

Neuartige Koordinierungsweise von (Benzoylmethylen)-triphenylphosphoran in einem Nickel-Oligomerisierungskatalysator^[**]

Von *Wilhelm Keim, Frank H. Kowaldt, Richard Goddard und Carl Krüger*[*]

Die Oligomerisation von Ethylen zu linearen α -Olefinen ist von aktuellem technischem Interesse^[1]. Durch Reaktion von $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}-\text{CO}-\text{Ph}$ mit $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4$ oder $\text{Ni}(\text{cod})_2/\text{Ph}_3\text{P}$ [$\text{cod} = 1,5\text{-Cyclooctadien}$] in Toluol erhielten wir eine Verbindung der Zusammensetzung $\text{C}_{44}\text{H}_{36}\text{OP}_2\text{Ni}$ (*1*), den ersten definierten und gut kristallisierenden Komplex, der frei von Cokatalysatoren – wie sie z. B. bei Katalysatoren vom Ziegler-Typ gebraucht werden – Ethylen in hoher Selektivität wie auch Aktivität zu α -Olefinen oder auch Polyethylen umsetzt.

Die Struktur des Komplexes (1) ergab sich aus spektroskopischen Daten (^1H - und ^{13}C -NMR, IR, MS) sowie aus einer Kristallstrukturanalyse^[2] (vgl. Abb. 1). Das Nickelatom ist nahezu quadratisch-planar (Abweichungen von der Planarität $+0.07\text{ \AA}$ für C1, O; -0.07 \AA für P1, P2) von Triphenylphosphan, einer σ -gebundenen Phenylgruppe und einem zweizähnig über O und P gebundenen Ylid-Liganden umgeben. Abstände und Winkel innerhalb des planaren PC_2ONi -Fünfrings deuten auf ein delokalisiertes System mit typischen P—C- sowie P—Ni-Abständen hin^[3]. Wie im über P2 am Ni koordinierten Triphenylphosphan sind beide Phenylgruppen an P1 propellerförmig angeordnet. Außergewöhnlich kurz ist die σ -Bindung Ni—C1 (1.893 \AA), bei vergleichbaren Ni—Ph-Verbindungen^[4] findet man Werte von 1.96 – 2.00 \AA . Dies lässt auf eine starke Elektronenaffinität des O,P -Liganden schließen. ESCA-Analysen bestätigen diese Annahme.

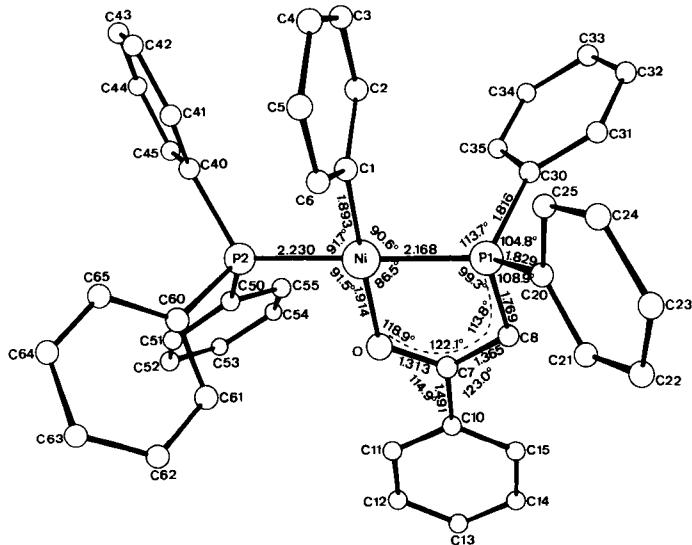


Abb. 1. Molekülstruktur des Komplexes (1) im Kristall.

CAS-Registry-Nummern:

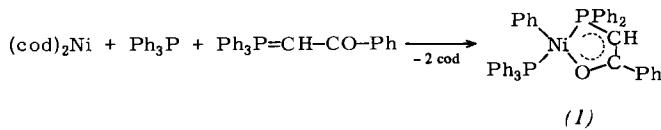
(1) 66674-76-8 / (cod)₂Ni: 1295-35-8 / Ph₃P: 603-35-0 / Ph₃P=CH—COPh: 859-65-4.

[*] Prof. Dr. W. Keim [+] Dr. F. H. Kowaldt
Institut für Technische Chemie und Petrochemie der Technischen Hochschule
Alte Maastrichter Straße 2, D-5100 Aachen
Dr. R. Goddard, Dr. C. Krüger
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung

Lembkestraße 5, D-4

Korrespondenzautor.
[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unter-
stützt.

