

digos<sup>[8a]</sup> aufgehoben sind. Im Kristall von **2a** sind Paare von coplanaren Molekülen gegeneinander um 180° verdreht, daher ist eine intermolekulare N-H···O-Brücke nicht mehr möglich. Durch die Verdrillung der beiden Fünfringe um die zentrale Doppelbindung im Indigo-Anion sind offenbar auch die Bedingungen für eine intramolekulare N-H···O-Brücke nicht mehr gegeben. Die Aufhebung der N-H···O-Brücken wird in den IR-Spektren (Tabelle 2) deutlich: Die scharfen ν(NH)- sowie die ν(CO)-Banden der nicht koordinierten Carbonylgruppen von **1** und **2a** sind gegenüber denen von Indigo<sup>[8a]</sup> nach größeren Wellenzahlen verschoben.

Tabelle 2. IR-Daten von Indigo, Octahydroindigo und **1–3** in Nujol ( $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]).

	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{CO})$ , $\nu(\text{C}=\text{C})$
Indigo	3270 (br)	1625, 1610, 1580
<b>1, M = Cu</b>	3398	1680 [a], 1635, 1610, 1595, 1575
<b>2a</b>	3350	1675 [a], 1625, 1610, 1595, 1575
Octahydroindigo	3210 (br)	1630, 1550, 1460, 1440, 1415
<b>3</b>	-	1635, 1570, 1455, 1415, 1395

[a] Nicht koordiniertes C=O.

In Fortführung der hier vorgestellten Untersuchungen sollen weitere Komplexe mit Indigo sowie verwandte Systeme hergestellt und auf Verwendbarkeit als Energieüberträger<sup>[8b]</sup> oder Katalysatoren geprüft werden.

### Arbeitsvorschriften

Alle Arbeiten werden unter Stickstoff in wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt.

- 2a:** Eine Suspension von 24 mg (1 mmol) NaH und 350 mg (1.33 mmol) Indigo (Fluka) in 10 mL THF wird 15 min unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlung der grünen Suspension werden 380 mg (0.5 mmol)  $[\text{Cl}_2\text{PdPnBu}_3]_2$  zugesetzt. Die Reaktionslösung wird 3 h bei Raumtemperatur gerührt und filtriert (Glasfritte G 4). Anschließend entfernt man das THF im Vakuum. Der dunkle Rückstand wird in 5 mL Dichlormethan aufgenommen; nach Filtrieren der Lösung wird das Lösungsmittel abgezogen. Man erhält **2a** als dunkles, körniges Produkt; Ausbeute 300 mg (50%). Kristallzüchtung aus Dichlormethan/Pentan. VIS ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 748 \text{ nm}$ ,  $\log \epsilon = 4.0$ . <sup>31</sup>P-NMR (109 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 23.47$ . <sup>1</sup>H-NMR (270 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 0.99$  (t, 9 H), 1.52–1.93 (m, 18 H), 6.9 (q, 2 H), 7.18 (d, 1 H), 7.37 (q, 2 H), 7.47 (d, 1 H), 7.58 (d, 1 H), 8.46 (d, 1 H), 9.07 (s, NH).
- 3:** Eine Suspension von 140 mg (0.5 mmol) Octahydroindigo<sup>[9]</sup> und 168 mg (1 mmol) Silberacetat in 10 mL THF wird unter Rühren mit 500 mg (0.66 mmol)  $[\text{Cl}_2\text{PdPnBu}_3]_2$  versetzt. Das Reaktionsgemisch wird bei Raumtemperatur 12 h gerührt und durch eine Glasfritte (G 4) filtriert, das Lösungsmittel bei Raumtemperatur im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in 15 mL Ether aufgenommen und erneut filtriert. Nach Zusatz von 15 mL Pentan wird nicht umgesetzter Ausgangskomplex bei –15 °C ausgefällt (3 d). Die noch kalte Lösung wird dekantiert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Man erhält **3** als dunkelgrünes Pulver; Ausbeute 360 mg (75%).
- VIS ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 663 \text{ nm}$ ,  $\log \epsilon = 3.5$ . <sup>31</sup>P-NMR (109 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 21.6$ . <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 0.9$  (t, 18 H), 1.4–1.8 (m, 44 H), 2.1 (t, 4 H); 3.0 (t, 4 H).

