

sich weiterverarbeitet³⁾. Der Rückstand wird mit N₂-gesätt. Wasser gewaschen und i. Vak. einer Ölpumpe getrocknet. Dann sublimiert man ihn i. Hochvak. bei 70–140° Ölbadtemperatur. Die sich abscheidenden gelben Kristalle sind mit einem gelben Öl verunreinigt, das man durch Abtupfen mit Watte und wiederholtes Resublimieren des Produkts bei 50 bis 70° langsam entfernen kann. Die Verbindung schmilzt bei höchster Reinheit bei 73–74°. Die Ausbeute an Rohprodukt C₅H₅CrC₅H₇(CO)₂ beträgt bestenfalls ~500 mg, entspr. 3.8% d. Th., bez. auf Cr(C₅H₅)₂, liegt aber meistens bei ~250 mg.

Hat man die vereinigten Roh-Ausbeuten mehrerer Ansätze vorliegen, chromatographiert man zweckmäßiger über eine Aluminiumoxyd-Säule¹²⁾ von ca. 30 cm Länge und 1 cm Durchmesser mit Benzol als Lösungs- und Eluiermittel. Die Mittelfraktion der gelben Zone wird gesammelt, das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum bei 30° abgezogen, der Rückstand mit ~100 ccm absol., N₂-gesätt. n-Pentan in der Wärme auf einer G 3-Fritte gelöst und dann in ein untergesetztes Schlenk-Rohr, das unter leichtem Unterdruck steht, filtriert. Dort scheiden sich beim Abkühlen — gegebenenfalls nach geringfügigem Einengen — gelbe Kristalle ab, die nach mehrfachem Umkristallisieren aus n-Pentan und dem Absaugen der Mutterlauge mindestens einen Tag i. Hochvak. getrocknet werden müssen.

Schon geringe Abweichungen von den angegebenen Druck-, Temperatur- und Zeitbedingungen können zu völligem Ausbleiben des Reaktionsnebenproduktes führen. Die Verbindung ist weitgehend luft- und hydrolysebeständig. Trotzdem empfiehlt es sich, sämtliche Operationen unter N₂ vorzunehmen und rasch zu arbeiten.

C₅H₅CrC₅H₇(CO)₂ (240.2) Ber. Cr 21.65 C 59.99 H 5.03 O 13.32

Gef. Cr 22.10 C 59.98 H 5.08 O 12.90 Mol.-Gew. 245 *)

*) kryoskop. in Benzol.

¹²⁾ Al₂O₃, neutral, Aktivitätsstufe I, Fa. M. Woelm, Eschwege.

HEINZ MARTIN und FRIEDRICH VOHWINKEL

Über Aromaten-Komplexe mit Titan-Aluminiumchloriden

Aus dem Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr

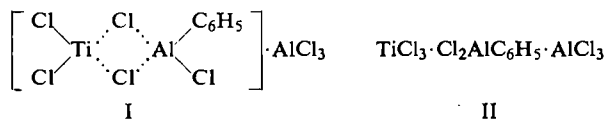
(Eingegangen am 2. März 1961)

Die von G. NATTA und Mitarbb. als Al₂Ti^{III}Cl₈(C₆H₅) angesprochene Verbindung wurde als Al₂Ti^{III}Cl₈(C₆H₆) erkannt. Analoge Verbindungen mit Toluol und Mesitylen wurden synthetisiert.

Beim Kochen von Aluminiumpulver, Aluminiumchlorid und Titan-tetrachlorid in Benzol bildet sich, wie G. NATTA, G. MAZZANTI und G. PREGAGLIA¹⁾ vor kurzem bekanntgaben, eine wohldefinierte, gut kristallisierende Verbindung, die die Gruppe Al₂TiCl₈ und einen Benzolkern enthält. Die Autoren haben ihr die Formel Al₂Ti^{III}-

¹⁾ a) G. NATTA, G. MAZZANTI und G. PREGAGLIA, Gazz. chim. ital. **89**, 2065 [1959];
b) G. NATTA und G. MAZZANTI, Tetrahedron [London] **1960**, 86.

$\text{Cl}_8(\text{C}_6\text{H}_5)$ bzw. $[\text{AlTi}^{\text{III}}\text{Cl}_5\text{C}_6\text{H}_5] \cdot \text{AlCl}_3$ zugewiesen. Als wahrscheinlichste Struktur wird I angenommen, was man vereinfacht auch nach II schreiben kann:



Die Hauptargumente für diese Formulierung sind:

1. Die Hydrolyse des Stoffs führt zu Benzol,
2. die Autoxydation zu Phenol (in Mengen von knapp 50% d. Th.).
3. Nach der Zersetzung des Stoffs mit einer „1:2-verdünnten“ Salzsäure weist die Titration mit Eisen(III)-sulfat das gesamte Titan als Ti^{III} aus.

Die Bildungsbedingungen der Verbindung sind jenen ähnlich, unter denen E. O. FISCHER aus Chloriden anderer Übergangsmetalle Metall- π -Komplexe erhalten hat. Die italienischen Autoren wollten denn auch mit ihren Versuchen klären, ob sich beim Titan ein echter „Aromaten“- („ π “-)Komplex bildet. Aus den angegebenen Gründen glaubten sie, die „ π “-Bindung eines Benzols (C_6H_6) ausschließen und die „ σ “-Bindung eines Phenyls ($-\text{C}_6\text{H}_5$) als gesichert ansehen zu können.

Bei der Untersuchung verschiedener Reaktionen der „schwarzen Polyäthylen-Katalysatoren“, wie sie aus Titan-tetrachlorid und Aluminiumtrialkylen entstehen und über die später berichtet werden soll, stießen wir auf kristallisierende, Titan- und Aluminiumchlorid enthaltende Toluol- bzw. Mesitylen-Verbindungen, mit denen der dann bekanntwerdende „Natta'sche Komplex“ unverkennbare Ähnlichkeiten aufwies. In unseren Verbindungen war jedoch das Titan mit Sicherheit zum mindesten überwiegend in zweiwertiger Form vorhanden. Man konnte mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit annehmen, daß in unseren Verbindungen echte „Aromaten“- („ π “-)-Komplexe des Toluols bzw. Mesitylens vorlagen.

Das veranlaßte uns, unsere Untersuchung auf den leicht zugänglichen Stoff von NATTA und Mitarbb. auszudehnen. Das Ergebnis ist der scharfe Nachweis, daß dieser Komplex — für den im übrigen in Benzol das richtige Molekulargewicht gefunden wurde — ein Wasserstoffatom mehr enthält, als seine Entdecker angenommen haben, und gemäß $[\text{Ti}^{\text{II}}\text{Al}_2\text{Cl}_3] \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ zu formulieren ist. Ob dabei das Benzol durch „ π “-Bindungen fixiert oder etwa „nur“ als Kristall-Lösungsmittel festgehalten ist, kann mit Sicherheit noch nicht entschieden werden, wenn auch manches für die π -Bindung spricht. Unsere Beweise sind die folgenden:

a) Beim Lösen von Titan-Verbindungen in „1:2-verdünnter“ Salzsäure geht Ti^{II} unter Entwicklung von Wasserstoff quantitativ in Ti^{III} über. Diese Form der Bestimmung des Titans in niedrigen Wertigkeiten spricht somit auf Ti^{II} nicht an. Macht man die Bestimmung nach dem früher von einem²⁾ von uns für diesen besonderen Fall ausgearbeiteten Verfahren, so findet man bis zu 86% des Titans als Ti^{II} .

b) Erhitzt man den Natta'schen Komplex i. Vak. auf 50–160°, so gehen Benzol und Aluminiumchlorid weg, und es hinterbleibt, wie wir jetzt fanden, ein hochprozen-

²⁾ H. MARTIN und J. STEDEFEDER, Liebigs Ann. Chem. **618**, 17 [1958].

tiges, schwarzes Titandichlorid. Aluminiumchlorid als flüchtiges Produkt der Zersetzungen i. Vak. hatten schon NATTA und Mitarbb. beobachtet.

