

5–10 mL Wasser wird 3- bis 4mal mit Pentan extrahiert. Die vereinigten Pentanphasen werden gewaschen (2 × 2 M NaOH, 2 × H₂O) und getrocknet (MgSO₄); Pentan wird im Rotavapor abgezogen. Das sehr reine (200 MHz-¹H-NMR) und nahezu farblose Rohprodukt (250 mg) enthält mehr als 95% **2**. Versuche im 100 mmol-Maßstab (70 h) ergaben 95% Umsatz (GC: SE30, 80–160°C, 4°C/min) und ca. 80% Ausbeute an destilliertem **2** (K_p = 69–70°C/16 Torr).

- [8] P. M. Henry, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 7305.
 [9] a) J. E. Bäckvall, *Pure Appl. Chem.* **55** (1983) 1669; b) R. G. Brown, J. M. Davidson, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 1321; c) J. E. Bäckvall, R. E. Nordberg, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 4959; J. E. Bäckvall, S. E. Byström, R. E. Nordberg, unveröffentlicht.
 [10] J. R. Gilmore, J. M. Mellor, *J. Chem. Soc. C* **1971**, 2355.
 [11] P. M. Henry: *Palladium Catalysed Oxidation of Hydrocarbons*, Academic Press, New York 1980.
 [12] C. H. Wong, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 3542.

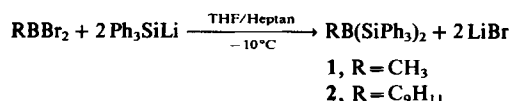
Photochemische Erzeugung von Triphenylsilylborandiyl (C₆H₅)₃SiB: aus Organosilylboranen**

Von Bernd Pachaly und Robert West*

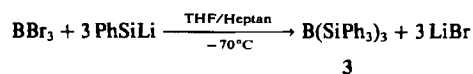
Organoborandiyle („Organoborylene“) interessieren unter dem Aspekt der chemischen Bindung in hypovalenten Molekülen sowie als reaktive Spezies. Sie wurden als Zwischenstufen bei der Photolyse von Tri-1-naphthylboran^[1] und bei der Dehalogenierung von Methylbordiobromid^[2] postuliert.

Durch Photolyse von Organobis(triphenylsilyl)boranen wie **1** und **2** oder von Tris(triphenylsilyl)boran **3** in einer Kohlenwasserstoffmatrix bei –196°C ist es uns gelungen, Triphenylsilylborandiyl zu erzeugen und durch Folgereaktionen nachzuweisen. Diese Methode hatte sich bereits für die Herstellung hypovalenter Spezies in der Siliciumchemie bewährt^[3].

Methyl- **1** und Mesityl-bis(triphenylsilyl)boran **2** sind durch Umsetzung der entsprechenden Organobordiobromide mit Triphenylsilyllithium erhältlich.



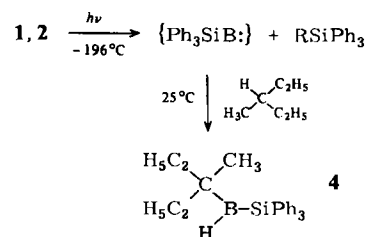
Tris(triphenylsilyl)boran **3** konnte auf analoge Weise gewonnen werden^[4].



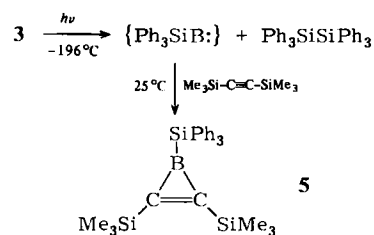
Die Organosilylborane **1–3** sind farblose, feuchtigkeitsempfindliche Feststoffe, die erst oberhalb ihres Zersetzungspunktes (ca. 200°C) schmelzen. Sie zeigen im IR-Spektrum charakteristische Valenzschwingungsbanden für die B–Si-Bindung um 500 cm^{–1}^[5]. In den Massenspektren^[6] erscheinen für alle drei Verbindungen Molekül- und/oder Parentpeaks. Schrittweise Hydrolyse von **1** führt zunächst zur Spaltung der B–C-Bindung und danach zur Spaltung der ersten B–Si-Bindung, während im Falle von

2 unter Spaltung beider B–Si-Bindungen Mesitylborsäure gebildet wird; bei der Hydrolyse von **3** entsteht Borsäure.