Eingegangen am 29. März 1989 [Z 3251]  
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

[1] a) A. von Baeyer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 33(3) (1900) Anlage IV. S. LI;  
b) R. Huisgen, *Angew. Chem.* 98 (1986) 297; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 297.

[2] K. Kunz, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 55 (1922) 3688.

[3] R. Kuhn, H. Machemer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 61 (1928) 118; H. Machemer, *J. prakt. Chem.* 127 (1930) 109.

[4] Eine aus Pentacarbonyleisen und Indigo erhaltenen, auch nach unseren Beobachtungen extrem Sauerstoff-empfindliche Verbindung wurde als „Atmungsmodell des Indigoblau“ vorgestellt: K. Kunz, A. J. Kreß, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 60 (1927) 367; W. Hieber, F. Sonnekalb, *ibid.* 61 (1928) 565. Man wiss nach, daß die O<sub>2</sub>-Aufnahme dieses Indigo-Eisenkomplexes jedoch irreversibel ist: L. F. Larkworthy, *J. Chem. Soc.* 1961, 4025. Nicht näher charakterisierte Rhodium(III)-Verbindungen des Indigocarmins

(5,5'-Indigodisulfäure-dinatriumsalz) katalysieren die Hydroformylierung von Olefinen: V. A. Avilov, E. G. Chepaikin, M. L. Khidekel, *Izv. Akad. Nauk. SSSR Ser. Khim.* 1974, 2559; *Chem. Abstr.* 82, 105808. Das thermische Verhalten von Indigocarmin-Übergangsmetallverbindungen wurde untersucht: J. M. Salas-Peregrin, J. Suarez-Varela, *J. Therm. Anal.* 29 (1984) 515.

[5] MO-Rechnungen (Dr. H. U. Wagner) sind im Gange. Für MO-Rechnungen des Indigos vgl. M. Klessinger, W. Lüttke, *Tetrahedron Suppl.* 2 (1963) 315; M. Klessinger, *Chem. Unserer Zeit* 12 (1978) 1.

[6] a) A. Reis, W. Schneider, *Z. Kristallogr. Mineral.* 68 (1928) 543; b) H. von Eller, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 106 (1955) 1426; c) für eine neue, genaue Kristallstrukturuntersuchung des Indigos (mit Lokalisierung der H-Atome) siehe P. Süss, M. Steins, V. Kupcik, *Z. Kristallogr.* 184 (1988) 269.

[7] H. Wanjek, U. Nagel, W. Beck, *Chem. Ber.* 121 (1988) 1021.

[8] a) W. Lüttke, M. Klessinger, *Chem. Ber.* 97 (1964) 2342; M. Klessinger, W. Lüttke, *ibid.* 99 (1966) 2136; b) H. Meier, W. Lüttke, *Liebigs Ann. Chem.* 1981, 1303.

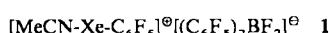
[9] G. Pfeiffer, H. Bauer, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 1976, 383; *Liebigs Ann. Chem.* 1980, 564.

[10] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53930. der Autoren und des Zeitschriftentitats angefordert werden.

### Das Acetonitril(pentafluorphenyl)xenon(II)-Kation, $[\text{MeCN-Xe-C}_6\text{F}_5]^{\oplus}$ ; erster kristallstrukturanalytischer Nachweis einer Xenon-Kohlenstoff-Bindung \*\*

