

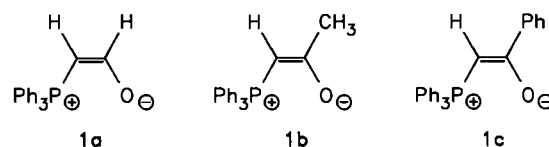
[9] U. Burger, F. Dreier, *Tetrahedron* 39 (1983) 2065.

[10] Die neuen Verbindungen **6**, **8** und **9a** sind durch Elementaranalyse und spektroskopische Daten vollständig charakterisiert. – **6**: $F_p = 69-71^\circ\text{C}$, $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.17$ (t, $J = 7.6$ Hz, 6H, Ethyl-CH₃ an C-4/C-4'), 1.18 (t, $J = 7.6$ Hz, 6H, Ethyl-CH₃ an C-3/C-3'), 2.40 (q, $J = 7.6$ Hz, 4H, Ethyl-CH₂ an C-4/C-4'), 2.69 (q, $J = 7.6$ Hz, 4H, Ethyl-CH₂ an C-3/C-3'), 9.65 (s, 2H, 2 Aldehyd-H). – **8**: $F_p = 109^\circ\text{C}$, MS (EI): m/z 620 (52%, M^+), 310 (28, $M^+/2$), 162 (100, Diethylpyrrol + 3CH₂); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.10$ (t, $J = 7.4$ Hz, 12H, 4CH₃), 1.17 (t, $J = 7.4$ Hz, 12H, 4CH₃), 2.27 (m, 4H, 2CH₂ in der Mitte der beiden Brücken), 2.42 (q, $J = 7.4$ Hz, 8H, CH₂ in 4 Ethylgruppen), 2.44 (q, $J = 7.4$ Hz, 8H, CH₂ in 4 Ethylgruppen), 3.89 (t, $J = 6.7$ Hz, 8H, 4N-CH₂-Gruppen), 4.45 (s, 8H, 4 *meso*-CH₂). – **9a**: $F_p = 92^\circ\text{C}$, kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/m$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle und besitzt kristallographische Spiegelsymmetrie. $a = 924.5(8)$, $b = 2236(4)$, $c = 468.4(4)$ pm, $\beta = 116.8(1)^\circ$; Syntex-P2₁-Diffraktometer, 1057 unabhängige Reflexe mit $F_0 \geq 3.92\sigma(F_0)$, 167 Parameter, $R = 0.0561$, $R_w = 0.0522$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52163, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden. – MS (EI): m/z 298 (55%, M^+), 269 (100, M^+ – Ethyl), 162 (66, Diethylpyrrol + 3CH₂); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.15$ (t, $J = 7.5$ Hz, 6H, 2CH₃), 1.16 (t, $J = 7.5$ Hz, 6H, 2CH₃), 2.26 (m, $J = 6.8$ Hz, 2H, CH₂ in Trimethylenbrückenmitte), 2.40 (q, $J = 7.5$ Hz, 4H, Ethyl-CH₂), 2.53 (q, $J = 7.5$ Hz, Ethyl-CH₂), 3.86 (t, $J = 6.8$ Hz, 4H, N-CH₂), 4.33 (s, 2H, H an C-10), 6.28 (s, 2H, H an C-3/C-7).

Steuerung des Molekulargewichts von Polyethen bei der Synthese mit Bis(ylid)nickel-Katalysatoren

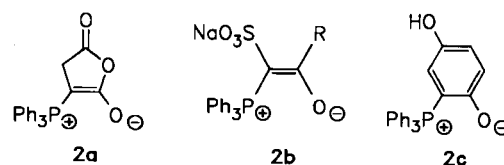
Von K. Alexander Ostoja Starzewski* und Josef Witte