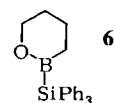
Die Belichtung von **1** und **2** wurde in einer 3-Methylpentan-Matrix bei –196°C mit λ = 254 nm durchgeführt. Die Absorptionsspektren der belichteten Matrix zeigten keine charakteristischen neuen Banden, ausgenommen eine schwache neue Bande um 250 nm. Als Reaktionsprodukt wurde in beiden Fällen das Insertionsprodukt 3-Methylpentyl(triphenylsilyl)boran **4** isoliert und charakterisiert^[6].



In Gegenwart von Abfangreagentien wurde **3** belichtet^[7]. Bei der Cophotolyse mit Bis(trimethylsilyl)acetylen läßt sich als Reaktionsprodukt 1-Triphenylsilyl-2,3-bis(trimethylsilyl)boriren **5** isolieren^[6,8,9]. Die analoge Photolyse von **3** in Gegenwart von Tetrahydrofuran ergibt das Insertionsprodukt 2-Triphenylsilyl-1,2-oxaborinan **6**^[6].



methylyl)boriren **5** isolieren^[6,8,9]. Die analoge Photolyse von **3** in Gegenwart von Tetrahydrofuran ergibt das Insertionsprodukt 2-Triphenylsilyl-1,2-oxaborinan **6**^[6].



Das Reaktionsverhalten von Silylborandiylen zeigt, daß sie nicht zur Dimerisierung neigen, sondern sich bei Abwesenheit von Abfangreagentien in z. B. C–H- oder C–O-Bindungen von Solvensmolekülen einschleiben. Die photochemische Erzeugung dieser Spezies könnte für die Synthese von Organoboranen, möglicherweise mit Bor-Element-Doppelbindungen, nützlich werden – wie die Herstellung des Borirens **5** und des Oxaborinans **6** andeutet.

Eingegangen am 9. Februar,
ergänzt am 24. April 1984 [Z 703]

[*] Prof. Dr. R. West
Department of Chemistry, University of Wisconsin
1101 University Avenue, Madison, WI 53706 (USA)
Dr. B. Pachaly
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der Technischen Universität
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

[**] Diese Arbeit wurde durch ein Stipendium des Wissenschaftsausschusses der NATO über den DAAD unterstützt. Ein Teil der Ergebnisse wurde beim XVIII. Organosilicon Symposium in Schenectady, NY, am 4.–5. April 1984 vorgetragen.

[1] B. G. Ramsey, D. M. Anjo, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 3182.
 [2] S. M. van der Kerk, J. Boersma, G. J. M. van der Kerk, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 4765.
 [3] R. West, M. J. Fink, J. Michl, *Science* **214** (1981) 1343.
 [4] Arbeitsvorschrift: Zur Lösung aus 13.25 g (0.045 mol) Chlortriphenylsilan und 3.15 g (0.45 mol) Lithium in 100 mL Tetrahydrofuran (THF) – entsprechend etwa 0.04 mol Ph₃SiLi – werden bei –70°C 2.97 g (0.012 mol) BBr₃ in 40 mL Heptan getropft. Nach 24 h Rühren bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittelgemisch abgezogen, der Rückstand in 150 mL heißem Heptan aufgenommen und filtriert. Bei Abkühlen des Filtrats auf –15°C scheiden sich 6.0 g (64%) **3** als weißer Feststoff ab, der mehrmals aus Heptan umkristallisiert wird, bis die Flammenprobe ein Li-freies Pro-

dukt anzeigt. – Bei der analogen Herstellung von 1 und 2 wird hingegen Ph_3SiLi zu den Organobordibromiden gegeben.

[5] H. Nöth, G. Höllerer, *Chem. Ber.* 99 (1966) 2197.

