

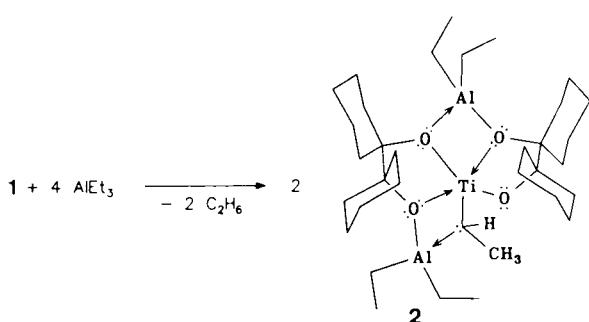
## Tetraalkoxytitan-Carbenkomplexe mit zweifacher intramolekularer Et<sub>2</sub>Al-Verbrückung

Von Carl Krüger, Richard Mynott, Carsten Siedenbiedel,  
Ludwig Stehling † und Günther Wilke \*

Professor Kurt Schaffner zum 60. Geburtstag gewidmet

Bei Untersuchungen über die Verdampfung von elementarem Titan in Matrices aus Ketonen und Aldehyden haben wir C-C-Verknüpfungen unter Bildung von Titan(II)-diolaten beobachtet. Die Produkte enthalten zusätzlich end-on-koordinierte Ketone oder Aldehyde. Im Falle des Di-*tert*-butylketons kommt es zu keiner Verknüpfung, es werden lediglich zwei Ketonmoleküle pro Ti-Atom side-on gebunden<sup>[1]</sup>. Das Produkt einer Verdampfung von Titan in ein Keton bildet mit AlEt<sub>3</sub> erstaunlicherweise einen Katalysator, mit dem hochmolekulares Polyethylen hergestellt werden kann.

In diesem Zusammenhang haben wir die Synthese und das Verhalten von Titan(IV)-bisdiolaten als Komponenten von Ziegler-Katalysatoren untersucht. Schon 1956 konnte H. Martin<sup>[2]</sup> zeigen, daß aus Ti(OnBu)<sub>4</sub> und AlEt<sub>3</sub> ein Katalysator gebildet wird, der Ethen bei Normaldruck bevorzugt zu Buten dimerisiert, ohne daß nennenswerte Mengen an Polyethylen entstehen. Zur gleichen Zeit fand einer von uns<sup>[3]</sup>, daß Butadien mit diesem Katalysatorsystem hochmolekulares 1,2-Polybutadien liefert.



Schema 1. 1 ist ein Titanbisdiolat (siehe Text).

Setzt man Ti(OEt)<sub>4</sub> mit Bicyclohexyl-1,1'-diol um, so kann Ethanol abgezogen werden, und man erhält ein weitgehend unlösliches Titanbisdiolat 1, das laut Massenspektrum dimer ist ( $m/z$  880 ( $M^+$ )). Das aus Cyclohexanon und Ti-Atomen erhaltene Produkt gleicher Zusammensetzung ist selbst in Pentan extrem gut löslich. Farbloses 1 reagiert mit zwei Äquivalenten AlEt<sub>3</sub> pro Ti-Atom in Toluol bei  $-78^\circ\text{C}$  bis  $-30^\circ\text{C}$  unter Entwicklung von zwei Äquivalenten Ethan und geht dabei mit roter Farbe vollkommen in Lösung (Schema 1). Nach Entfernen des Toluols verbleibt ein rotes Öl, das in Pentan bei  $-78^\circ\text{C}$  zur Kristallisation gebracht werden kann. Die roten Kristalle von 2 (40–50 % Ausbeute) sind bei Raumtemperatur stabil. Nach einer Elementaranalyse hat 2 die Zusammensetzung  $C_{34}H_{64}O_4Al_2Ti$  (Massenspektrum (70 eV/140 °C):  $m/z$  638 ( $M^+$ )). Anhand der NMR-Spektren<sup>[4]</sup> und einer Kristallstrukturanalyse<sup>[5]</sup> (Abb. 1) konnte die Struktur von 2 geklärt werden.

