

Das hochaufgelöste $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt, wie für **3** erwartet, sechzehn Signale, welche zum Teil aufgrund von ^{31}P - ^{13}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^[1,8] 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}C -NMR-Spektrum) spricht für eine Pyramidalisierung des Ylid-C-Atoms^[1d,f,8] 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^[9], Benzylidenphosphorane^[10]). C- α 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- α -Atoms ($\delta = 78.9$) ist gegenüber denen „normaler“ sp^2 -hybridisierter C-Atome ($\delta = 128$) hochfeldverschoben. Das Signal von C- β ist entsprechend stark tieffeldverschoben ($\delta = 182.5$). Die Vergleichswerte für Benzoylmethylen-triphenylphosphoran betragen $\delta = 50$ bzw. 185 ^[10].

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 Me_3PCHPh 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.

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

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.). ^1H -NMR (CD_2Cl_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) ≈ 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; Me_3PCH_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}Ni : m/z 528 (M^+), 438 [$\text{Ni}(\text{Ph}_3\text{PCHCPhO})^+$], 91 [$\text{Me}_3\text{PCH}_2 \cdot \text{H}^+$], 77 [C_6H_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–CH₃) und –13.1 Hz (P–CH₂) sind sie charakteristisch für vierfach koordinierten Phosphor, welcher an näherungsweise 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

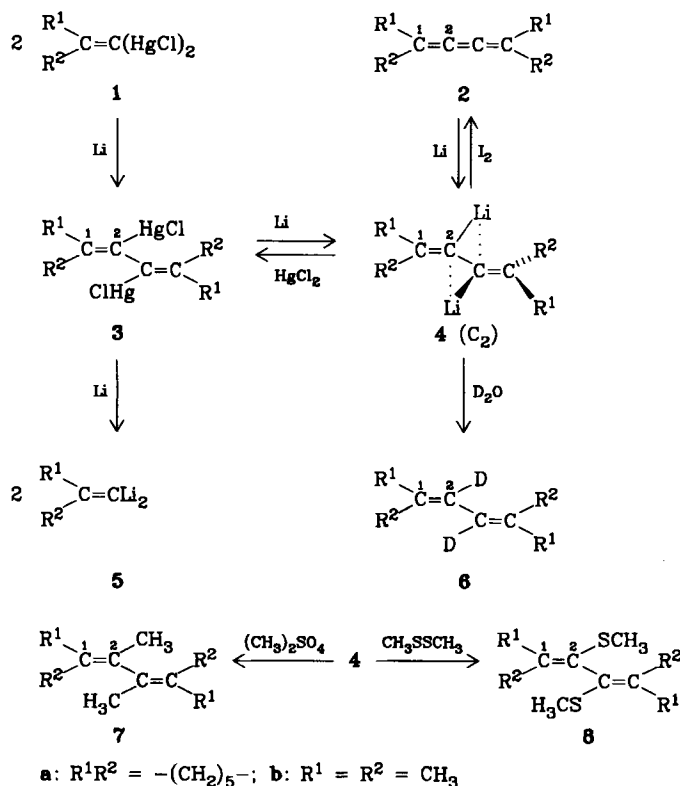
Professor Günther Wilke zum 60. Geburtstag gewidmet

Bei der Deuteriolyse von (Dilithiomethylen)cyclohexan **5a**^[2], 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].

1a dargestellt worden war, erhielten wir als Nebenprodukt oft bis zu 7% des Butadien-Derivats **6a**^[3]. Dies sprach für das Auftreten des 2,3-Dilithio-1,3-butadien-Derivats **4a**, das sich aus der Quecksilberverbindung **3a** gebildet haben konnte. Daß **3a** tatsächlich eine Zwischenstufe bei der Umwandlung von **1a** in **5a** ist, konnte gezeigt werden, als man die Reaktion nach 10 min unterbrach: **3a**^[4] war in 95% Ausbeute entstanden und konnte mit weiterem Lithiumpulver zu **5a** gespalten werden. Als Nebenprodukt bildete sich **4a** in bis zu 8% Ausbeute.