Wir berichteten kürzlich über hochaktive Ni-Katalysatorsysteme für die Ethen-Polymerisation, die aus Bis(cyclooctadien)nickel(0), Ni(cod)₂, sowie einem carbonylstabilisierten und einem nichtstabilisierten Ylid, Ph₃PCR¹C(O)R² bzw. R³PCR⁴R⁵, erzeugt werden^[1]. Im katalytisch aktiven, quadratisch-planaren Nickelkomplex ist das nichtstabilisierte Ylid strukturell intakt C-koordiniert, das stabilisierte hingegen unter Umlagerung $\text{P}=\text{O}$ -koordiniert. Durch Variation des intakten Ylidliganden läßt sich die Aktivität des Katalysators optimieren; aber auch die Abwandlung des Substituenten R² im carbonylstabilisierten Ylidliganden steigert beim System Ni(cod)₂/Ph₃PCHC(O)R²/Me₃PCH₂ die katalytische Aktivität:



Geht man vom Formyl- **1a** über das Acetyl- **1b** zum Benzoylmethylen(triphenyl)phosphoran **1c** (R² = H, Me, Ph) über, so steigt der Umsatz bis auf ca. $0.5 \cdot 10^5$ mol Ethen pro mol Nickel^[1].

Polymeranalytische Untersuchungen ergaben, daß dabei mit zunehmender Katalysatoraktivität auch die mittlere Kettenlänge der Ethen-Polymerisate ansteigt. Die Grenzviskositäten in Tetralin bei 140°C überschreiten jedoch nicht 0.2 dL/g, was Molekulargewichten M bis etwa $5 \cdot 10^3$ g/mol entspricht^[2]. Wir haben daher versucht, durch weitere Änderungen des carbonylstabilisierten Ylidliganden mit diesem Ni-Katalysatorsystem zugänglichen Molekulargewichtsbereich wesentlich zu erweitern. Tatsächlich konnten mit den drei Liganden **2a–2c** neue, sehr aktive Bis(ylid)nickel-Polymerisationskatalysatoren erhalten werden, die Polyethen (PE) in praktisch allen Molekulargewichtsbereichen von PE-Wachsen und Hartwachsen über hochmolekulares "high density"-Polyethen (HDPE) bis hin zu ultrahochmolekularem Polyethen (UHMW-PE) mit $M \geq 10^6$ g/mol zugänglich machen (Tabelle 1).



Die neuen Katalysatoren werden in situ durch stöchiometrische Umsetzung der drei Komponenten in Toluol bei $40-60^\circ\text{C}$ erhalten (vgl. ^[1]). Das Triphenylphosphan-Maleinsäureanhydrid-Addukt **2a**^[3] fand bisher noch keine Verwendung als Ligand; das sulfonierte Benzoylmethylen(triphenyl)phosphoran **2b**, R = Ph, und das Triphenyl-

Tabelle 1. Polyethen-Synthese mit Bis(ylid)nickel-Katalysatoren aus Ni(cod)₂, Ph₃PCR¹C(O)R² („R₃P⁺O⁻“) und R³PCR⁴R⁵ („R₃P⁺-X⁻“) (Versuchsdurchführung siehe [1]).