Die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren zeigen, daß 2 in Lösung in Form zweier Isomere im Verhältnis 3.3:1 vorliegt. Die Lagen der Carben-C-Signale bei  $\delta = 202.1$  (Hauptkomponente) und 192.2 (Nebenkomponente) stimmen mit denen

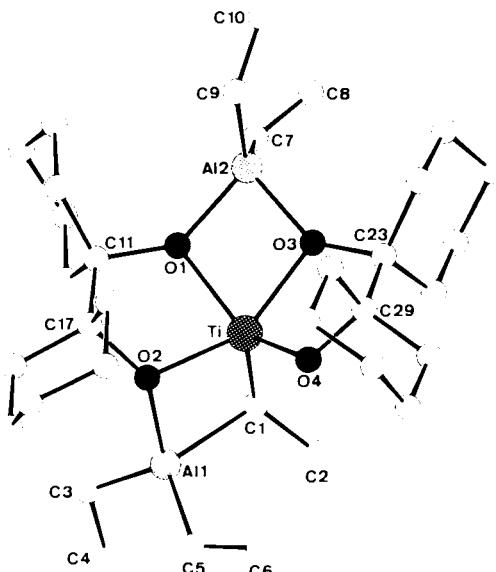


Abb. 1. Struktur von 2 im Kristall. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Ti-O1 2.022(3), Ti-O2 1.960(3), Ti-O3 2.026(3), Ti-O4 1.801(3), Ti-C1 1.933(6), Al1-O2 1.872(3), Al1-C1 2.108(6), Al2-O1 1.853(3), Al2-O3 1.833(3), C1-C2 1.49(1); O2-Ti-C1 88.6(2), Ti-O2-Al1 93.9(1), O2-Al1-C1 86.0(2), Al1-C1-Ti 87.7(2), Al1-C1-C2 114.8(4), C2-C1-Ti 134.3(5).

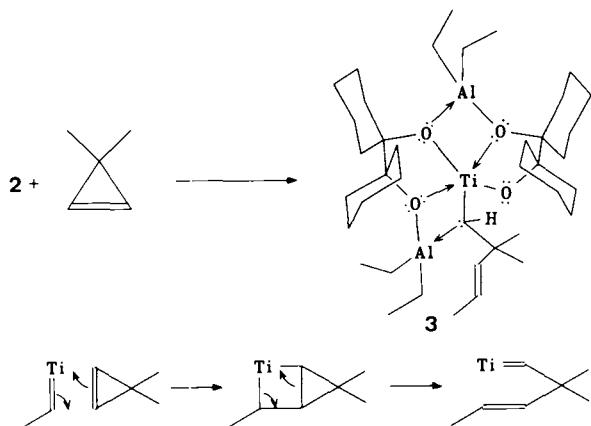
von alkylidenverbrückten Heterobimetall-Carbenkomplexen wie den strukturanalogen Tebbe-Verbindungen<sup>[6]</sup> überein. Beide Verbindungen haben keine Symmetrieelemente: Alle 34 C-Signale der Hauptkomponente werden aufgelöst. Das Auftreten von zwei Diastereomeren läßt sich formal mit einem (*R*<sup>\*</sup>)- und einem (*S*<sup>\*</sup>)-konfigurierten verbrückenden Carben-C-Atom erklären.

Die Bildung des Carbenliganden beruht offenbar darauf, daß je zwei Ethylgruppen von derselben Seite her auf die Ti-Atome von 1 übertragen werden, so daß anschließend eine  $\alpha$ -H-Eliminierung unter Abspaltung von Ethan erfolgen kann. Erwartungsgemäß liefert die Protolyse von 2 mit 2-Ethylhexanol fünf Äquivalente Ethan. Mit Sauerstoff entsteht unter Reaktion aller Al-C-Bindungen und Ersatz der Carbengruppe durch ein O-Atom ein Produkt der Zusammensetzung  $C_{32}H_{60}O_9Al_2Ti$ . Der zu erwartende Acetaldehyd konnte unter diesen Bedingungen nur in Spuren nachgewiesen werden; bei der Oxidation mit Ozon fanden wir jedoch 97 % Acetaldehyd.

