

charakterisiert; davon seien hier in Tabelle 2 die für die *cis-trans*-Zuordnung wichtigen  $^1\text{H}$ -NMR-Daten wiedergegeben.

Eingegangen am 3. April,  
ergänzte Fassung am 1. Juli 1987 [Z 2179]

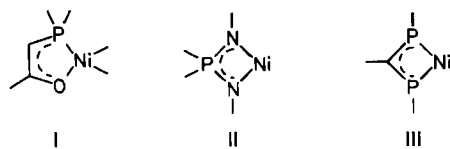
- [1] O. Diels, K. Alder, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 460 (1928) 98.
- [2] Übersicht: J. Sauer, R. Sustmann, *Angew. Chem.* 92 (1980) 773; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 779.
- [3] Am häufigsten zitiert wird das Beispiel von Mark [4], daß (*E*)-1,2-Dichlorethylen mit Hexachlorcyclopentadien überwiegend ein Addukt mit *cis*-ständigen Chlorsubstituenten liefert. Mark hat allerdings in einer späteren Arbeit [5] dieses Ergebnis stark relativiert. Zu weiteren Beispielen stereospezifischer Diels-Alder-Reaktionen vgl. [6–9].
- [4] V. Mark, *J. Org. Chem.* 39 (1974) 3179.
- [5] J. B. Lambert, C. D. McLaughlin, V. Mark, *Tetrahedron* 32 (1976) 2075; siehe dort insbesondere Fußnote 8.
- [6] L. M. Stephenson, R. V. Gemmer, S. Current, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 5909.
- [7] P. D. Bartlett, J. J.-B. Mallet, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 143.
- [8] G. Huybrechts, B. van Mele, *Int. J. Chem. Kinet.* 10 (1978) 1183.
- [9] P. Magnus, C. Walker, P. R. Jenkins, K. A. Menear, *Tetrahedron Lett.* 27 (1986) 651.
- [10] R. Huisgen, G. Mloston, E. Langhals, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 6401.
- [11] D. Jacob, H.-P. Niedermann, H. Meier, *Tetrahedron Lett.* 27 (1986) 5703, zit. Lit.
- [12] M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 4907.
- [13] Vgl. auch V. Bonačić-Koutecký, J. Koutecký, J. Michl, *Angew. Chem.* 99 (1987) 216; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 170.
- [14] Y. Ito, M. Nakatsuka, T. Saegusa, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 7609.

## Ein neuer 1,3-Diphosphaallylnickel-Komplex für die Ethen-Polymerisation

Von Wilhelm Keim\*, Rolf Appel\*, Stefan Gruppe und Falk Knoch\*

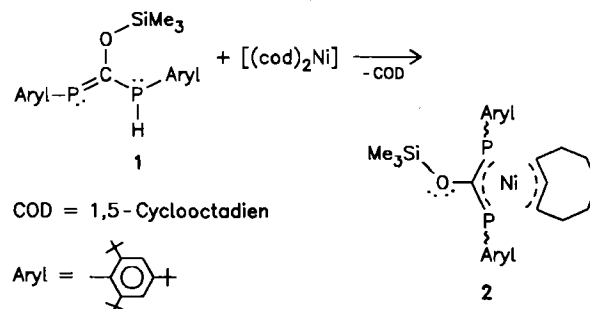
Professor Friedrich Asinger zum 80. Geburtstag gewidmet

Der Einfluß von Chelatliganden in der homogenkatalytischen C-C-Verknüpfung mit Übergangsmetallverbindungen ist wenig untersucht. Man weiß lediglich, daß mit zweizähnigen Chelatliganden bemerkenswerte Steuerungseffekte zu erzielen sind<sup>[1]</sup>. Dabei spielt die Chelatringgröße eine wichtige Rolle: Beispielsweise oligomerisieren PO-Komplexe I Ethylen selektiv zu  $\alpha$ -Olefinen (SHOP-Prozeß)<sup>[2]</sup>.



Mit Aminobis(imino)phosphoran-Komplexen II konnten nach einem neuartigen Mechanismus  $\alpha$ -Olefine in  $\alpha,\omega$ -Verknüpfung polymerisiert werden<sup>[3]</sup>. Wie die Röntgenstrukturanalyse von II belegt, enthält der Komplex einen viergliedrigen Ring, in dem drei Elektronen  $\eta^3$ -allylartig verteilt sind. Zum besseren Verständnis von Ligandeneigenschaften und zum Auffinden neuer C-C-Verknüpfungswege erschien es interessant, Phosphaalken-Komplexe wie

III in unsere Untersuchungen einzubeziehen, denn es war bekannt, daß Phosphaalkene als  $\eta^3$ -1,3-Diphosphaallyl-Chelatliganden fungieren können<sup>[4]</sup>.



