

(R = CH₃)^[16], 2.167 Å in [Cp₂Zr(NC₄H₉)₂] sowie 2.198 Å in [Zr(NC₄H₉)₆]^[2-17]). Sowohl der BH- als auch der ZrH-Abstand entspricht einer H-Brücke (1.25 und 1.35 Å in μ -Aminodiboranen^[18] sowie 1.73–1.88 Å in H-verbrückten Cp₂Zr-Verbindungen^[19]). Die Tetramethylpiperidino-Gruppe ist stark gegen die Vierringebene verdreht: Die C10-N2-C14-Ebene schneidet die Vierringebene in einem Winkel von 77°. Damit in Übereinstimmung steht die relative lange BN2-Bindung mit 1.459 Å, die damit eine Einfachbindung anzeigt^[20].

Der ZrB-Abstand übertrifft um 0.18 Å den für eine kovalente ZrB-Bindung zu erwartenden (2.45 Å). Dies steht im Einklang mit einer Zr–H–B-Mehrzentrenbindung, und die dadurch gegebene ZrB-Wechselwirkung dürfte die gute Abschirmung der Bor-Atome im NMR-Experiment bewirken.

5a enthält somit ein neuartiges Bindungssystem, welches an das eines μ -H-Metallaborans erinnert. Es unterscheidet sich aber von diesem dadurch, daß das Bor-Atom nur dreifach koordiniert vorliegt. Durch Hydrometallierung von 1 (und mutmaßlich auch von anderen Iminoboranen) sind somit N-metallierte Aminoborane zugänglich, deren Strukturchemie neue, interessante bindungstheoretische Aspekte verspricht.

Arbeitsvorschrift

Bis(η^5 -cyclopentadienyl)- μ -hydridozirconium-*tert*-butyl(2,2,6,6-tetramethylpiperidinoboryl)amid-chlorid 5a: Zu einer Suspension von 0.52 g [Cp₂ZrHCl] in 5 mL Toluol tropft man eine Lösung von 0.44 g 1 in 4.4 mL Toluol unter Rühren und Lichtausschluß. Nach 24 h zeigt die klare Lösung ¹B-NMR-Signale bei δ = 30.2, 21.1 und 18.4 im Verhältnis 15:70:15. Man destilliert das Toluol ab, nimmt den festen Rückstand in wenig Dichlormethan auf und fügt Hexan bis zur Trübung zu. Das bei –15°C auskristallisierte [Cp₂ZrHCl] wird abgetrennt. Aus der Mutterlauge, auf ein Drittel ihres Volumens eingeeengt, erhält man bei –78°C 0.4 g 5a (42%).

Eingegangen am 2. Mai,
veränderte Fassung am 10. Juni 1985 [Z 1285]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

