

## ÜBER DAS AUFTRETEN EINER STRUKTUR $Zr^{IV}-CH_2-CH_2-Zr^{IV}$ BEI DER UMSETZUNG VON DICYCLOPENTADIENYLZIRKONDICHLORID MIT TRIÄTHYLALUMINIUM\*

H. SINN\*\* UND E. KOLK\*\*\*

*Institut für Technische Chemie der Technischen Hochschule München (Deutschland)*

(Eingegangen den 22. Februar 1966)

Die Mischung von Dicyclopentadienyltitan-Verbindungen mit Aluminiumalkylen und Aluminiumalkylhalogeniden ist, solange  $Ti^{IV}$  vorhanden ist, in der Lage Äthylen in Polyäthylen zu überführen<sup>1</sup>. Es tritt jedoch rasch Reduktion zu  $Ti^{III}$ -Verbindungen ein, die katalytisch inaktiv sind. Die Reduktion verläuft unter Entbindung von Äthan und Äthylen nahezu im Verhältnis 1:1. Die aus der Reduktion hervorgehenden Titanverbindungen sind eindeutig paramagnetisch, erstaunlicherweise aber dimer, z.B.  $(Cp_2TiCl)_2$ .

Nach Literaturangaben ist die Reduktion der analogen Zirkonverbindung nicht möglich<sup>2</sup>. Wir hofften daher, im Zirkonsystem einen nicht durch Reduktion inaktiv werdenden Katalysator erhalten zu können. In der Tat entstehen durch Umsetzung des farblosen Dicyclopentadienylzirkondichlorids mit Triäthylaluminium *gelbe* Verbindungen, die Diamagnetismus zeigen, mindestens zwei Zirkon- und zwei Aluminiumatome im Molekül enthalten und durch Äther weitgehend vom Aluminium befreit werden können. Analysendaten für die zunächst entstehende Verbindung (I) und die durch Digerieren mit Äther vom Aluminium befreite Verbindung (II) gibt Tabelle 1.

Dass (I) nicht lediglich ein Komplex zwischen  $Cp_2ZrCl_2$  und  $R_3Al$  sein kann ergibt sich schon daraus, dass beim Zusammenfügen von  $Cp_2ZrCl_2$  und  $R_3Al$  eine Gasentwicklung einsetzt. Der naheliegenden Vermutung, dass es sich analog wie beim Titansystem um Reduktionsgas handelt, widerspricht der gefundene Diamagnetismus sowie die Tatsache, dass ausschliesslich Äthan (beim Titan Äthan und Äthylen!) entbunden wird. Die Menge des entwickelten Äthan variiert stark mit dem stöchiometrischen Verhältnis der Ausgangskomponenten. Einige Ergebnisse der zeitlichen Verfolgung der Äthanentwicklung zeigt Fig. 1. Es sei hierzu angemerkt, dass die eingangs erwähnte Reduktionsgasentwicklung bei der Umsetzung von Dicyclopentadienyltitan(IV)-Verbindungen und Triäthylaluminium nach wenigen Sekunden vollständig ist. Besonders bemerkenswert ist, dass die Äthanentbindung beim Zirkonsystem dann, wenn pro Mol eingesetzter Zirkonverbindung ein Mol Äthan abgegeben wurde, noch nicht abgeschlossen ist. Bei den im folgenden diskutierten Versuchen wurde jedoch nach Entbindung von einem Mol Äthan pro Mol eingesetzter Zirkonverbindung abgebrochen oder mit Tetrahydrofuran digeriert. Da das Äthan sicher aus

\* Auszug aus der Dissertation von E. Kolk, Technische Hochschule München 1964.

\*\* Neue Anschrift: Institut für Anorganische Chemie, Lehrstuhl für Angewandte Chemie, Chemisches Staatsinstitut Hamburg.

\*\*\* Neue Anschrift: Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen/Rhein.