Die Umsetzung von Bis(1,5-cyclooctadien)nickel mit dem 1,3-Diphosphapropen 1 in Toluol ergibt einen Katalysator, der in situ bei 70–100°C und 30 bar Ethen zu linearem Polyethylen ( $M_n \approx 0.8 \cdot 10^6$ ) polymerisiert. IR-Untersuchungen zeigen, daß weitgehend endständige Doppelbindungen vorliegen. Es werden Aktivitäten von > 1000 mol Ethen pro mol Nickel pro Stunde erreicht. Bei Propen konnte keine Katalyse beobachtet werden. Die stöchiometrische Reaktion von Bis(1,5-cyclooctadien)nickel mit 1 ergibt den Komplex 2, der gleichfalls die Ethen-Polymerisation katalysiert. Eine Kristallstrukturanalyse von 2 (Abb. 1) ergab das Vorliegen einer  $\eta^1, \eta^2$ -Koordination des 1,3-

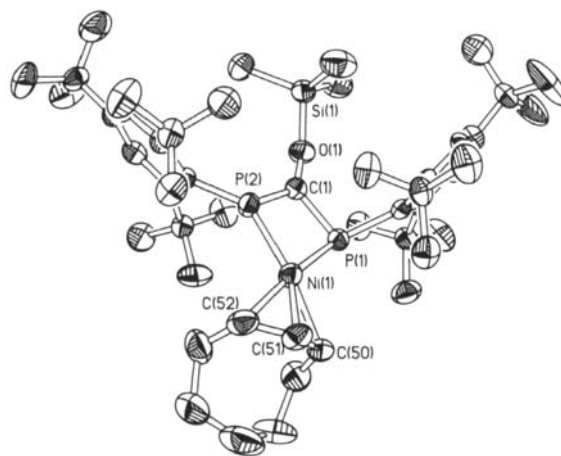
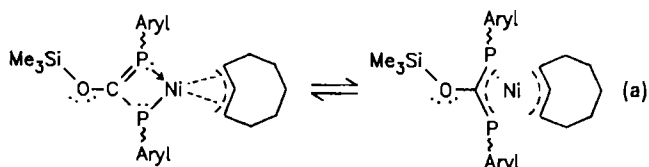


Abb. 1. Struktur des Komplexes 2 im Kristall. Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a = 1038.8(2)$ ,  $b = 1411.7(3)$ ,  $c = 1886.4(5)$  pm,  $\alpha = 73.26(2)^\circ$ ,  $\beta = 77.17(2)^\circ$ ,  $\gamma = 71.09(2)^\circ$ ,  $V = 2481(1) \times 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.10$  g/cm<sup>3</sup>. Lösung der Struktur mit Direkten Methoden (SHELXTL); 11 060 asymmetrische Daten, 5747 beobachtet mit  $F > 4\sigma(F)$ , 556 Parameter.  $R = 0.074$ ,  $R_w = 0.056$ . Wichtige Abstände [pm]: P(1)–C(1) 178, P(2)–C(1) 171, P(1)–Ni 227, P(2)–Ni 221, C(50)–Ni 205, C(51)–Ni 198, C(52)–Ni 211, C(50)–C(51) 139, C(51)–C(52) 139. Wichtige Winkel [°]: P(1)–Ni–P(2) 74.6, P(1)–Ni–C(52) 170.8, P(2)–Ni–C(51) 148.7, P(2)–Ni–C(50) 164.1, P(1)–Ni–C(50) 101.0, P(1)–Ni–C(51) 136.1, P(2)–Ni–C(52) 111.1, C(50)–C(51)–C(52) 122.1. – Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52489, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Diphosphapropen-Liganden. Hierfür sprechen die unterschiedlichen P-C- und P-Ni-Abstände und die Aryl-P-C-Winkel. In Lösung enthält 2 den spektroskopischen Daten ( $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR)<sup>[5]</sup> zufolge einen  $\eta^3$ -1,3-Diphosphaallyl-Liganden, so daß postuliert werden kann, daß Gleichgewicht (a) vorliegt.

[\*] Prof. Dr. W. Keim, S. Gruppe  
Institut für Technische Chemie und Petrochemie  
der Technischen Hochschule  
Worringer Weg 1, D-5100 Aachen  
Prof. Dr. R. Appel, Dr. F. Knoch  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1



### Arbeitsvorschrift

Alle Arbeiten wurden unter Argon durchgeführt. **2**: 5.6 g (20.35 mmol) [(cod)<sub>2</sub>Ni] und 13.35 g (20.3 mmol) **1** [6] wurden jeweils in 50 mL Toluol gelöst und auf  $-50^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Die Lösungen wurden unter Rühren vereinigt und ca. 15 h bei Raumtemperatur gerührt. Toluol wurde im Vakuum abgezogen und der ölige Rückstand in 10 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen. Nach Filtration wurde das Filtrat bis zur Trübung mit Acetonitril versetzt. In ca. 15 h kristallisierten bei  $-15^{\circ}\text{C}$  4.2 g (32%) **2**.