Von Hermann Josef Frohn\*, Stephanus Jakobs und Gerald Henkel

Seit der Synthese der ersten Edelgasverbindung im Jahre 1962<sup>[1, 2]</sup> sind Xenonverbindungen mit Xe–F-, Xe–O- und Xe–N-Bindungen eindeutig charakterisiert worden. Die von Lagow et al.<sup>[3]</sup> 1979 vorgestellte erste Xe–C-Verbindung Xe(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ist weder durch physikalische und spektroskopische Daten hinreichend charakterisiert noch durch chemische Reaktionen plausibel gemacht worden. 1988 konnten wir die Xe<sup>II</sup>-C-Verbindung  $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}]^{\oplus}[\text{C}_6\text{F}_5\text{BF}_3]^{\ominus}$  isolieren, in Lösung durch <sup>129</sup>Xe- und <sup>19</sup>F-NMR-Spektroskopie charakterisieren und die Xe–C-Bindung durch gezielte Folgereaktionen verifizieren<sup>[4]</sup>. Wir beschreiben jetzt die Synthese, die Molekülstruktur, die <sup>129</sup>Xe-, <sup>19</sup>F-, <sup>13</sup>C- und <sup>11</sup>B-Lösungs-NMR-Spektren und die Reaktivität von **1**, einer weiteren Xe–C-Verbindung, wobei erstmals die Länge einer Xe–C-Bindung und der Abstand zwischen Xe<sup>II</sup> und dem Stickstoffatom einer koordinierenden N-Base bestimmt werden konnten.



Durch Tieftemperaturumsetzung von XeF<sub>2</sub> mit B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> in nicht koordinierenden Lösungsmitteln erhält man  $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}]^{\oplus}[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{BF}_2]^{\ominus}$  als schwerlöslichen farblosen Feststoff, der in MeCN gut löslich ist unter Bildung von **1**. In MeCN-Lösung läßt sich die Xe–C-Bindung durch <sup>129</sup>Xe-, <sup>19</sup>F- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie nachweisen. Das <sup>129</sup>Xe-NMR-Spektrum enthält ein Triplet bei  $\delta = -1956$  (Standard: XeF<sub>2</sub>; Kopplung mit den ortho-Fluoratomen des Arylrestes,  $^3J_{\text{Xe},\text{F}} = 68.8 \text{ Hz}$ ). Weitere Kopplungen sind im <sup>129</sup>Xe-NMR-Spektrum nicht sicher nachzuweisen, da die Signalhalbwertsbreite 25.1 Hz beträgt. Die  $^3J_{\text{F},\text{Xe}}$ -Kopplung im korrespondierenden Signal des <sup>19</sup>F-NMR-Spektrums beträgt 68.6 Hz. Als weitere Fluor-Xenon-Kopplung kann  $^4J_{\text{F},\text{Xe}} = 18.7 \text{ Hz}$  ermittelt werden. Ein zusätzliches Indiz für

[\*] Priv.-Doz. Dr. H. J. Frohn, Dipl.-Chem. S. Jakobs, Prof. Dr. G. Henkel  
Fachgebiet Anorganische Chemie der Universität  
Lotharstraße 1, D-4100 Duisburg

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

die Xe-C-Bindung ist die  $^1J_{C,Xe}$ -Kopplung von 119.0 Hz im  $^{13}C$ -NMR-Spektrum. Auch die chemischen Verschiebungen des  $[C_6F_5Xe]^\ominus$ -Ions in MeCN enthalten interessante Informationen. Im Vergleich zum isoelektronischen  $C_6F_5I$ -Molekül wird das *m*- und *p*-F-Signal im  $^{19}F$ -NMR-Spektrum durch  $Xe^{II}$  signifikant tieffeldverschoben ( $\Delta\delta_m = 5.4$ ,  $\Delta\delta_p = 11.6$ ). Die für ein *p*-F-Signal in der  $C_6F_5$ -Gruppe extreme Tieffeldlage ist vergleichbar mit der Situation in  $C_6F_5Br$ (*m* und *v*) und  $C_6F_5I$ (*m* und *v*)-Verbindungen<sup>[5-7]</sup>, wo mesomere Wechselwirkungen zwischen Arylrest und positivem Halogenatom über das *p*-F-Atom der  $C_6F_5$ -Gruppe detektiert werden können. Dies bedeutet auf das  $Xe^{II}$ -System übertragen, daß der Arylrest durch Rückbindung die Ladungsdichte am  $Xe^{II}$  reduziert. Mit gleicher Argumentation läßt sich auch die bezogen auf  $XeF_2$  auffällig hochfeldverschobene Lage der  $^{129}Xe$ -Resonanz erklären, wobei hier die Solvatation des Kations durch MeCN den Effekt verstärken kann. Anders als bei den meisten bekannten Pentafluorphenyl-Element-Verbindungen wird im  $^{13}C$ -NMR-Spektrum die C4-Resonanz bei tieferem Feld als die C2,6-Resonanz gefunden (siehe Tabelle 1). Mit dieser Eigenschaft gleicht **1** den Pentafluorphenylverbindungen der polyvalenten Halogene.

