

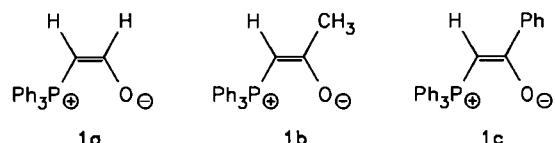
[9] U. Burger, F. Dreier, *Tetrahedron* 39 (1983) 2065.

[10] Die neuen Verbindungen **6**, **8** und **9a** sind durch Elementaranalyse und spektroskopische Daten vollständig charakterisiert. – **6**: $F_p = 69\text{--}71^\circ\text{C}$, $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.17$ (*t*, $J = 7.6\text{ Hz}$, 6H, Ethyl-CH₂ an C-4/C-4'), 1.18 (*t*, $J = 7.6\text{ Hz}$, 6H, Ethyl-CH₂ an C-3/C-3'), 2.40 (*q*, $J = 7.6\text{ Hz}$, 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, $M^+/\text{2}$), 162 (100, Diethylpyrrol + 3CH₂); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.10$ (*t*, $J = 7.4\text{ Hz}$, 12H, 4CH₃), 1.17 (*t*, $J = 7.4\text{ Hz}$, 12H, 4CH₃), 2.27 (*m*, 4H, 2CH₂ in der Mitte der beiden Brücken), 2.42 (*q*, $J = 7.4\text{ Hz}$, 8H, CH₂ in 4 Ethylgruppen), 2.44 (*q*, $J = 7.4\text{ Hz}$, 8H, CH₂ in 4 Ethylgruppen), 3.89 (*t*, $J = 6.7\text{ Hz}$, 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, $M^+ - \text{Ethyl}$), 162 (66, Diethylpyrrol + 3CH₂); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.15$ (*t*, $J = 7.5\text{ Hz}$, 6H, 2CH₃), 1.16 (*t*, $J = 7.5\text{ Hz}$, 6H, 2CH₃), 2.26 (*m*, $J = 6.8\text{ Hz}$, 2H, CH₂ in Trimethylenbrückenmitte), 2.40 (*q*, $J = 7.5\text{ Hz}$, 4H, Ethyl-CH₂), 2.53 (*q*, $J = 7.5\text{ Hz}$, Ethyl-CH₂), 3.86 (*t*, $J = 6.8\text{ Hz}$, 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

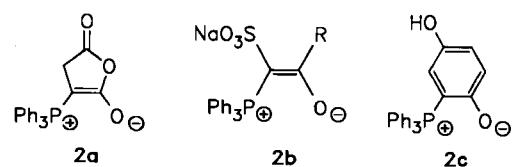
Von K. Alexander Ostoja Starzewski* und Josef Witte

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 P=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/Ph₃PCH(C(O)R²)/Me₃PCH₂ die katalytische Aktivität:



Geht man vom Formyl- **1a** über das Acetyl- **1b** zum Benzoylmethylen(triphenyl)phosphor an (R² = H, Me, Ph) über, so steigt der Umsatz bis auf ca. 0.5 · 10⁵ 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 · 10³ g/mol entspricht^[2]. Wir haben daher versucht, durch weitere Änderungen des carbonylstabilisierten Ylidliganden den 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°C erhalten (vgl. ^[1]). Das Triphenylphosphan-Maleinsäureanhydrid-Addukt **2a**^[3] fand bisher noch keine Verwendung als Ligand; das sulfonierte Benzoylmethylen(triphenyl)phosphor **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=O⁺–X[–]“) (Versuchsdurchführung siehe [1]).

R ₃ P=O ⁺	R ₃ P=O ⁺ –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	iPr ₃ PCH ₂	m.p.i.	Cyclohexan	125 ± 5	0.07	1.3 · 10 ³
1c	iPr ₃ PCH ₂	m.p.i.	Cyclohexan	130 ± 10	0.10	2.1 · 10 ³
2a	Ph ₃ PCHMe	s.p.i.	Cyclohexan	ca. 100	0.5	1.87 · 10 ⁴
2b	Ph ₃ PCH ₂	m.p.i. [d]	Cyclohexan	ca. 110	0.7	2.97 · 10 ⁴
2b	Ph ₃ P(CH ₂) ₂ Ph [e]	s.p.i. [f]	Cyclohexan	ca. 110	1.5	8.44 · 10 ⁴
2c	Ph ₃ PCHMe	s.p.i.	Cyclohexan	ca. 100	2.1	1.34 · 10 ⁵
2c	Ph ₃ PN <i>t</i> Bu	s.p.i.	Cyclohexan	ca. 100	3.2	2.38 · 10 ⁵
2c	(PhO) ₂ PO	s.p.i.	Cyclohexan	60–100	5.8	5.38 · 10 ⁵
2c	Ph ₃ PO	s.p.i.	Cyclohexan	65–85	9.6	1.07 · 10 ⁶
2c	Ph ₃ PCHMe	s.p.i.	Ethylacetat	ca. 100	0.21	5.7 · 10 ³
2c	Ph ₃ PCHMe	s.p.i.	Aceton	ca. 100	0.16	3.9 · 10 ³
2c	Ph ₃ PCHMe	s.p.i.	DMF	ca. 100	0.12	2.7 · 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. 10² 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(CH₂)₂Ph 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-Adduct **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 Molekulargewichtsstreuung^[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-Wachs, Höhermolekulare Typen sind Hartwachs ($M \leq 10^4$ 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) V. Y. Kissin, D. L. Beach, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 22 (1984) 333.
- [5] P. Häublé, DOS 2923206 (11. Dezember 1980), Chemische Werke Hüls AG.
- [6] HDPE-Molekulargewichte werden gewöhnlich von einem katalysatorspezifisch hohen auf ein niedrigeres Niveau „heruntergeregt“. 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. Küller, S. Niedoba, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* 3 (1986) 377; c) J. Boor: *Ziegler-Natta-Catalysis 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

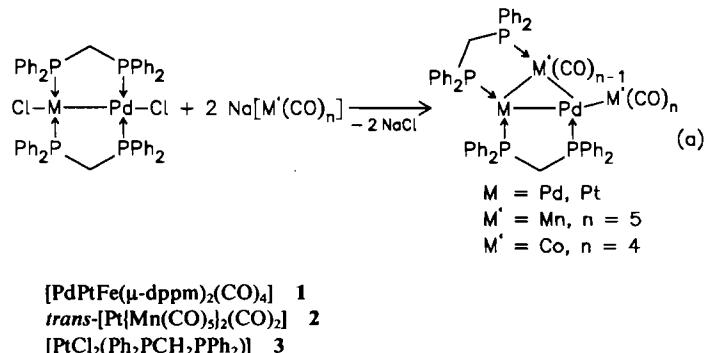
Die Synthese und Strukturaufklärung der ersten Heterometallcluster mit $Ph_2PCH_2PPh_2$ (dppm) als Ligand [Gl.

[*] 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 Cedex (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 Pt-P-Bindung, wahrscheinlicher ist, als nach Befunden an $Pd(\mu\text{-dppm})_2Pd$ -Systemen^[2] erwartet worden war. Im $Pd(\mu\text{-dppm})_2Pt$ -System wird ein Metalcarbonyl-Fragment regioselektiv in die Pt-P-Bindung inseriert^[3], obwohl die Isomerisierung von **1**^[4] auch auf eine Labilität der Pt-P-Bindung hinweist; das $Pd(\mu\text{-dppm})_2Pt$ -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 Reagenzien 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. $Na_2[Fe_2(CO)_9]$ (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