

( $R = \text{CH}_3$ )<sup>[16]</sup>, 2.167 Å in [ $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{NC}_4\text{H}_4)_2$ ] sowie 2.198 Å in [ $\text{Zr}(\text{NC}_4\text{H}_4)_6$ ]<sup>[2-17]</sup>). Sowohl der BH- als auch der ZrH-Abstand entspricht einer H-Brücke (1.25 und 1.35 Å in  $\mu$ -Aminodiboranen<sup>[18]</sup> sowie 1.73–1.88 Å in H-verbrückten  $\text{Cp}_2\text{Zr}$ -Verbindungen<sup>[19]</sup>). Die Tetramethylpiperidino-Gruppe ist stark gegen die Vierringebene verdrillt: 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<sup>[20]</sup>.

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  $\mu$ -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( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)- $\mu$ -hydridozirconium-*tert*-butyl(2,2,6,6-tetramethylpiperidinoboryl)amid-chlorid **5a**: Zu einer Suspension von 0.52 g [ $\text{Cp}_2\text{ZrHCl}$ ] in 5 mL Toluol tropft man eine Lösung von 0.44 g **1** in 4.4 mL Toluol unter Röhren und Lichtausschluß. Nach 24 h zeigt die klare Lösung  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signale bei  $\delta = 30.2$ , 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 [ $\text{Cp}_2\text{ZrHCl}$ ] wird abgetrennt. Aus der Mutterlauge, auf ein Drittel ihres Volumens eingeengt, 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. Würtenberg, *Chem. Ber.* **112** (1979) 3811; P. Paetzold, T. von Benningsen-Mackiewicz, *ibid.* **114** (1981) 298; P. Paetzold, C. von Plotto, G. Schmid, R. Boese, B. Schrader, D. Bougeard, U. Pfeiffer, R. Gleiter, W. Schäfer, *ibid.* **117** (1984) 1089.
- [2] P. Paetzold, C. von Plotto, *Chem. Ber.* **115** (1982) 2819.
- [3] P. Paetzold, C. von Plotto, H. Schwan, H.-U. Meier, *Z. Naturforsch. B* **39** (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. Wailes, 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. B* **38** (1983) 1460.
- [7] **1** kann hydrosilyliert, hydrostanniert und hydroaluminiert werden.
- [8]  $K_p = 57\text{--}58^\circ\text{C}/10^{-3}$  Torr; NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta(^1\text{H}) = 1.52\text{--}1.08$  (6 H), 1.38 (6 H), 1.29 (6 H), 1.27 (9 H), 4.40 (BH), 3.47 ( $\text{BH}_2$ );  $\delta(^1\text{B}) = 28.8$  (d), 4.4 (t) (1 : 1);  $\delta(^{13}\text{C}) = 56.6$ , 49.6, 37.5, 30.8, 30.1, 25.8, 17.2; IR: 2510 ( $\nu(\text{BH})$ ), 2362, 2350 ( $\nu(\text{BH}_2)$ ), 1580  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{BN})$ ). Daneben entstehen ( $\text{R}_3\text{CNBH}_{2,3}$ ) ( $\delta(^1\text{B}) = 37.2$ ),  $\text{tmpH} \cdot \text{BH}_3$  ( $\delta(^1\text{B}) = -20.3$ , q)  $\mu$ -tmpBH<sub>3</sub> ( $\delta(^1\text{B}) = 26.2$ , Dublett von Triplets); R = CH<sub>3</sub>, tmp = Tetramethylpiperidino-Rest. **2** läßt sich destillativ nicht vollständig von den Nebenprodukten trennen.
- [9]  $F_p = 72\text{--}73^\circ\text{C}$ ; NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta(^1\text{H}) = 7.1\text{--}6.6$  (m, 4 H), 1.46 (s, 9 H), 1.42 (s, 12 H), 1.6–1.3 (m, 6 H);  $\delta(^1\text{B}) = 34.7$  (HBN<sub>2</sub>),  $\delta(^1\text{B}) = 430$  Hz; 24.4 (NBO<sub>2</sub>),  $\delta(^1\text{B}) = 280$  Hz (1 : 1);  $\delta(^{13}\text{C}) = 15.76$ , 31.26, 33.63, 37.03, 52.97, 55.48, 111.42, 121.66, 149.13; IR: 2482  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{BH}_3)$ ).
- [10]  $F_p = 65\text{--}67^\circ\text{C}$ ; NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta(^1\text{H}) = 1.05$  (2 H), 1.37 (12 H), 1.50 (9 H), 1.91 (12 H);  $\delta(^1\text{B}) = 48.8$  (NBC<sub>2</sub>), 35.3 (HBN<sub>2</sub>) mit  $\delta(^1\text{B}) = 82$  Hz;  $\delta(^{13}\text{C}) = 15.86$ , 23.46, 26.45, 32.25, 33.03, 33.17, 33.87, 37.23, 53.57, 55.91; IR: 2475  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{BH}_3)$ ).
- [11] H. Beall, C. H. Busheweller, *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 ( $C_6D_6$ ):  $\delta(^1\text{H}) = 5.96$  (10 H), 1.57 (9 H), 1.6–1.2 (6 H), 1.20 (6 H), 1.16 (6 H);  $\delta(^1\text{B}) = 21.5$ ,  $\delta(^1\text{B}) = 250$  Hz (entkoppelt), 330 Hz (gekoppelt);  $\delta(^{13}\text{C}) = 18.24$ , 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  $\text{cm}^{-1}$