TABELLE I

## EIGENSCHAFTEN EINIGER DICYCLOPENTADIENYL-VERBINDUNGEN

Substanz	Magnetische Eigenschaft; Gramm-Suszept. $\times 10^6 \text{ g/cm}^3$	Verhältnis von Zr : Al : Cp : Cl <sup>a</sup>	Molgewicht nach Kryoskopie in Benzol
Cp <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>	diamagnetisch	th: 1 0 2 2	292
	0.45 ± 0.05	gef: 1 0 2 2	278
(I) (siehe Text)	diamagnetisch	th: 1 1 2 2	
	0.60 ± 0.10	gef: 1 1.07 2.05 1.85	715
		1 1.11 2.0 1.74	815
(II) (siehe Text)	diamagnetisch	th: 1 0 2 1	in Benzol
	0.55 ± 0.08	gef: 1 0.08 2 0.96	zu wenig löslich
		1 0.17 2 1.0	
	0.49 ± 0.03	1 0.26 2 1.1	
zum Vergleich: Cp <sub>2</sub> TiCl	paramagnetisch	1(Ti) 0 2 1	

<sup>a</sup> Bei den verschiedenen angegebenen Analysen handelt es sich nicht um Parallelbestimmungen sondern um vergleichende Präparationen. Eine völlig aluminiumfreie Verbindung (II) konnte noch nicht erhalten werden.

einer Äthylgruppe entsteht, muss eines der sechs Wasserstoffatome im Äthan einer anderen Verbindung entzogen worden sein, die dadurch an Wasserstoff verarmt sein muss.

Umsetzung von Dicyclopentadienylzirkondichlorid mit in  $\beta$ -Stellung deuteriertem Aluminiumalkyl ergab ein Äthan mit der Masse 34, mit in  $\alpha$ -Stellung deuteriertem Triäthylaluminium ein Äthan mit der Masse 32 (vgl. Fig. 2 und 3). In den Abbildungen sind die Massenspektrogramme eines authentischen CD<sub>2</sub>HCH<sub>3</sub> sowie eines Äthans aus der Umsetzung zwischen Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> und (CH<sub>3</sub>-CD<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Al angegeben.

Die Bildung dieser partiell deuterierten Äthane ist nach dem Mechanismus in Schema 1 verständlich. Das sechste Wasserstoffatom stammt also stets aus der Methylgruppe eines Äthylrestes. Aus diesem muss daher eine -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Gruppierung entstehen. Bleibt diese als Äthylenbrücke, wie durch den vorgeschlagenen Mechanismus nahegelegt, zwischen zwei Zirkonatonen bestehen, so wird sowohl die ausschliessliche Entwicklung von Äthan als auch der Diamagnetismus der verbleibenden Zirkonverbindung (I) verständlich\*.

Digieren mit Tetrahydrofuran zerstört die Komplexbildung zwischen Zirkonverbindung und Aluminiumalkyl. In der abgetrennten Tetrahydrofuranlösung wurde die Hauptmenge Aluminium, pro eingesetztem Mol Zirkonverbindung ca. ein Val Chlor, sowie aktive Aluminiumäthylbindungen gefunden. Jedoch gelang es auch nach Zerreiben der mehrfach mit THF digierten Verbindung (I) unter THF im Mörser (Arbeiten in evakuierbarer Handschuhkammer mit Inertatmosphäre über Triisobutylaluminium) nicht, eine völlig aluminiumfreie Verbindung (II) zu erhalten. Versuche umzukristallisieren waren erfolglos. Die Substanz ist nach weitgehender Abtrennung der Aluminiumverbindungen in Benzol kaum, in THF aber merklich löslich. Die vom Aluminiumalkyl weitgehend befreite Zirkonverbindung (II), in der wir das Strukturelement Zr-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Zr vermuten, reagiert glatt mit trockenem HCl-Gas.

\* Der vorgeschlagene Mechanismus ist in Bezug auf die Mengenbilanz noch nicht befriedigend.

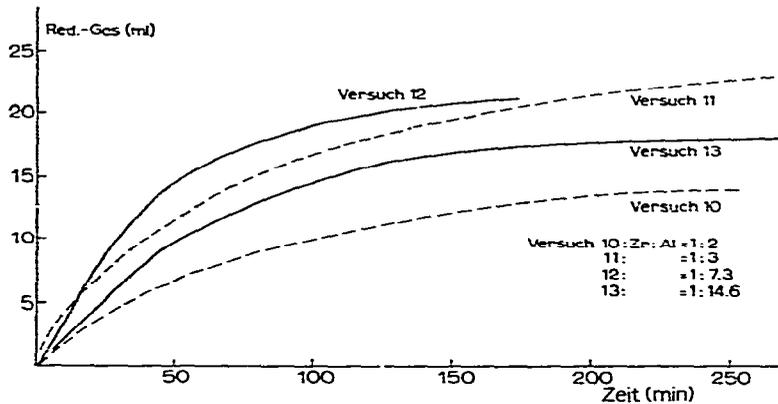


Fig. 1. Gasentwicklung bei der Umsetzung von 0.5 mMol  $Cp_2ZrCl_2$  mit wechselnden Mengen  $(C_2H_5)_3Al$  (Molverhältnis an den Kurven angegeben) in 11 ml vor Versuchsbeginn mit Äthan gesättigtem Toluol.