R ₃ P ⁺ O ⁻	R ₃ P ⁺ -X ⁻	Katalysator-injektion [a]	Lösungsmittel [g]	Polymerisations-temperatur [b] [°C]	Grenzviskosität in Tetralin bei 140°C [dL/g]	PE-Molekulargewicht M [g/mol] [c]
1b	<i>i</i> Pr ₃ PCH ₂	m.p.i.	Cyclohexan	125 ± 5	0.07	$1.3 \cdot 10^3$
1c	<i>i</i> Pr ₃ PCH ₂	m.p.i.	Cyclohexan	130 ± 10	0.10	$2.1 \cdot 10^3$
2a	Ph ₃ PCHMe	s.p.i.	Cyclohexan	ca. 100	0.5	$1.87 \cdot 10^4$
2b	Ph ₃ PCH ₂	m.p.i. [d]	Cyclohexan	ca. 110	0.7	$2.97 \cdot 10^4$
2b	Ph ₃ P(CH ₃) ₃ Ph [e]	s.p.i. [f]	Cyclohexan	ca. 110	1.5	$8.44 \cdot 10^4$
2c	Ph ₃ PCHMe	s.p.i.	Cyclohexan	ca. 100	2.1	$1.34 \cdot 10^5$
2c	Ph ₃ PN t Bu	s.p.i.	Cyclohexan	ca. 100	3.2	$2.38 \cdot 10^5$
2c	(PhO) ₃ PO	s.p.i.	Cyclohexan	60–100	5.8	$5.38 \cdot 10^5$
2c	Ph ₃ PO	s.p.i.	Cyclohexan	65–85	9.6	$1.07 \cdot 10^6$
2c	Ph ₃ PCHMe	s.p.i.	Ethylacetat	ca. 100	0.21	$5.7 \cdot 10^3$
2c	Ph ₃ PCHMe	s.p.i.	Aceton	ca. 100	0.16	$3.9 \cdot 10^3$
2c	Ph ₃ PCHMe	s.p.i.	DMF	ca. 100	0.12	$2.7 \cdot 10^3$

[a] m.p.i. = multi pulse injection, 2 mmol in 200 mL Toluol; s.p.i. = single pulse injection, 2 mmol in 50 mL Toluol. [b] Polymerisationsdruck ca. 10^2 bar. [c] Die PE-Molekulargewichte wurden anhand der η/M -Beziehung für lineares PE: $\eta = 3.8 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0.73}$ (siehe [9]) abgeschätzt. [d] In Toluol/DMF. [e] Ph₃P(CH₃)₃Ph steht für Ph₃P=CH-CH=CH-Ph. [f] 1 mmol Katalysator. [g] 1 L.

[*] Dr. K. A. Ostoja Starzewski, Dr. J. Witte
Bayer AG, Zentrale Forschung und Entwicklung
Wissenschaftliches Hauptlaboratorium
D-5090 Leverkusen 1

phosphan-Benzochinon-Addukt **2c**^[3] waren hingegen schon in Kombination mit Nickel(0)-Komplexen und Triphenylphosphan erfolgreich als Katalysatoren zur Synthese von niedermolekularen PE-Wachsen (α -Olefine) ein-

gesetzt worden^[4,5]. Über die Bildung von hochmolekularem PE war in diesem Zusammenhang nichts bekannt.

Die 2a-Katalysatoren sind in unpolaren Solventien löslich, die 2b- und 2c-Katalysatoren hingegen schwerlöslich. Die 2b-Katalysatoren sind in Dimethylformamid (DMF) löslich, und Polymerisationen können mit DMF/Toluol-Lösungen gestartet werden; das entstehende Polyethen hat dann jedoch ein relativ niedriges Molekulargewicht (Tabelle 1); die Grenzviskositäten liegen gewöhnlich unter 1 dL/g, d. h. die Molekulargewichte unterhalb $5 \cdot 10^4$ g/mol. Unter dem Aspekt der Molekulargewichtssteuerung^[6] bietet das 2c-Katalysatorsystem den größten Spielraum. Die Grenzviskositäten der PE-Proben in Tetralin bei 140°C erreichen, je nachdem welches nichtstabilisierte Ylid verwendet wird, Werte bis 10 dL/g und darüber, woraus sich Molekulargewichte von $\geq 10^6$ g/mol berechnen. Abbruch- und Übertragungsreaktionen lassen sich demnach in diesen von Alkylaluminium-Verbindungen freien Katalysatorsystemen^[7] zugunsten eines ungestörten Wachstums der Polymerketten ligandenabhängig zurückdrängen. Mit dem zweiten Ylidliganden^[8] und der Polarität des Lösungsmittels stehen chemische Steuerungsinstrumente für das „Tuning“ des 2c-Katalysatorsystems zur Verfügung.