An Metall gebundene Phenylgruppen werden in der Hitze oft als Biphenyl abgespalten³⁾.

Bei zweckmäßiger Ausführung des Versuchs kann man 96–98% des Gehalts an Aromaten in Form von Benzol fassen. Dies schließt aus, daß sich Benzol etwa aus einer Phenylmetallverbindung gebildet haben könnte. Phenyllithium oder -natrium⁴⁾ liefern in der Tat in der Hitze Benzol, wobei nach



zunächst Phenylendinatrium gebildet wird, das dann bei weiterem Erhitzen in komplizierter Weise zerfällt. So können aber, in Abwesenheit einer jeden Quelle für zusätzlichen Wasserstoff, aus einer derartigen Phenylgruppe maximal $\frac{5}{6}$ Mol = 83.3% (auf den „C₆“-Gehalt berechnet) Benzol entstehen.

Der analoge Toluolkomplex $\text{Ti}^{\text{III}}\text{Al}_2\text{Cl}_3\text{C}_7\text{H}_8$ gibt das erwartete Toluol erst bei 170–190° ab. Diese hohe Stabilität spricht für die echte „ π “-Komplex-Struktur der Stoffe.

c) Der Natta-Komplex reduziert in benzolischer Lösung schon bei Raumtemperatur Titantrichlorid praktisch momentan. Es fällt eine Mischung äquimolekularer Mengen von Aluminiumchlorid und Titantrichlorid aus. Phenylaluminium-dichlorid reduziert unter vergleichbaren Bedingungen Titantrichlorid überhaupt nicht. Das Vorliegen einer niedrigeren Wertigkeitsstufe als Ti^{III} ist auch dadurch bewiesen.

d) Die Zersetzung mit schwerem Wasser — die von der Gruppe $\text{Al}-\text{C}_6\text{H}_5$ her zu Monodeuterobenzol führen sollte — lieferte zunächst kein eindeutiges Ergebnis: es wurden — am Massenspektrum erkennbar — mehrere deuterierte Benzole bis zum Hexadeuterobenzol gefunden. Es zeigte sich dann aber, daß Benzol bei Zugabe von schwerem Wasser zu seiner Mischung mit Aluminiumchlorid ebenfalls weitgehend deuteriert wird. Dies ist in Anbetracht der schon bekannten Deuterierung des Benzols⁵⁾ unter ähnlichen Reaktionsbedingungen nicht verwunderlich. Trägt man den Komplex in gekühlte, deuterierte Kalilauge ein, wobei man dafür sorgt, daß möglichst rasch vollständige Durchmischung eintritt, so werden Benzolpräparate erhalten, die bis zu 60% C_6H_6 und nur noch etwa 18% $\text{C}_6\text{H}_5\text{D}$ neben höher deuterierten Benzolen enthalten: offenbar bilden sich auch bei dieser Reaktionsführung kurzzeitig sauer reagierende Zonen mit unzersetztem Aluminiumchlorid aus, was schon eine gewisse Deuterierung zur Folge hat.

Suspendiert man schließlich den Natta'schen Komplex in völlig trockenem Tributylamin und gibt dann schweres Wasser zu, so unterbleibt erwartungsgemäß jede Deuterierung, und man erhält ausschließlich gewöhnliches C_6H_6 -Benzol in der richtigen Menge.

³⁾ H. FLECK, Liebigs Ann. Chem. 276, 138 [1893]; S. F. BIRCH, J. chem. Soc. [London] 1934, 1132; H. GILMAN und Mitarbb., J. org. Chemistry 17, 630 [1952]; H. GILMAN und J. M. STRALEY, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 55, 821 [1936]; E. KRAUSE und B. WENDT, Ber. dtsh. chem. Ges. 56, 2064 [1923]; R. REICH, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 177, 322 [1923]; F. CHALLENGER und B. PARKER, J. chem. Soc. [London] 1922, 91; F. CHALLENGER, ebenda 1914, 2210.

⁴⁾ K. ZIEGLER und K. NAGEL, Privatmitteilung.

⁵⁾ A. KLITT und A. LANGSETH, Z. physik. Chem., Abt. A 176, 65 [1936].

e) Erhitzt man das aus der Pyrolyse der Komplexverbindung als Rückstand verbliebene, hochprozentige Titan(II)-chlorid (vgl. b)) zusammen mit Aluminiumchlorid in Benzol auf 80°, so kommt es zu einer Resynthese der Natta'schen Verbindung. Titan(II)-chlorid, wie es durch Disproportionierung von Titan(III)-chlorid bei über 600° gewonnen wird, gibt die Reaktion — dann aber glatt — erst bei 150° im Autoklaven, wenn es vorher mit den zwei anderen Komponenten ausgiebig naß vermahlen wurde.

Mit braunem, hochreaktionsfähigem Titantrichlorid gelingt ein solcher Versuch bei 80° auch dann nicht, wenn man die Hälfte des Aluminiumchlorids durch Monophenyl-aluminium-dichlorid ersetzt. Eine Verbindung $TiCl_3 \cdot Cl_2AlC_6H_5 \cdot AlCl_3$ sollte sich auf diese Weise glatt bilden. Violette, reaktionsträges Titan(III)-chlorid und Aluminiumchlorid wirken in Benzol (nach einer Naßvermahlung) auch bei 150° nicht aufeinander ein — verhalten sich also ganz anders als $TiCl_2$ -Präparate von ähnlicher Vorgeschichte. Das gewünschte Produkt wird aber sofort schon bei 80° in guter Ausbeute mit jedem Titan(III)-chlorid-Präparat erhalten, wenn man noch Aluminiumpulver zusetzt. Das Ergebnis ist ein klarer Beweis dafür, daß dem Titan(III)-chlorid noch Chlor entzogen werden muß, ehe es zu einem Komplex mit Aluminiumchlorid und Benzol zusammentreten kann.

f) Mesitylen verdrängt schon bei Raumtemperatur Benzol aus dem Natta'schen Komplex, und man erhält die entsprechende Mesitylenverbindung. Auch umgekehrt kann man den höhersiedenden Aromaten, z. B. Toluol im Toluolkomplex, durch den niedrigersiedenden, Benzol, ersetzen. Bei Siedetemperatur des Benzols erhielten wir ein äquimolekulares Gemisch aus Toluol- und Benzolkomplex. Phenylaluminium-dichlorid zeigt auch in Gegenwart von Aluminiumchlorid und Titantrichlorid bei 150° noch keinen derartigen Austausch.

g) Es bleibt zu diskutieren, wie weit die Bildung von Phenol bei der Autoxydation mit der neuen Formulierung in Einklang zu bringen ist. Dazu ist zunächst zu sagen, daß die von NATTA und Mitarbb. nachgewiesene Menge von rund 0.5 Mol Phenol pro Mol des Stoffs für die Autoxydation einer echten Aluminiumaryl-Verbindung ein auffallend guter Wert wäre. Tritolyaluminium gibt nämlich nur zu 8% Kresol⁶⁾ und, wie wir jetzt feststellten, Phenylaluminium-dichlorid zu 4.8% Phenol. Danach ist also gerade der Schluß von der relativ hohen Phenolausbeute auf das Vorhandensein einer „ σ “-Bindung (d. h. der Gruppe $\text{>Al}-C_6H_5$) wenig zwingend. Benzol wird, wie lange bekannt ist, bei Gegenwart von Aluminiumchlorid durch Sauerstoff zu Phenol oxydiert. Unter den von NATTA und Mitarbb. eingehaltenen Bedingungen (Benzol als Lösungsmittel, 25°) gibt Benzol jedoch mit Aluminiumchlorid allein (in einer dem Natta-Versuch entsprechenden Menge) nur Spuren von Phenol. Die Bildung des Phenols im vorliegenden Fall kann somit nicht unspezifisch im Sinne dieser alten Beobachtungen erklärt werden.