- [1] P. Paetzold, A. Richter, T. Thijssen, S. Württemberg, *Chem. Ber.* 112 (1979) 3811; P. Paetzold, T. von Benningsen-Mackiewicz, *ibid.* 114 (1981) 298; P. Paetzold, C. von Plotho, G. Schmid, R. Boese, B. Schrader, D. Bougeard, U. Pfeiffer, R. Gleiter, W. Schäfer, *ibid.* 117 (1984) 1089.
[2] P. Paetzold, C. von Plotho, *Chem. Ber.* 115 (1982) 2819.
[3] P. Paetzold, C. von Plotho, H. Schwan, H.-U. Meier, *Z. Naturforsch. B39* (1984) 610; A. Brandl, H. Nöth, *Chem. Ber.* 118 (1985) 3759.
[4] P. Paetzold, persönliche Mitteilung 1984.
[5] H. C. Brown, G. Zweifel, *J. Am. Chem. Soc.* 83 (1961) 3834; G. Zweifel, H. Arzoumanian, C. C. Whitney, *ibid.* 89 (1967) 3652; P. C. Wailles, H. Weigold, A. P. Bell, *J. Organomet. Chem.* 27 (1971) 373; D. W. Hart, T. F. Blackburn, J. Schwartz, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 679.
[6] H. Nöth, S. Weber, *Z. Naturforsch. B38* (1983) 1460.
[7] 1 kann hydrosilyliert, hydrostanniert und hydroaluminert werden.
[8] $K_p = 57\text{--}58^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr; NMR (C₆D₆): δ (¹H) = 1.52–1.08 (6H), 1.38 (6H), 1.29 (6H), 1.27 (9H), 4.40 (BH), 3.47 (BH₂); δ (¹³C) = 28.8 (d), 4.4 (t) (1:1); δ (¹³C) = 56.6, 49.6, 37.5, 30.8, 30.1, 25.8, 17.2; IR: 2510 (ν (BH)), 2362, 2350 (ν (BH₂)), 1580 cm^{–1} (ν (BN)). Daneben entstehen (R₃CNBH)_{2,3} (δ (¹³C) = 37.2), tmpH·BH₃ (δ (¹³C) = –20.3, q) μ -tmpB₂H₃ (δ (¹³C) = 26.2, Dublett von Triplets); R = CH₃, tmp = Tetramethylpiperidino-Rest). 2 läßt sich destillativ nicht vollständig von den Nebenprodukten trennen.
[9] $F_p = 72\text{--}73^\circ\text{C}$; NMR (C₆D₆): δ (¹H) = 7.1–6.6 (m, 4H), 1.46 (s, 9H), 1.42 (s, 12H), 1.6–1.3 (m, 6H); δ (¹³C) = 34.7 (HBN₂), $h(1/2) = 430$ Hz; 24.4 (NBO₂), $h(1/2) = 280$ Hz (1:1); δ (¹³C) = 15.76, 31.26, 33.63, 37.03, 52.97, 55.48, 111.42, 121.66, 149.13; IR: 2482 cm^{–1} (ν (BH₂)).
[10] $F_p = 65\text{--}67^\circ\text{C}$; NMR (C₆D₆): δ (¹H) = 1.05 (2H), 1.37 (12H), 1.50 (9H), 1.91 (12H); δ (¹³C) = 48.8 (NBC₂), 35.3 (HBN₂) mit $^1J(^1\text{H}^1\text{B}) = 82$ Hz; δ (¹³C) = 15.86, 23.46, 26.45, 32.25, 33.03, 33.17, 33.87, 37.23, 53.57, 55.91; IR: 2475 cm^{–1} (ν (BH₂)).
[11] H. Beall, C. H. Bushweller, *Chem. Rev.* 73 (1973) 465; Y. F. Beswick, P. Wisian-Nelson, R. H. Nelson, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 43 (1981) 2639.
[12] 5a: $F_p = 135^\circ\text{C}$ (Zers.); NMR (C₆D₆): δ (¹H) = 5.96 (10H), 1.57 (9H), 1.6–1.2 (6H), 1.20 (6H), 1.16 (6H); δ (¹³C) = 21.5, $h(1/2) = 250$ Hz (entkoppelt), 330 Hz (gekoppelt); δ (¹³C) = 18.24, 26.39, 32.34, 35.17, 40.73, 51.66, 56.72, 112.59; IR: 1909 (sh, w), 1887 (m), 1865 (w), 1597 (w), 1498 cm^{–1}

(s). – 5b: $F_p = 180\text{--}188^\circ\text{C}$ (Zers.); NMR (C₆D₆): δ (¹H) = 5.68 (10H), 1.36 (9H), 1.5–1.0 (18H); δ (¹³C) = 16.8, $h(1/2) = 190$ Hz (entkoppelt), 240 Hz (gekoppelt); δ (¹³C) = 18.65, 24.9, 31.57, 32.5, 40.90, 51.46, 53.90, 104.14; IR: $\nu = 1875$ cm^{–1} (br.).

