

In Gegenwart von Methylamin lagert der Aminocarbon-Komplex **5** quantitativ in den  $\mu$ -*N*-Methylformimidoyl-Komplex **6** um<sup>[9]</sup>. Wir nehmen an, daß zunächst das NHMe-Proton durch das Amin abstrahiert wird, danach eine Protonierung des C-Atoms der intermediär entstehenden  $\mu$ -Isocyanid-Verbindung durch das  $\text{NH}_3\text{Me}^+$ -Ion eintritt und sich nach Öffnung einer Co–C-Bindung und Koordination des N-Atoms am benachbarten Cobalt die Co–CH=NMe–Co-Brücke bildet. *N*-Alkyl- und *N*-Arylformimidoyl-Brücken sind schon mehrfach bei der Insertion von Isocyaniden in MH- bzw. MHM-Bindungen geknüpft worden<sup>[8,10]</sup>, doch fehlte unseres Wissens bisher ein Beweis dafür, daß dabei Aminocarbon-Komplexe als Zwischenstufe auftreten können. Eine thermische Umlagerung von **6** in **5** (oder *trans*-**2b**, L=MeNC) findet nicht statt. Wir nehmen an, daß *cis*-**2b** eine kurzlebige Zwischenstufe bei der Bildung von **5** aus **1b** und CNMe ist und bei höherer Temperatur *trans*-**2b** als das thermodynamisch stabilere Produkt entsteht.

Den Bau des Kations von **6** zeigt Abb. 1<sup>[11]</sup>. Die Schwerpunkte beider Cyclopentadienylringe und die Atome Co1, C1, N und Co2 sind annähernd coplanar und definieren eine nicht-kristallographische Spiegelebene, zu der C2 einen Abstand von 9(2) pm hat. Der Abstand C1–N (126(2) pm) ist etwas kürzer als die C=N-Bindung in protoniertem Methanimin (129 pm)<sup>[12]</sup> und mit demjenigen anderer  $\mu$ -Formimidoyl-Komplexe vergleichbar<sup>[8]</sup>. Der Co...Co-Abstand von 319.1(3) pm ist wesentlich größer als der in dem Kation von **1** (251.7 pm)<sup>[11]</sup>, was gegen das Vorliegen einer Metall-Metall-Bindung spricht.

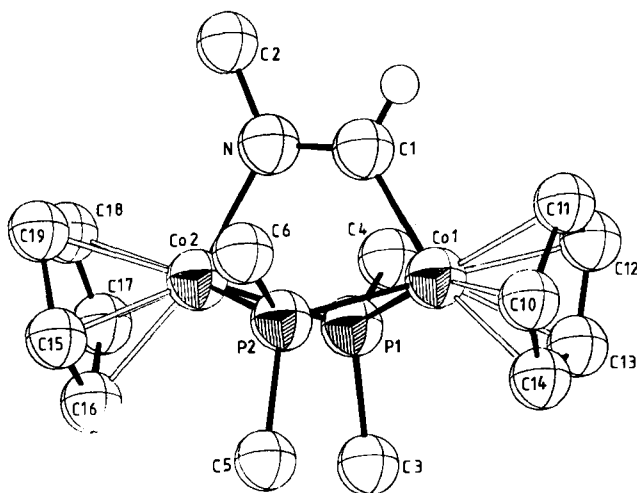


Abb. 1. Struktur des Kations von **6** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Co1...Co2 319.1(3), Co1–C1 191.0(14), Co1–P1 216.8(4), Co1–P2 217.2(5), Co2–N 195.8(12), Co2–P1 219.1(5), Co2–P2 217.3(5), C1–N 126(2), C2–N 144(2), Co1–C1–N 123.8(13), Co2–N–C1 116.2(11), Co2–N–C2 126.0(10), C1–N–C2 117.6(14), Co1–P1–Co2 94.1(2), Co1–P2–Co2 94.5(2).

Die Bildung einer Formimidoyl-Brücke bei der Umsetzung von **1b** mit Isocyaniden hängt wahrscheinlich von der Art des Restes ab. Vorläufige Ergebnisse sprechen dafür, daß sich CNPh gegenüber **1b** ähnlich wie CNMe verhält, CN*t*Bu jedoch einen anderen Reaktionsweg bevorzugt.

