

- [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.

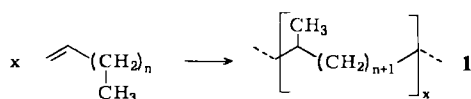
Neuartige Polymerisation von α -Olefinen mit dem Katalysatorsystem Nickel/Aminobis(imino)phosphoran

Von Volker Michael Möhring und Gerhard Fink*

Die Ethen-Polymerisation mit dem Katalysatorsystem Nickel(0)-Verbindung^[1]/Bis(trimethylsilyl)amino-bis(trimethylsilylimino)phosphoran^[2] 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).

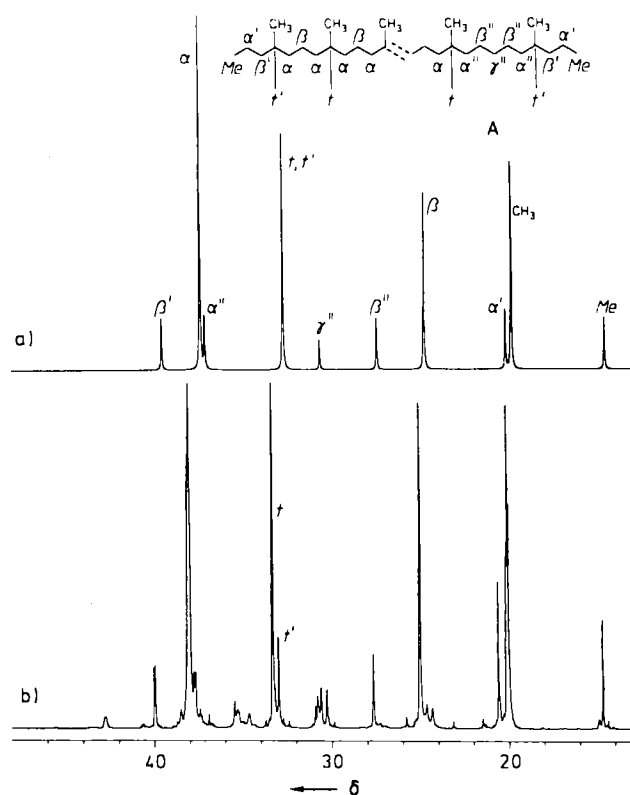


Abb. 1. a) Simuliertes ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum eines aus 1-Penten erhaltenen Polymers mit der angegebenen Struktur (mit Kettenanfang A und Kettenende); b) ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum von Poly(1-penten) [Poly(1-methyltetramethylen)] (75.5 MHz, [D₆]Benzol, 30°C).

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

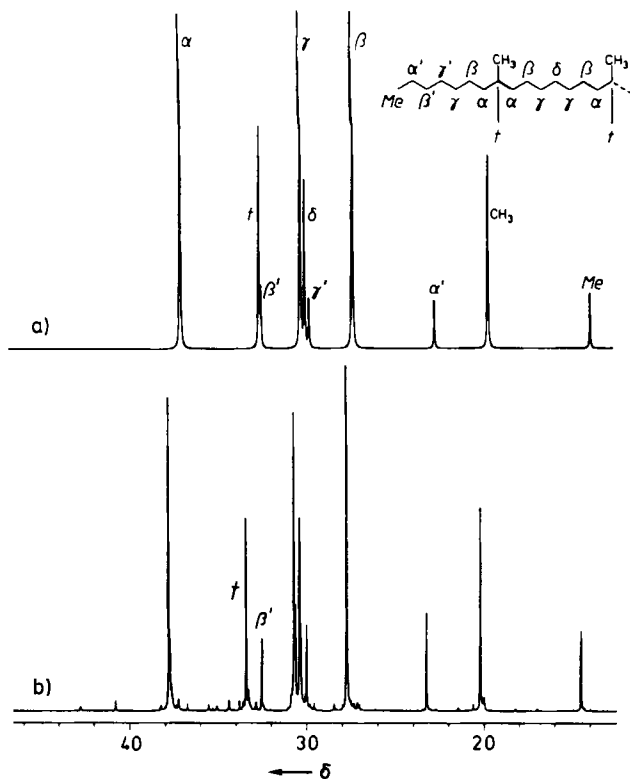


Abb. 2. a) Simuliertes $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum eines aus 1-Nonen erhaltenen Polymers mit der angegebenen Struktur (mit Kettenende); b) $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von Poly-1-nonen [Poly(1-methyloctamethylen)] (75.5 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$, 30°C).

ab; zugleich wird die Molmassenverteilung breiter, und der Doppelbindungsanteil im Polymer (Vinyl-, Vinyl-, Vinylidengruppen) erhöht sich. Dieser Befund weist auf Übertragungsreaktionen auf das Monomer hin, die unter β -H-Eliminierung ablaufen.