- [13] Einkristalle aus Hexan; $a = 8.201(2)$, $b = 32.111(12)$, $c = 9.531(2)$ Å, $\beta = 108.30(2)^\circ$, $V = 2383(1)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 1.34$ g/cm³, $P2_1/n$, Kristallgröße: 0.2–0.3–0.5 mm³, ω -Scan, Meßgeschwindigkeit 3–29.3°/min, Meßbereich 2θ : 2–50°, $\pm h, k, \pm l$; 7815 gemessene Reflexe, davon 3789 symmetrieunabhängig mit $I > 3\sigma(I)$; anisotrope Temperaturfaktoren für Nichtwasserstoffatome; eine Methylgruppe als starre Gruppe verfeinert. $R = 0.034$, $R_w = 0.034$ mit $1/w = \sigma(F) + 0.0001(F)^2$. Anzahl der verfeinerten Parameter: 396. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51 403, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
[14] L. S. Bartell, F. B. Clippard, *Inorg. Chem.* 9 (1970) 2439.
[15] H. Nöth, R. Staudigl, H.-U. Wagner, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 706.
[16] C. Airolidi, D. C. Bradley, H. Chudzynska, M. B. Hursthouse, K. M. A. Malik, P. R. Raithby, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1980, 2010.
[17] R. von Bynum, W. E. Hunter, R. D. Rogers, J. L. Atwood, *Inorg. Chem.* 19 (1980) 2368.
[18] K. Hedberg, A. J. Stosick, *J. Am. Chem. Soc.* 74 (1952) 954.
[19] J. Kopf, H. J. Vollmer, W. Kaminsky, *Cryst. Struct. Commun.* 9 (1980) 985; G. P. Pez, C. F. Putnik, S. L. Snib, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 6933; S. B. Jones, J. L. Petersen, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 2889.
[20] H. Nöth, R. Staudigl, W. Storch, *Chem. Ber.* 119 (1981) 3025.

Synthese und Struktur eines

Diaza- λ^2 -phosphanylia- λ^5 -stannatacyclobutans

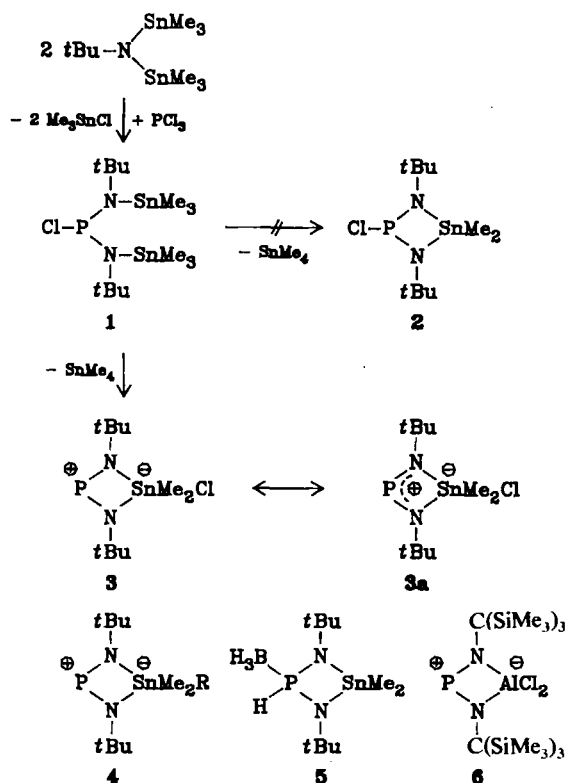
Von Manuela Bürklin, Elisabeth Hanecker, Heinrich Nöth* und Wolfgang Storch*

Stannazane erweisen sich zunehmend als vielseitige Synthone für Hauptgruppenelement-Stickstoff-Verbindungen^[1], z. B. zum Aufbau von Phosphazanen^[2,3]. Sie eignen sich auch, wie hier berichtet, zum Aufbau eines neuartigen Ringsystems.

Phosphortrichlorid reagiert mit dem Stannazan *tert*-Butyl-bis(trimethylstannyl)amin im Molverhältnis 1:2 zu dem nur NMR-spektroskopisch nachgewiesenen Diaminochlor-phosphan 1, das sich unterhalb von 0°C langsam, bei Raumtemperatur in 5 h quantitativ zersetzt. Durch Cyclokondensation, überraschend unter Tetramethylzinn-Abspaltung, entsteht jedoch nicht das Diazaphosphastannetidin 2, sondern das Zwitterion Diaza- λ^2 -phosphanylia- λ^5 -stannata-cyclobutan 3. Das zu 1 elementhomologe N-silylierte Diaminophosphan CIP(NCR₃SiR₃)₂ zersetzt sich hingegen unter Me₃SiCl-Eliminierung^[4,5]. Das Sn-gebundene Chlor in 3 wird mit Organolithium-Verbindungen substituiert: Es bilden sich die zwitterionischen Ringe 4. Im Gegensatz dazu führt die Reaktion von 3 mit LiBH₄ in Ether zu 5. Offenbar ist ein positiv geladenes λ^3 -Phosphor-Zentrum instabil; seine zu erwartende ausgeprägte Elektrophilie begünstigt daher eine Hydridwanderung vom Zinn- zum Phosphor-Atom^[6].