Eingegangen am 7. März,  
in veränderter Fassung am 19. April 1985 [Z 1206]

- [1] a) H. Werner, W. Hofmann, *Angew. Chem.* 91 (1979) 172; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 158; b) H. Werner, W. Hofmann, R. Zolk, L. F. Dahl, J. Kocal, A. Kühn, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.  
[2] a) C. K. Rofer-De Poorter, *Chem. Rev.* 81 (1981) 447; b) W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* 94 (1982) 118; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 117.

- [3] **2a**, L=CO: Braune Kristalle, Zers.-P. (DTA) 142°C; Äquivalentleitfähigkeit ( $\text{CH}_3\text{NO}_2$ ):  $\Lambda = 70 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ; IR (KBr):  $\nu(\text{CO}) = 2010 \text{ cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ):  $\delta(\text{C}_2\text{H}_5) = 5.34 \text{ (s)}$  und  $4.94 \text{ (s)}$ ,  $\delta(\text{PCH}_3) = 2.19 \text{ (vt, } N = 12.4 \text{ Hz)}$  und  $1.90 \text{ (vt, } N = 14.6 \text{ Hz)}$ ,  $\delta(\text{CoH}) = -13.45 \text{ (t, } J(\text{PH}) = 64.0 \text{ Hz)}$ ;  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $[\text{D}_6]\text{Aceton, } -23^\circ\text{C}$ ):  $\delta(\text{PCH}_3) = -22.87 \text{ (s)}$ .  
[4] Das *cis*/*trans*-Isomerengemisch von **3** und auch das reine *trans*-Isomer sind bereits auf anderem Weg, z.B. ausgehend von  $[(\text{C}_5\text{H}_5\text{Co})_2(\mu\text{-PMe}_2)_2(\mu,\eta^2\text{-ONO})]\text{PF}_6$ , hergestellt worden [5].  
[5] R. Zolk, *Dissertation*, Universität Würzburg 1985.  
[6] *trans*-**2b**, L=MeNC, entsteht beim Rühren (2 h) einer Suspension von 520 mg (1.0 mmol) **1b** und 70  $\mu\text{L}$  (1.2 mmol) CNMe in 20 mL Methanol bei 60°C. Nach Abziehen des Solvens und Abtrennen von **4** (Extraktion mit Pentan) wird der Rückstand in 10 mL Aceton gelöst und an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Woelm, Aktivitätsstufe V) mit Aceton chromatographiert. Umkristallisation aus Aceton/Ether/Pentan (1:2:2) ergibt braune Kristalle; Ausbeute 285 mg (51%). Zers.-P. (DTA) 260°C; Äquivalentleitfähigkeit ( $\text{CH}_3\text{NO}_2$ ):  $\Lambda = 86 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ; IR (KBr):  $\nu(\text{CN}) = 2202 \text{ cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ ):  $\delta(\text{C}_2\text{H}_5) = 5.23 \text{ (t, } J(\text{PH}) = 0.3 \text{ Hz)}$  und  $4.91 \text{ (t, } J(\text{PH}) = 0.3 \text{ Hz)}$ ,  $\delta(\text{NCH}_3) = 3.78 \text{ (s)}$ ,  $\delta(\text{PCH}_3) = 2.14 \text{ (vt, } N = 11.5 \text{ Hz)}$  und  $1.76 \text{ (vt, } N = 14.8 \text{ Hz)}$ ,  $\delta(\text{CoH}) = -13.12 \text{ (t, } J(\text{PH}) = 64.0 \text{ Hz)}$ ;  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $[\text{D}_6]\text{Aceton, } -23^\circ\text{C}$ ):  $\delta(\text{PCH}_3) = -29.34 \text{ (s)}$ ,  $\delta(\text{PF}) = -145.02 \text{ (sept, } J(\text{PF}) = 708.6 \text{ Hz)}$ .  