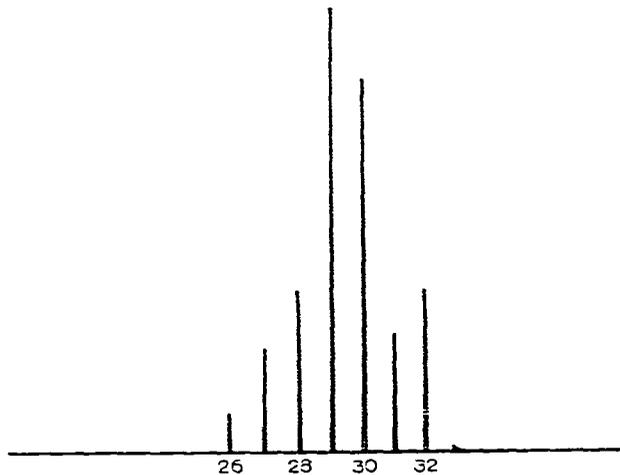


Fig. 2. Massenspektrogramm von  $CD_2H-CH_3$  [aus  $(CH_3-CD_2)_3Al + H_2O$ ]. Elektronenenergie 45 eV, Registrierbereich 0.3 Volt.

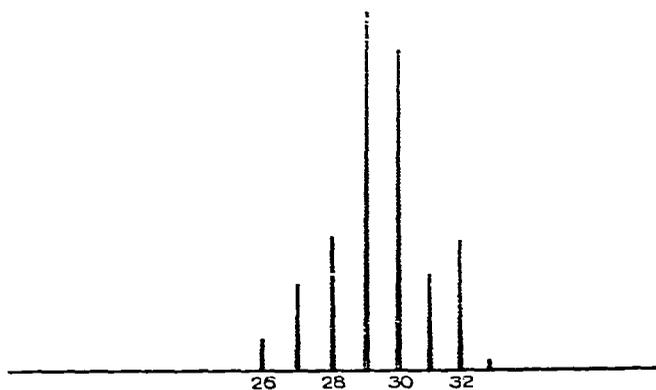


Fig. 3. Massenspektrogramm des bei der Umsetzung von  $Cp_2ZrCl_2$  mit  $(CH_3-CD_2)_3Al$  entwickelten Äthans. Elektronenenergie 45 eV, Registrierbereich 0.3 Volt.