Die Konstitutionen von 3–5 folgen aus den NMR-Spektren^[7]. So belegen die ¹¹⁹Sn-chemischen Verschiebungen Pentakoordination^[8] in 3 und 4a sowie Tetrakoordination des Zinns in 5, dessen BH₃-Gruppe nach der BP-Kopplung am P-Atom gebunden ist. Die ¹⁴N-Kerne in 5 sind im Vergleich zu jenen in 3 und 4a erheblich entschirmt ($\Delta\delta(^{14}\text{N}) = 130$). Dies ist nicht nur ein Indiz für trigonalplanar koordinierte N-Atome, sondern auch ein starkes Argument für ausgeprägte (pp) π -Wechselwirkungen zwischen dem Phosphor-Zentrum und den Amino-Stickstoff-Atomen^[9], die zur Stabilisierung der positiven Ladung (vgl.

* Prof. Dr. H. Nöth, Dr. W. Storch, M. Bürklin, Dipl.-Chem. E. Hanecker
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Meiserstraße 1, D-8000 München 2



a, R = Ph; b, R = Bu; c, R = Me

3a) führen. Den Phosphanyliacharakter von 3 und 4 belegen die $\delta(^{31}\text{P})$ -Werte^[10]. Die beiden *tert*-Butylamino-Gruppen in 3 und 4 sollten magnetisch nicht äquivalent sein, da ein äquatorial und ein axial gebundenes Stickstoffatom am pentakoordinierten Sn-Atom zu erwarten ist. NMR-spektroskopisch sind sie aber nicht unterscheidbar; auch bei -60°C wird keine Signalaufspaltung beobachtet. Dies legt fluktuierendes Verhalten nahe, das bei Pentakoordination begünstigt ist.

Eine Röntgen-Strukturanalyse von 3 sichert die aus NMR-Daten abgeleitete Konstitution^[11]. Abbildung 1 zeigt die Pentakoordination am Zinn und die Dikoordination am Phosphor. Der PN_2Sn -Vierring liegt in der Spiegelebene und ist damit planar. Seine N-Atome weisen Win-

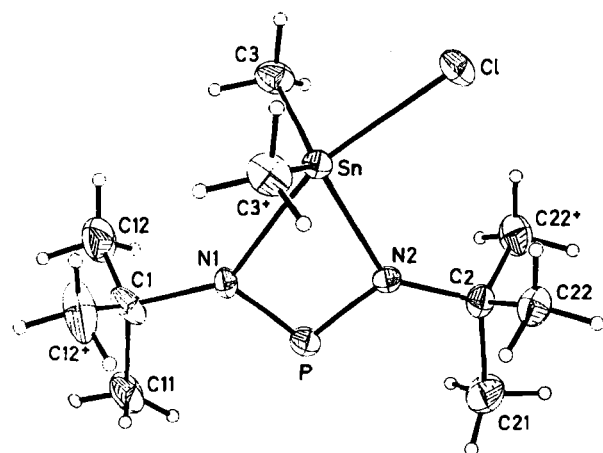


Abb. 1. ORTEP-Zeichnung der Struktur von 3 im Kristall. Ausgewählte Atomabstände [Å] und Bindungswinkel $^\circ$ (mit Standardabweichungen): PN1 1.586(9), PN2 1.643(7), SnN1 2.359(6), SnN2 2.156(7), SnCl 2.489(3), SnC3 2.114(8); N1PN2 96.6(4), N1SnN2 64.4(3), PN1Sn 96.3(3), PN2Sn 102.7(4), N2SnCl 97.5(2), N1SnCl 161.8(2), $\text{C3SnC3}^+ 128.6(5)$.