Zusätzlich zeigt sich, daß unter sonst gleichen Reaktionsbedingungen unabhängig von der C-Zahl des Monomers die mittlere Molmasse stets den gleichen Wert hat (z. B. bei 298 K : ca. $1000\text{ g/mol}^{(7)}$). Der Polymerisationsgrad verringert sich linear bei Verlängerung des α -Olefins.

Unter Berücksichtigung aller Ergebnisse wurde ein Schema entwickelt, mit dem man die Entstehung der speziellen Struktur der Poly- α -olefine erklären kann (Abb. 3).

Die Hauptpunkte des Schemas sind:

- Das Monomer kann sich nur in eine CH_2 -Ni-Bindung am Ende der wachsenden Kette einschieben;
- es findet regioselektiv nur $\text{C}_\omega \rightarrow \text{C}^2$ -Verknüpfung der wachsenden Kette mit dem nächsten Monomer statt;
- zwischen zwei Insertionen „wandert“ der Nickel-Katalysator-Komplex entlang der Polymerkette. Während dieser „Wanderung“ können zwar Übertragungsreaktionen auf das Monomer, jedoch keine Insertionen auftreten.

Diese Vorgänge sind in Abbildung 3 schematisch am Beispiel der 1-Buten-Polymerisation dargestellt. Für die „Wanderung“ läßt sich ein Additions-Eliminierungs-Mechanismus über Alkylnickel/Nickelhydrid-Spezies unter 1,2-Hydridverschiebung diskutieren. Das Nickelhydrid könnte auch als übertragende Spezies fungieren, wobei entsprechend der jeweiligen Stellung des Nickel-Katalysator-Komplexes in der Kette unter β -H-Eliminierung die nachweisbaren Doppelbindungsarten entstehen würden.

Ist jeder Schritt der „Wanderung“ reversibel, so bewirkt die Statistik, daß sich der Nickel-Katalysator-Komplex nicht nur vorwärts an das „richtige“ Ende der Kette bewegt, sondern auch zurück in Richtung des Anfangs der schon gebildeten Kette. Die bei der Polymerisation immer länger werdende Kette wirkt sich so aus, daß der „wandernde“ Nickel-Katalysator-Komplex ab einer bestimmten Kettenlänge eine immer ähnlichere chemische Umgebung vorfindet. Ein etwaiger Einfluß der Kettenenden wird also immer geringer, so daß die Wahrscheinlichkeit der „Wanderung“ in beide Richtungen gleich wird. Die Abhängigkeit des Polymerisationsgrades von der Länge des linearen α -Olefins könnte man demnach darauf zurückführen, daß eine Grenze der Kettenlänge existiert, ab der unter den Reaktionsbedingungen die Bildungswahrscheinlichkeit einer $\text{Ni}-\text{CH}_2$ -Gruppierung am Ende der Kette und damit die Möglichkeit der Insertion eines weiteren Monomers gegen Null geht.

Durch einen erweiterten „Wanderungs-Mechanismus“ läßt sich ebenfalls die Bildung aller Strukturmerkmale (Kurz- und Langkettenverzweigungen) erklären, die in Polyethylen nachweisbar sind, das mit diesem Katalysatorsystem hergestellt worden ist⁽⁸⁾.

Eingegangen am 1. Juli 1985 [Z 1369]

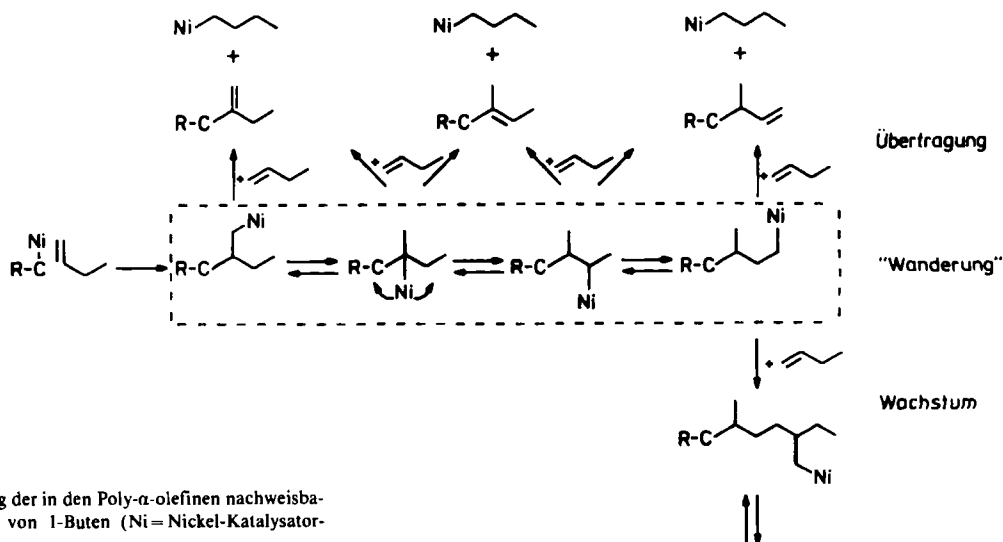


Abb. 3. Vorschlag für die Entstehung der in den Poly- α -olefinen nachweisbaren Struktureinheiten am Beispiel von 1-Buten (Ni = Nickel-Katalysator-Komplex).