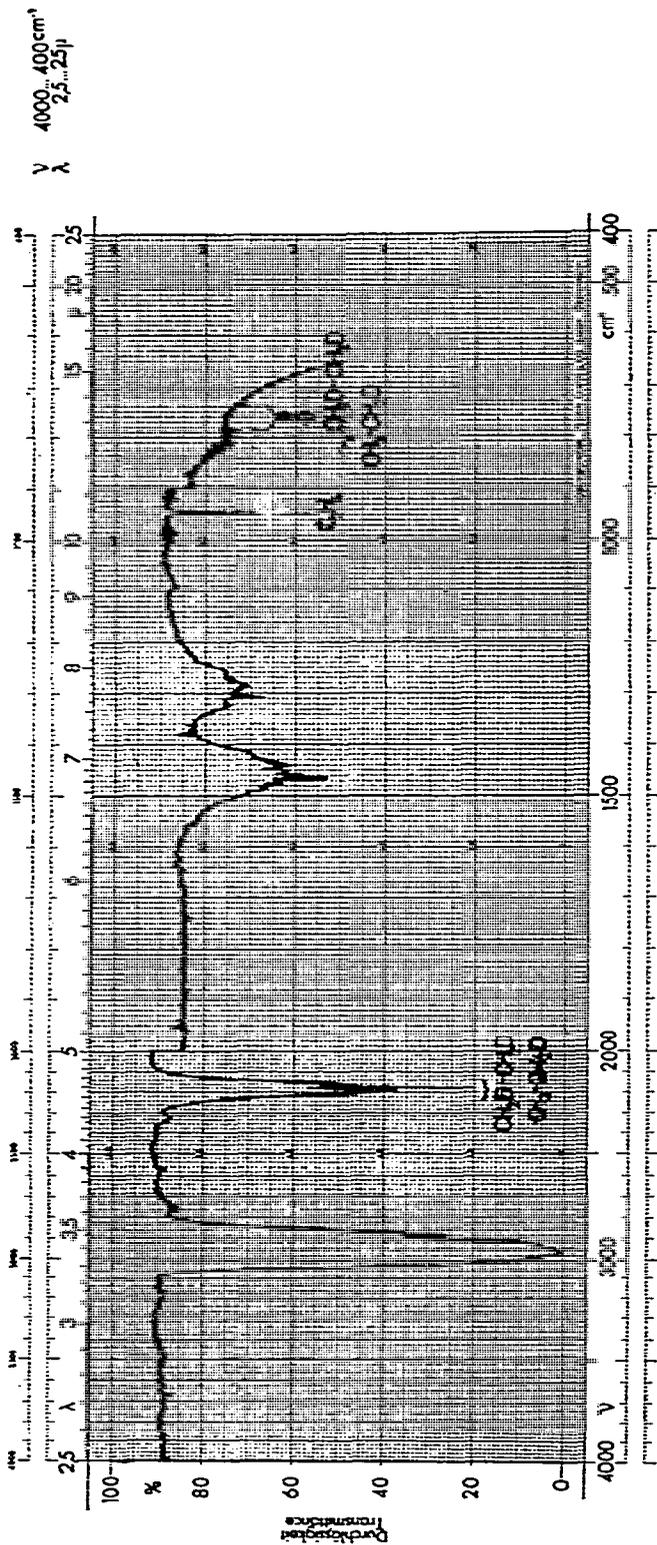
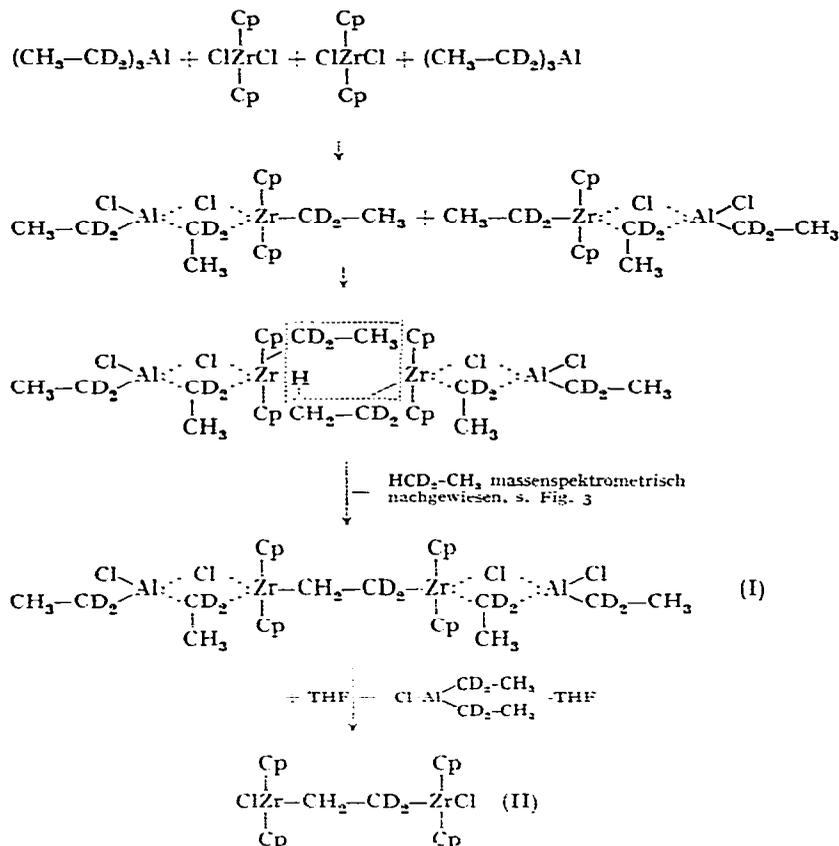


Fig. 4. IR-Spektrum des bei der Begabung von (II) mit DCl entbundenen Äthans.

## SCHEMA 1

Cp ≡ Cyclopentadienyl; THF ≡ Tetrahydrofuran.