kelsummen von 360° auf. Folglich liegen auch die tertiären C-Atome der *tert*-Butylgruppen in der Ringebene. Hierin gleicht 3 dem Zwitterion 6^[12]. Die apicalen Positionen am Zinn nehmen das Cl- und ein N-Atom ein^[13], die äquatorialen zwei Methylkohlenstoff-Atome und ein Stickstoffatom. Das trigonal-bipyramidale Koordinationspolyeder ist ziemlich verzerrt. Die apicale SnN-Bindung ist um 0.20 Å länger als die äquatoriale. Konsequenterweise findet man auch zwei PN-Abstände: Die PN-Bindung zum äquatorialen N-Atom ist länger als die zum axialen. Sie sind verglichen mit anderen PN-Abständen kurz^[12], so daß die auch nach den ^{14}N -NMR-Spektren erwarteten $(\text{pp})\pi$ -Bindungen durch die Röntgen-Strukturanalyse gestützt werden. Schließlich korrespondiert mit dem großen Wert für $^2J(^{117}\text{Sn}^{31}\text{P})$ auch der relativ kurze transannuläre SnP-Abstand (2.983 Å), der unter der Summe der van-der-Waals-Radien liegt.

Arbeitsvorschriften

1,3-Di(*tert*-butyl)-4-chlor-4,4-dimethyl-1,3,2λ²,4λ⁵-diazaphosphanyliastannata-cyclobutan 3: 20 mL (67.5 mmol) *tert*-Butyl-bis(trimethylstannyl)amin in 60 mL CH_2Cl_2 wurden tropfenweise unter Rühren bei -78°C mit 2.9 mL (33.7 mmol) PCl_3 in 12 mL CH_2Cl_2 versetzt. Nach Auftauen, 12 h Rühren bei Raumtemperatur und 1 h Kochen der hellbraunen Lösung unter Rückfluß wurden bei $25^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ und CH_2Cl_2 in eine auf -78°C gekühlte Falle kondensiert. Aus dem Rückstand sublimierten bei $90^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr 11.7 g (97%) 3, $\text{Fp} = 84^\circ\text{C}$.

1,3-Di(*tert*-butyl)-4,4-dimethyl-4-phenyl-1,3,2λ²,4λ⁵-diazaphosphanyliastannata-cyclobutan 4a: Zu einer Lösung von 2.2 g (6.15 mmol) 3 in 50 mL einer 1:1-Ether-Pentan-Mischung tropfte man bei -78°C unter Rühren 3.1 mL einer 2M PhLi-Lösung in Benzol, die mit 3 mL Ether verdünnt wurde. Nach Auftauen der Suspension und 24 h Rühren bei Raumtemperatur wurde vom Unlöslichen (G4-Umkehrfritte) abgetrennt, das Filtrat bei $25^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr von den Lösungsmitteln befreit und der viskose Rückstand fraktionierend destilliert. Nach wenig Vorlauf destillierten 2.1 g (85%) 4a als leicht gelbliche Flüssigkeit, $\text{Kp} = 108\text{--}109^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr.

Eingegangen am 26. Juli 1985 [Z 1400]