Auch eine bloße Aktivierung des Aluminiumchlorids durch ein Titanhalogenid schlechthin, wie sie E. OTT und W. BRUGGER⁷⁾ für den Fall des Titantrichlorids bei der Herstellung aromatischer Aldehyde beschreiben, kann nicht die Ursache für die

⁶⁾ H. GILMAN und K. E. MARPLE, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* **55**, 133 [1936].

⁷⁾ Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **46**, 105 [1940].

erhöhte Phenolausbeute sein, da Titantrichlorid, wie wir fanden, Aluminiumchlorid in seiner Wirkung bei der Katalyse der Benzoloxydation nicht verstärkt.

Dagegen überträgt in Benzol suspendiertes Titantrichlorid — bei dem nach dem Voranstehenden jede Komplexbildung ausgeschlossen ist — unter den Bedingungen der Versuche von NATTA und Mitarbb. pro g-Atom Metall rund zwanzigmal mehr Sauerstoff auf Benzol, als es unter vergleichbaren Bedingungen das Aluminiumchlorid allein tut (0.084*) Mole gegen 0.0041 Mole). Die Kombination von Aluminiumchlorid mit Titantrichlorid (2:1) führte zu einer nochmaligen, reichlichen Verdoppelung der (pro Ti berechneten) Phenolausbeute (auf 0.197 Mole pro Ti); allerdings war die betreffende Reaktionsmischung durch längeres Zusammenrühren bei 80° vorbehandelt worden, so daß es noch offensteht, welche der beiden Maßnahmen hier wirksam gewesen ist.

Selbstverständlich kann man ähnliche Resultate auch mit $TiCl_2$ statt $TiCl_3$ erhalten.

Hieraus ergibt sich ganz klar, daß Subhalogenide des Titans Sauerstoff auf Benzol auch dann übertragen können, wenn sie nicht in Form einer — neutral ausgedrückt — einen Benzolkern enthaltenden Komplexverbindung vorliegen. Die von uns mit — suspendiertem — $TiCl_3$ erzielten Ausbeuten sind etwa zwei Fünftel von denen, die man mit vollständig in Benzol gelöstem Natta-Komplex erhält (mit dem wir 0.51 Mole Phenol pro Ti fanden — gegen 0.46–0.49 nach NATTA und Mitarbb.). Der keineswegs noch beträchtliche Unterschied ist mit dem ganz verschiedenen Verteilungsgrad der Titanverbindung in den zwei Fällen leicht erklärt.

Eine Kombination äquivalenter Mengen $C_6H_5AlCl_2$, $AlCl_3$ und $TiCl_3$ (braun) lieferte in Benzol (nach 16stdg. Rühren bei 80° als Vorbehandlung und anschließender Oxydation) 0.26 Mole Phenol pro Ti. Die Summe der Ausbeuten unserer Versuche mit $C_6H_5AlCl_2$ allein (0.048 Mole) und mit der (bei 80° vorbehandelten) Kombination $TiCl_3 + AlCl_3$ (0.196) ist 0.254, der Versuch ist ohne weiteres als ein reines Nebeneinander der zwei oben schon beschriebenen Einzelversuche (mit $TiCl_3 + AlCl_3$ bzw. $C_6H_5AlCl_2$) erkennbar.

Danach hat man als Erklärung für die Ursache der Phenolbildung folgende zwei Möglichkeiten in Betracht zu ziehen:

entweder: Im gebundenen Benzol ist der aromatische Zustand durch die Herausbildung der π -Bindung soweit gestört, daß der Kohlenwasserstoff durch Sauerstoff angreifbar wird. Eine analoge Beobachtung haben kürzlich G. WILKE und E. MÜLLER⁸⁾ im hiesigen Institut gemacht: Im π -Komplex Nickel(0)-tetrakis-[triphenylphosphin] ist die Autoxydierbarkeit des Triphenylphosphins stark gesteigert.

oder: — (und dies ist nach dem Ergebnis der Versuche mit Titantrichlorid jetzt fast wahrscheinlicher) — Die Oxydation richtet sich auf das als Lösungsmittel in großer Menge anwesende Benzol, ist jedoch mit der Oxydation des niedrigwertigen Titans zu Verbindungen des höherwertigen gekoppelt.

Zwischen den beiden Fällen kann vorerst nicht entschieden werden, da ja gebundenes Benzol und Titan(II) in äquivalenten Mengen vorhanden sind und daher die Größenordnungen des fixierten Sauerstoffs bei beiden Mechanismen die gleichen sein müssen.

*) *Ann. b. d. Korr.*: Inzwischen auf 0.14 und — bei 70° — auf 0.19 gesteigert.

8) Privatmitteilung.

Eine Entscheidung durch Oxydation eines Komplexes mit einem vom Lösungsmittel verschiedenen Aromaten dürfte wegen des oben erwähnten, leichten Austauschs von Aromaten zwischen Komplex und Lösungsmittel kaum möglich sein, es sei denn in einem noch aufzufindenden Falle sehr starker Differenzen in der Affinität der konkurrierenden Aromaten zu den Metallchloridpartnern.

DIE UMSETZUNG DES BENZOL-KOMPLEXES MIT TETRAHYDROFURAN

Wir haben nun auch versucht, den von NATTA und Mitarbb. als $\text{TiAlCl}_5(\text{C}_6\text{H}_5)$ angesprochenen Stoff in beschriebener Weise durch Wegnahme eines Mols Aluminiumchlorid aus dem ursprünglichen Komplex mit Hilfe von Tetrahydrofuran herzustellen. Wir stellten wie die italienischen Autoren fest, daß beim Versetzen der Lösungen der Komplexverbindungen mit der von den Autoren angegebenen Menge an Tetrahydrofuran ein in Benzol unlöslicher, tiefbrauner Niederschlag ausfällt, der jedoch nach Waschen und vorsichtigem Trocknen keine auch nur annähernd richtigen Analysenzahlen lieferte.

Der Niederschlag enthielt 3.74% Aluminium, 48.6% Chlor und 25.7% Titan, 15.8% Kohlenstoff und 1.99% Wasserstoff (zusammen 95.83%), während ein Stoff der Formel „ $\text{TiAlCl}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ “ 8.17% Al, 53.7% Cl, 14.5% Ti, 21.8% C und 1.81% H enthalten sollte. Den Hauptteil des Aluminiumchlorids isolierten wir als Monotetrahydrofuranat aus dem Filtrat. In unserem Falle war offenbar der Entzug von Aluminiumchlorid aus der ursprünglichen Komplexverbindung sehr viel weiter, als von NATTA und Mitarbb. beschrieben, fortgeschritten. Der jetzt noch vorhandene organische Anteil ist praktisch gleich groß geblieben (Ausgangsstoff: 15.5% C und 1.3% H). Der Anteil an „C“ in bezug auf das noch vorhandene Aluminium (1 Al : 9.5 C) ist jedoch größer als der, welcher einer $\text{Al}-\text{C}_6\text{H}_5$ -Gruppe entspräche, aber andererseits in bezug auf das Titan auch kleiner, verglichen mit dem ursprünglichen Verhältnis von Ti : C = 1 : 6, nämlich jetzt 1 : 2.5. Mit dem Angriff des Tetrahydrofurans auf den ursprünglichen Komplex tritt offenbar auch ein Teil des Benzols aus. Der verbliebene organische Anteil (17.8%) ließ sich zu etwa 80% bei 120–200° abpumpen (reines Benzol, Gaschromatogramm). Die restlichen 20% sind sehr fest im Rückstand gebunden. Bei der Alkoholyse dieses Rückstandes lassen sich im Gas 0.8% Kohlenwasserstoffe, bestehend aus $\frac{2}{3}$ Benzol und $\frac{1}{3}$ Butan, nachweisen.