Mit 2 allein läßt sich Ethen nicht polymerisieren; erst bei Zugabe von AlEt<sub>3</sub> im Überschuß gelingt die Polymerisation. Mit dem stark ringgespannten 3,3-Dimethylcyclopropen reagiert 2 jedoch in Toluol bereits bei Raumtemperatur. Unter Ringöffnung kommt es zur Addition und Bildung des Carbenkomplexes 3. Das rotbraune Produkt ließ sich bisher nicht kristallisieren. Die elementare Zusammensetzung entspricht  $C_{39}H_{72}O_4Al_2Ti$ , und im Massenspektrum wird  $m/z$  706 ( $M^+$ ) gefunden. Die Konstitution konnte anhand der NMR-Spektren<sup>[7]</sup> ermittelt werden. Wie für 2 werden zwei Isomere beobachtet, die sich durch die relative Konfiguration des Carben-C-Atoms unterscheiden. Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum liegt das Carben-C-Signal der Hauptkomponente (87 %) bei  $\delta = 214.9$  ( ${}^1J_{C,H} = 102$  Hz). Die Doppelbindung in der Seitenkette ist in beiden Isomeren *trans*-konfiguriert. Bemerkenswerterweise reagiert 3 mit überschüssigem Dimethylcyclopropen nicht weiter, was möglicherweise sterisch bedingt ist.

Unseres Wissens handelt es sich bei 2 um das erste Beispiel eines Titan-Carbenkomplexes, der sich nicht von „Titanocen“, sondern von einem Titanalkoholat ableitet, wenn auch die Analogie zum „Tebbe-Reagens“<sup>[6]</sup> deutlich

[\*] Prof. Dr. G. Wilke, Prof. Dr. C. Krüger, Dr. R. Mynott, C. Siedenbiedel, L. Stehling †  
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung  
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, W-4330 Mülheim an der Ruhr



Schema 2. Umsetzung von 3,3-Dimethylcyclopropen mit 2 zu 3 samt Vorschlag eines Mechanismus.

ist. Dem entspricht auch die Umsetzung mit 3,3-Dimethylcyclopropen zu 3, die nach dem in Schema 2 formulierten Mechanismus ablaufen dürfte. Die Titanbicyclo[2.1.0]-pentan-Zwischenstufe konnte bisher nicht isoliert werden, da sie sich vermutlich unter dem Einfluß der Et<sub>2</sub>Al-Gruppe sofort umlagert, was mit Beobachtungen, die bei entsprechenden Titanocenderivaten gemacht wurden<sup>[8-11]</sup>, übereinstimmen würde.

Eingegangen am 31. Juli 1991 [Z 4841]