[7] Zur Herstellung von **5** wird eine Suspension von 205 mg (0.40 mmol) **1b** in 10 mL Methanol bei  $-78^\circ\text{C}$  mit 25  $\mu\text{L}$  (0.45 mmol) CNMe versetzt und unter Rühren während 4 h langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach 20 h Rühren wird aufgearbeitet wie in [6] beschrieben; Ausbeute 165 mg (75%). Orangefarbene Kristalle, Zers.-P. (DTA) 285°C; Äquivalentleitfähigkeit ( $\text{CH}_3\text{NO}_2$ ):  $\Lambda = 94 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ; IR (KBr):  $\nu(\text{NH}) = 3327$ ,  $\nu(\text{CN}) = 1511 \text{ cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ ):  $\delta(\text{C}_2\text{H}_5) = 5.02 \text{ (t, } J(\text{PH}) = 0.4 \text{ Hz)}$  und  $4.88 \text{ (t, } J(\text{PH}) = 0.3 \text{ Hz)}$ ,  $\delta(\text{NCH}_3) = 3.61 \text{ (dt, } J(\text{HH}) = 3.6, J(\text{PH}) = 2.5 \text{ Hz)}$ ,  $\delta(\text{PCH}_3) = 2.17 \text{ (vt, } N = 11.6 \text{ Hz)}$  und  $1.81 \text{ (vt, } N = 12.2 \text{ Hz)}$ ,  $\delta(\text{NH})$  nicht genau lokalisierbar;  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $[\text{D}_6]\text{Aceton, } -63^\circ\text{C}$ ):  $\delta(\text{PCH}_3) = -69.37 \text{ (s)}$ ,  $\delta(\text{PF}) = -145.02 \text{ (sept, } J(\text{PF}) = 708.6 \text{ Hz)}$ .  
[8] a) R. D. Adams, *Acc. Chem. Res.* 16 (1983) 67; b) E. Singleton, H. E. Oosthuizen, *Adv. Organomet. Chem.* 22 (1983) 209.  
[9] Eine Suspension von 200 mg (0.36 mmol) **5** in 2 mL Methanol wird bei  $-78^\circ\text{C}$  mit 2 mL Methylamin versetzt und langsam (4 h) auf Raumtemperatur erwärmt. Nach 20 h Rühren werden die flüchtigen Bestandteile entfernt und der Rückstand aus Aceton/Ether/Pentan (1:2:2) umkristallisiert; Ausbeute an **6** 192 mg (96%). Rote Kristalle, Zers.-P. (DTA) 330°C; Äquivalentleitfähigkeit ( $\text{CH}_3\text{NO}_2$ ):  $\Lambda = 77 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ; IR (KBr):  $\nu(\text{CN}) = 1519 \text{ cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ ):  $\delta(\text{HCN}) = 10.94 \text{ (s, br)}$ ,  $\delta(\text{C}_2\text{H}_5) = 5.15 \text{ (t, } J(\text{PH}) = 0.3 \text{ Hz)}$  und  $5.12 \text{ (s, br)}$ ,  $\delta(\text{NCH}_3) = 3.67 \text{ (d, } J(\text{HH}) = 1.2 \text{ Hz)}$ ,  $\delta(\text{PCH}_3) = 2.19 \text{ (vt, } N = 12.7 \text{ Hz)}$  und  $1.73 \text{ (vt, } N = 14.8 \text{ Hz)}$ ;  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $[\text{D}_6]\text{Aceton, } -63^\circ\text{C}$ ):  $\delta(\text{PCH}_3) = 7.38 \text{ (s)}$ ,  $\delta(\text{PF}) = -145.02 \text{ (sept, } J(\text{PF}) = 708.6 \text{ Hz)}$ .  
[10] a) D. W. Prest, M. J. Mays, P. R. Raithby, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1982, 2021; b) H. C. Aspinall, A. J. Deeming, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 838.  
[11] Kristalle durch Diffusion von Ether in Lösung von **6** in Aceton.  $\text{P}2_12_1$ ,  $Z = 4$ ;  $a = 1368.3(2)$ ,  $b = 1812.4(3)$ ,  $c = 907.5(3) \text{ pm}$ ,  $V = 2250.5 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ ;  $\rho_{\text{ber.}} = 1.64$ ,  $\rho_{\text{exp.}} = 1.65 \text{ g/cm}^3$  (Schwebemethode);  $3^\circ \leq 2\theta \leq 48^\circ$  ( $\text{MoK}\alpha$ ,  $\lambda = 71.069 \text{ pm}$ ); 2002 unabhängige Reflexe, Lorentz- und Polarisationskorrektur, Lage der Wasserstoffatome teilweise aus Differenz-Fourier-Synthesen, teilweise nach idealer Geometrie berechnet;  $R_1 = 0.077$ ,  $R_2 = 0.095$  für 1936 Strukturaktoren ( $F_0 \geq 3.0\sigma(F_0)$ ). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51425, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.  
[12] A. Streitwieser: *Introduction to Organic Chemistry*, McMillan, New York 1976, S. 13.