- [1] W. Storch, H. Nöth, *Angew. Chem.* 88 (1976) 231; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 235; *Chem. Ber.* 110 (1977) 1636; R. Lang, H. Nöth, P. Otto, W. Storch, *ibid.* 118 (1985) 86.
- [2] W. Krüger, R. Schmutzler, *Inorg. Chem.* 18 (1979) 871.
- [3] M. F. Lappert, T. A. George, *Chem. Commun.* 1966, 464; K. Jones, M. F. Lappert, *Proc. Chem. Soc.* 1964, 22; *ibid.* 1962, 358.
- [4] E. Niecke, W. Flick, *Angew. Chem.* 86 (1974) 128; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13 (1974) 134.
- [5] O. J. Scherer, N. Kuhn, *Chem. Ber.* 107 (1974) 2123.
- [6] Dabei gehen wir von der Annahme aus, daß LiR und LiBH_4 nucleophil und mit elektrophiler Hilfe durch Li am Sn-Atom unter Substitution von Cl^\ominus angreifen. Durch Hydrid-Abstraktion aus BH_3^\ominus freiwerdendes BH_3 koordiniert anschließend an das P-Atom.
- [7] ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren wurden in CH_2Cl_2 -Lösung bzw. $\text{C}_6\text{D}_6/\text{CDCl}_3$ -Lösung mit einem JEOL FX 90-Gerät, alle übrigen in C_6D_6 mit einem BRUKER WP 200-Gerät registriert. Standards: TMS int. (^1H , ^{13}C), $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ ext. (^{11}B), NO_3^- -gesättigte Lösung ext. (^{14}N), SnMe_4 ext. (^{119}Sn), 85proz. H_3PO_4 ext. (^{31}P). 3: ^1H -NMR: $\delta = 0.96$ ($^2J(^{119}\text{Sn}^1\text{H}) = 70.1$ Hz, SnMe); 1.39 (d, $^4J(^{31}\text{P}^1\text{H}) = 1.6$ Hz, *t*Bu). ^{13}C -NMR: $\delta = 11.1$ (d, $^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}) = 621$ Hz, SnMe); 33.8 (d, $^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}) = 7.0$, $^3J(^{31}\text{P}^{13}\text{C}) = 11.4$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 55.9 (d, $^2J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}) = 5.0$, $^2J(^{31}\text{P}^{13}\text{C}) = 10.3$ Hz). ^{14}N -NMR: $\delta = -151$. ^{31}P -NMR: $\delta = 260.2$ (CH_2Cl_2), 276.2 (C_6D_6). ^{119}Sn -NMR: $\delta = -80.2$ (d, $^2J(^{119}\text{Sn}^{31}\text{P}) = 35.1$ Hz). - 4a: ^1H -NMR: $\delta = 1.40$ (s, $^2J(^{119}\text{Sn}^1\text{H}) = 33.7$ Hz, SnMe); 1.99 (d, $^4J(^{31}\text{P}^1\text{H}) = 2.0$ Hz, *t*Bu); 7.93–8.32 (m, SnPh); ^{13}C -NMR: $\delta = 1.80$ (d, $^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}) = 457.2$ Hz, SnMe); 34.65 (d, $^2J(^{31}\text{P}^{13}\text{C}) = 15.1$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 55.4 (d, $^2J(^{31}\text{P}^{13}\text{C}) = 10.1$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 136.1 ($^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}) = 41.4$ Hz, *ipso*-C); 128.3 (*o*/*p*-C), 120.2 (*m*-C). ^{14}N -NMR: $\delta = -142$. ^{31}P -NMR: $\delta = +274.1$ (CH_2Cl_2); +259.2 (C_6D_6). ^{119}Sn -NMR: $\delta = -70.2$ (d, $^2J(^{119}\text{Sn}^{31}\text{P}) = 39.5$ Hz). - 5: ^1H -NMR: $\delta = 0.55$ (s, $^2J(^{119}\text{Sn}^1\text{H}) = 62.1$ Hz, SnMe); 1.19 (d, $^4J(^{31}\text{P}^1\text{H}) = 0.7$ Hz, *t*Bu). ^{13}C -NMR: $\delta = 1.05$ (s, SnMe); 31.61 (d, $^3J(^{31}\text{P}^{13}\text{C}) = 4.1$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 52.45 (d, $^2J(^{31}\text{P}^{13}\text{C}) = 4.6$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$). ^{14}N -NMR: $\delta = -274$. ^{31}P -NMR: $\delta = +31.6$ (q, $^1J(^{31}\text{P}^1\text{B}) = 73.4$ Hz). ^{119}Sn -NMR: $\delta = +107$. ^1B -NMR (in CH_2Cl_2): $\delta = -35.5$ ($^1J(^{31}\text{P}^1\text{B}) = 76.9$, $^1J(^{11}\text{B}^1\text{H}) = 79.1$ Hz).
- [8] G. van Koten, J. T. B. H. Jastrzebski, J. G. Noltes, W. M. G. F. Pontenagel, J. Kroon, A. L. Spek, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 5021.
- [9] S. Pohl, *Z. Naturforsch. B32* (1978) 1342.