Eindeutig ist, daß das mit Tetrahydrofuran extrahierte Aluminiumchlorid keine Phenylgruppen enthält. Dies müßte der Fall sein, wenn man mehr als 1 Atom Aluminium pro Mol der Natta-Verbindung in Form von Halogenid-Tetrahydrofuran-Komplexen extrahiert und die Natta'sche Formulierung richtig wäre.

POLYMERISATIONSVERSUCHE

Die Wirkung des Komplexes $\text{C}_6\text{H}_6\text{TiAl}_2\text{Cl}_8$ auf Äthylen bei Normaldruck in Benzol als Lösungsmittel bei 50–60° ist selbst bei Verwendung der zehnfachen, von NATTA und Mitarbb. angewandten Menge an Katalysator ziemlich schwach. Interessant ist, wenn auch im Hinblick auf die Anwesenheit von Aluminiumchlorid nicht verwunderlich, daß sich dabei in der Hauptsache Äthylbenzol und wenig höher alkylierte Benzole bilden. Hochpolymeres entsteht nicht in merklichen Mengen. Führt man den Versuch nach NATTA und Mitarbb. unter erhöhtem Äthylen-Druck

(20–25 at) durch, so setzen sich ca. 14% des Äthylens zu einem hochmolekularen Polyäthylen um, und zwar gleichgültig, ob die Reaktion in Heptan oder in Benzol abläuft. In einer Folie des hochpolymeren Rückstandes einer Aceton- oder Ätherextraktion des Rohproduktes lassen sich im IR-Spektrum Phenylbanden bei 696/cm (14.33 μ) dann nachweisen, wenn man das Spektrum der reinen Polyäthylenkette mit Hilfe einer Folie eines Polymeren, das in bzw. mit aromatenfreiem Lösungsmittel bzw. Katalysator hergestellt war, kompensiert.

Unzweifelhaft wirkt der Benzolkomplex als Alkylierungskatalysator. Bei Ersatz des Äthylens durch Decen-(1) entsteht in Benzol Phenyldecen (50% Ausbeute). Es ist demnach naheliegend, die Anwesenheit der Phenylreste in der Polymerenkette so zu erklären, daß das Benzol des Komplexes durch das Polymere selbst, das (ursprünglich als Endgruppen?) noch Doppelbindungen enthält, nachträglich alkyliert worden ist.

Diese Deutung wird erhärtet durch den Befund, daß wir zwar in Einklang mit NATTA und Mitarbb. das unlösliche, tiefbraun gefärbte Produkt aus der Behandlung des Benzolkomplexes mit Tetrahydrofuran gegenüber Äthylen polymerisationsaktiver fanden als den ursprünglichen Komplex, daß wir jedoch jetzt weder in den festen Polymeren, als Folien im IR vermessen, bei 696/cm einen Hinweis auf die Anwesenheit von Phenylbanden fanden, noch Alkylbenzole als Nebenprodukte nachzuweisen waren. Unser Katalysator enthielt sehr viel weniger Aluminiumchlorid gebunden als der von den italienischen Autoren beschriebene. Dies kann der Grund für das Auftreten der Phenylbanden in den entsprechenden Polymeren von NATTA und Mitarbb. sein. Die gesamten Befunde fügen sich damit zwanglos in unser Bild von der Struktur der neuen Komplexverbindungen ein.

Die erhöhte Polymerisationsaktivität der an Aluminiumchlorid ärmeren Produkte bleibt erhalten, wenn man durch Pyrolyse i. Vak. das restliche Aluminiumchlorid und die letzten organischen Anteile entfernt. Der Rückstand, praktisch reines $TiCl_2$, ist fast ebenso polymerisationsaktiv für Äthylen wie der aus der Pyrolyse des ursprünglichen Benzolkomplexes. Die Zusammensetzung beider Präparate — tiefbraunschwarze, außerordentlich pyrophore Pulver — ist fast gleich.

Herrn Prof. Dr. K. ZIEGLER möchten wir herzlich für das dieser Arbeit entgegengebrachte Interesse danken.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. Versuche zur Herstellung der Komplexverbindungen $RTiAl_2Cl_3$, $R = C_6H_6, C_7H_8, C_9H_{12}$

Die Komplexverbindungen wurden unter den von NATTA und Mitarbb.¹⁾ angegebenen Bedingungen hergestellt, d. h., es wurden die Mischungen aus Titan-tetrachlorid (über Kupferpulver destilliert), sublimiertem Aluminiumchlorid, Aluminiumpulver (vor Gebrauch war das Aluminiumpulver unter einer 10-proz. Lösung von Aluminiumtriäthyl in Hexan aufbewahrt; das jeweils angewandte Aluminium wurde mit trockenem Hexan gewaschen und i. Vak. getrocknet) und Benzol bzw. Toluol oder Mesitylen unter Reinstargon bei 80° (Benzol) bzw. 100° (Toluol und Mesitylen) während 20 bis 24 Stdn. gerührt. Die Mengen der Komponenten, die Ausbeuten und Analysendaten sind mit Ausnahme der für den Benzolkomplex der Tab. zu entnehmen. Isoliert wurden die Produkte durch Fällen mit trockenem Hexan bei –70 bis –80°. Die Ausbeuten und Analysendaten der Produkte aus Benzol stimmten ein-

schließlich des Gesamtgehalts an Titan mit den von НАТТА und Mitarbb. berichteten überein (Wertigkeit des Titans vgl. allgemeinen Teil und weiter unten).

Komplexe $TiAl_2Cl_8 \cdot \text{Arom.}$, Herstellung und Zusammensetzung
(Arom. = Toluol bzw. Mesitylen)

$TiCl_4$ g	$AlCl_3$ g	Al g	Aromat g	Mol-Verh.	Ausbeute g %	
34.5	48.0	30.0	330 (C_7H_8)	1:2:6.2:20	65.0	75.0
77.9	66.0	22.0	976 (C_9H_{12})	1:1.2:2:20	50.5	44.5

	Ti (Gesamt) %	Al %	Cl %	C %	H %	Atomverhältnis Ti: Al: Cl: C: H		
Gef.	10.1	11.7	59.4	17.15	1.96	1: 2.06: 7.96: 6.8: 9.2		
Ber.	10.04	11.3	59.4	17.58	1.67	1: 2 : 8 : 7 : 8		
Gef.	9.8	10.8	55.1	21.8	2.9	1: 2.0 : 7.6 : 8.9: 13.9		
Ber.	9.48	10.67	56.1	21.38	2.39	1: 2 : 8 : 9 : 12		

Die Analysen wurden wie folgt ausgeführt:

a) *Vorbereitung der Proben mit Ausnahme derer für die Ti^{II} -Bestimmung*: Eine Probe wird in ein Alkoholysekölbchen⁹⁾ eingewogen und i. Vak. bei -80° über einen seitlichen Hahn des Kölbchens zunächst mit wenig Methanol, dann weiter mit Wasser zersetzt. Die Lösung der Hydrolyseprodukte wird dann entweder im ganzen oder nach Auffüllen auf ein bestimmtes Volumen in Teilen für die einzelnen Bestimmungen verwandt.