[6] Analysendaten: 1: $^1\text{H-NMR}$ (Bruker WP 270, C_6D_6): $\delta = 0.35$ (s), 7.20–7.80 (m); IR (Perkin Elmer 457, *n*-Heptan): ν_{Bsi} [cm^{-1}] = 480 und 512; MS (Kratos MS 80, 30 eV, HR und PM): m/z 544 (M^+ , 1.1%), 529 ($M^+ - 15$, 1.6%), 260 (32.2%), 259 (100%), 225 (9%), 199 (35%), 183 (31%); Borgehalt (titrimetrisch nach oxidativer Probenaufbereitung): 1.79% (ber. 1.98%). – 2: $^1\text{H-NMR}$: 2.22 (s), 2.35 (s), 6.82 (s), 7.10–7.70 (m); IR: 512 und 530; MS: 648 (M^+ , 1.0%), 529 ($M^+ - 119$, 5.1%), 333 (34%), 259 (80%), 199 (63%), 119 (100%); Borgehalt: 1.64% (ber. 1.76%). – 3: $^1\text{H-NMR}$: 7.10–7.70 (m); IR: 532; MS: 529 ($M^+ - 259$, 1.0%), 270 (529–259, 4.6%), 260 (75%), 259 (60%), 225 (19%); Borgehalt: 1.44% (ber. 1.37%). – 4: $^1\text{H-NMR}$: 0.27 (s), 0.81 (m), 1.28 (t), 2.87 (s), 7.10–7.80 (m); IR: 515; MS: 341 ($M^+ - 15$, 4.9%), 260 (54%), 259 (100%), 97 ($M^+ - 259$, 28.4%), 82 (33%), 53 (12%). – 5: $^1\text{H-NMR}$: 0.46 (s), 7.20–7.92 (m); IR: 505; MS: 444 (M^+ , 2.5%), 429 ($M^+ - 15$, 1.0%), 260 (25.7%), 259 (100%), 185 ($M^+ - 259$, 20.8%), 184 (42.3%), 183 (24.5%), 75 (9.7%), 59 (26.3%). – 6: $^1\text{H-NMR}$: 0.70 (t), 1.57 (m), 1.60 (m), 3.61 (t), 7.15–7.75 (m); IR: 512; MS: 342 (M^+ , 2.0%), 259 (54%), 199 (100%), 119 (10%), 83 ($M^+ - 259$, 17%), 69 (57%), 55 (33%), 41 (28%), 28 (59%).

[7] Arbeitsvorschrift: Eine sorgfältig entgaste Lösung von 50 mg (0.063 mmol) 3 und 110 mg (0.63 mmol) Bis(trimethylsilyl)acetylen in 10 mL 3-Methylpentan wird in einer Tieftemperaturphotolyseapparatur 5 h bei -196°C belichtet ($\lambda = 254$ nm). Nach Auftauen wird vom ausgefallenen Hexaphenyldisilan (Identifizierung durch IR und MS) abgetrennt und 5 als gelbliches Öl aus der Lösung isoliert.

[8] Die Synthese eines Borirens via Methylborandiyl wurde vor kurzem beschrieben: S. M. van der Kerk, P. H. M. Budzelaar, A. van der Kerk-van Hoof, G. J. M. van der Kerk, P. von R. Schleyer, *Angew. Chem.* 95 (1983) 61; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 48.

[9] Im Absorptionsspektrum zeigt 5 eine Bande ab 450 nm. Zum aromatischen Charakter von Borirenen vgl. K. Krogh-Jespersen, D. Cremer, J. D. Dill, J. A. Pople, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 2589.

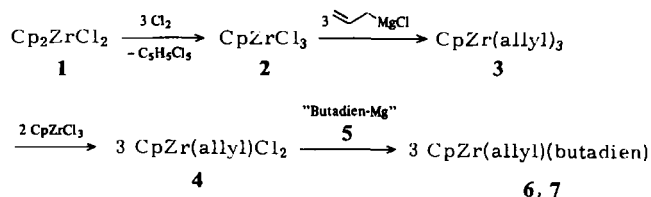
$(\eta^3\text{-Allyl})(\eta^4\text{-butadien})(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{-zirconium, ein System isomerer Monocyclopentadienylzirconium(II)-Verbindungen**}$

Von Gerhard Erker*, Klaus Berg, Carl Krüger, Gerhard Müller, Klaus Angermund, Reinhard Benn und Gerhard Schroth