Eingegangen am 19. August,
ergänzte Fassung am 2. Oktober 1986 [Z 1906]

- [1] K. A. Ostoja Starzewski, J. Witte, *Angew. Chem.* 97 (1985) 610; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 599.
- [2] Die Polymerisate sind mit Molekulargewichten M von ca. 10^3 g/mol PE-Wachse. Höhermolekulare Typen sind Hartwachse ($M \leq 10^4$ g/mol), HDPE ($M \approx 10^5$ g/mol) und UHMW-PE ($M \approx 10^6$ g/mol).
- [3] a) A. Schönberg, A. F. A. Ismail, *J. Chem. Soc.* 1940, 1374; b) R. F. Hudson, P. A. Chopard, *Helv. Chim. Acta* 46 (1963) 2178; c) G. Aksnes, *Acta Chem. Scand.* 15 (1961) 692.
- [4] a) D. L. Beach, J. J. Harrison, US-Pat. 4293727 (6. Oktober 1981), Gulf Research and Development Company; b) Y. V. Kissin, D. L. Beach, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 22 (1984) 333.
- [5] P. Häußle, DOS 2923206 (11. Dezember 1980), Chemische Werke Hülls AG.
- [6] HDPE-Molekulargewichte werden gewöhnlich von einem katalysatorspezifisch hohen auf ein niedrigeres Niveau „heruntergeregelt“. Übliche Maßnahmen sind Temperaturerhöhung oder die Verwendung von Wasserstoff, Comonomeren oder einer zweiten Metallkomponente, d. h. allgemein von Abbruch- oder Übertragungsreagentien. Vgl. beispielsweise a) K.-Y. Choi, W. H. Ray, *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem. Phys.* C25 (1985) 1; b) W. Kaminsky, K. Külper, S. Niedoba, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* 3 (1986) 377; c) J. Boor: *Ziegler-Natta-Catalysts and Polymerizations*, Academic Press, New York 1979, Kap. 10.
- [7] Unter Verwendung von Organoaluminium-Verbindungen erhalten wir modifizierte Katalysatoren.
- [8] Zum Vergleich der Elektronenstruktur von R_3PCH_2 - mit R_3PNX - und R_3PO -Liganden vgl. auch K. A. Ostoja Starzewski, H. tom Dieck, *Inorg. Chem.* 18 (1979) 3307, zit. Lit.
- [9] R. Kuhn, H. Krömer, G. Roßmanith, *Angew. Makromol. Chem.* 40/41 (1974) 361.

Heterometallcluster durch Carbonylmetallat-induzierten Bruch einer Pt-P-Bindung in $[PtCl_2(Ph_2PCH_2PPh_2)]^{**}$

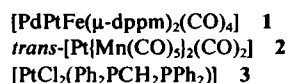
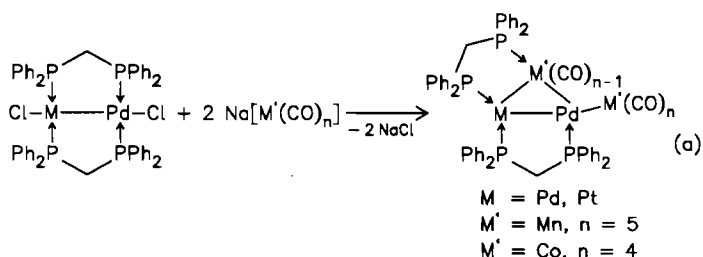
Von Pierre Braunstein*, Nicolas Guarino,
Claude de Méric de Bellefon und Jean-Luc Richert

Die Synthese und Strukturaufklärung der ersten Heterometallcluster mit $Ph_2PCH_2PPh_2$ (dppm) als Ligand [Gl.

[*] Dr. P. Braunstein, N. Guarino, Dr. C. de Méric de Bellefon,
J.-L. Richert
Laboratoire de Chimie de Coordination, UA 416 CNRS,
Université Louis Pasteur
4 rue Blaise Pascal, F-67070 Strasbourg Cédex (Frankreich)

[**] Diese Arbeit wurde durch Atochem (Stipendium für J.-L. R.), das CNRS (ATP Chimie Fine 4384) und die Johnson-Matthey Co. Ltd. ($PtCl_2$) gefördert.