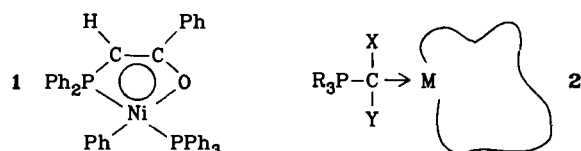
## Hochaktive Ylid-Nickel-Katalysatoren für die Ethen-Polymerisation

Von K. Alexander Ostoja Starzewski\* und Josef Witte  
Professor Rolf Huisgen zum 65. Geburtstag gewidmet

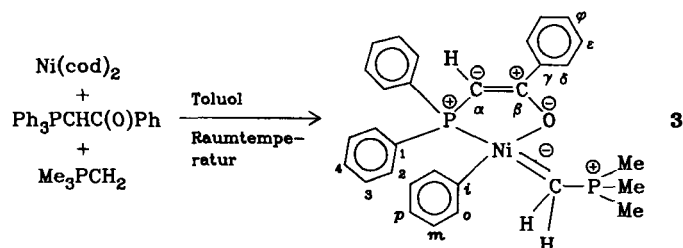
Kennzeichnend für Ylide sind extrem niedrige erste Ionisierungsenergien und stark hochfeldverschobene  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale der ylidischen C-Atome; die Ursache dafür ist ein energiereiches besetztes MO, meistens das HOMO, das stark am ylidischen C-Atom lokalisiert ist<sup>[1]</sup>.

\* Dr. K. A. Ostoja Starzewski, Dr. J. Witte  
Bayer AG, Zentrale Forschung und Entwicklung  
Wissenschaftliches Hauptlaboratorium, D-5090 Leverkusen 1

Die Reaktion des stabilisierten Ylids Benzoylmethylen-triphenylphosphoran mit Nickel(0) in Gegenwart von Triphenylphosphan führt zum Oligomerisierungskatalysator 1, der bei 50 bar und 50°C ca. 6000 mol Ethen pro mol Katalysator umgesetzt<sup>[2]</sup>. In 1 liegt praktisch kein Ylidligand mehr vor. Komplexe wie 2<sup>[3,4]</sup>, in denen der Ylidligand weitgehend intakt geblieben ist, sind bezüglich ihrer Eigenschaften als Polymerisationskatalysatoren von Interesse, jedoch war darüber bisher nichts bekannt.



Wir fanden nun, daß die Umsetzung von Bis(cyclooctadien)nickel(0) mit Benzoylmethylen-triphenylphosphoran und Trimethylmethylenphosphoran in Toluol einen hochaktiven Homogenkatalysator für die Polymerisation von Ethen liefert, dessen spektroskopische Daten mit der Struktur 3 vereinbar sind; formal ist 3 durch oxidative



cod: Cyclooctadien

Addition der  $\text{Ph}_3\text{P}$ -Gruppierung des stabilisierten Ylids und nucleophiler Angriff des Carbonylsauerstoffatoms sowie von  $\text{Me}_3\text{PCH}_2$  an Ni entstanden. Der Reaktionsverlauf

läßt sich  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch verfolgen. Nach wenigen Minuten ist ein Produkt entstanden, das im  $^1\text{H}$ -entkoppelten  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zwei Dubletts ( $J=7\text{ Hz}$ ) zeigt (Abb. 1a); die Zuordnung der Signale gelang anhand der Analyse des nicht-entkoppelten Spektrums (Abb. 1b). Durch Einengen der Lösung läßt sich ein gelber Feststoff isolieren, dessen Elementaranalyse mit der Zusammensetzung von 3 im Einklang ist.