b) *Titan und Aluminium, Kombination zweier Analysenverfahren*¹⁰⁾: Die nach a) erhaltene Lösung wird mit 15 ccm 5 n und 6 ccm konz. Schwefelsäure unter Zusatz von 1 ccm 30-proz. Perhydrol auf 100 ccm aufgefüllt. Man bestimmt das Titan¹¹⁾ durch photometrische Messung in einem Elektrophotometer (Zeiss-Opton, Elko II) mit einer 1-mm-Küvette, Quecksilberlampe und einem 405 m μ -Filter, nimmt dann von derselben Lösung einen aliquoten Teil für die Bestimmung des Aluminiums¹²⁾ und verdünnt diesen auf ca. 50 ccm. Diese Lösung wird dann mit 2 ccm 10-proz. Thioglykolsäure und 25 Tropfen 30-proz. Perhydrol versetzt und mit Ammoniak auf pH 9.0–9.5 eingestellt (pH-Spezialpapier, E. Merck). Anschließend fügt man 20 ccm einer 2-proz. Lösung von 8-Hydroxy-chinolin in Trichloräthylen hinzu, schüttelt genau 2 Min. kräftig durch, läßt absitzen und filtriert die untere Schicht durch ein Faltenfilter in ein 50-ccm-Meßkölbchen. Anschließend gibt man der oberen Schicht 1 ccm konz. Ammoniak zu, wiederholt diese Operation (ohne weitere Zugabe von Ammoniak), schüttelt noch weitere dreimal mit je 10 ccm Oxinlösung und füllt schließlich unter Waschen des Filterpapiers mit Trichloräthylen auf 50 ccm auf. Man mißt die Extinktion der gelben Lösung in einer 1-mm-Küvette mit der Quecksilberlampe und einem 405 m μ -Filter gegen eine aluminiumfreie 2-proz. Lösung von 8-Hydroxy-chinolin in Trichloräthylen. Das Lambert-Beer'sche Gesetz wird im Bereich von 0.150–1.6 mg Al/50 ccm Lösung erfüllt.

⁹⁾ K. ZIEGLER, H.-G. GELLERT, H. MARTIN, K. NAGEL und J. SCHNEIDER, Liebigs Ann. Chem. **589**, 91, 113 [1954].

¹⁰⁾ Dissertat. F. VOHWINKEL, Techn. Hochschule Aachen 1961.

¹¹⁾ FRESENIUS-JANDER, Hdb. der Analyt. Chemie, Tl. III, Bd. IV b, S. 82–96; Springer Verlag 1950.

¹²⁾ G. E. F. LUNDELL und H. B. KNOWLES, J. Res. nat. Bur. Standards **15**, 87 [1935]; W. T. BOLLETER, Analytic. Chem. **31**, 201 [1959].

Kleinste Mengen Titan (0.005–2.0 mg Ti/100 ccm Lösung) wurden nach der Methode von A. v. ENDREY und F. BRUGGER¹³⁾ mit Chromotropsäure bestimmt.

c) Ti^{II} neben Ti^{III} wurde nach MARTIN und STEDEFEDER²⁾ bestimmt.

d) Chlor wurde in salpetersaurer Lösung nach VOLHARD, modifiziert nach E. ALEFELD¹⁴⁾, bestimmt.

e) *Molekulargewichtsbestimmung von Polyäthylen aus der Viskositätszahl $[\eta]$* : Die Auswertung geschah nach H. WESSLAU¹⁵⁾.

2. Pyrolyse von $TiAl_2Cl_8(C_6H_6)$ und $TiAl_2Cl_8(C_7H_8)$

36 g der Komplexverbindung wurden während 20 Stdn. auf $100-120^\circ/10^{-3}$ Torr erhitzt und die flüchtigen Anteile in einer auf -80° gekühlten Vorlage aufgefangen. In der Vorlage befanden sich neben sublimiertem Aluminiumchlorid 5.3 g (ber. 6.05 g) reines Benzol (Gaschromatogramm). Biphenyl war nicht nachweisbar.

Der Rückstand dieser ersten Stufe der Pyrolyse wurde nun weitere 24 Stdn. i. Vak. auf $160-180^\circ$ erhitzt. Dabei sublimierte das in der Komplexverbindung noch enthaltene Aluminiumchlorid weitgehend heraus. Zurück blieb ein schwarzes, außerordentlich pyrophores Pulver. Es enthielt 32.3–33.5% Titan, 3.7–3.9% Aluminium und 61.4% Chlor. 96.6% des Titans waren Ti^{II} . Danach bestand der Rückstand zu etwa 80 Mol-% aus $TiCl_2$ und zu 20 Mol-% aus $AlCl_3$.

Da das zu Beginn des Versuches mit-übersublimierte Aluminiumchlorid die quantitative Erfassung des Benzols etwas störte, wurde der Versuch zur genauen Benzolbestimmung wie folgt abgewandelt:

48.0 g der Komplexverbindung wurden mit 45.0 g trockenem Kochsalz gemischt, die Mischung während 18 Stdn. auf $100-110^\circ$ bei 10^{-3} Torr erhitzt. In der auf -80° gekühlten Vorlage befanden sich jetzt 7.9 g (ber. 8.1 g) reines Benzol.

Auch der Toluolkomplex gibt beim Erhitzen auf $180-190^\circ$ (größere Stabilität als Benzolkomplex) die richtige Menge Toluol ab:

26.6 g Toluolkomplex wurden i. Vak. 5 Stdn. auf $180-190^\circ$ erhitzt und danach aus der auf -80° gekühlten Vorlage 4.85 g (ber. 5.1 g) reines Toluol (Gaschromatogramm) isoliert.

3. Versuche zur Deuterolyse

a) 1.3163 g Benzolkomplex wurden i. Vak. bei $0-10^\circ$ durch Zutropfen von 8 ccm schwerem Wasser (99-proz.) zersetzt und das dabei sich entwickelnde Gas (22.9 Nccm) analysiert. Neben Deuterium, Wasserstoffdeuterid, Wasserstoff und C_6H_6 (6.7%) enthielt das Gas alle Deuterierungsprodukte des Benzols: 28% C_6H_5D , 1.6% $C_6H_4D_2$, 0.9% $C_6H_3D_3$, 0.4% $C_6H_2D_4$, 0.2% C_6HD_5 , 0.1% C_6D_6 .

Danach erschien es wenig sinnvoll, auch noch den in der flüssigen Phase der Zersetzungsprodukte enthaltenen Hauptteil des Benzols zu untersuchen.

b) Zum Beweise, daß Benzol bei Behandlung mit D_2O und in Gegenwart von überschüss. Aluminiumchlorid, also unter Bedingungen, die bei Beginn der wie oben beschriebenen Zersetzung vorliegen, deuteriert wird, haben wir 4.23 g Aluminiumchlorid in 5 ccm Benzol suspendiert, unter Argon mit 0.36 ccm D_2O bei $0-10^\circ$ tropfenweise versetzt und die Mischung gut durchgerührt. In den i. Vak. abgezogenen 3.7 ccm Benzol wurden 49% C_6H_6 , 37% C_6H_5D , 12% $C_6H_4D_2$, 2% $C_6H_3D_3$ und 0.3% $C_6H_2D_4$ festgestellt (Massenspektrogramm).

¹³⁾ I. c. ¹¹⁾ Tl. III, Bd. IV, S. 101 [1950].

¹⁴⁾ Z. analyt. Chem. **48**, 79 [1909].

¹⁵⁾ Dissertat. Techn. Hochschule Aachen 1955.

c) Wir haben daraufhin 5.8 g des Benzolkomplexes unter Reinstargon in KOD aus 6 g Kalium und 30 ccm D₂O vorsichtig in kleinen Portionen unter Rühren bei 0° eingetragen und anschließend i. Vak. das gebildete Benzol (650 mg = 67% d. Th.) abgezogen. Massenspektrometrische Analyse: 60% C₆H₆, 18% C₆H₅D und 22% C₆H₄D₂ bis C₆D₆.

d) Der gleiche Versuch in der Weise abgewandelt, daß 2.0467 g Komplexverbindung, nun in 35 ccm Tri-n-butylamin suspendiert, zu 20 ccm D₂O + 3 g Na gegeben wurden, lieferte 270 mg = 78.5% d. Th. Benzol, das, im Massenspektrometer analysiert, aus 97–98% C₆H₆ und 2–3% C₆H₅D bis C₆D₆ bestand.