Tabelle 1.  $^{129}Xe$ -,  $^{19}F$ -,  $^{13}C$ - und  $^{11}B$ -NMR-Daten [a] für **1** in MeCN bei  $-30^\circ C$ .

Kern	chemische Verschiebungen [ $\delta$ -Werte] samt Zuordnungen und Kopplungskonstanten [Hz]
$[C_6F_5Xe]^\ominus$	
$^{129}Xe$	-1956 ( <i>t</i> ; 68.8 Hz; HWB 25.1 Hz) [ $\delta(XeF_2) \equiv 0$ ]
$^{19}F$	-125.15 ( <i>o</i> -F; <i>dm</i> ; $^3J_{F,Xe} = 68.6$ Hz; rel. Int. 2) [ $\delta(CCl_3F) \equiv 0$ ] -142.00 ( <i>p</i> -F; <i>tt</i> ; $^3J_{F,F} = 20.6$ Hz; $^4J_{F,F} = 5.3$ Hz; rel. Int. 1) -154.71 ( <i>m</i> -F; <i>dm</i> ; $^4J_{F,Xe} = 18.7$ Hz; rel. Int. 2)
$^{13}C$	144.65 (C4; <i>dtt</i> ; $^1J_{C,F} = 261.4$ Hz; $^2J_{C,F} = 14.0$ Hz; $^3J_{C,F} = 5.1$ Hz) 143.20 (C2,6; <i>ddm</i> ; $^1J_{C,F} = 259.6$ Hz; $^2J_{C,F} = 14.2$ Hz) 137.62 (C3,5; <i>dm</i> ; $^1J_{C,F} = 263.2$ Hz) 82.77 (C1; <i>dtm</i> ; $^1J_{C,Xe} = 119.0$ Hz; $^2J_{C,F} = 25.8$ Hz)
$[(C_6F_5)_2BF_2]^\ominus$	
$^{19}F$	-136.47 ( <i>o</i> -F; <i>m</i> ; rel. Int. 4), -144.6 ( $BF_2$ ; <i>br. q</i> ; rel. Int. 2), -160.53 ( <i>p</i> -F; <i>tt</i> ; $^3J_{F,F} = 19.8$ Hz; rel. Int. 2), -165.34 ( <i>m</i> -F; <i>m</i> ; rel. Int. 4)
$^{13}C$	146.94 (C2,6; <i>dm</i> ; $^1J_{C,F} = 239.1$ Hz), 138.26 (C4; <i>dtt</i> ; $^1J_{C,F} = 244.5$ Hz; $^2J_{C,F} = 14.2$ Hz; $^3J_{C,F} = 7.0$ Hz), 135.94 (C3,5; <i>dm</i> ; $^2J_{C,F} = 246.0$ Hz), 120 (C1; <i>s</i> , HWB ca. 250 Hz)
$^{11}B$	5.54 ( $BF_2$ ; <i>t</i> ; $^1J_{B,F} = 57.6$ Hz) [ $\delta(BF_2) \equiv 0$ ]

[a] Gemessen mit Bruker WP 80 SY ( $^{13}C$ -NMR-Spektren mit Bruker WM 300). HWB = Halbwertsbreite.

Die Konstitution des  $[(C_6F_5)_2BF_2]^\ominus$ -Ions wird in Lösung durch  $^{19}F$ - und  $^{11}B$ -NMR-Spektroskopie bewiesen: Im  $^{19}F$ -NMR erscheint bei  $\delta = -144.6$  das Signal der  $BF_2$ -Gruppe als verbreitetes Quartett und im  $^{11}B$ -NMR wird bei  $\delta = 5.54$  (Standard:  $[BF_4]^\ominus$ ) das verbreiterte Tripplet mit einer  $^1J_{B,F}$ -Kopplung von 57.6 Hz gefunden.