(s). – **5b**:  $F_p = 180\text{--}188^\circ\text{C}$  (Zers.); NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta(^1\text{H}) = 5.68$  (10 H), 1.36 (9 H), 1.5–1.0 (18 H);  $\delta(^1\text{B}) = 16.8$ ,  $\delta(^1\text{B}) = 190$  Hz (entkoppelt), 240 Hz (gekoppelt);  $\delta(^{13}\text{C}) = 18.65$ , 24.9, 31.57, 32.5, 40.90, 51.46, 53.90, 104.14; IR:  $\nu = 1875$   $\text{cm}^{-1}$  (br.).

- [13] Einkristalle aus Hexan;  $a = 8.201(2)$ ,  $b = 32.111(12)$ ,  $c = 9.531(2)$  Å,  $\beta = 108.30(2)$ °,  $V = 2383(1)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{her}} = 1.34$  g/cm<sup>3</sup>, P2<sub>1</sub>/n, Kristallgröße: 0.2–0.3–0.5 mm<sup>3</sup>,  $\omega$ -Scan, Meßgeschwindigkeit 3–29.3°/min, Meßbereich 2θ: 2–50°,  $\pm h$ ,  $k$ ,  $\pm l$ ; 7815 gemessene Reflexe, davon 3789 symmetrieeunabhängige 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-51403, 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. Hursthorne, 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- $\lambda^2$ -phosphanylia- $\lambda^5$ -stannatacyclobutans

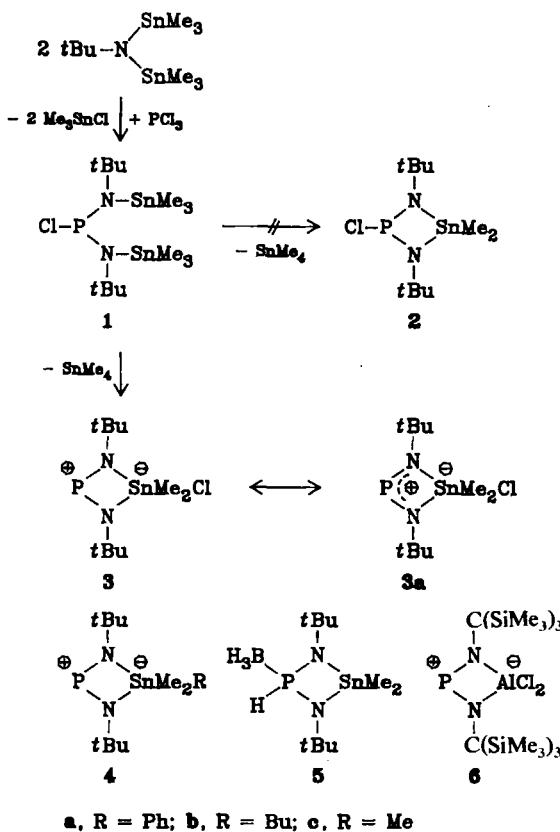
Von Manuela Bürklin, Elisabeth Hanecker, Heinrich Nöth\* und Wolfgang Storch\*