Um ein solches 2,3-Dilithio-1,3-butadien **4** auf unabhängigen Weg darzustellen, haben wir versucht, Lithium an die mittlere Doppelbindung des leicht zugänglichen Tetramethylbutatriens **2b**^[5] anzulagern. In der Tat entstand dabei **4b** in 97% Ausbeute^[6,7]. Zur Charakterisierung dienten die Deuteriolyse zu **6b** (Ausb. 86%)^[8], die Umsetzung mit Quecksilber(II)-chlorid zu **3b** (Ausb. 70%)^[9] sowie die Rückbildung von **2b** mit Iod (Ausb. 75%)^[10].

Hinweise auf eine doppelt überbrückte Struktur **4b** oder entsprechend aufgebaute Assoziate ergeben sich aus dem ¹³C-NMR-Spektrum (100.6 MHz)^[11] der mit ⁶Li markierten Verbindung: Die beiden α-C-Atome (C-2) bilden bei -100°C in [D₈]Tetrahydrofuran ein Quintett, δ(¹³C)=188.7, ¹J(⁶Li, ¹³C)=6.7 Hz. Eine zweite Spezies der Verbindung **4b** ist ebenfalls in der Lösung nachweisbar und liefert für C-2 nur ein breites, nicht aufgelöstes Signal bei δ(¹³C)=187.9. Auch alle anderen ¹³C-NMR-Signale

treten mit nahezu gleicher Intensität doppelt auf: das Singulett der β-C-Atome (C-1), δ(¹³C)=109.2, 100.9, sowie die Signale der paarweise verschiedenen Methylgruppen, δ(¹³C)=32.0, 29.6, 23.4, 22.0 (R¹, R²). Mit den ¹³C-NMR-spektroskopischen Befunden in Einklang wäre auch eine nicht-verbrückte, dimere Struktur^[12]. Eine Röntgen-Strukturanalyse der aus Diethylether schön kristallisierenden Verbindung **4b** sowie ab-initio-Rechnungen sind im Gange^[13].

2,3-Dilithio-1,3-butadiene **4** sind jedoch nicht nur von theoretischem Interesse, sondern haben auch ein beachtliches Synthesepotential. So erhält man aus **4b** mit Dimethylsulfat Hexamethylbutadien **7b** (Ausb. 80%)^[14] und mit Dimethyldisulfid das 2,3-Bis(methylthio)-1,3-butadien-Derivat **8b** (Ausb. 75%)^[15]. Interessanterweise ist **4b** gegenüber Lithium im Überschuß beständig. Erst nach Zugabe von Quecksilber(II)-chlorid wird es zu 1,1-Dilithio-2-methylpropen **5b** gespalten.

Eingegangen am 13. Februar,
ergänzt am 22. März 1985 [Z 1167]

CAS-Registry-Nummern:

2b: 2431-31-4 / **3a**: 96445-46-4 / **3b**: 96445-42-0 / **4b**: 96445-43-1 / **5b**: 57012-92-7 / **6a**: 96445-44-2 / **6b**: 96445-45-3 / **7b**: 1114-06-3 / **8b**: 74152-98-0 / HgCl₂: 7487-94-7 / Li: 7439-93-2.