Die aus MeCN-Lösung gezogenen Einkristalle wurden röntgenstrukturanalytisch untersucht<sup>[8]</sup> und zeigten, daß zwischen Kation und Anion (kürzester intermolekularer Xe-F-Abstand 3.135(5) Å) keine signifikanten Fluorbrücken vorliegen, wie sie etwa in  $[(FSO_2)_2NXe]^\ominus[Sb_3F_{16}]^\oplus$ <sup>[9]</sup> mit 2.457(8) Å gefunden wurden. Das  $[C_6F_5Xe]^\ominus$ -Ion (Abb. 1) wird durch das Stickstoffatom eines MeCN-Moleküls koordiniert (Bindungswinkel C-Xe-N 174.5(3)°). Ein weiteres MeCN-Molekül pro Formeleinheit ohne Kontakt zum Kation ist fehlgeordnet.

Der Xe-C-Abstand ist mit 2.092(8) Å vergleichbar dem I-C-Abstand in  $C_6F_5I(O_2CC_6F_5)_2$  mit 2.072(4) Å<sup>[10]</sup>. Strukturdaten der zu  $[C_6F_5Xe]^\ominus$  isoelektronischen Verbindung

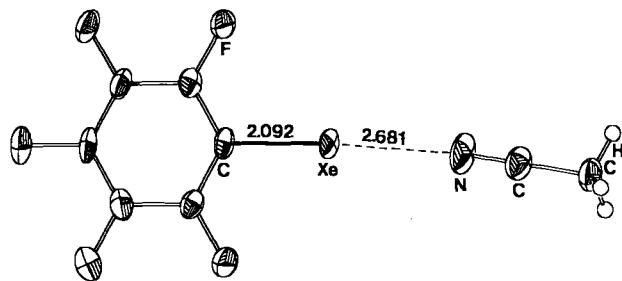
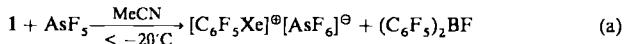


Abb. 1. Struktur des  $[MeCN-Xe-C_6F_5]^\ominus$ -Ions im Kristall mit Schwingungssellipsoide (50% Wahrscheinlichkeit, 150 K) und maßgeblichen Xe-Ligand-Bindungslängen (Standardfehler 0.008 Å). Der C-Xe-N-Bindungswinkel beträgt 174.5(3)°.

$C_6F_5I$  sind nicht bekannt. Die Koordination von  $[C_6F_5Xe]^\ominus$  mit MeCN (Xe-N-Abstand: 2.681(8) Å) erniedrigt die effektive Ladungsdichte am  $Xe^{II}$  und ist mitverantwortlich für die extreme Hochfeldlage des  $^{129}Xe$ -NMR-Signals. Der Xe-N-Abstand ist deutlich länger als die bisher bekannten Xe-N-Einfachbindungen von 2.02(1) Å in  $[(FSO_2)_2NXe]^\ominus$ <sup>[9]</sup> und 2.200(3) Å in  $FxeN(SO_2F)_2$ <sup>[11]</sup>. Die Koordinationsverhältnisse in **1** dürften den von Schrobilgen et al.<sup>[12]</sup> beschriebenen Fluor(nitril)xenon(*ii*)-Kationen (in Lösung) ähnlich sein.