- [1] W. Haaf, H. Schwager, C. Siedenbiedel, L. Stehling, W. Storm, G. Wilke, unveröffentlicht.
- [2] H. Martin, *Angew. Chem.* 68 (1956) 306.
- [3] G. Wilke, *Angew. Chem.* 68 (1956) 306.
- [4] <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, [D<sub>6</sub>]Benzol, 27 °C): 2 (Hauptkomponente, 77%): δ = 7.71 (q, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.4 Hz, 1H; TiCH), 2.55 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.4 Hz, 3H; TiCHCH<sub>3</sub>); 2 (Nebenkomponente, 23%): δ = 8.61 (q, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.5 Hz, 1H; TiCH), 2.09 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.5 Hz, 3H; TiCHCH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, [D<sub>6</sub>]Benzol, 27 °C): 2 (Hauptkomponente): δ = 202.1 (d, <sup>1</sup>J(C,H) = 110 Hz, 1C; TiCH), 96.9, 95.9, 93.5, 91.2 (je s, je 1C; (OC), 28.2 (q, <sup>1</sup>J(C,H) = 127 Hz; TiCHCH<sub>3</sub>); 2 (Nebenkomponente): δ = 192.2 (d, 1C; TiCH), 24.7 (q, <sup>1</sup>J(C,H) = 127 Hz; TiCHCH<sub>3</sub>).
- [5] Kristallstrukturanalyse von 2 (C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>Ti, M<sub>r</sub> = 638.7): Kristallgröße 0.29 × 0.47 × 0.29 mm, a = 12.218(1), b = 18.819(2), c = 15.823(1) Å, β = 92.40(1), V = 3635.0 Å<sup>3</sup>, ρ<sub>ber</sub> = 1.17 g cm<sup>-3</sup>, μ = 3.11 cm<sup>-1</sup>, F(000) = 1392 e, Z = 4, Kristallsystem monoklin, Raumgruppe P2<sub>1</sub>/n (Nr. 14). Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, λ = 0.71069 Å, Meßmethode ω-2θ, 8796 gemessene Reflexe (±h, +k, +l), [(sinθ/λ)<sub>max</sub> 0.65 Å<sup>-1</sup>, 8249 unabhängige und 4659 beobachtete Reflexe [I > 2σ(I)], 370 verfeinerte Parameter, Direkte Methoden, H-Atom-Positionen berechnet und in die Least-squares-Verfeinerung nicht aufgenommen, R = 0.077, R<sub>w</sub> = 0.069 [w = 1/σ<sup>2</sup>(F<sub>0</sub>)], maximale Restelektronendichte 0.82 e Å<sup>-3</sup>. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55643, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [6] F. N. Tebbe, G. W. Parshall, G. S. Reddy, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 3611.
- [7] <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, [D<sub>6</sub>]Benzol, 27 °C): 3 (Hauptkomponente, 87%): δ = 7.61 (s, 1H; TiCH), 5.71 (dq, <sup>3</sup>J(H,H) = 15.4 Hz, 1H; -CMe<sub>2</sub>CH=), 5.29 (dq, <sup>3</sup>J(H,H) = 15.4 Hz, <sup>3</sup>J(H,H<sub>Me</sub>) = 6.4 Hz, 1H; =CHMe); 3 (Nebenkomponente, 13%): δ = 8.20 (s, 1H; TiCH), 5.47 (dq, <sup>3</sup>J(H,H) = 15.4 Hz, 1H; -CMe<sub>2</sub>CH=), 5.25 (dq, <sup>3</sup>J(H,H) = 15.4 Hz, 1H; =CHMe). <sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, [D<sub>6</sub>]Benzol, 27 °C): 3 (Hauptkomponente): δ = 214.9 (d, <sup>1</sup>J(C,H) = 102 Hz, 1C, TiCH), 143.6 (d, <sup>1</sup>J(C,H) = 147 Hz, 1C; CMe<sub>2</sub>CH=), 118.6 (d, <sup>1</sup>J(C,H) = 149 Hz, 1C; =CHMe), 97.2, 96.6, 93.7, 92.5 (je s, je 1C; OC), 49.3 (s, 1C; CMe<sub>2</sub>), 32.4, 30.8 (q, <sup>1</sup>J(C,H) = 125 Hz, je 1C, C(CH)<sub>3</sub>, 18.3 (q, <sup>1</sup>J(C,H) = 125 Hz, 1C; =CHCH<sub>3</sub>); 3 (Nebenkomponente): δ = 197.0 (d, TiCH).
- [8] S. L. Buchwald, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 5490.
- [9] L. R. Gilliom, R. H. Grubbs, *Organometallics* 5 (1986) 721.
- [10] B. J. J. van Heisteeg, G. Schat, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, *J. Organomet. Chem.* 310 (1986) C25.
- [11] P. Binger, P. Müller, R. Benn, R. Mynott, *Angew. Chem.* 101 (1989) 647; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 610.

