

### Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von (3), $R^1 = C_2H_5$

Zu einer Lösung von 0,1 mol (2) in wasserfreiem Dichlormethan gibt man unter Feuchtigkeitsausschluß, Stickstoffschutz und guter Kühlung eine Lösung von 0,1 mol (1) im gleichen Lösungsmittel. Nach 30 min wird im Vakuum eingedampft und der Rückstand aus Dichlormethan/Essigester umkristallisiert.

Eingegangen am 17. Januar 1969,  
ergänzt am 14. Februar 1969 [Z 939]

[\*] Prof. Dr. H. J. Bestmann und Dipl.-Chem. R. W. Saalfrank  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Erlangen-Nürnberg  
852 Erlangen, Henkestraße 42  
Prof. Dr. J. P. Snyder  
Belfer Graduate School of Science, Yeshiva University,  
2469 Amsterdam Ave.  
New York, N.Y. 10033 (USA)

[1] H. J. Bestmann u. H. Schulz, Chem. Ber. 95, 2921 (1962);  
H. J. Bestmann, F. Seng u. H. Schulz, ibid. 96, 465 (1963).

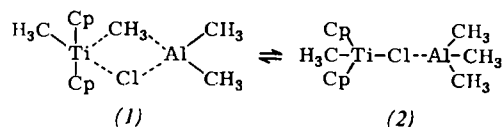
[2] H. J. Bestmann, G. Joachim, J. Lengyel, J. F. M. Oth, R. Merenyi u. H. Weitkamp, Tetrahedron Letters 1966, 3355; H. J. Bestmann u. J. P. Snyder, J. Amer. chem. Soc. 89, 3936 (1967).

### Zur Temperaturabhängigkeit des NMR-Spektrums eines löslichen Ziegler-Natta-Katalysators

Von K. H. Reichert und M. Mallmann<sup>[\*]</sup>

Biscyclopentadienyl-methyl-titan(IV)-chlorid und Trimethylaluminium reagieren miteinander äußerst rasch unter Bildung eines Titan-Aluminium-Komplexes. Dieser Komplexbildung folgt die sehr langsame Abspaltung von Methan<sup>[1]</sup>. Abbildung 1 zeigt die NMR-Signale der Methylprotonen von  $(C_5H_5)_2TiClCH_3$  (a) und  $Al(CH_3)_3$  (b). Unmittelbar nach dem Mischen dieser Komponenten treten drei Signale (c) im Verhältnis 1:0,47:3,8 auf. Die beiden äußeren Signale stimmen lagemäßig ungefähr mit den Signalen der Ausgangsver-

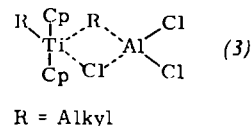
bindungen überein. Das mittlere Signal ist stark temperaturabhängig. Es nimmt mit fallender Temperatur ab und verschwindet bei  $-40^\circ C$  vollständig. Die Flächen der verbleibenden Signale (d) verhalten sich etwa wie 1:4. Mit steigender Temperatur kommt das mittlere Signal erneut zum Vorschein. Bei der Ausgangstemperatur werden wiederum die ursprünglichen Signale erhalten, wobei sich allerdings das Verhältnis der drei Flächen etwas ändert (1:0,37:4). Der Vorgang ist reversibel. Diese Befunde können am einfachsten dahingehend gedeutet werden, daß ein Gleichgewicht zwischen zwei unterschiedlichen Strukturen (1) und (2) der primären Titan-Aluminium-Komplexe vorliegt.



Cp = Cyclopentadienyl

Demnach sollten die Titan-Aluminium-Komplexe bei tiefer Temperatur eine tetraedrische Struktur (2) haben, was im Einklang ist mit den im Verhältnis 1:4 auftretenden Protonenresonanzsignalen (Aluminiumalkyl-Überschuß). Mit zunehmender Temperatur verschiebt sich das Gleichgewicht zugunsten des oktaedrischen Komplexes (1); dabei wird ein zusätzliches Signal, das der brückenständigen Methylgruppe, beobachtet. Die der Komplexbildung folgende sehr langsame Zersetzung ist unter den gegebenen Konzentrationsverhältnissen während der Meßzeiten zu vernachlässigen. Erst nach mehreren Stunden wird eine geringfügige Änderung des ursprünglichen Spektrums beobachtet.

Falls die Deutung dieses Befundes stimmt, so sind bei der Erörterung der Frage nach der polymerisationsaktiven Spezies dieser Katalysatorsysteme auch die jeweiligen Struktur-



R = Alkyl

anteile der vorliegenden Komplexe zu berücksichtigen. Allgemein wird der aktiven Spezies eine oktaedrische Struktur<sup>[2]</sup> zugeschrieben. Nach unseren Befunden<sup>[3]</sup> müßte der Komplex (3) die Polyreaktion auslösen.

Eingegangen am 28. November 1968,  
in veränderter Form am 30. Januar 1969 [Z 941]

[\*] Dr. K. H. Reichert und Dipl.-Chem. M. Mallmann  
Institut für Technische Chemie der Technischen Hochschule  
8 München, Arcisstraße 21

[1] H. Sinn, H. Hinck, F. Bandermann u. H. F. Grützmacher, Angew. Chem. 80, 190 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 212 (1968).

[2] G. Henrici-Olivé u. S. Olivé, Angew. Chem. 79, 764 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 790 (1967).

[3] K. H. Reichert u. E. Schubert, Makromolekulare Chem., im Druck.

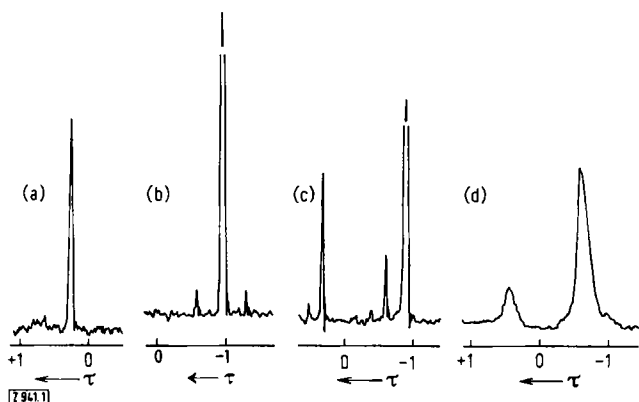


Abb. 1.  $^1H$ -NMR-Spektrum. a) einer 0,5 M Lösung von  $Cp_2TiClCH_3$  in Benzol bei  $33^\circ C$ ; b) einer 0,5 M Lösung von  $Al(CH_3)_3$  in Benzol bei  $33^\circ C$ ; c) unmittelbar nach dem Mischen von Lösungen beider Verbindungen in Toluol bei  $33^\circ C$ ,  $[Cp_2TiClCH_3] = 0,38 \text{ mol/l}$ ,  $[Al(CH_3)_3] = 0,5 \text{ mol/l}$ ; d) nach Kühlung der Reaktionslösung auf  $-60^\circ C$ . Als äußerer Standard wurde TMS verwendet.