Erwärmst man **1** über  $14^\circ C$ , so tritt langsam Zersetzung ein. Als Zersetzungsprodukte konnten Perfluor biphenyl und  $(C_6F_5)_2BF$  identifiziert werden. Die thermische Stabilität in MeCN-Lösung ist ähnlich. Bei  $0^\circ C$  werden innerhalb 5 h 30% der Xe-C-Bindung zerstört; bei  $35^\circ C$  zersetzen sich bereits 50% des Kations innerhalb 20 min. Dabei lassen sich in Lösung als zusätzliche Zersetzungsprodukte Pentafluorbenzol und Oxidationsprodukte dieses Arens nachweisen. **1** ist ein typisches Elektrophil, das die Übertragung von  $C_6F_5$ -Gruppen auf weiche Basen ermöglicht<sup>[14]</sup>. Die Bildung von Perfluor biphenyl bei der Thermolyse kann als elektrophile Pentafluorphenyl-Übertragung auf den nucleophilen Arylrest im Anion verstanden werden. Mit Lewis-Säuren wie  $BF_3$  oder  $AsF_5$  läßt sich das Anion austauschen [Reaktion (a)]. Als Coprodukt erhält man das bislang unbekannte  $(C_6F_5)_2BF$ , das unter anderem durch sein  $^{19}F$ -NMR-Spektrum [ $\delta = -136.1$  (*o*-F; *m*; rel. Intensität 4), -156.4 (*p*-F; *tt*; 2), -164.0 (*m*-F; *m*; 4), -176.0 ( $BF$ ; *br. s*; 1)] charakterisiert ist.



### Arbeitsvorschrift

Alle Arbeiten wurden unter sorgfältigem Ausschluß von Feuchtigkeit (Argonatmosphäre) in FEP-Apparaturen durchgeführt.

1: Eine Lösung von 339 mg (2 mmol) sublimiertem  $XeF_2$  in  $CH_2Cl_2$  wurde bei  $-40^\circ C$  tropfenweise mit einer  $-40^\circ C$  kalten  $CH_2Cl_2$ -Lösung von 512 mg (1 mmol)  $(C_6F_5)_2BF$  versetzt. Nach 10 min bildete sich ein farbloser Niederschlag, der nach 6 h abfiltriert, bei  $-78^\circ C$  mit  $CH_2Cl_2$  gewaschen und bei  $-40^\circ C$  im Hochvakuum getrocknet wurde. Ausbeute: 627 mg (0.92 mmol, 92%)  $[C_6F_5Xe]^\ominus[(C_6F_5)_2BF]^\oplus$ . Einkristalle wurden aus gesättigter MeCN-Lösung erhalten und mit  $CH_2Cl_2$  gewaschen. IR(AgCl):  $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 1647$  s, 1533 sh, 1516 vs, 1470 vs, 1392 m, 1368 m, 1283 s, 1093 vs, 1004 sh, 993 sh, 978 vs, 961 vs, 933 s, 814 m, 794 s, 760 m, 741 s, 715 vw, 695 vs, 668 vw, 608 w, 577 vw, 485 vw.

Eingegangen am 26. Mai 1989 [Z 3361]

- [1] N. Barlett, *Proc. Chem. Soc. (London)* 1962, 218.
- [2] R. Hoppe, W. Dähne, H. Mattauch, K. M. Rödder, *Angew. Chem. 74* (1962) 903; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1* (1962) 599.
- [3] L. J. Turbini, R. E. Aikman, R. J. Lagow, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 5833-5834.

- [4] a) W. Breuer, H. J. Frohn, M. Giesen, S. Jakobs, *12th Int. Symp. Fluorine Chem.*, Santa Cruz, Ca, USA 1988 ("Aryl-Fluorine-Metathesis Reactions on Halogen Fluorides and Xenon Difluoride: a Comparison of Preparative Results."). Beim gleichen Symposium berichteten D. Naumann und W. Tyrra über die Beobachtung von  $[C_6F_5X]^{19}([C_6F_5)_2BF]^0$  in Lösung.  
 b) H. J. Frohn, S. Jakobs, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1989, 625–627;  
 c) D. Naumann, W. Tyrra, *ibid.* 1989, 47–50.

[5] H. J. Frohn, M. Giesen, *J. Fluorine Chem.* 24 (1984) 9–15.

[6] W. Breuer, H. J. Frohn, *J. Fluorine Chem.* 34 (1987) 443–451.

[7] H. J. Frohn, *Chem.-Ztg.* 108 (1984) 146–147.