Die gelbe Verbindung wird dabei weissgrau. Auch ohne Reinigung zeigt sie bis auf zwei Grad den Schmelzpunkt der Ausgangsverbindung  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ . Einmaliges Umkristallisieren liefert  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  analysenrein. Die quantitative Verfolgung der Reaktion von (II) mit HCl-Gas erbrachte, dass pro Grammatom Zirkon ein Mol HCl aufgenommen und ein halbes Mol Äthan abgegeben wird. Daher haben wir an Stelle von HCl trockenes DCl eingesetzt. Das entstehende Äthan enthielt jetzt einen erheblichen Anteil an 1,2-Dideuteroäthan. 1,2-Dideuteroäthan ist auf Grund seiner Banden bei 742.8, 788.8, 2181 und 2191.5  $\text{cm}^{-1}$  angezeigt, daneben noch Monodeuteroäthan durch die Banden bei 802.8 und 2181.0  $\text{cm}^{-1}$ . Die Grösse der Bande bei 2191.5  $\text{cm}^{-1}$  deutet auf das überwiegende Vorliegen (60–70 %) des dideutierten Äthans hin (Fig. 4 und 5). Der nicht unbeträchtliche Anteil an Monodeuteroäthan stammt vermutlich aus der Acidolyse der nicht entfernten Aluminiumäthylbindungen. Wir glauben daher, dass in den gelben Verbindungen (I) und (II) das Strukturelement  $\text{>Zr-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Zr<}$  enthalten ist. Nach Behandlung von (II) mit HCl-Gas liegt, wie schon erwähnt, fast quantitativ die Ausgangsverbindung  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  vor.

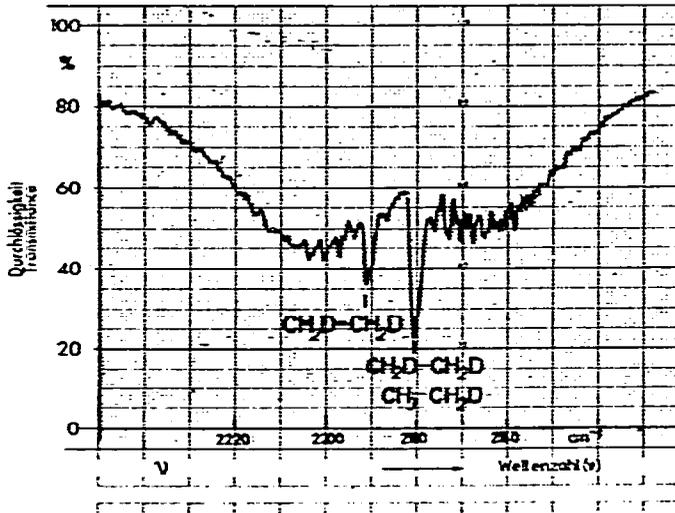
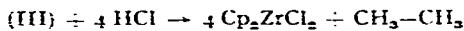
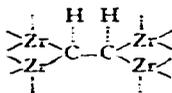


Fig. 5. Ausschnitt aus vorstehendem Spektrum.

Wird die Reaktion zwischen  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  und  $\text{AlR}_3$  nicht nach Entbindung der monoäquivalenten Äthanmenge unterbrochen, so entstehen im Vergleich zu (II) wasserstoffärmere Verbindungen noch unbekannter Struktur, die jedoch bei der Acidolyse ausschliesslich  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  und Äthan ergeben. Ein Produkt (III) reagierte nach der Gleichung



was für (III) zu folgendem Strukturvorschlag führt:



Überträgt man die beim Zirkon gefundenen Verhältnisse auf das Titansystem, so ergibt sich eine ganz zwanglose Erklärung für die gegenüber der Äthanentbindung verzögerte Äthylenentbindung. Früher war nämlich schon beobachtet worden, dass auch unter Bedingungen, bei denen schliesslich Äthan und Äthylen im Sinne der Summenformel im Verhältnis 1:1 entbunden werden, die Äthylenentwicklung der Äthanentwicklung nachhinkt<sup>3</sup>. Beim Titansystem hat man sich zunächst unter Äthanabsplattung die Bildung einer Struktur



vorzustellen, aus der unter Äthylenabsplattung das dreiwertige Titansystem entsteht.

Vielleicht findet gleichzeitig auch noch ein radikalischer Mechanismus der Reaktion statt, denn beim Titansystem werden stets kleine Mengen an  $\text{C}_4$ -Kohlenwasserstoffen beobachtet.

## AUSGEWÄHLTE EXPERIMENTE

*Versuche zur Isolierung von (I)*

Die benutzte Apparatur zeigt Fig. 6. In A kann die Reaktion ausgeführt werden. Bei H ist eine G2 Porzellanfritte eingeschmolzen, die ein Abnutschen von Lösungsmittel und damit Umkristallisieren von festen Reaktionsprodukten innerhalb der Apparatur gestattet. B dient zur Filtrataufnahme, die Ampullen C und D zur Produktaufnahme und Isolierung unter Vakuum, der Aufsatz mit den drei Anschlüssen E, F und G zum Beschicken der Apparatur sowie zum Anlegen von Schutzgas oder Vakuum.