- [1] Beispiele: Bis(1,5-cyclooctadien)nickel, (1,5,9-Cyclododecatrien)nickel oder (Cyclooctatetraen)nickel [2].
 [2] B. Bogdanović, M. Kröner, G. Wilke, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 699 (1961) 1.
 [3] $[X_2N-P(=NX)_2]$, $X=(CH_3)_2Si$; O. J. Scherer, N. Kuhn, *Chem. Ber.* 107 (1974) 2123.
 [4] W. Keim, R. Appel, A. Storeck, C. Krüger, R. Goddard, *Angew. Chem.* 93 (1981) 91; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 116.
 [5] G. Fink, V. M. Möhring, noch unveröffentlicht.
 [6] L. P. Lindemann, J. Q. Adams, *Anal. Chem.* 43 (1971) 1245.
 [7] Die mittleren Molmassen der Polymere wurden aus den ^{13}C -NMR-Spektren bestimmt, und zwar aus dem Verhältnis der Signalintensitäten der Summe aller C-Atome zu denen der Kettenenden-C-Atome. Die Werte entsprechen daher dem Zahlenmittel.
 [8] G. Fink, V. M. Möhring, noch unveröffentlicht.

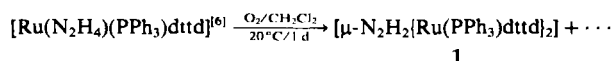
$[\mu-N_2H_2\{Ru(PPh_3)dtdd\}_2]$, der erste Diazen-Komplex mit schwefelkoordinierten Übergangsmetallzentren (dtdd = 2,3:8,9-Dibenzo-1,4,7,10-tetrathiadecan(2-))**

Von Dieter Sellmann*, Elmar Böhlen, Michael Waeber, Gottfried Huttner und Laslo Zsolnai

Die Koordination von N_2 und seinen Reduktionsprodukten N_2H_2 und NH_3 an schwefelkoordinierte Übergangsmetallzentren ist ein zentrales Problem bei der Aufklärung des molekularen Ablaufs der N_2 -Fixierung in Nitrogenasen. Zahlreiche Befunde weisen darauf hin, daß Aktivierung und nachfolgende Reduktion des N_2 -Moleküls durch Koordination an die schwefelkoordinierten Eisen- und/oder Molybdänzentren der Nitrogenase erzielt werden; trotz vieler Versuche ist es jedoch bisher nicht gelungen, N_2 oder N_2H_2 in Komplexen mit Metall-Schwefelzentren nachzuweisen^[1].

Bei der Suche nach Modellverbindungen für Nitrogenase haben wir nun einen Komplex isoliert, in dem Diazen $HN=NH$ an schwefelkoordinierte Rutheniumzentren gebunden ist. Diazen ist in freiem Zustand extrem instabil^[2]; es ist bei der N_2 -Fixierung wahrscheinlich die Schlüsselverbindung der Reduktion von N_2 ^[3], seine Bildung aus molekularem Stickstoff ließ sich bisher aber nur indirekt nachweisen^[4]. Wie wir früher zeigen konnten, läßt sich Diazen durch Komplexierung erheblich stabilisieren; dies gelang aber bisher nur mit den Organometall-Komplexfragmenten $M(CO)_5$, $M=Cr, Mo, W$ und $C_5H_5M(CO)_2$, $M=Mn, Re$ ^[5].

Bei der Reaktion



vertieft sich die Farbe der ursprünglich gelben Lösung nach tiefgrün. Filtration, Einengen und Kühlung der Reaktionslösung liefern schwarzgrüne Kristalle, deren Elementaranalyse mit der Verbindung $1 \cdot 2CH_2Cl_2$ vereinbar ist.

[*] Prof. Dr. D. Sellmann, Dr. E. Böhlen, Dipl.-Chem. M. Waeber
 Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
 Egerlandstraße 1, D-8520 Erlangen
 Prof. Dr. G. Huttner, Dr. L. Zsolnai
 Fakultät für Chemie der Universität
 Postfach 5560, D-7750 Konstanz

[**] Übergangsmetallkomplexe mit Schwefelliganden, 17. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Dr.-Otto-Röhm-Gedächtnisstiftung unterstützt. - Die IUPAC-Bezeichnung des Liganden lautet 2,2'-Ethylendithiobis(benzolthiolat). - 16. Mitteilung: D. Sellmann, W. Reißer, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.