Die Bildung von (1) nach



verläuft über eine neuartige Phenyl-Umlagerung, die zu einer Phenyl-Metall-Bindung führt. Eine durch Nickelverbindungen katalysierte 1,2-Wanderung einer Phenylgruppe in Phosphor-Yliden ist bekannt^[5].

Die Umsetzung des in Toluol gelösten Komplexes (1) mit Ethylen (50 bar) ergibt bei 50°C Olefine, die zu 99 % linear sind und zu 98 % aus α -Olefinen bestehen. Die bis C₃₀ gaschromatographisch erfaßten Olefine liegen in einer geometrischen Verteilung vor. Es werden Aktivitäten von 6000 mol Ethylen pro mol Komplex (1) erreicht. Führt man die Umsetzung von (1) mit Ethylen jedoch in *n*-Hexan als Suspensionsmittel durch, so entsteht hochmolekulares, lineares Polyethylen.

Arbeitsvorschrift

Zur Lösung von 27.5 g (0.1 mol) Bis(cyclooctadien)nickel(0) in 600 ml Toluol tropft man bei 0 °C eine Lösung von 26.2 g (0.1 mol) Triphenylphosphan und 38 g (0.1 mol) (Benzoylmethylen)triphenylphosphoran^[6] in 900 ml Toluol, röhrt 24 h bei Raumtemperatur und 2 h bei 50 °C und dampft im Vakuum bei 50 °C bis zur Trockne ein. Die abgezogene Toluollösung enthält nahezu quantitativ das freigesetzte 1,5-Cyclooctadien. Das braunrote Rohprodukt wird bei 50–70 °C in Toluol gelöst und mit wenig *n*-Octan versetzt. Bei 0 °C kristallisieren 48.5 g (69 %) der Verbindung (1) aus.

Eingegangen am 12. April 1978 [Z 981]

- [1] W. Keim, R. S. Bauer, H. C. Chung, P. Glockner, US-Pat. 3635937 (1969); W. Keim, R. F. Mason, P. Glockner, US-Pat. 3647914 (1972); DOS 2054009 (1972); Eur. Chem. News, Sept. 16, 60 (1977).
 - [2] Zelldaten: $a = 14.4341(6)$, $b = 16.2935(8)$, $c = 9.6575(6)$ Å, $\alpha = 103.897(2)$, $\beta = 97.636(2)$, $\gamma = 80.177(3)^\circ$, $V = 2162.4$ Å 3 , Raumgruppe PT, $Z = 2$, mit einem Toluolmolekül auf T, $d_c = 1.257$ g·cm $^{-3}$. 9123 Reflexe ($\lambda = 1.5418$ Å), davon 1646 unbeobachtet (2σ); $R = 0.067$, $R_w = 0.099$.
 - [3] B. L. Barnett, C. Krüger, J. Cryst. Mol. Struct. 2, 271 (1972); D. J. Brauer, C. Krüger, P. J. Roberts, Y.-H. Tsay, Chem. Ber. 107, 3706 (1974).
 - [4] C. Krüger, Y.-H. Tsay, Angew. Chem. 85, 1051 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 998 (1973); D. J. Brauer, C. Krüger, P. J. Roberts, Y.-H. Tsay, ibid. 88, 52 (1976) bzw. 15, 48 (1976); K. Jonas, D. J. Brauer, C. Krüger, P. J. Roberts, Y.-H. Tsay, J. Am. Chem. Soc. 98, 74 (1976).
 - [5] F. Heydenreich, A. Mollbach, G. Wilke, H. Dreeskamp, E. G. Hoffmann, G. Schrøtz, K. Seevogel, W. Stempfle, Isr. J. Chem. 10, 293 (1972).
 - [6] F. Ramirez, S. Dershowitz, J. Org. Chem. 22, 43 (1957).

α -Aminosäuren als nucleophile Acyläquivalente; Synthese von Ketonen und Aldehyden unter Verwendung von Oxazolin-5-onen^[]**

Von Rainald Lohmar und Wolfgang Steglich^[*]

Der oxidative Abbau von α -Aminosäuren zu Aldehyden, CO_2 und Ammoniak und seine Umkehrung, die Streckersche Aminosäuresynthese, machen deutlich, daß das C-Atom 2 der Aminosäuren ein Carbonyläquivalent ist. Stork et al.^[1] benutzten diese Beziehung zur Synthese von Aldehyden und Ketonen durch Alkylierung von *N*-Benzylidenglycinethylester.

[*] Dipl.-Chem. R. Lohmar, Prof. Dr. W. Steglich
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn

[**] Diese Arbeit wurde vom Ministerium für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen und durch Chemikalienspenden der BASF, Ludwigshafen, unterstützt.