4. Herstellung von TiAl₂Cl₈(C₆H₆) aus TiCl₂, AlCl₃ und Benzol

a) In einem 500-ccm-Rundkolben mit Rührer und Rückflußkühler wurden unter Reinstargon 3.5 g (29.4 mMole) des TiCl₂-Präparates aus der vollständigen Pyrolyse (vgl. Vers. 2) zusammen mit 11.06 g (82.9 mMole) sublimiertem Aluminiumchlorid in 280 ccm trockenem Benzol gemischt, 20 Stdn. auf 80° erhitzt und die jetzt dunkelrot gefärbte Lösung durch Filtration bei Raumtemp. von den nicht umgesetzten Teilen getrennt. Das Filtrat wurde danach mit dem gleichen Volumen an trockenem Hexan versetzt und auf –80° gekühlt. Es kristallisierten 5.68 g (41.7% d. Th.) violett gefärbter Nadeln aus.

TiAl₂Cl₈(C₆H₆) (463.6) Ber. Ti 10.33 Al 11.64 Cl 61.18 Gef. Ti 9.9 Al 12.0 Cl 61.6

b) In einer Kugelschwingmühle mit Rückflußkühler (ein Tombakschlauch zwischen Kugelmühle und Rückflußkühler fängt die Schwingungen der Kugelmühle auf) wurden unter Argon 7.5 g grob kristallines Titan(II)-chlorid (aus der thermischen Disproportionierung von Titan(III)-chlorid bei über 600° *) zusammen mit 22 g sublimiertem Aluminiumchlorid und 200 ccm trockenem Benzol bei 80° während 12 Stdn. vermahlen. Aus der überstehenden, klaren, rosaroten Lösung ließen sich nach Abtrennung und Versetzen mit 50 ccm Hexan keine Kristalle abscheiden. Der Suspensionsrückstand wurde erneut mit 200 ccm trockenem Benzol versetzt und die Suspension in einem 500-ccm-Autoklaven 15 Stdn. bei 150° geschüttelt. Aus der dann tief rotvioletten Lösung schieden sich nach dem Zusatz von 200 ccm Hexan bei –10° 18 g (62%) der bekannten violetten Kristalle ab.

5. Versuch zur Herstellung der Natta-Komplexverbindung aus TiCl₃, C₆H₅AlCl₂, AlCl₃ und Benzol

a) In der gleichen Weise, wie unter 4. beschrieben, wurden 3.92 g braunes TiCl₃¹⁶⁾, 4.44 g C₆H₅AlCl₂ und 3.38 g AlCl₃ in 280 ccm trockenem Benzol gemischt, 41 Stdn. bei 80° gerührt, die rot gefärbte Lösung nach Abzentrifugieren des nicht umgesetzten Niederschlags mit 300 ccm trockenem Hexan versetzt und auf –80° gekühlt. Es schied sich nichts Unlösliches aus, insbesondere nicht der charakteristische „Natta“-Komplex.

b) Ebenso wenig entstand die Komplexverbindung, wenn man 8 g violettes Titantrichlorid und 25 g sublimiertes Aluminiumchlorid in 200 ccm trockenem Benzol unter den unter 4. b) beschriebenen Bedingungen aufeinander einwirken ließ. Die überstehende Lösung war zwar rot gefärbt, aber weder nach Zusatz von 120 ccm trockenem Hexan und Abkühlung auf –50° noch nach Abdampfen i. Vak. von 9/10 des Lösungsmittels schied sich ein festes Produkt ab.

c) Herstellung von TiAl₂Cl₈(C₆H₆) aus TiCl₃, AlCl₃, Al und Benzol: In einem 500-ccm-Rundkolben mit Rührer und Rückflußkühler wurden unter Reinstargon 7.8 g violettes Titantrichlorid (Herkunft: Stauffer Chemical Co., USA) mit 20 g sublimiertem Aluminiumchlorid

*) Herrn Prof. Dr. P. EHRLICH, Gießen, danken wir herzlich für die Überlassung geeigneter Titan(II)-chlorid-Präparate.

¹⁶⁾ F. BÖCK und L. MOSER, Mh. Chem. 33, 1407 [1912], 34, 1825 [1913].

und 10 g Aluminiumpulver in 200 ccm trockenem Benzol gemischt, 20 Stdn. bei 80° gerührt, das Reaktionsgemisch vom überschüssigen Aluminiumpulver und Aluminiumchlorid durch Filtration mit Hilfe einer G 3-Fritte befreit. Aus dem tief violett gefärbten Filtrat erhielt man nach dem Versetzen mit 250 ccm Hexan 13.5 g (61%) der erwarteten Komplexverbindung.

$TiAl_2Cl_8(C_6H_6)$ (463.2) Ber. Ti 10.33 Al 11.64 Cl 61.18 Gef. Ti 10.7 Al 12.1 Cl 61.2

d) *Herstellung von $TiAl_2Cl_8(C_9H_{12})$ aus $TiCl_3$, $AlCl_3$, Al und Mesitylen:* Man verfuhr, wie unter c) beschrieben und setzte 1.8 g braunes Titantrichlorid — hergestellt aus der Reduktion von $TiCl_4$ mit $ClAl(C_2H_5)_2$ — mit 6.52 g sublimiertem Aluminiumchlorid und 2.64 g Aluminiumpulver in 250 ccm trockenem Mesitylen bei 100° um. Nach 25 Stdn. Reaktionszeit und Kristallisieren bei -80° erhielt man 4.8 g (78%) der erwarteten Komplexverbindung.

$TiAl_2Cl_8(C_9H_{12})$ (505.7) Ber. Ti 9.5 Al 10.7 Cl 56.3 Gef. Ti 9.39 Al 10.85 Cl 57.2

6. a) *Benzolkomplex und Mesitylen:* 5.437 g Benzolkomplex wurden mit 20 ccm trockenem Mesitylen versetzt und das Gemisch i. Vak. von 10^{-1} bis 10^{-3} Torr bei Raumtemperatur während 5 Stdn. eingengt. Danach wurde der Versuch abgebrochen.

Das in einer auf -80° gekühlten Falle aufgefangene Destillat von 17.14 g enthielt 3.5% = 600 mg Benzol. Das Benzol in der Komplexverbindung war demnach zu 65.6% verdrängt worden.

b) *Toluolkomplex und Benzol:* Eine Mischung aus 24 g des Toluolkomplexes und 100 ccm trockenem Benzol wurde 30 Stdn. unter Rückfluß gekocht (80°). Nach Trennung der Lösung von Spuren Bodensatz und Versetzen mit 150 ccm trockenem Hexan bei Raumtemperatur schied sich praktisch das gesamte Titan in Form eines Kristallisats wieder ab. Das mit Hexan gewaschene und getrocknete Produkt wurde hydrolysiert. Das dabei anfallende Öl bestand aus 52 Gew.-% Benzol und 47.6 Gew.-% Toluol (Verdrängungsgleichgewicht?).

7. *Versuch, den Phenylrest aus $C_6H_5AlCl_2$ in Gegenwart von $TiCl_3$ und $AlCl_3$ durch einen Mesitylrest zu ersetzen:* 7.88 g (45 mMole) $C_6H_5AlCl_2$, 6.07 g (45.6 mMole) $AlCl_3$ und 6.94 g (45.0 mMole) braunes $TiCl_3$ wurden unter Reinstargon in einem 100-ccm-Rundkolben mit Rückflußkühler zusammen mit 40 ccm trockenem Mesitylen gemischt und in einem schwachen Argonstrom von 1 Blase/3 Sek. während 22 Stunden auf 130–160° erhitzt. An den Rückflußkühler war eine auf -80° gekühlte Vorlage angeschlossen, in der sich nach Ende des Versuchs 830 mg eines bei Raumtemperatur flüssigen Kohlenwasserstoffs niedergeschlagen hatten. Darin waren (Gaschromatographie) 130 mg = 15.6 Gew.-% Benzol, entspr. 3.7%, bezogen auf eingesetztes $C_6H_5AlCl_2$. Aus dem Reaktionsgemisch abdestillierte weitere 5 ccm enthielten nur noch Spuren Benzol. Die geringe Abspaltung von Benzol dürfte durch Feuchtigkeitsspuren verursacht sein.