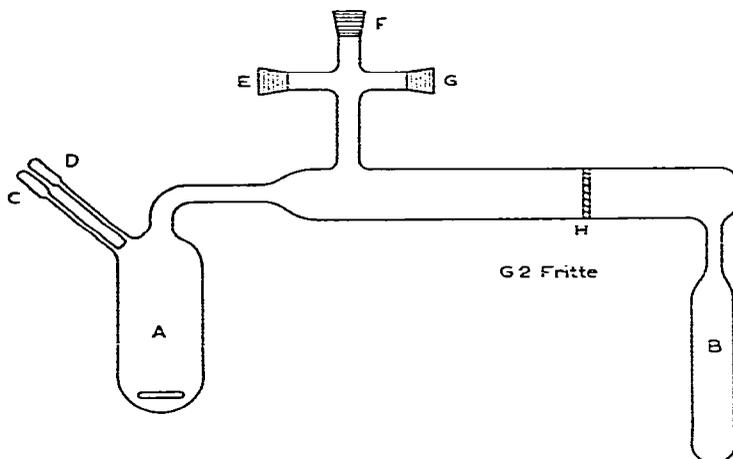


Fig. 6. Zur Isolierung der Substanz (I) benutzte Apparatur.

In A legt man bei 40° 5 mMol  $Cp_2ZrCl_2$  vor und pipettiert durch F 15 mMol Triäthylaluminium hinzu. Unter mässiger Rührung löst sich die Zirkonverbindung mit lebhafter Gasentwicklung im Triäthylaluminium mit oranger Farbe. Das entstehende Gas leitet man bei G über ein Hg-Überdruckventil ab. Man fügt nun 15 ml abs. Petroläther (Kp. 62–65°) hinzu und filtriert durch die Fritte nach B. Der auf der Fritte zurückbleibende gelbe Körper wird zweimal mit je 25 ml frischem Petroläther nach A zurückgespült, umkristallisiert und der Petroläther nach B abgenutscht. Das Filtrat der ersten Fraktion ist orange gefärbt. Die vereinigten Filtrate in B friert man aus und schmilzt die Ampulle unter Vakuum ab. Die zurückbleibende Substanz wird 5 Stunden am Ölvakuum getrocknet, in die Ampullen C und D befördert und abgeschmolzen. Bei Luftzutritt wird die Substanz sofort unter Verkohlung zerstört. [Gef.: Zr (als  $ZrO_2$  mit Cupferon.), 23.4; Al (als  $Al_2O_3$  mit Oxychinolin), 7.2; Cl (potentiometrisch mit  $AgNO_3$ ), 16.2;  $C_2H_5$  (als  $C_2H_6$  gasvolumetrisch nach Hydrolyse), 19.2 %; Mol. Gew. (kryoskop. in Benzol), 715, 815.] Gramm-Suszeptibilität:  $-0.60 \times 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g} \pm 0.10 \times 10^{-6}$ .

*Versuche zur Isolierung von (II)*

I. In einer Schutzgasatmosphäre wurde (I) mit Tetrahydrofuran zerrieben, der Rückstand abgenutscht und mehrfach mit THF gewaschen. Nach Vakuumtrocknung

wurde ein Teil auf Zr, Cl und Al analysiert:  $\text{Zr}:\text{Al}:\text{Cl} = 1:0.08:0.96$ . Ein zweiter Teil ergab eine Gramm-Suszeptibilität von  $(0.55 \pm 0.08) \times 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$ .