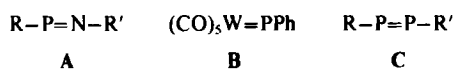
Eingegangen am 6. Mai 1987 [Z 2229]

- [1] a) W. Keim, A. Behr, B. Gruber, B. Hoffmann, F. H. Kowaldt, U. Kürschner, B. Limbäcker, F. P. Sistig, *Organometallics* 5 (1986) 2356; b) W. Keim in T. Keii, K. Soga (Hrsg.): *Catalytic Polymerization of Olefins*, Elsevier, Amsterdam 1986, S. 201.
- [2] W. Keim, *Chem.-Ing.-Tech.* 56 (1984) 850.
- [3] a) W. Keim, R. Appel, A. Storeck, C. Krüger, R. Goddard, *Angew. Chem.* 93 (1981) 91; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 116; b) G. Fink, V. Möhring, *ibid.* 97 (1985) 982 bzw. 24 (1985) 1001.
- [4] a) R. Appel, W. Schuhn, F. Knoch, *Angew. Chem.* 97 (1985) 421; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 419; b) H. H. Karsch, F. H. Koehler, H. U. Reisacher, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 3687; c) M. Yoshifuji, I. Shimo, N. Inamoto, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 2495.
- [5] NMR-Daten:  $^1\text{H}$ -NMR (200 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_{12}$ ):  $\delta = 0.0$  ( $\text{SiMe}_3$ ), 1.0–1.8 (tBu und  $\text{CH}_2$ -Gruppen des Cyclooctenylliganden), 4.35 (äußere allylische CH-Gruppen des Cyclooctenylliganden), 5.35 (mittelständige allylische CH-Gruppe), 7.3–7.8 (Aryl-H). –  $^{13}\text{C}$ -NMR (67.88 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_{12}$ ):  $\delta = 5.4$  ( $\text{SiMe}_3$ ), 18–33 (tBu und  $\text{CH}_2$ -Gruppen des Cyclooctenylliganden), 66.0 (äußere allylische C-Atome des Cyclooctenylliganden), 100.7 (mittleres allylisches C-Atom des Cyclooctenylliganden), 116–151 (C-Atome des Arylrests und C1).
- [6] R. Appel, P. Fölling, B. Josten, M. Siray, V. Winkhaus, F. Knoch, *Angew. Chem.* 96 (1984) 620; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 619.

## [1 + 4]-Cycloaddition eines Diphosphens an Acrolein; Synthese und Struktur eines Dihydro-1,2λ<sup>5</sup>-oxaphosphols mit exocyclischer P=P-Bindung\*\*

Von Lothar Weber\*, Matthias Frebel und Roland Boese

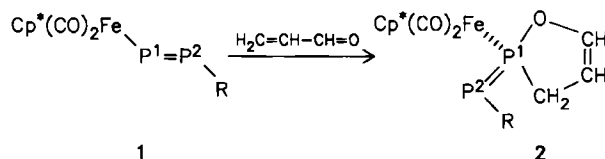
Iminophosphane **A** neigen zur Dimerisierung<sup>[2]</sup> und reagieren mit  $(\text{CF}_3)_2\text{CO}$ <sup>[3]</sup> zu dreigliedrigen Heterocyclen. Auch der Phosphandiyl-Komplex **B** ist zu dieser „carbenartigen“ Reaktion gegenüber Olefinen und Alkinen befähigt<sup>[4]</sup>. Darüber hinaus wurde über die cheletrope [1 + 4]-Cycloaddition von **B** an Zimtaldehyd berichtet<sup>[4]</sup>. Von Diphosphenen **C** war ein solches Verhalten bisher unbekannt. Statt dessen reagieren diese in einer [2 + 4]-Cycloaddition olefinartig mit Dienen<sup>[5]</sup>. Wir berichten hier über die cheletrope [1 + 4]-Cycloaddition des Übergangsmetall-substituierten Diphosphens **1**<sup>[6]</sup> an Acrolein, einen  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyd.



[\*] Prof. Dr. L. Weber, Dipl.-Chem. M. Frebel, Dr. R. Boese  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Universitätsstraße 5–7, D-4300 Essen 1

[\*\*] Übergangsmetall-substituierte Diphosphene, 11. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der chemischen Industrie gefördert. – 10. Mitteilung: [1].