[8] Kristallstrukturanalyse: Syntex-P2<sub>1</sub>-Vierkreisdiffraktometer, Mo<sub>K-Strahlung, Graphitmonochromator, Szentillationszähler,  $T = 150\text{ K}$ , empirische Absorptionskorrekturen, EXTL- und SHELXTL-Programme, Direkte Methoden, Kleinste-Quadrate-Anpassung; monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $a = 11.690(3)$  Å,  $b = 12.956(3)$  Å,  $c = 16.591(4)$  Å,  $\beta = 90.47(2)^{\circ}$ ,  $V = 2512.7$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 2.018\text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu(\text{Mo}_K) = 15.1\text{ cm}^{-1}$ ; Kristalldimensionen ca.  $0.30 \times 0.24 \times 0.21$  mm<sup>3</sup>, 0-20-Scan,  $2\theta_{\text{max.}} = 50^{\circ}$ , 4601 unabhängige Reflexe,  $R(R_w) = 0.063$  (0.075) für 3858 Reflexe mit  $F_o > 3.92\sigma(F_o)$  (410 Variable, H-Atome des koordinierten MeCN-Moleküls als ideale starre Gruppe mit einem gemeinsamen isotropen Temperaturfaktor, alle anderen Atome individuell mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert, H-Atome des fehlgeordneten MeCN-Moleküls nicht berücksichtigt, ein Skalierungsfaktor). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54019, der Autoren und des Zeitschriftenzitals angefordert werden.</sub>

[9] R. Faggiani, D. K. Kennepohl, C. J. L. Lock, G. J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 563–571.

[10] H. J. Frohn, J. Helber, A. Richter, *Chem.-Ztg.* 107 (1983) 169–172.

[11] J. F. Sawyer, G. J. Schrobilgen, S. J. Sutherland, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 4064–4072.

[12] A. A. A. Emara, G. J. Schrobilgen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 1644–1646.

## **Erstes Beispiel eines *ethylen*selektiven löslichen Ziegler-Katalysators der Zirconocen-Klasse**

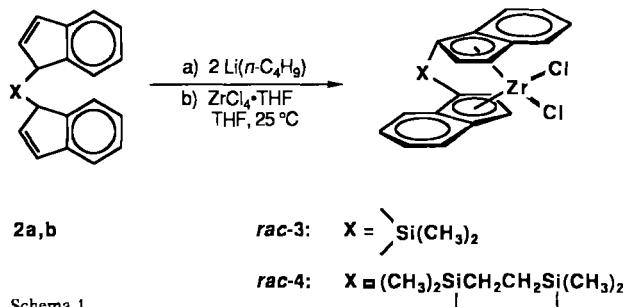
Professor Wolfgang Hilger zum 60. Geburtstag gewidmet

Von Wolfgang A. Herrmann\*, Jürgen Rohrmann\*,  
Eberhardt Herdtweck, Walter Spaleck und Andreas Winter

Chirale, starre Metallocen-Derivate mit Metallen der vier-ten Nebengruppe sind im Zusammenwirken mit Methylalu-minoxan (Cokatalysator) hochaktive, stereospezifische Ka-talysatoren für die Polymerisation von  $\alpha$ -Olefinen<sup>[1-4]</sup>. Die chiralen Komplexe können hierbei als Racemate eingesetzt werden. So lässt sich mit dem Katalysator *rac*-[Ethylen-1,2-bis(4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]zirconiumdichlorid **1** hoch-isotaktisches Polypropylen mit enger Molmassenverteilung herstellen<sup>[11]</sup>; die mittleren Molmassen der Polymere sind in-dessen für technische Anwendungen zu niedrig. Unser Ziel bestand deshalb in der Verbesserung der Katalysatoreigen-schaften durch schrittweise Modifizierung des Liganden-sy-stems. Hierzu wurde zunächst die Verklammerung der bei-den Indenyl-Liganden durch Einführung von Silylgruppen variiert.