*II.* In einem 100 ml Zweihalskolben, der mit Magnetrührer, Schutzgasanschluss sowie einem Schlenkrohr mit eingeschmolzener G<sub>3</sub> Fritte versehen ist, legt man 8.74 g (30 mMol)  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  vor. Das Schlenkrohr wird ebenfalls an Schutzgas angeschlossen und an seinem nicht mit dem Reaktionskolben verbundenen Ende mit einem weiteren Zweihalskolben versehen (100 ml). Nach Füllen der gesamten Apparatur mit Stickstoff pipettiert man zu der Zirkonverbindung 12.4 ml (90 mMol) Triäthylaluminium und lässt 30 min reagieren. Das entstehende Äthan leitet man durch den Schutzgasanschluss des Reaktionskolbens über ein Hg-Überdruckventil ab. Während der Umsetzung wird gelinde gerührt. Anschliessend gibt man unter abwechselnder Kühlung mit fl.  $\text{N}_2$  und kräftiger Rührung portionsweise 50 ml Tetrahydrofuran zu. Es fällt eine gelbe Substanz aus. Die Reaktionsmischung wird noch mit weiteren 30 ml THF versetzt, dann 60 min bei Raumtemperatur turbulent gerührt, anschliessend das THF mit dem gebildeten Aluminiumätherat durch die Fritte abfiltriert und die verbleibende gelbe Substanz noch mehrere Male mit THF gewaschen. Nach Trocknung am Ölpumpenvakuum bleibt eine pulvrige gelbe Substanz zurück, die an der Luft begrenzt haltbar ist und sich bei 140° zersetzt. Die Substanz wird bei 80° vakuumgetrocknet zur Analyse vorgelegt. (Gef.: C, 47.8; H, 4.8; Al, 2.5; Cl, 13.7; Zr, 31.5.  $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{Zr}_2$  ber.: C, 48.7; H, 4.4; Al, 0.0; Cl, 13.1; Zr, 33.6%) Gramm-Suszeptibilität:  $(-0.49 \pm 0.03) \times 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$ .

#### *Umsetzung von (II) mit DCl*

In ein Tonschiffchen wiegt man 1.147 g der vorstehend unter *II* dargestellten Verbindung ein und bringt es in das Rohr C der in Fig. 7 skizzierten Apparatur. Man evakuiert C durch H<sub>5</sub> bei geschlossenen Hähnen H<sub>2</sub> und H<sub>3</sub> und füllt mit  $\text{N}_2$  von Atmosphärendruck. In dem Kölbchen zur Gasentwicklung legt man 10 g  $\text{PCl}_5$  vor, evakuiert Bürette B, sowie das Kölbchen D durch S<sub>2</sub> und spritzt durch den mit einer Gummikappe verschlossenen Schliff S<sub>1</sub> mit Hilfe einer Teflonspritze 0.5 ml  $\text{D}_2\text{O}$ , wobei man das Kölbchen D mit fl.  $\text{N}_2$  kühlt. Durch langsame Wegnahme der Kühlung entwickelt man das DCl nach B. Ein Überschuss von DCl wird durch S<sub>2</sub> über ein Hg-Überdruckgefäss abgeleitet.

Vor Beginn der Umsetzung evakuiert man Bürette A über H<sub>4</sub> und stellt an der Bürette B mittels des Niveaugefässes ein definiertes DCl-Volumen bei Atmosphärendruck ein. Als Sperrflüssigkeit in den beiden Gasbüretten verwendet man Quecksilber. Zur Reaktion lässt man bei vorsichtig geöffneten Hähnen H<sub>2</sub> und H<sub>3</sub> (H<sub>1</sub> und H<sub>4</sub> geschlossen) das entwickelte DCl langsam über die im Porzellanschiffchen verteilte Festsubstanz hinweg nach Bürette A stömen. Dabei tritt, verbunden mit ziemlicher Wärmetönung, vollständige Umsetzung der gelben Substanz zu  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  unter Weissfärbung und Gasentwicklung ein. Durch abwechselndes Heben und Senken der Niveaugefässe leitet man das DCl so lange über die Festsubstanz bis keine Absorption mehr beobachtet wird. Nach beendeter Reaktion verdrängt man das sich in Bürette A befindende Gas mit Quecksilber und verschliesst H<sub>3</sub>. An der Bürette B wird auf Atmosphärendruck ausgeglichen. Zur Absorption des nicht umgesetzten DCl bringt man mittels einer Spritze durch H<sub>5</sub> 8 ml 50%ige KOH so in Rohr C ein, dass kein Gas aus der Apparatur austritt. Die vollständige Absorption des DCl kontrolliert man an der Bürette B. Nach beendetem Versuch kann die entwickelte Gasmenge bei B unter