**1** reagiert mit Acrolein (Molverhältnis 1:1) in Benzol bei  $0^{\circ}\text{C}$  zu dem Dihydro-1,2λ<sup>5</sup>-oxaphosphol **2**, das als violetter, diamagnetischer, luftempfindlicher Feststoff isoliert wird. Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signale von **1** werden bei der Cyclisierung kräftig zu hohem Feld verschoben ( $\Delta\delta_{\text{P}1} = 553.9$ ,  $\Delta\delta_{\text{P}2} = 581.7$  ppm). Die Vergrößerung der Kopplungskonstanten  $^1J_{\text{P}1\text{P}2}$  von 594.2 auf 727.5 Hz ist mit einer P=P-Bindung in **2** vereinbar, deren Ylidcharakter jedoch durch die bemerkenswerte Hochfeldverschiebung von P2 ( $\delta = -28.2$ ) angezeigt wird<sup>[7]</sup>.



$\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$ ,  $\text{R} = 2,4,6\text{-}t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2$

Das  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]$ -Fragment von **2** gibt sich im IR-Spektrum (Pentan) durch zwei starke Banden bei 2018 und  $1966\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen. Die Röntgenstrukturanalyse von **2**<sup>[8]</sup> zeigt, daß das Ring-P-Atom P1 tetraedisch verzerrt koordiniert und Teil eines Dihydrooxaphosphols ist (Abb. 1).

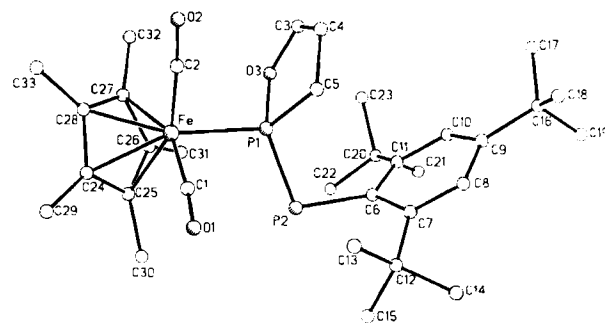


Abb. 1. Struktur von **2** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel  $^{\circ}$ : Fe-P1 224.3(2), Fe-C1 175.0(6), Fe-C2 174.7(6), P1-P2 206.4(2), P1-O3 170.3(5), P1-C5 185.2(7), P2-C6 185.0(5), O1-C1 113.9(7), O2-C2 114.3(8), O3-C3 138.8(11), C3-C4 126.8(12), C4-C5 145.5(11); Fe-P1-P2 111.2(1), Fe-P1-O3 105.9(2), Fe-P1-C5 114.2(2), O3-P1-C5 92.0(3), P1-P2-C6 100.3(2).

Der P1-P2-Abstand in **2** ist mit 206.4(2) pm gegenüber dem in **1** (202.7(1) pm) deutlich größer. Anders als bei **1** liegt C6 in **2** nicht mit Fe, P1 und P2 in einer Ebene, sondern ist um 0.485 Å aus dieser in Richtung C5 herausgedreht (Torsionswinkel Fe, P1, P2, C6 =  $164.6^{\circ}$ ). Der Dihydrooxaphospholring ist um die Achse O3-C5 leicht gefaltet (Diederwinkel  $169.7^{\circ}$ ); er steht nahezu orthogonal zur Ebene Fe, P1, P2 (Interplanarwinkel  $94.5^{\circ}$ ). In  $\text{P}_2\text{H}_2$  haben  $n_+$ - und  $\pi$ -Orbital ähnliche Energie<sup>[9]</sup>. Durch die Einführung eines hochnucleophilen Übergangsmetallfragments wird das Energieniveau des  $n_+$ -Orbitals relativ zum  $\pi$ -MO offenbar so kräftig angehoben, daß „carbenartige“ Reaktionen möglich sind<sup>[10]</sup>. Andere Mechanismen zur Bildung von **2** sind denkbar.

### Arbeitsvorschrift

Zu einer Lösung von 1.50 g (2.70 mmol) **1** in 10 mL Benzol tropft man bei  $0^{\circ}\text{C}$  unter kräftigem Rühren 0.7 mL einer Lösung von 2 mL frisch destilliertem Acrolein in 8 mL Benzol (2.95 mmol). Danach wird 2 h bei  $20^{\circ}\text{C}$  gerührt, wobei die rotbraune Lösung tiefviolett wird. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt, und der violette, ölige Rückstand wird in 20 mL Pentan aufgenommen. Es wird filtriert und der Filterkuchen bis zur Farblosigkeit mit Pentan extrahiert. Das Filtrat wird auf ca. 10 mL eingeeengt und