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

Phosphortrichlorid reagiert mit dem Stannazan *tert*-Butyl-bis(trimethylstannyly)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 Diazaphostannetidin **2**, sondern das Zwitterion Diaza- $\lambda^2$ -phosphanylia- $\lambda^5$ -stannata-cyclobutan **3**. Das zu **1** elementhomologe *N*-silylierte Diaminophosphan  $\text{CIP}(\text{NCR}_3\text{SiR}_3)_2$  zerstetzt sich hingegen unter  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ -Eliminierung<sup>[4,5]</sup>. 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  $\text{LiBH}_4$  in Ether zu **5**. Offenbar ist ein positiv geladenes  $\lambda^3$ -Phosphor-Zentrum instabil; seine zu erwartende ausgeprägte Elektrophilie begünstigt daher eine Hydridwanderung vom Zinn- zum Phosphor-Atom<sup>[6]</sup>.

Die Konstitutionen von **3–5** folgen aus den NMR-Spektren<sup>[7]</sup>. So belegen die  $^{119}\text{Sn}$ -chemischen Verschiebungen Pentakoordination<sup>[8]</sup> in **3** und **4a** sowie Tetrakoordination des Zinns in **5**, dessen  $\text{BH}_3$ -Gruppe nach der BP-Kopp lung am P-Atom gebunden ist. Die  $^{14}\text{N}$ -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 trigonal-planar koordinierte N-Atome, sondern auch ein starkes Argument für ausgeprägte (pp) $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen dem Phosphor-Zentrum und den Amino-Stickstoff-Atomen<sup>[9]</sup>, 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



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

Eine Röntgen-Strukturanalyse von **3** sichert die aus NMR-Daten abgeleitete Konstitution<sup>[11]</sup>. Abbildung 1 zeigt die Pentakoordination am Zinn und die Dikoordination am Phosphor. Der PN<sub>2</sub>Sn-Vierring liegt in der Spiegel-Ebene und ist damit planar. Seine N-Atome weisen Win-

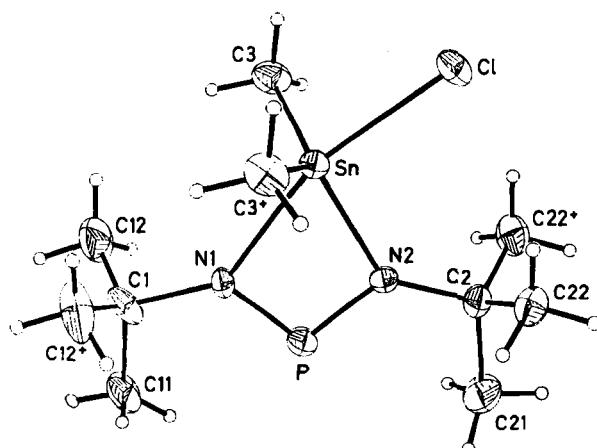


Abb. 1. ORTEP-Zeichnung der Struktur von **3** im Kristall. Ausgewählte Atomabstände [Å] und Bindungswinkel [°] (mit Standardabweichungen): PN1 1.586(9), PN2 1.643(7), SnN1 2.359(6), SnN2 2.156(7), SnCl 2.489(3), SnC3 2.114(8); N1PN2 96.6(4), N1SnN2 64.4(3), PN1Sn 96.3(3), PN2Sn 102.7(4), N2SnCl 97.5(2), NiSnCl 161.8(2), C3SnC3<sup>+</sup> 128.6(5).

kelsummen von  $360^\circ$  auf. Folglich liegen auch die tertiären C-Atome der *tert*-Butylgruppen in der Ringebene. Hierin gleicht **3** dem Zwitterion **6**<sup>[12]</sup>. Die apicalen Positionen am Zinn nehmen das Cl- und ein N-Atom ein<sup>[13]</sup>, die äquatorialen zwei Methylkohlenstoff-Atome und ein Stickstoff-Atom. Das trigonal-bipyramidale Koordinationspolyeder ist ziemlich verzerrt. Die apicale SnN-Bindung ist um  $0.20\text{ \AA}$  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<sup>[12]</sup>, so daß die auch nach den <sup>14</sup>N-NMR-Spektren erwarteten (pp)-π-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 transanulare SnP-Abstand ( $2.983\text{ \AA}$ ), der unter der Summe der van-der-Waals-Radien liegt.