Nach Überführung der aus Indenyllithium und den entsprechenden Dichlorsilanen zugänglichen Bis(indenyl)-Systeme **2a**, **b** in die Dilithio-Verbindungen und deren anschließender Umsetzung mit Zirconiumtetrachlorid (Schema 1) werden die neuen silylverbrückten Komplexe **3** und **4** jeweils als reine Racemate erhalten; die gleichermaßen entstehenden *meso*-Formen können aufgrund ihres andersartigen Löslichkeitsverhaltens *quantitativ* abgetrennt werden. Die vollständige

dige Abtrennung der *meso*-Formen ist deshalb notwendig, weil bei der Propylen-Polymerisation sonst auch unerwünschtes ataktisches Polymer entsteht.



### Schema 1.

Bei der Polymerisation von Propylen in flüssigem Monomer (Massepolymerisation) mit Methylaluminoxan als Co-katalysator zeichnet sich der Dimethylsilyl-verbrückte Komplex 3 durch besonders hohe Aktivität aus (Tabelle 1) und liefert im Vergleich zu 1 Polypropylen mit nahezu doppelter mittlerer Molmasse bei gleichermaßen enger Molmassenverteilung und ohne Isotaktizitätseinbuße. Überraschenderweise ist das Metallocen 4 (mit verlängerter Brücke) *völlig inaktiv gegenüber Propylen*. Um herauszufinden, ob dieser drastische Effekt auf die Größe des Olefins zurückzuführen ist, wurden zum Vergleich Polymerisationsversuche mit Ethylen unternommen. Erneut unerwartet, ist **4 gegenüber Ethylen sehr aktiv**; die Aktivität ist nur um den Faktor 3 niedriger als die von 3 (Tabelle 1). Die gegenüber den Propy-

Tabelle 1. Polymerisation von Propylen (Massepolymerisation) und Ethylen (Suspensionspolymerisation) bei 65 °C.

Metallocen	Aktivität [(kg Polymer) (mmol Zr) <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> ]	
	Propylen	Ethylen
<b>3</b>	110	19.3
<b>4</b>	0	6.5

len-Aktivitäten niedrigere Ethylen-Aktivität ist auf die unterschiedlichen Polymerisationsverfahren zurückzuführen. Der Bis(indenyl)-Komplex **4** ist damit ein *ethylenselektiver Katalysator*. Da die Ursache dieses Phänomens in der Molekülstruktur von **4** zu vermuten war, haben wir beide Metallocene röntgenstrukturanalytisch charakterisiert (Abb. 1)<sup>[6]</sup>.

Wie Abbildung 1 oben zeigt, hat der Dimethylsilyl-verbrückte Komplex **3** (Racemat) eine ähnliche Struktur wie das ethylenverbrückte Derivat **1** mit einem  $C_2$ -symmetrischen Ligandensystem<sup>[5]</sup>, woraus ähnliche Katalysatoreigenschaften resultieren. Lediglich die enge Verklammerung der Indenytringe durch die einatomige Brücke verursacht einen gegenüber **1** vergrößerten Öffnungswinkel des Liganden- systems ( $62^\circ$  statt  $55^\circ$  bei **1**). Die dadurch bedingte größere Zugänglichkeit der  $ZrCl_2$ -Gruppe, des eigentliches Reaktionszentrums, spiegelt sich in der hohen katalytischen Aktivität wider. Demgegenüber liegt in **4** eine unsymmetrische Anordnung des Ligandensystems vor. Wie Abbildung 1 unten bei gleicher Blickrichtung auf die  $ZrCl_2$ -Einheit offenbart, befindet sich die mit ihrer Atomsequenz SiCCSi viel längere Brücke nicht mehr auf der Rückseite des Moleküls, sondern weicht seitwärts aus, was zu einer gegenseitigen Verdrehung der Indenytringe führt. Der „Öffnungswinkel“ liegt hier bei  $54^\circ$ . Mithin ist die katalytische Inaktivität des Metal-

[\*] Prof. Dr. W. A. Herrmann, Dr. E. Herdtweck  
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München  
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching  
Dr. J. Rohrmann, Dr. W. Spaleck, Dr. A. Winter  
Hoechst Aktiengesellschaft  
Brüningstraße 50, D-6230 Frankfurt am Main 80