## Röntgenkleinwinkelanalyse von polymeren Latices mit Kern-Schale-Morphologie

Von Ralf Grunder, Young Sam Kim, Matthias Ballauff\*, Dietmar Kranz und Hans-Georg Müller

Professor Karl Heinz Büchel zum 60. Geburtstag gewidmet

Zur Herstellung von gestrichenen Papieren, Bodenbelägen, Einlagevliesen, Kunstlederbasismaterialien, weiterhin von Klebstoffen, Fassadenanstrichen bis hin zu Schlagzähmodifikatoren werden polymere Latices in großen Mengen eingesetzt. Dabei bestimmt die Latexstruktur die je nach Anwendungen geforderten Eigenschaftsbilder. Ein wichtiges Beispiel für einen heterogenen Aufbau eines Latexteilchens ist die Kern-Schale-Morphologie, bei der ein kugelförmiger Kern aus Polymer A von einer Schale aus Polymer B umgeben ist<sup>[1]</sup>. Die Analyse der inneren Struktur solcher Latexteilchen ist schwierig. Elektronenmikroskopische Untersuchungen erfordern Dünnschnitte und die anschließende chemische Kontrastierung der Polymerphasen (z. B. mit OsO<sub>4</sub>)<sup>[2]</sup> und sind daher nur auf kontrastierbare Systeme anwendbar. Im Gegensatz dazu ergeben die Neutronen- und die Röntgenkleinwinkelstreuung (RKWS)<sup>[3-5]</sup> Informationen über den inneren Aufbau der Latices ohne weitere Vorbehandlung. Voraussetzung ist allerdings, daß sich die Streulängen- bzw. Elektronendichten der verwendeten Polymere sowohl untereinander als auch vom Dispersionsmittel unterscheiden. In dieser Mitteilung soll die Analyse von Kern-Schale-Latexteilchen, die aus Polystyrol (PS) und Polymethylmethacrylat (PMMA) bestehen, mit der RKWS beschrieben werden. Da die Größenverteilung der Latexteilchen in die Analyse der Streukurven eingehen muß, wird die RKWS mit der Ultrazentrifugenanalyse kombiniert<sup>[6, 7]</sup>.

Die Intensität I(q) der RKWS für Teilchen mit sphärischer Symmetrie ergibt sich (in Einheiten der Streuintensität eines Elektrons) für ein System von Kugeln gleicher Größe als Gleichung (a)<sup>[8]</sup>. Hierbei bezeichnet q (= 4π sin(θ/2)/λ; θ = Streuwinkel) den Betrag des Streu-

$$I(q) = (N/V)f^2 P(q) S(q) \quad (a)$$

vektors, und N ist die Teilchenzahl im Streuvolumen V. Die Streuamplitude f ist durch Gleichung (b) definiert<sup>[8]</sup>, wobei

$$f = 4\pi \int_0^\infty [\rho_p(r) - \rho_s] r^2 dr \quad (b)$$

$\rho_p(r)$  die Elektronendichte der Teilchen als Funktion des Abstandes zum Teilchenmittelpunkt und  $\rho_s$  die Elektronendichte des umgebenden Mediums ist. Der Formfaktor P(q), der die intrapartikulären Interferenzen beschreibt und damit für die Teilchenform und den inneren Aufbau charakteristisch ist, wird durch Gleichung (c) beschrieben.

$$P(q) = \{f^{-1} 4\pi \int_0^\infty [\rho_p(r) - \rho_s] [\sin(q \cdot r)/q \cdot r] r^2 dr\}^2 \quad (c)$$

Bei endlichen Konzentrationen müssen auch interpartikuläre Interferenzen, die durch den Strukturfaktor S(q) be-

[\*] Prof. Dr. M. Ballauff, Dipl.-Chem. R. Grunder, Dipl.-Chem. Y. S. Kim  
Polymer-Institut der Universität  
Kaiserstraße 12, W-7500 Karlsruhe

Dr. D. Kranz  
Bayer AG, GB Kautschuk  
W-4047 Dormagen

Dr. H.-G. Müller  
Bayer AG, ZF-P5  
W-5090 Leverkusen