#### Arbeitsvorschriften

**1,3-Di(*tert*-butyl)-4-chlor-4,4-dimethyl-1,3,2*A*<sup>2</sup>,4*A*<sup>5</sup>-diazaphosphanyliastannata-cyclobutan **3**:** 20 mL (67.5 mmol) *tert*-Butyl-bis(trimethylstannyl)amin in 60 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurden tropfenweise unter Rühren bei  $-78^\circ\text{C}$  mit 2.9 mL (33.7 mmol)  $\text{PCl}_3$  in 12 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  versetzt. Nach Aufstauen, 12 h Röhren bei Raumtemperatur und 1 h Kochen der hellbraunen Lösung unter Rückfluß wurden bei  $25^\circ\text{C}/10^{-2}$  Torr  $(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}$  und  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  in eine auf  $-78^\circ\text{C}$  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-1,3,2*A*<sup>2</sup>,4*A*<sup>5</sup>-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  $-78^\circ\text{C}$  unter Rühren 3.1 mL einer 2 M PhLi-Lösung in Benzol, die mit 3 mL Ether verdünnt wurde. Nach Aufstauen der Suspension und 24 h Röhren 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,  $\text{Kp}=108-109^\circ\text{C}/10^{-2}$  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  $\text{LiBH}_4$  nucleophil und mit elektrophiler Hilfe durch Li am Sn-Atom unter Substitution von  $\text{Cl}^-$  angreifen. Durch Hydrid-Abstraktion aus  $\text{BH}_4^-$  freiwerdendes  $\text{BH}_3$  koordiniert anschließend an das P-Atom.
- [7] <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren wurden in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung bzw.  $\text{C}_6\text{D}_6/\text{CDCl}_3$ -Lösung mit einem JEOL FX 90-Gerät, alle übrigen in  $\text{C}_6\text{D}_6$  mit einem BRUKER WP 200-Gerät registriert. Standards: TMS int., <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C,  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  ext., <sup>(11)B</sup>,  $\text{NO}_3^-$ -gesättigte Lösung ext., <sup>(4)N</sup>,  $\text{SnMe}_4$  ext., <sup>(117)Sn</sup>, 85proz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ext., <sup>(31)P</sup>. **3:** <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta=0.96$  (<sup>2</sup> $J(^{117}\text{Sn}^1\text{H})=70.1$  Hz, SnMe); 1.39 (d, <sup>1</sup> $J(^{117}\text{Sn}^{13}\text{C})=621$  Hz, SnMe); 33.8 (d, <sup>1</sup> $J(^{117}\text{Sn}^{13}\text{C})=7.0$ , <sup>3</sup> $J(^{31}\text{P}^{13}\text{C})=11.4$  Hz,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ); 55.9 (d, <sup>2</sup> $J(^{117}\text{Sn}^{13}\text{C})=5.0$ , <sup>2</sup> $J(^{31}\text{P}^{13}\text{C})=10.3$  Hz). <sup>14</sup>N-NMR:  $\delta=-151$ . <sup>31</sup>P-NMR:  $\delta=260.2$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), 276.2 ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ). <sup>119</sup>Sn-NMR:  $\delta=-80.2$  (d, <sup>2</sup> $J(^{117}\text{Sn}^{31}\text{P})=35.1$  Hz). **4a:** <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta=1.40$  (s, <sup>2</sup> $J(^{117}\text{Sn}^1\text{H})=33.7$  Hz, SnMe); 1.99 (d, <sup>1</sup> $J(^{31}\text{P}^1\text{H})=2.0$  Hz, tBu); 7.93-8.32 (m, SnPh); <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta=1.80$  (d, <sup>1</sup> $J(^{117}\text{Sn}^{13}\text{C})=457.2$  Hz, SnMe); 34.65 (d, <sup>3</sup> $J(^{31}\text{P}^{13}\text{C})=15.1$  Hz,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ); 55.4 (d, <sup>2</sup> $J(^{31}\text{P}^{13}\text{C})=10.1$  Hz,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ); 136.1 (<sup>1</sup> $J(^{117}\text{Sn}^{13}\text{C})=41.4$  Hz, ipso-C); 128.3 (o-p-C), 120.2 (m-C). <sup>14</sup>N-NMR:  $\delta=-142$ . <sup>31</sup>P-NMR:  $\delta=274.1$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ); +259.2 ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ). <sup>119</sup>Sn-NMR:  $\delta=-70.2$  (d, <sup>2</sup> $J(^{117}\text{Sn}^{31}\text{P})=39.5$  Hz). **-5:** <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta=0.55$  (s, <sup>2</sup> $J(^{117}\text{Sn}^1\text{H})=62.1$  Hz, SnMe); 1.19 (d, <sup>4</sup> $J(^{31}\text{P}^1\text{H})=0.7$  Hz, tBu). <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta=1.05$  (s, SnMe); 31.61 (d, <sup>3</sup> $J(^{31}\text{P}^{13}\text{C})=4.1$  Hz,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ); 52.45 (d, <sup>2</sup> $J(^{31}\text{P}^{13}\text{C})=4.6$  Hz,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ). <sup>14</sup>N-NMR:  $\delta=-274$ . <sup>31</sup>P-NMR:  $\delta=+31.6$  (q, <sup>1</sup> $J(^{31}\text{P}^1\text{B})=73.4$  Hz). <sup>119</sup>Sn-NMR:  $\delta=+107$ . <sup>11</sup>B-NMR (in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta=-35.5$  (<sup>2</sup> $J(^{31}\text{P}^1\text{B})=76.9$ , <sup>1</sup> $J(^{117}\text{Sn}^1\text{B})=79.1$  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. Luber, A. Schmidpeter, *Angew. Chem.* 88 (1976) 91; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 111; e) A. H. Cowley, H. C. Cusner, J. S. Szobota, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 7784.
- [11] C<sub>2</sub>/m,  $a = 15.239(10)$ ,  $b = 10.849(4)$ ,  $c = 10.177(3)$  Å,  $\beta = 103.0(4)$ °,  $V = 1639.5(13)$  Å<sup>3</sup>,  $\mu = 18.04$  cm<sup>-1</sup>,  $\rho_{\text{rec}} = 1.45$  g/cm<sup>3</sup>. Mo<sub>Kα</sub>-Strahlung,  $2^\circ < \theta < 50^\circ$  in  $\pm h$ ,  $\pm k$ ,  $\pm l$ ; 6481 gemessene Reflexe, davon 1580 symmetriunabhängige, absorptionskorrigierte Reflexe mit  $I > 1.6\sigma(I)$ . Strukturlösung mit Schweratomb-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-51543, 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)<sub>2</sub><sup>+</sup> (1.613(4) Å [10c]). Der NPN-Bindungswinkel entspricht dem in 6 (97.4(4)°), während er im PN<sub>2</sub>-Kation auf 114.8° aufgeweitet ist.
- [13] B. Y. K. Ho, J. J. Zuckerman, *J. Organomet. Chem.* 49 (1973) 1.