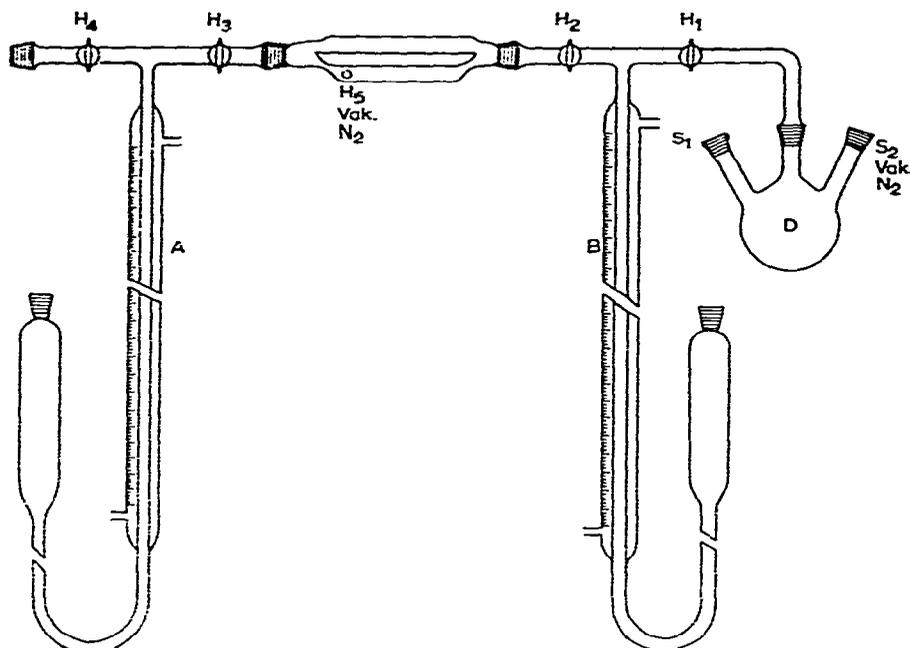


Fig. 7. Apparatur zur Umsetzung von (II) mit DCl und quantitativen Bestimmung des dabei absorbierten DCl und entbundenen Äthans.

Atmosphärendruck abgelesen werden. Die gaschromatographische Untersuchung des entwickelten Gases ergibt ausschliesslich Äthan. Einwaage 1.147 g; Auswaage 1.255 g; DCl Verbrauch 97.5 Nml; Äthan Entwicklung 61.0 Nml. Analyse des Schiffcheninhaltes nach Begasung: (Gef.: Al, 2.0; Cl, 23.6; Zr, 29.8.  $C_{10}H_{10}Cl_2Zr$  ber.: Al, 0.0; Cl, 24.4; Zr, 31.2 %.) Nach einmaligem Umkristallisieren Schmp.  $248^\circ$ , analysenrein  $Cp_2ZrCl_2$ . IR Spektren des entwickelten Äthan, siehe Text\*.

DANK

Wir danken herzlich Herrn Prof. F. PATAT für die Ermöglichung dieser Arbeit und das stets fördernde Interesse, dem Verband der Chemischen Industrie, der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik und der Deutschen Forschungsgemeinschaft. Besonders danken wir Herrn Dr. GÜNZLER (BASF) für Aufnahme und Diskussion der Spektren, Herrn Dipl. Physiker E. RIEDER für die magnetischen Messungen.

ZUSAMMENFASSUNG

Bei der Reaktion zwischen Triäthylaluminium und Dicyclopentadienylzircondichlorid wird nur Äthan abgespalten und eine diamagnetische Verbindung gebildet,

\* Anmerkung bei der Korrektur: In vorstehendem Zusammenhang sei auf die Reaktion,  $2 AlCl_3 + 2 K - C_2H_2 \rightarrow Cl_2Al-CH_2-CH_2-AlCl_2 + 2 KCl$  nach Van Helden und Kooyman verwiesen. (J. H. DE BOER (Ed.), *Proc. Symp. Mechanism of Heterogeneous Catalysis*, Nov. 12-13, 1959, Amsterdam, Eisevier, 1960, S. 110.)

die nahezu frei von Aluminium erhalten werden kann. Umsetzen dieser mit DCI liefert 1,2 Dideuteroäthan.

#### SUMMARY

When triethylaluminium is allowed to react with dicyclopentadienylzirconium dichloride, only ethane is split off and a diamagnetic compound is formed. This compound can be obtained practically free of aluminium. Reaction of the compound with DCI leads to 1,2 dideuteroethane.

#### LITERATUR

- 1 D. S. BRESLOW AND N. R. NEWBURG, *J. Am. Chem. Soc.*, 79 (1957) 5072.
- 2 E. G. KOCHOW, D. T. HURD UND N. R. LEWIS, *The Chemistry of Organometallic Compounds*, Wiley, New York, 1957, S. 255.
- 3 H. SINN UND F. PATAT, *Angew. Chem.*, 75 (1963) 805.

*J. Organometal. Chem.*, 6 (1966) 373-382