Eine spektroskopische Bestätigung dieser Formel war nicht möglich^[7]. Neben der intensiven Farbe wies ausschließlich ein schwaches Signal im 1H -NMR-Spektrum (CD_2Cl_2) bei $\delta = 14.5$ darauf hin, daß aus dem N_2H_4 -Liganden des Ausgangskomplexes eine Diazen-Einheit entstanden war.

Die Röntgen-Strukturanalyse der Kristalle bestätigte diese Hinweise^[8]. Ein *trans*- N_2H_2 -Ligand verknüpft zwei Ru-Zentren, die außerdem von vier S- und einem P-Atom pseudooktaedrisch umgeben sind (Abb. 1). Das Molekül hat ein kristallographisch festgelegtes Inversionszentrum im Mittelpunkt der $N=N$ -Bindung. Die Struktur konnte hinreichend genau bestimmt werden, um die Lage aller H-Atome zu bestimmen und die Parameter der Diazen-Wasserstoffatome zu verfeinern. Danach liegen die Ru-, N-, H_N - sowie S1- und S4-Thiolat-Atome in einer Ebene, auf der die (S2RuP)- und (S2'Ru'P')-Achsen orthogonal stehen. Abstände und Winkel kennzeichnen 1 als *trans*-Diazen-Komplex. Der $N=N$ -Abstand (130.1 pm) ist geringfügig größer als der entsprechende Abstand in $[\mu-N_2H_2\{Cr(CO)_5\}_2] \cdot 2thf$ (125 pm)^[9], aber immer noch viel kürzer als für eine $N-N$ -Bindung zu erwarten ist; der Ru-N-Abstand ist relativ kurz (202.6 pm). (Die entsprechenden Abstände im Methylhydrazin-Komplex $[Ru(CH_3NHNH_2)PPh_3(dtdd)]$ betragen $N-N=143$, $Ru-N=217$ pm^[10].) Auch die Winkel lassen sich mit sp^2 -hybridisierten N-Atomen vereinbaren, so daß die Ru-Diazen-Einheit am besten als $Ru \equiv N \equiv N \equiv Ru$ -4z- π -System beschrieben wird; damit stimmt die für Diazen-Komplexe typische, intensive Farbe überein.

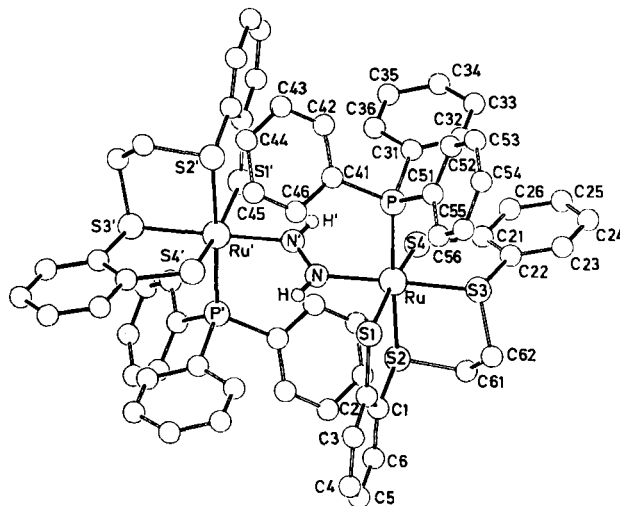


Abb. 1. Struktur von 1 im Kristall von $1 \cdot 2CH_2Cl_2$.

Diese Ergebnisse zeigen, daß das instabile $HN=NH$ auch durch Koordination an schwefelkoordinierte Metallzentren stabilisiert werden kann. Grund dafür dürfte generell die Bildung des $M \equiv N \equiv N \equiv M$ -Vierzentren-Systems sein. Als zweiter Stabilisierungsfaktor kommt bei 1 sicherlich die gute sterische Abschirmung dieses Systems hinzu. Der dritte Stabilisierungsfaktor ist auf den Schwefelliganden zurückzuführen: Die $S \cdots H(N_2H_2)$ -Abstände betragen im Mittel ≈ 288 pm (Abb. 2). Sie sind damit ca. 20 pm kürzer als die Summe der entsprechenden van-der-Waals-Radien (≈ 305 pm^[11]) und lassen auf H-Brücken zwischen den Diazen-H- und Thiolat-S-Atomen schließen.

Eine solche - hier erstmals beobachtete - Wechselwirkung zwischen Diazen- und Schwefelliganden sollte bei der N_2 -Reduktion an schwefelkoordinierten Metallzentren