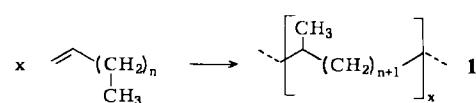
## Neuartige Polymerisation von $\alpha$ -Olefinen mit dem Katalysatorsystem Nickel/Aminobis(imino)phosphoran

Von Volker Michael Möhring und Gerhard Fink\*

Die Ethen-Polymerisation mit dem Katalysatorsystem Nickel(0)-Verbindung<sup>[1]</sup>/Bis(trimethylsilyl)amino-bis(trimethylsilylimino)phosphoran<sup>[3]</sup> führt nach Keim et al.<sup>[4]</sup> zu kurzkettig verzweigten Polymeren. Wir fanden, daß dieses System auch zur  $\alpha$ -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, $\omega$ -Verknüpfung.

Mit dem homogenen Katalysatorsystem Nickel(0)-Verbindung/Aminobis(imino)phosphoran lassen sich lineare  $\alpha$ -Olefine (experimentell überprüfter Bereich: C<sub>3</sub> bis C<sub>20</sub>) sowie einfach verzweigte  $\alpha$ -Olefine polymerisieren, nicht jedoch  $\alpha$ -Olefine mit quartären C-Atomen in der Kette oder Olefine mit Vinylen- oder Vinylidengruppen. Neben  $\alpha$ -Olefin-Homopolymeren können auch Copolymeren mit Ethen oder anderen  $\alpha$ -Olefinen hergestellt werden, wobei je nach dem angewendeten Verfahren statistische Copolymeren oder Block-Copolymeren 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 Ni<sup>0</sup>-Verbindung (siehe<sup>[1]</sup>) hat keinen Einfluß auf die Struktur der  $\alpha$ -Olefin-Polymeren. Dieser Befund und Ergebnisse kinetischer Untersuchungen<sup>[5]</sup> legen nahe, daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei der Bildung der polymerisationsaktiven Spezies die Ablösung des Liganden vom Ni<sup>0</sup> ist<sup>[5]</sup>.

Die Struktur der Poly- $\alpha$ -olefine ist ungewöhnlich. So findet man bei Einsatz von linearen  $\alpha$ -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  $\alpha$ -Olefin mit n CH<sub>2</sub>-Gruppen beträgt der Abstand zwischen zwei Methylverzweigungen (n+1) CH<sub>2</sub>-Gruppen. Die Produkte bieten sich wegen ihrer definierten und durch Wahl des  $\alpha$ -Olefins einstellbaren Struktur unter anderem als Modellspezies 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 <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopisch belegt (Beispiele siehe Abb. 1 und 2). Die Zuordnung der Signale gelang mit den Inkrement-Regeln von Lindemann und Adams<sup>[6]</sup>. In den Spektren wurden sämtliche Signale, die für 2, $\omega$ -verknüpfte  $\alpha$ -Olefin-Polymeren 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) CH<sub>2</sub>-Gruppen zwischen den ersten beiden Methylverzweigungen (Abb. 1).

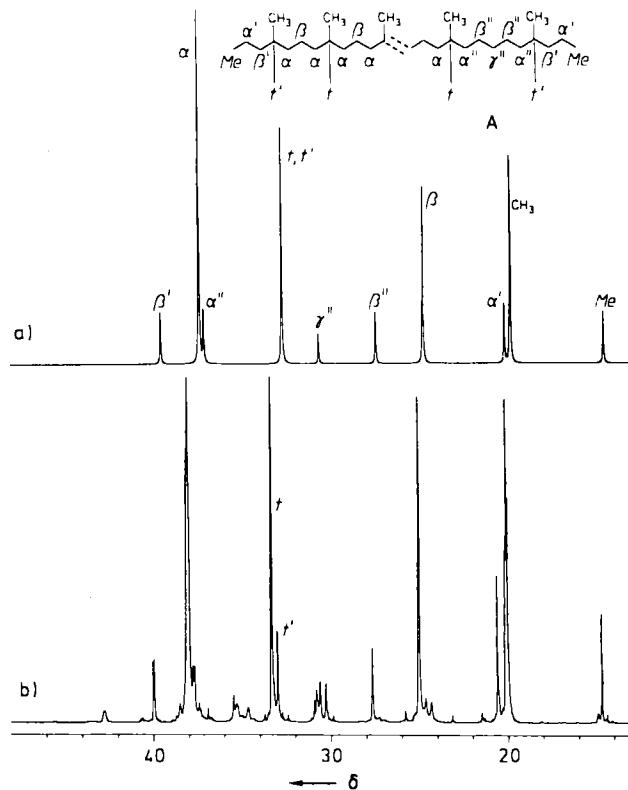


Abb. 1. a) Simulierte <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum eines aus 1-Penten erhaltenen Polymeren mit der angegebenen Struktur (mit Kettenanfang A und Kettenende); b) <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum von Poly-1-penten [Poly(1-methyltetramethylene)] (75.5 MHz, [D<sub>6</sub>]Benzol, 30°C).

Die Analyse der <sup>13</sup>C-NMR-Spektren von Polymeren aus deuterierten  $\alpha$ -Olefinen ergab, daß die wachsende Kette unter C<sub>n</sub>→C<sup>2</sup>-Verknüpfung an das nächste  $\alpha$ -Olefin gebunden wird; dabei bildet C<sup>1</sup> 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