8. *Oxydationsversuche:* In die Suspensionen bzw. Lösungen verschiedener Stoffe in Benzol wurde 24 Stdn. lang bei 25° unter Rühren ein Sauerstoffstrom von 4–5 l/Stde. eingeleitet. Nach jeweils 2, 5, 10 und 24 Stdn. wurden gleiche Volumina entnommen, mit 10-proz. Schwefelsäure zersetzt, mit Äther extrahiert, das Phenol aus der ätherischen Phase mit 2-proz. Natronlauge aufgenommen und nach S. SIGGIA¹⁷⁾ titriert. Um eine unkontrollierbare Änderung des Gesamtvolumens durch Mitreißen von Flüssigkeit durch den Sauerstoffstrom zu vermeiden, wurde hinter den Rückflußkühler eine auf -80° gekühlte Falle angehängt, das sich hier sammelnde Benzol gemessen und bei der Berechnung berücksichtigt.

¹⁷⁾ Quantitative Organic Analysis via Functional Groups, Verlag John Wiley and Sons, New York 1949, S. 111.

Die Oxydationen waren in allen Fällen nach 2 Stdn. beendet. Die einzelnen Versuchsansätze waren:

- a) 23.2 g (50 mMole) $TiAl_2Cl_8(C_6H_6)$ + 250 ccm Benzol
- b) 13.35 g (100 mMole) $AlCl_3$ + 250 ccm Benzol
- c) 13.35 g (100 mMole) $AlCl_3$ + 9.5 g (50 mMole) $TiCl_4$ + 250 ccm Benzol
- d) 1.405 g (9.08 mMole) $TiCl_3$ (braun) + 200 ccm Benzol
- e) 5.35 g (34.5 mMole) $TiCl_3$ (braun) + 9.22 g (69.1 mMole) $AlCl_3$ + 173 ccm Benzol
- f) 5.68 g (42.5 mMole) $AlCl_3$ + 7.45 g (42.5 mMole) $C_6H_5AlCl_2$ + 6.56 g (42.5 mMole) $TiCl_3$ (braun) + 212.5 ccm Benzol
- g) 6.7 g (38.25 mMole) $C_6H_5AlCl_2$ + 200 ccm Benzol

9. $TiAl_2Cl_8(C_6H_6)$ + $TiCl_4$: 5.24 g (11.3 mMole) Komplexverbindung wurden unter Reinstargon bei Raumtemperatur in 400 ccm trockenem Benzol gelöst und mit 1.24 ccm (11.3 mMole) Titan-tetrachlorid in 30 ccm Benzol innerhalb von $\frac{1}{2}$ Stde. tropfenweise versetzt. Es fiel sofort ein brauner Niederschlag aus, dessen Gewicht nach Waschen mit Hexan und Trocknen i. Vak. 5 g betrug:

Gef.: 16.85% Ti, 9.53% Al, 71.0% Cl

Atomverhältnis: Ti:Al:Cl = 1:1:5.7

Eine äquimolare Mischung aus $TiCl_3$ und $AlCl_3$ würde das Atomverhältnis 1:1:6 haben.

10. Polymerisationswirkung der Komplexverbindungen $RTiAl_2Cl_8$

a) Äthylenpolymerisation in Heptan unter erhöhtem Druck: In einem 200-ccm-V4A-Autoklaven wurden unter Reinstargon 1.5 g (3 mMole) des Mesitylenkomplexes $TiAl_2Cl_8 \cdot (C_9H_{12})$ in 100 ccm Heptan suspendiert, 15.5 g (20 at) Äthylen bei Raumtemperatur aufgepreßt und der Autoklav 14 Stdn. bei 80° geschüttelt. Der Druck stieg bis auf 27 at und fiel dann im Verlauf der Reaktion auf 6 at. Nach Abbruch des Versuches konnten 9.6 g Rohpolyäthylen isoliert werden. 7.5 g des Polymeren wurden 24 Stdn. mit 500 ccm siedendem Aceton extrahiert. Es blieben 6.45 g (86%) aceton-unlösliches, farbloses Polyäthylen zurück. Nach Abdampfen des Acetons im Extrakt blieben 1.5 g einer schmierigen Substanz zurück. Das Molekulargewicht des Extraktionsrückstandes ($[\eta] = 6.46$) betrug $\overline{MG} = 250\,000$. Eine aus diesem Rückstand gepreßte Folie (Schichtdicke 0.4 mm) wurde im IR gegen eine gleichstarke Folie eines sicher von Aromaten freien Polyäthylens (hergestellt mit einem aromatenfreien Katalysator in einem aliphatischen Lösungsmittel) vermessen. Bei 14.33μ ($696/cm$) war eine kleine, aber deutlich sichtbare, für monosubstituierte Benzole charakteristische Bande vorhanden.

b) Äthylenpolymerisation in Benzol unter erhöhtem Druck: 3.26 g (7 mMole) Benzolkomplex, gelöst in 100 ccm trockenem Benzol, wurden in einem 200-ccm-V4A-Autoklaven bei 80° unter einem Äthylen-Druck von anfangs 25 at geschüttelt. Nach 3 Stdn. war der Druck auf Normaldruck abgesunken. Von den 5.25 g Rohpolymerisat wurden 3.94 g mit siedendem Aceton extrahiert, wobei 3.4 g als unlöslicher, hochpolymerer Rückstand ($[\eta] = 10.45$, $\overline{MG}_w = 450\,000$) zurückblieben. Das IR-Spektrum einer Folie dieses Rückstandes ließ ebenfalls eine sehr kleine Phenylbande erkennen.

Um die Größe der Phenyl-Konzentration in der vermessenen Folie abschätzen zu können, wurde eine Eichmischung aus 250 g Cyclohexan und 58.4 mg Phenylbutan (Mol.-Verh. $7000(CH_2-CH_2)_3 : 1$ Phenyl oder 1 Mol. mit Mol.-Gew. 590000 pro 1 Phenylrest) im IR vermessen. Der Gehalt an Phenylgruppen in den Polymerisationsprodukten beträgt danach etwa 1%.

c) Wandelte man den Versuch b) in der Weise ab, daß der Äthylen-Druck nicht nur zu Beginn 25 at, sondern durch wiederholtes Aufpressen während des ganzen Versuches etwa

20–25 at betrug, so erhielt man bei Einsatz von 3.32 g Benzolkomplex nach 14 Stdn. Polymerisationsdauer bei 85° 13.8 g Rohpolymerisat.