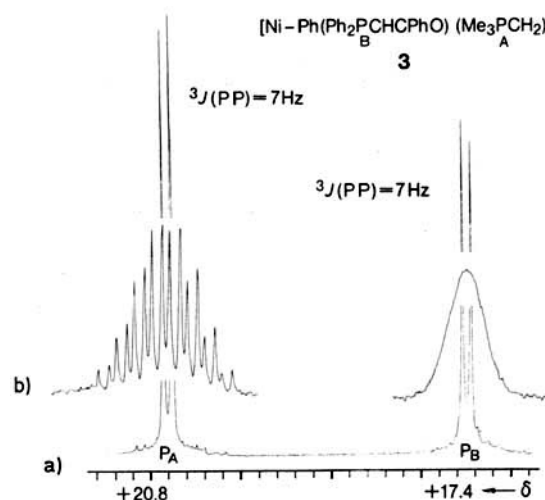


Abb. 1.  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum des Ylidkomplexes 3 ( $[\text{D}_6]$ Benzol, Raumtemperatur). a)  $^1\text{H}$ -Breitband-entkoppelt; b) nicht entkoppelt.

In Toluol ist 3 bis ca. 90°C stabil (NMR). Massenspektrometrisch sind oberhalb 130°C  $M^+$  sowie charakteristische Fragmente zu registrieren<sup>[5]</sup>. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 3 sind die Resonanzen der Methylenprotonen aufgrund der Nickel-Komplexierung tieffeldverschoben ( $\delta=0.65$ ; im freien Ylid<sup>[6]</sup>:  $\delta=-0.78$ ). Ihre Doppeldublett-Struktur (13.1/5.4 Hz)<sup>[7]</sup> erklärt sich durch Wechselwirkung der beiden Protonen mit zwei verschiedenen P-Atomen. Die  $^2J(\text{PH})$ -Kopplung im Carbonyl-stabilisierten Liganden beträgt nur <0.5 Hz; derartig kleine Werte sind typisch für freie und komplexierte Phosphane.

Tabelle 1.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten [a-d] von 3. Kopplungskonstanten in Hz.

	Me	Intakter Ylidligand $\text{CH}_2$		C-i	C-o	Ni-Ph-Gruppe C-m	C-p
$\delta^{13}\text{C}$	14.5 (15.4)	7.2 (7.3)	$\delta^{13}\text{C}$	156.5 (156.1)	125.4 (125.2)	[c] (128.9)	120.7 (120.3)
$^1J(\text{PC})$	54 (55)	31 (31)	$^2J(\text{PC})_{\text{Ni}}$ [e]	31 (31)	[d] ([d])	[c] ([d])	[d] ([d])
$^2J(\text{PC})_{\text{trans}}$ [e]	— (—)	64 (65)	$^1J(\text{CH})$	—	154	[c]	157
$^1J(\text{CH})$	130	129					

	C-4	C-3	C-2	C-1	PO-Chelat-Ligand C-α	C-β	C-γ	C-δ	C-ε	C-φ
$\delta^{13}\text{C}$	139.1 (138.8)	[c] (128.0)	133.0 (132.8)	136.3 (135.9)	78.9 (78.9)	182.5 (182.1)	140.5 (139.9)	[c] (127.2)	[c] (128.1)	[c] (128.0)
$^nJ(\text{PC})$	3 (4)	[c] (3)	16 (10)	44 (42)	52 (52)	26 (25)	13 (13)	[c] ([d])	[c] ([d])	[c] ([d])
$^1J(\text{CH})$	153	[c]	161	—	163	—	—	[c]	[c]	[c]

[a]  $10^{-1}\text{ M}$  in  $\text{C}_6\text{D}_6/\text{TMS}$  int. [b]  $10^{-1}\text{ M}$  in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{TMS}$  int., Werte in Klammern. [c] Durch Lösungsmittel-Signale verdeckt. [d] Nicht aufgelöst. [e] Ni quadratisch-planar koordiniert.