- [10] a) S. Fleming, M. K. Lupton, K. Jekst, *Inorg. Chem.* 11 (1972) 2534; b) B. E. Marynoff, R. O. Hutchins, *J. Org. Chem.* 37 (1972) 3475; c) M. G. Thomas, R. W. Kopp, C. W. Schultz, R. W. Parry, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 2646; d) J. Lubner, A. Schmidpeter, *Angew. Chem.* 88 (1976) 91; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 111; e) A. H. Cowley, H. C. Cushman, J. S. Szobota, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 7784.
- [11] C2/m, $a = 15.239(10)$, $b = 10.849(4)$, $c = 10.177(3)$ Å, $\beta = 103.0(4)^\circ$, $V = 1639.5(13)$ Å³, $\mu = 18.04$ cm⁻¹, $\rho_{\text{calc.}} = 1.45$ g/cm⁻³. MoK α -Strahlung, $2^\circ < \theta < 50^\circ$ in $\pm h$, $\pm k$, $\pm l$; 6481 gemessene Reflexe, davon 1580 symmetrieunabhängige, absorptionskorrigierte Reflexe mit $I > 1.6\sigma(I)$. Strukturlösung mit Schweratom-Methode und Differenz-Fourier-Synthesen. Nichtwasserstoff-Atome mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert; H-Atomlagen berechnet und als starre Gruppe mit fixiertem U, in die abschließende Verfeinerung (97 Parameter) einbezogen. $R = 0.056$, $R_w = 0.060$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51 543, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [12] S. Pohl, *Chem. Ber.* 112 (1979) 3159. Die längere PN-Bindung im Kation gleicht der in **6** (1.614(6) Å) und P(NiPr)₂² (1.613(4) Å [10c]). Der NPN-Bindungswinkel entspricht dem in **6** (97.4(4)°), während er im PN₂-Kation auf 114.8° aufgeweitet ist.
- [13] B. Y. K. Ho, J. J. Zuckerman, *J. Organomet. Chem.* 49 (1973) 1.

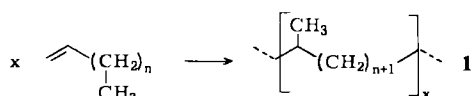
Neuartige Polymerisation von α -Olefinen mit dem Katalysatorsystem Nickel/Aminobis(imino)phosphoran

Von Volker Michael Möhring und Gerhard Fink*

Die Ethen-Polymerisation mit dem Katalysatorsystem Nickel(0)-Verbindung^[1]/Bis(trimethylsilyl)amino-bis(trimethylsilylimino)phosphoran^[3] führt nach Keim et al.^[4] zu kurzketzig verzweigten Polymeren. Wir fanden, daß dieses System auch zur α -Olefin-Polymerisation eingesetzt werden kann und daß die Struktur der Produkte überraschenderweise nicht der üblichen 1,2-Verknüpfung der Monomere zu kammartig verzweigten Produkten entspricht, sondern einer 2, ω -Verknüpfung.

Mit dem homogenen Katalysatorsystem Nickel(0)-Verbindung/Aminobis(imino)phosphoran lassen sich lineare α -Olefine (experimentell überprüfter Bereich: C₃ bis C₂₀) sowie einfach verzweigte α -Olefine polymerisieren, nicht jedoch α -Olefine mit quartären C-Atomen in der Kette oder Olefine mit Vinyl- oder Vinylidengruppen. Neben α -Olefin-Homopolymeren können auch Copolymere mit Ethen oder anderen α -Olefinen hergestellt werden, wobei je nach dem angewendeten Verfahren statistische Copolymere oder Block-Copolymere erhalten werden. Die Katalysatorkomponenten werden – vorzugsweise im äquimolaren Verhältnis – in situ im reinen flüssigen Monomer oder in aromatischen Lösungsmitteln eingesetzt. Die Art des Liganden der Ni⁰-Verbindung (siehe^[1]) hat keinen Einfluß auf die Struktur der α -Olefin-Polymere. Dieser Befund und Ergebnisse kinetischer Untersuchungen^[5] legen nahe, daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei der Bildung der polymerisationsaktiven Spezies die Ablösung des Liganden vom Ni⁰ ist^[5].

Die Struktur der Poly- α -olefine ist ungewöhnlich. So findet man bei Einsatz von linearen α -Olefinen im Polymer (siehe 1) nur Methylverzweigungen, die entsprechend der Länge des Monomers regelmäßig entlang der Hauptkette angeordnet sind.