4.67 g des Polymeren, 24 Stdn. mit Aceton extrahiert, blieben zu 81% (3.77 g) ungelöst, eine andere Probe (5.81 g), 24 Stdn. mit Äther extrahiert, zu 64% (3.72 g).

d) Auf eine Suspension von 1.82 g des, wie unter 2. beschrieben, hergestellten Pyrolyserückstandes des Benzolkomplexes in 200 ccm Benzol wurden in einem 500-ccm-Autoklaven bei Raumtemperatur 20 at Äthylen aufgepreßt und der Druck durch Nachpressen bei 60–80° während 3 Stdn. gehalten. Es hatten sich 38.4 g festes Polyäthylen ($[\eta] = 21.9$; $\overline{M}_{GW} = 1.135 \cdot 10^6$) gebildet.

e) *Äthylenpolymerisation in Benzol bei Normaldruck*: In eine Lösung aus 0.85 g (2 mMole) der Komplexverbindung $TiAl_2Cl_8 \cdot (C_6H_6)$ in 300 ccm Benzol wurde während 1 Stde. bei Raumtemperatur und 2 Stdn. bei 70° Äthylen unter Normaldruck eingeleitet. Die erkaltete Lösung wurde filtriert, wobei 0.42 g eines farblosen Polyäthylens ($[\eta] = 0.998$, $\overline{M}_{GW} = 25000$) isoliert wurden. Das Filtrat wurde eingedampft und der Rückstand (2.9 g) gaschromatographisch analysiert. Er enthielt neben Benzol 70.9% Äthylbenzol und andere, mehrfach äthylierte Benzole.

f) *Äthylenpolymerisation in Benzol bei Normaldruck*: In eine Lösung von 18.2 g (39 mMole) der Komplexverbindung $TiAl_2Cl_8 \cdot (C_6H_6)$ in 250 ccm Benzol wurde Äthylen bei 50–60° unter Normaldruck eingeleitet. Festes Produkt fiel dabei nicht an. Die benzolische Lösung wurde mit 200 ccm Hexan versetzt und auf –80° unterkühlt. Die eingesetzte Komplexverbindung schied sich nicht mehr ab. Das Gemisch wurde bei 12 Torr an einer Vigreux-Kolonnen fraktioniert. Eine erste Fraktion von 170 ccm wurde verworfen, in der zweiten von 270 ccm wurden 2.8% (6 g) Äthylbenzol, 58.2% Benzol, 39.0% Hexan gaschromatographisch ermittelt und im Rückstand von 8 ccm weitere 67.3% (4.3 g) Äthylbenzol festgestellt. Insgesamt hatten sich 10.3 g (ca. 100 mMole) Äthylbenzol gebildet.

11. a) *Versuch, $C_6H_6TiAlCl_5$ aus $C_6H_6TiAl_2Cl_8$ durch Behandlung mit Tetrahydrofuran herzustellen*: Einer Lösung von 49.0 g Benzolkomplex in 900 ccm Benzol wurden nach der Vorschrift von NATTA und Mitarbb. unter starkem Rühren bei 5° eine Lösung von 16.3 ccm Tetrahydrofuran (über $NaAl(C_2H_5)_4$ destilliert) in 195 ccm Benzol im Verlauf von 1 Stde. tropfenweise zugefügt und das Reaktionsgemisch 1 Stde. nachgerührt. Es fiel ein tiefbrauner Niederschlag aus. Nach der Trennung von der Lösung, Waschen mit Benzol und Trocknen i. Vak. blieben 17 g eines lockeren, braunen Pulvers zurück.

Analyse des Rückstandes:

Gef. 25.7% Ti, 3.74% Al, 48.6% Cl, 15.8% C, 1.99% H

Atomverh. 1 Ti : 0.26 Al : 2.56 Cl : 2.46 C : 3.7 H

ber. für

$C_6H_6TiAlCl_5$: 14.5% Ti, 8.17% Al, 53.7% Cl, 21.8% C, 1.81% H

Die Lösung wurde eingedampft, bei 50°/1 Torr getrocknet und 38 g eines kristallinen, farblosen Rückstandes isoliert.

Gef. 13.15% Al, 50.1% Cl, 25.0% C, 4.26% H

ber. für

$AlCl_3 \cdot C_4H_8O$ 13.14% Al, 51.8% Cl, 23.55% C, 3.9% H

b) 10 g des braunen Produktes vom voranstehenden Versuch gaben ihren organischen Anteil i. Vak. bei 100–120° innerhalb von 24 Stdn. in Form reinen Benzols (1.45 g, Gaschromatogramm) bis auf einen kleinen Rest ab. Im Rückstand wurden gefunden:

Gef. 30.6% Ti, 4.24% Al, 59.7% Cl, 2.87% C, 0.62% H, 94.5% TiIII

Das Gas aus einer sauren Alkoholyse (Einw. 1.1071 g, 43.3 Nm³) bestand aus:

96.0 Mol-% H₂, 0.8 Mol-% (= 1.2 mg) Benzol, 1.0 Mol-% (= 1.1 mg) Butan

c) Auf eine Suspension von 2.21 g des, wie unter a) beschrieben, hergestellten braunen Produktes in 200 ccm Benzol wurden in einem 500-ccm-Autoklaven bei Raumtemperatur 20 at Äthylen aufgepreßt und der Druck durch Nachpressen bei 60–80° während 3 Stdn. gehalten. Es hatten sich 44 g festes Polyäthylen ($[\eta] = 7.0$, $\overline{M}_{GW} = 240000$) gebildet.

In dem IR-Spektrum einer Folie des unlöslichen Rückstandes einer Acetonextraktion konnte bei 696/cm unter den gleichen Bedingungen, wie unter 10. a) beschrieben, keine Phenylbande festgestellt werden.

d) Führt man den gleichen, unter c) beschriebenen Polymerisationsversuch mit einer Suspension von 1.77 g des Rückstandes aus der Pyrolyse (vgl. b) in 200 ccm Benzol durch, so bildeten sich 33 g festes Polyäthylen ($[\eta] = 10.3$, $\overline{M}_{GW} = 440000$). Auch dieses Produkt enthielt, bei 696/cm im IR vermessen, keine Phenylgruppen.

HANS REIMLINGER und LARS SKATTEBÖL

Nachweis der Diazomethan-Bildung aus *N*-Nitroso-*N*-acetyl-glycinester über einen cyclischen Mechanismus mittels ^{18}O -Markierung

Aus dem Laboratorium der European Research Associates Brüssel

(Eingegangen am 2. März 1961)

N-Nitroso-*N*-acetyl-glycinester¹⁾ liefern mit Ammoniak in alkohol. Lösung keinen Diazoessigester, sondern Diazomethan, Acetamid und Ammonium-carbamidat. Nach teilweisem Ersatz des Nitroso-Sauerstoffs durch ^{18}O konnte die Bildung des Diazomethans über einen cyclischen Mechanismus nachgewiesen werden.

Untersuchungen über das Verhalten des bis 100° stabilen *N*-Nitroso-*N*-acetyl-glycinesters gegenüber Alkali zeigten bei Anwendung starker Basen ein Absinken der Ausbeute an Diazoessigester. Gleichzeitig wurde die Bildung von Diazomethan beobachtet¹⁾. Für die Entstehung des Diazomethans bei dieser Reaktion wurde bereits ein cyclischer Mechanismus vorgeschlagen¹⁾, der der Bildung der Sydnone aus Nitroso-alkyl- oder -aryl-aminosäuren²⁾ analog ist. Die Prüfung des Mechanismus kann mit Hilfe von Markierungsversuchen mit ^{18}O erfolgen. Der Nitroso-Sauerstoff sollte dann im Kohlensäure-Derivat auftreten (Formeln s. S. 2430).

Sauerstoff mit 11.82% ^{18}O wurde mit N_2O_3 zur Reaktion gebracht und das entstandene, an ^{18}O angereicherte Stickstofftetroxyd mit *N*-Acetyl-glycinester umgesetzt. Das eingeführte ^{18}O dürfte sich auf 4 Positionen im Stickstofftetroxyd-Molekül verteilen und sollte zu einem Viertel mit der Nitroso-Gruppe in den *N*-Acetyl-glycin-

¹⁾ H. REIMLINGER, *Angew. Chem.* **72**, 33 [1960]; H. REIMLINGER und L. SKATTEBÖL, *Chem. Ber.* **93**, 2162 [1960].

²⁾ W. BAKER, W. D. OLLIS und V. D. POOLE, *J. chem. Soc. [London]* **1950**, 1542.