Das hochaufgelöste  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt, wie für **3** erwartet, sechzehn Signale, welche zum Teil aufgrund von  $^{31}\text{P}$ - $^{13}\text{C}$ -Kopplungen aufgespalten sind (Tabelle 1). Das Ni-gebundene Ylid-C-Atom ist das am stärksten abgeschirmte des Moleküls ( $\delta = 7.2$ ). Auffällig ist auch hier die Doppeldublett-Aufspaltung. Durch einen Vergleich mit anderen Ylid-Metallkomplexen<sup>[1,8]</sup> läßt sich die kleinere 31Hz-Kopplung  $^1J$  zuordnen; die 64Hz-Kopplung führen wir auf die spezielle *trans*-Anordnung von Ylid- und Phosphanligand am quadratisch-planar koordinierten Nickel zurück.  $^1J(\text{CH})$  (129 Hz, aus dem nicht-entkoppelten  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum) spricht für eine Pyramidalisierung des Ylid-C-Atoms<sup>[1d,f,8]</sup> durch Koordination an das Ni-Atom. Die Lage der Signale der *o*- und *p*-C-Atome der Ni-gebundenen Phenylgruppe (Tabelle 1) ist charakteristisch für eine Phenylgruppe, die an ein elektronenreiches Zentrum gebunden ist (Benzyl-Grignard-Verbindung<sup>[9]</sup>, Benzylidenphosphorane<sup>[10]</sup>). C- $\alpha$  ist laut  $^1J(\text{CH})$  (163 Hz) auch nach Komplexbildung trigonal-planar.

Die Doppelbindung in **3** ist stark polarisiert. Das Signal des eine negative Partialladung tragenden C- $\alpha$ -Atoms ( $\delta = 78.9$ ) ist gegenüber denen „normaler“  $\text{sp}^2$ -hybridisierter C-Atome ( $\delta = 128$ ) hochfeldverschoben. Das Signal von C- $\beta$  ist entsprechend stark tieffeldverschoben ( $\delta = 182.5$ ). Die Vergleichswerte für Benzoylmethylen-triphenylphosphoran betragen  $\delta = 50$  bzw.  $185$ <sup>[10]</sup>.

Der Ylidkomplex **3** oligomerisiert Ethen bei 10 bar und 90 °C mit einer Aktivität von ca.  $0.5 \cdot 10^5$  mol Ethen pro mol **3**. Das gebildete Polyethen ist höhermolekular als das mit **1** erhaltene. Wir haben ferner die Ylidkomplexe **4** synthetisiert und auf ihre Eignung als Katalysatoren für die Ethen-Polymerisation geprüft. Dabei zeigte sich eine Substituentenabhängigkeit der Katalysatoraktivität: Diese steigt bei Abwandlung des Chelatliganden vom Formyl- über das Acetyl- zum Benzoyl-Derivat (**4a-c**). Die Aktivität des Katalysators ist auch durch Variation des intakten Ylidliganden beeinflussbar; dies demonstrieren die Komplexe **4d-f**, deren Aktivität mit abnehmender erster Ionisierungsenergie des Ylids ( $IE_1$  von  $\text{Me}_3\text{PCH}_2 = 6.81$ , von  $\text{Ph}_3\text{PCH}_2 = 6.62$  und von  $\text{Me}_3\text{PCHPh}$  als Modell für den Ylidligand in **4f**  $= 6.19$  eV) steigt. Dementsprechend bestimmt in solchen Katalysatoren die Metall-Ylid-Bindung die Lage der höchsten besetzten Molekülorbitale – des Metall-d- und des Metall-Kohlenstoff-lokalisierten Orbitals – und damit die (Re)Aktivität der Komplexe.