[*] Priv.-Doz. Dr. G. Fink, Dipl.-Chem. V. M. Möhring
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr

Im Polymer aus einem linearen α -Olefin mit n CH₂-Gruppen beträgt der Abstand zwischen zwei Methylverzweigungen $(n+1)$ CH₂-Gruppen. Die Produkte bieten sich wegen ihrer definierten und durch Wahl des α -Olefins einstellbaren Struktur unter anderem als Modellsubstanzen für physikalische Untersuchungen an. So entspricht z. B. die Struktur des synthetisierten Polymers aus 1-Penten der eines streng alternierenden Copolymers aus Ethylen und Propylen.

Die Struktur der Produkte ist ¹³C-NMR-spektroskopisch belegt (Beispiele siehe Abb. 1 und 2). Die Zuordnung der Signale gelang mit den Inkrement-Regeln von Lindemann und Adams^[6]. In den Spektren wurden sämtliche Signale, die für 2, ω -verknüpfte α -Olefin-Polymere erwartet werden, in der entsprechenden Intensität gefunden. Die zusätzlichen Signale beruhen darauf, daß man Kettenende und Kettenanfang im Polymer unterscheiden kann. Am Kettenanfang findet man nicht $(n+1)$, sondern $(n+3)$ CH₂-Gruppen zwischen den ersten beiden Methylverzweigungen (Abb. 1).

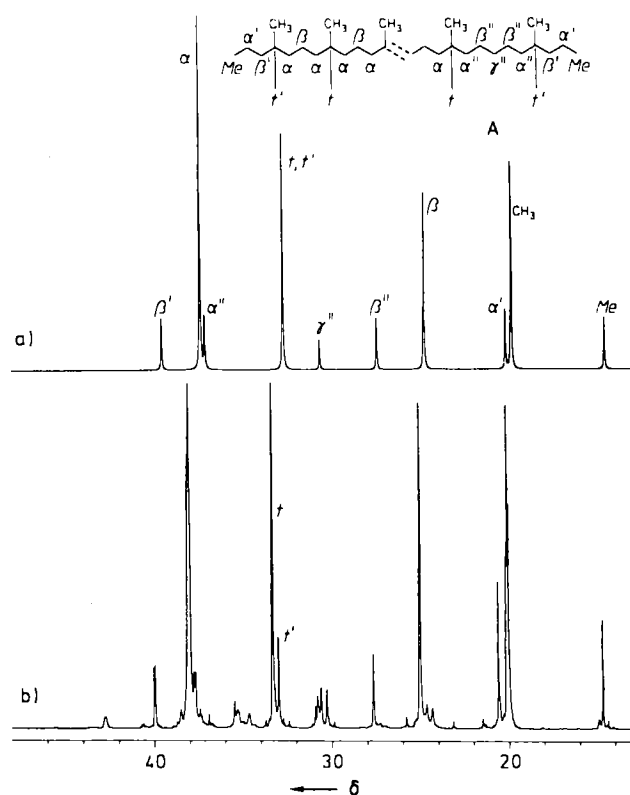


Abb. 1. a) Simuliertes ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum eines aus 1-Penten erhaltenen Polymers mit der angegebenen Struktur (mit Kettenanfang A und Kettenende); b) ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum von Poly(1-penten) [Poly(1-methyltetramethylen)] (75.5 MHz, [D₆]Benzol, 30°C).

Die Analyse der ¹³C-NMR-Spektren von Polymeren aus deuterierten α -Olefinen ergab, daß die wachsende Kette unter C ω →C²-Verknüpfung an das nächste α -Olefin gebunden wird; dabei bildet C¹ die spätere Methylverzweigung im Polymer.

Die mittlere Molmasse und die Molmassenverteilung der Polymere hängen stark von der Reaktionstemperatur ab. Unterhalb ca. 273 K findet man charakteristische Merkmale eines „lebenden Polymers“, das heißt, die Molmasse kann über das Verhältnis von Monomer- zu Katalysatorkonzentration geregelt werden, und die Molmassenverteilung bleibt eng. Oberhalb ca. 273 K nimmt die mittlere Molmasse bei vergrößerter Polymerisationsaktivität