(a)^[1] zeigte, daß die Mobilität dieses Liganden, d. h. die Labilität der Pd-P-Bindung, wahrscheinlicher ist, als nach Befunden an $Pd(\mu-dppm)_2Pd$ -Systemen^[2] erwartet worden war. Im $Pd(\mu-dppm)_2Pt$ -System wird ein Metallocarbonyl-Fragment regioselektiv in die Pd-P-Bindung inseriert^[3], obwohl die Isomerisierung von 1^[4] auch auf eine Labilität der Pt-P-Bindung hinweist; das $Pd(\mu-dppm)_2Pt$ -System ist bis auf wenige Ausnahmen^[5] starr^[6].



Wir hofften, durch eine Übertragung von Reaktion (a) auf einfache einkernige Komplexe (z. B. 3) zu neuen dppm-verbrückten Heterometallclustern zu gelangen und stellen nun unsere ersten Ergebnisse vor (Schema 1). Allen Reaktionen von Schema 1 ist gemeinsam, daß eine oder mehrere Pt-M-Bindungen geknüpft werden und daß mindestens eine Pt-P-Bindung erhalten bleibt. Die Unterschiede in Art oder Reaktivität der neuen Komplexe sind auf die verschiedenen Carbonylmetallate als Reagentien zurückzuführen.

Komplex 4 entsteht durch Ersatz eines Chlorid-Liganden in 3 durch $[Mn(CO)_5]^\ominus$ und ist damit eines der wenigen Beispiele für einen zweikernigen Heterometallkomplex mit chelatisierendem (und nicht verbrückendem) dppm-Ligand^[7]. Mit einem zweiten Moläquivalent $[Mn(CO)_5]^\ominus$ entsteht aus 4 der Komplex 5. Dies spricht für 4 als Zwischenstufe der direkten Synthese von 5 aus 3 (Reaktion 2). Die Kristallstruktur des mit 5 verwandten linearen Komplexes 2 ist bereits bekannt^[8].

Aus 3 und zwei Äquivalenten $[Co(CO)_4]^\ominus$ (Reaktion 3) oder $[M(CO)_3Cp]^\ominus$ ($M = Mo, W$; $Cp = \eta^5-C_5H_5$) (Reaktion 4) entstehen die dreikernigen Heterometallcluster 6 bzw. 7 oder 8. Mit nur einem Äquivalent an Anion konnten hier keine 4 entsprechenden Zwischenstufen, sondern das Edukt 3 in 50% Ausbeute und der entsprechende Cluster 6, 7 oder 8 isoliert werden. 7 und 8 können unter milden Bedingungen reversibel CO zu 9 bzw. 10 addieren (Reaktion 5, Rückreaktion 6). Dabei wird selektiv die M-M-Bindung gespalten. Eine zu Reaktion 6 analoge reversible Abspaltung von CO aus 5 ist wegen der stärkeren Mn-CO-Bindungen nicht möglich.

Für eine transoide M-Pt-M-Anordnung in 5, 9 und 10 sprechen sterische Gesichtspunkte und die $^1J(PtP)$ -Werte, die nicht mit einem zu einer Pt-M-Bindung *trans*-ständigen Phosphoratom in Einklang sind^[7d].

Welcher Eisen-Platin-Cluster aus 3 entsteht, hängt vom verwendeten Eisencarbonyl-Reagens ab: Mit dem als Dehalogenierungsmittel bekannten $[Fe_2(CO)_9]$ (Reaktion 7) entstanden die neuen Cluster 11 und 12 sowie das bereits bekannte 14^[5c], die säulenchromatographisch getrennt wurden. $Na_2[Fe_2(CO)_8]$ (Reaktion 8) dagegen ergab neben 11, 12 und 14 (30% Ausbeute) den neuen Cluster 13. Die – vor allem im Pt-Fe-System ablaufenden – komplexen Redoxreaktionen beinhalten Ligandenwanderungen unter