darauf hin, daß bifunktionellen Katalysatorsystemen auch in der Homogenkatalyse mit Übergangsmetallen Bedeutung zukommen kann.

Bei der Trimerisierung von Cyclopentadien entstanden zwei Isomere, die präparativ getrennt^[3] und spektroskopisch vermessen werden konnten. Aufgrund der 360 MHz-¹H-NMR- und 90 MHz-¹³C-NMR-Spektren^[4] und der Ergebnisse von Entkopplungsexperimenten wurden den Trimeren die Strukturen **1a** und **1b** zugeordnet. Bei beiden Isomeren befindet sich der am Norbornansystem gebundene Cyclopenten-Ring in *endo*-Stellung.

[*] Prof. Dr. W. Keim, Dr. A. Behr
Institut für Technische Chemie und Petrochemie
der Technischen Hochschule
Worringer Weg 1, D-5100 Aachen

[**] Den Herren F. Naf und R. Decozant, Firmenich SA (Genf), danken wir für die Hilfe bei den analytisch-spektroskopischen Arbeiten.



Das bei der Umsetzung entstehende 1:1-Gemisch der Isomere Pentacyclo[7.5.0.1^{2,8}.0^{3,7}.0^{10,14}]pentadeca-4,12- **1a** und -4,11-dien **1b** bildet weiße, faserige Kristalle (Fp = 49°C, Kp = 75°C/0.01 Torr). Im UV-Spektrum sind oberhalb von 200 nm keine Absorptionsmaxima zu beobachten; das IR-Spektrum^[5] zeigt bei 1608 cm⁻¹ die für den Cyclopenten-Ring typische C=C-Schwingungsbande, während die für Diels-Alder-Trimere charakteristische Schwingungsbande des Norbornen-Rings bei ca. 1570 cm⁻¹ fehlt. Auch das Massenspektrum^[6] bestätigt die vorgeschlagenen Strukturen.

Bei der katalytischen Hydrierung von **1a** und **1b** werden jeweils zwei mol Wasserstoff pro mol unter Bildung des gleichen Pentacyclopentadecans aufgenommen.

Bei der Synthese von **1a**, **b** wird als Palladium-Komponente des Katalysators bevorzugt Palladiumbis(acetylacetone) Pd(acac)₂ oder Palladiumbis(dibenzylidenacetone) Pd(dba)₂ eingesetzt. Als Phosphorliganden eignen sich sowohl Phosphane (PEt₃, PiPr₃, PPh₃) als auch Phosphite (Triisopropylphosphit, Tris(*o*-tolyl)phosphit). Als dritte Komponente ist eine Carbonsäure erforderlich, deren pK_a-Wert im Bereich von 3 bis 5 liegt. Diese Carbonsäure muß in mindestens gleichen molaren Mengen eingesetzt werden wie das Edukt Cyclopentadien; katalytische Anteile Carbonsäure sind für die Bildung der Trimere **1a**, **b** nicht ausreichend. Als Carbonsäuren wurden z. B. Essigsäure, Monochloressigsäure, Benzoësäure und Pivalinsäure verwendet. Zu stark acide Säuren, z. B. Trichloressigsäure, führen in einer Nebenreaktion zu Polycyclopentadien. – Das vorgestellte Katalysatorsystem ist bemerkenswerterweise imstande, die Bildung des Diels-Alder-Nebenproduktes Dicyclopentadien fast vollständig zu unterdrücken, auch bei Reaktionstemperaturen von 100 bis 130°C.

Der Mechanismus der Reaktion ist bisher nicht aufgeklärt. Die starke Lösungsmittelabhängigkeit weist auf einen ionischen Mechanismus hin. Eine einfache thermische [2 + 2]-Cycloaddition kann ausgeschlossen werden, da Vergleichsversuche ohne den bifunktionellen Katalysator nur zu den bekannten Diels-Alder-Produkten führten. Auch wenn der Palladiumkomplex oder die Säure allein als Katalysator eingesetzt werden, entsteht kein Trimer **1a**, **b**.

Arbeitsvorschrift

In einem typischen Ansatz wurden 0.65 mmol Pd(acac)₂ und 1.95 mmol PPh₃ in 25 mL Acetonitril gelöst und mit 9.9 g (0.15 mol) Cyclopentadien sowie 18 g (0.3 mol) Essigsäure versetzt. Ausbeute nach 4 h bei 100°C und Aufarbeitung: 7 g (70%) **1a**, **b**.

Eingegangen am 19. Oktober 1984,
ergänzt am 14. Januar 1985 [Z 1041]

CAS-Registry-Nummern:

1a: 95313-58-9 / **1b**: 95313-59-0 / Pd(acac)₂: 14024-61-4 / PPh₃: 603-35-0 / Cyclopentadien: 542-92-7 / Essigsäure: 64-19-7.

[1] a) J. Falbe, U. Hasserodt: *Katalysatoren, Tenside und Mineralöladditive*, Thieme, Stuttgart 1978; b) J. R. Anderson, M. Boudart: *Catalysis – Science and Technology, Vol. I–VI*, Springer, Berlin 1981–1984.

[2] G. C. A. Schuit, B. C. Gates, *CHEMTECH* **1983**, 556, 693.

[3] Säule mit AgNO₃-imprägniertem SiO₂, Hexan/Ether 99:1 (vgl. Woelm-Information No. 49).

[4] ¹H-NMR, **1a**: δ = 1.45 (1), 1.70 (1), 1.95 (1), 2.02 (1), 2.11 (3), 2.20 (3), 2.58 (2), 2.65 (1), 2.97 (1), 5.43 (1), 5.53 (1), 5.68 (1), 5.72 (1); **1b**: δ = 1.46 (1), 1.83 (2), 2.03 (1), 2.13 (3), 2.24 (3), 2.52 (1), 2.62 (1), 2.76 (1), 2.98 (1), 5.41