$[\text{NiPh}(\text{Ph}_2\text{PCHCHO})(\text{Me}_3\text{PCH}_2)]$	<b>4a</b>
$[\text{NiPh}(\text{Ph}_2\text{PCHCMeO})(\text{Me}_3\text{PCH}_2)]$	<b>4b</b>
$[\text{NiPh}(\text{Ph}_2\text{PCHCPhO})(\text{Me}_3\text{PCH}_2)]$	<b>4c</b>
$[\text{NiPh}(\text{Ph}_2\text{PCHCMeO})(\text{Me}_3\text{PCH}_2)]$	<b>4d</b>
$[\text{NiPh}(\text{Ph}_2\text{PCHCMeO})(\text{Ph}_3\text{PCH}_2)]$	<b>4e</b>
$[\text{NiPh}(\text{Ph}_2\text{PCHCMeO})(i\text{Pr}_3\text{PCHPh})]$	<b>4f</b>

#### Arbeitsvorschrift

**3:** 50 mmol Bis(cyclooctadien)nickel(0) in ca. 250 mL wasserfreiem, Stickstoff-gesättigtem Toluol werden unter Inertgas mit äquivalenten Mengen von Benzoylmethylen-triphenylphosphoran und Trimethyl-methylenphosphoran gemischt. Unter intensivem Rühren bei Raumtemperatur entsteht eine dunkelgelb-braune Lösung, die man ca. 1 h auf 40 bis 60 °C erwärmt. Nach anschließender Schlenk-Filtration wird die Lösung im Vakuum auf die Hälfte eingeeengt. Beim Abkühlen auf 0 bis -20 °C bildet sich eine erste Fraktion gelber Kristalle, die durch Schlenk-Filtration isoliert, mit Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Mit dem Filtrat wird entsprechend verfahren; die ersten drei kristallinen Fraktionen liefern bereits ca. 90% des reinen Nickel-Ylid-Komplexes. Verunreinigte Fraktionen lassen sich durch Umkri-

stallisieren z. B. aus Toluol/Hexan reinigen. Fp = 117–120 °C (Zers.).  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , TMS int.):  $\delta = 0.65$  (dd,  $^2J(\text{PH}) = 13.1$ ,  $^3J(\text{PH}) = 5.4$  Hz, 2H), 1.56 (d,  $^2J(\text{PH}) = 13.9$  Hz, 9H), 4.93 (br.,  $^2J(\text{PH}) < 0.5$  Hz, 1H), 6.56–7.83 (m, 20H).

Polymerisation von Ethen mit **4f** als Katalysator: 2 mmol **4f** in 250 mL Toluol werden unter Ausschluß von Luft und Wasser in den 4 L Toluol enthaltenden Autoklaven bei 80 °C und 10 bar Ethen parallel zum Ethenverbrauch gepumpt. Nach ca. 1 h läßt man abkühlen, entspannt den Autoklaven und isoliert das feste Polyethen (PE). Im Filtrat identifiziert man gaschromatographisch  $(\text{C}_2\text{H}_4)_n$  für  $n = 2$  bis etwa 20. Durch Einengen ermittelt man den Oligomerenanteil, wobei niedrigsiedende Anteile unberücksichtigt bleiben. Das Polymer besteht aus Monoolefinen mit über 90% endständiger Doppelbindung und hoher Linearität (Verhältnis von  $-\text{CH}_3/-\text{CH}=\text{CH}_2 \approx 1$  aus IR). Gesamtausbeute: 1366 g (5% Oligomere); Katalysator-Aktivität: 24393 mol umgesetztes Ethen pro mol Nickel; Fp(PE)  $\approx 116$  °C; Grenzviskosität des PE in Tetralin bei 120 °C: 0.11 dL/g.

Eingegangen am 16. Januar,

in veränderter Fassung am 9. April 1985 [Z 1136]

CAS-Registry-Nummern:

**4f:** 905-69-21-4;  $\text{Ph}_3\text{PCHCPhO}$ : 859-65-4;  $\text{Me}_3\text{PCH}_2$ : 14580-91-7;  $(\text{C}_2\text{H}_4)_n$ : 9002-88-4;  $\text{Ni}(\text{cod})_2$ : 33221-58-8.