- [1] A. Maercker, M. Theis, *Angew. Chem.* 96 (1984) 990; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 995.
- [2] A. Maercker, R. Dujardin, *Angew. Chem.* 96 (1984) 222; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 224.
- [3] **6a**: ¹³C-NMR (20.1 MHz, CDCl₃): δ=140.0 (C-1), 116.8 (¹J(¹³C,D)=23.1 Hz, C-2), 37.4, 31.2, 28.6, 28.4, 27.5 (R¹, R²).
- [4] **3a** war für NMR-Messungen zu wenig löslich; es wurde massenspektrometrisch charakterisiert. MS (70 eV): m/z 662 (M⁺, 0.3%), 460 (M⁺-Hg, 3.7), 426 (M⁺-HgCl, 4.2), 331 (0.5 M⁺, 2.4), 202 (Hg, 100), 187 (M⁺-2 HgCl-H, 6.2), 94 (C₇H₁₀, 31). Von den Quecksilber-Clustern ist jeweils nur der höchste Peak angegeben.
- [5] W. Krestinski, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 59 (1926) 1930.
- [6] Tetraphenylbutatrien lagert Alkalimetalle bekanntlich unter 1,4-Addition an: A. Zweig, A. K. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 84 (1962) 3278; R. Nahon, A. R. Day, *J. Org. Chem.* 30 (1965) 1973. Auch bei der Deprotonierung von 1,4-Diphenyl-2-butin durch Butyllithium/Tetramethylethylenediamin (TMEDA) bleibt die Butinstruktur weitgehend erhalten. Die nach MNDO-Rechnungen zu erwartende nahezu orthogonale bisallylische Geometrie wurde durch Röntgen-Strukturanalyse an 1,4-Dilithio-1,4-diphenyl-2-butin·2 TMEDA bestätigt: D. Wilhelm, *Dissertation*, Universität Erlangen-Nürnberg 1984; D. Wilhelm, H. Dietrich, P. von R. Schleyer, noch unveröffentlicht.
- [7] *Allgemeine Arbeitsvorschrift*: Zu 1.4 g (200 mmol) Lithiumpulver (2% Natrium), suspendiert in 15 mL wasserfreiem Diethylether, tropft man unter Argon 50 mmol **2**, gelöst in 35 mL Diethylether, und zwar so rasch, daß der Ether gelinde siedet. Nach 1 h filtriert man vom überschüssigen Lithium ab und bestimmt den Gehalt an **4** durch Doppeltitration nach Gilman et al. [16]; Ausbeute > 95%.
- [8] **6b**: ¹³C-NMR (20.1 MHz, CDCl₃): δ=131.9 (C-1), 121.0 (¹J(¹³C,D)=23.0 Hz, C-2), 26.1, 18.0 (R¹, R²).
- [9] **3b**: ¹³C-NMR (20.1 MHz, [D₆]DMSO/C₂H₅OH): δ=150.0 (C-2), 133.7 (C-1), 20.5, 18.5 (R¹, R²).
- [10] **2b**: ¹³C-NMR (20.1 MHz, CDCl₃): δ=153.1 (C-2), 107.4 (C-1), 23.8 (R¹, R²).
- [11] Wir danken Prof. Dr. H. Günther und Dr. P. Schmitt für die Messungen sowie für die Diskussion der vorläufigen Ergebnisse. Genaue Analyse der ¹H-, ¹³C- und ⁶Li-NMR-Spektren: H. Günther, P. Schmitt, R. Dujardin, A. Maercker, noch unveröffentlicht.
- [12] Vgl. D. Seebach, R. Hässig, J. Gabriel, *Helv. Chim. Acta* 66 (1983) 308; R. Hässig, D. Seebach, *ibid.* 66 (1983) 2269.
- [13] A. Maercker, R. Dujardin, B. Engelen, W. Buchmeier, R. Seeger, noch unveröffentlicht.
- [14] **7b**: Kp=85-86°C/100 mbar; ¹³C-NMR (20.1 MHz, CDCl₃): δ=131.6 (C-1), 123.6 (C-2), 20.7, 19.1 (R¹, R²), 16.9 (CH₃).
- [15] **8b**: Kp=102-103°C/10 mbar; ¹³C-NMR (20.1 MHz, CDCl₃): δ=132.3 (C-1), 125.8 (C-2), 22.3, 20.6 (R¹, R²), 14.3 (SCH₃).
- [16] H. Gilman, A. H. Haubein, *J. Am. Chem. Soc.* 66 (1944) 1515.