- [1] a) K. A. Ostoja Starzewski, H. tom Dieck, K. D. Franz, F. Hohmann, *J. Organomet. Chem.* **42** (1972) C35; b) K. A. Ostoja Starzewski, H. tom Dieck, H. Bock, *J. Organomet. Chem.* **65** (1974) 311; c) K. A. Ostoja Starzewski, H. Bock, H. tom Dieck, *Angew. Chem.* **87** (1975) 197; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **14** (1975) 173; d) K. A. Ostoja Starzewski, M. Feigel, *J. Organomet. Chem.* **93** (1975) C20; e) K. A. Ostoja Starzewski, W. Richter, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **109** (1976) 473; f) K. A. Ostoja Starzewski, H. tom Dieck, *Phosphorus* **6** (1976) 177; g) K. A. Ostoja Starzewski, H. Bock, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 8486; h) E. E. Astrup, A. M. Bouzga, K. A. Ostoja Starzewski, *J. Mol. Struct.* **51** (1979) 51; i) K. A. Ostoja Starzewski, H. tom Dieck, *Inorg. Chem.* **18** (1979) 3307; j) K. A. Ostoja Starzewski, M. Feigel, J. Rieser, *Phosphorus Sulfur* **18** (1983) 448.
- [2] a) W. Keim, F. H. Kowaldt, R. Goddard, C. Krüger, *Angew. Chem.* **90** (1978) 493; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **17** (1978) 466; b) vgl. W. Keim, A. Behr, B. Limbächer, C. Krüger, *ibid.* **95** (1983) 505 bzw. **22** (1983) 503; *Angew. Chem. Suppl.* **1983**, 655.
- [3] H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **95** (1983) 980; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 907.
- [4] W. C. Kaska, *Coord. Chem. Rev.* **48** (1983) 1; vgl. [1a, f, i].
- [5] Für  $^{58}\text{Ni}$ :  $m/z$  528 ( $M^+$ ), 438 [ $\text{Ni}(\text{Ph}_3\text{PCHCPhO})^+$ ], 91 [ $\text{Me}_3\text{PCH}_2 \cdot \text{H}^+$ ], 77 [ $\text{C}_6\text{H}_5^+$ ].
- [6] H. Schmidbaur, W. Buchner, D. Scheutzw, *Chem. Ber.* **106** (1973) 1251.
- [7] Die PH-Kopplungskonstanten des Trimethyl-methylenphosphoran-Liganden in **3** haben nach selektiven Homo-Entkopplungsexperimenten gleiches Vorzeichen. Mit -13.2 (P-CH<sub>3</sub>) und -13.1 Hz (P-CH<sub>2</sub>) sind sie charakteristisch für vierfach koordinierten Phosphor, welcher an näherungsweise  $\text{sp}^3$ -hybridisierte Kohlenstoffatome gebunden ist [8].
- [8] a) F. Heidenreich, A. Mollbach, G. Wilke, H. Dreeskamp, E. G. Hoffmann, G. Schroth, K. Seevogel, W. Stempfel, *Isr. J. Chem.* **10** (1972) 293; b) K. Hildenbrand, H. Dreeskamp, *Z. Naturforsch. B* **28** (1973) 126.
- [9] D. Leibfritz, B. O. Wagner, J. D. Roberts, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **763** (1972) 173.
- [10] a) G. Fronza, P. Bravo, C. Ticozzi, *J. Organomet. Chem.* **157** (1978) 299; b) T. A. Albright, M. D. Gordon, W. J. Freeman, E. E. Schweizer, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 6249.

## 2,3-Dilithio-1,3-butadiene durch Addition von Lithium an Butatriene\*\*

Von Adalbert Maercker\* und Ralf Dujardin

Professor Günther Wilke zum 60. Geburtstag gewidmet

Bei der Deuteriolyse von (Dilithiomethylen)cyclohexan **5a**<sup>[2]</sup>, das durch Quecksilber-Lithium-Direktaustausch aus

[\*] Prof. Dr. A. Maercker, Dipl.-Chem. R. Dujardin  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Adolf-Reichwein-Straße, D-5900 Siegen

[\*\*] Polyolithiumorganische Verbindungen. 4. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. R. D. dankt der Studienstiftung des Deutschen Volkes für ein Promotionsstipendium. - 3. Mitteilung: [1].