Elektronisch ungesättigte Komplexverbindungen von Übergangsmetallen der linken Seite des Periodensystems interessieren im Zusammenhang mit der Entwicklung aktiver Katalysatoren zur CC-Verknüpfung von Olefinen. Die wenigen Verbindungen der Organometallfragmente $(\eta\text{-Cyclooctatetraen})\text{M}$ sowie $(\eta\text{-Pentamethylcyclopentadienyl})\text{M}$ ($\text{M} = \text{Ti, Zr, Hf}$) sind aktuelle Beispiele^[1]. Wir haben vor kurzem einen bequemen allgemeinen Zugang zum Mono($\eta\text{-cyclopentadienyl}$)zirconium-System gefunden^[2]. Dadurch wurde nun die Synthese der $(\eta^3\text{-Allyl})(\eta^4\text{-butadien})(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{zirconium-Verbindungen 6, 7}$ möglich, des unseres Wissens ersten isolierten und strukturell umfassend charakterisierten Mono($\eta\text{-cyclopentadienyl}$)zirconium(II)-Systems.

Die Radikalkettenchlorierung von Zirconocendichlorid 1 bei $20\text{--}25^\circ\text{C}$ in CCl_4 führt zu CpZrCl_2 2 (amorpher Feststoff, 96%)^[2]. Reaktion mit Allylmagnesiumchlorid in Ether bei -40°C im Molverhältnis 1:3 liefert Triallyl($\eta\text{-cyclopentadienyl}$)zirconium 3^[3], isoliert (65%) nach Extraktion mit Pentan (-35°C) und Kristallisation (-78°C).

3 beginnt sich oberhalb -10°C zu zersetzen. Mit Zirconiumhalogeniden reagiert es unter Ligandenaustausch. Durch die bei -40°C sehr langsame (72 h) Komproportionierung von 3 mit CpZrCl_3 (Molverhältnis 1:2) wird Allyl($\eta\text{-cyclopentadienyl}$)zirconiumdichlorid 4 zugänglich (Schema 1). 4 wurde nicht isoliert, sondern direkt mit „Butadien-Magnesium“ 5^[4b] umgesetzt. Nach üblicher Aufarbeitung bei Raumtemperatur und Kristallisation (Pentan, -78°C) wird 6 als dunkelrote Kristalle (70% Ausbeute) erhalten.



Schema 1.

Die Molekülstruktur von 6 (Abb. 1) leitet sich von einer quadratischen Pyramide mit apikalem $\eta\text{-Cp}$ -Liganden ab ($\text{Zr}-\text{C}(\text{Cp}) = 2.512(7)$ Å), bei der ein $\eta^3\text{-Allyl}$ - und ein $\eta^4\text{-Butadien}$ jeweils zwei Positionen der Basis besetzen. Die Symmetrie im Kristall ist C_s . In der Spiegelebene liegen die Normalen zu den planaren Kohlenstoffgerüsten der drei π -Liganden. Wie sehr häufig bei Komplexen dieses Strukturtyps^[5] sind die offenkettigen π -Liganden zur Spitze des pyramidalen Gerüsts geöffnet. Es werden typische Bindungsparameter für die $(\eta^3\text{-Allyl})\text{Zr}$ -Einheit gefunden^[6] ($\text{Zr}-\text{C}3 = 2.443(7)$, $\text{Zr}-\text{C}4 = 2.446(8)$, $\text{C}3-\text{C}4 = 1.440(8)$ Å, $\text{C}3, \text{C}4, \text{C}3^* = 119.9(9)^\circ$). Wie für einen Zirconium-Komplex erwartet, unterscheiden sich die Bindungslängen der (*s-cis*- η^4 -Dien)metall-Einheit von denen entsprechender Einheiten mit elektronenreichen „späten“ Übergangsmetallen. Mit Werten von 1.384(7) ($\text{C}1-\text{C}2$), 1.358(8) ($\text{C}2-\text{C}2^*$), 2.360(5) ($\text{Zr}-\text{C}1$) und 2.463(5) Å ($\text{Zr}-\text{C}2$) ist jedoch der σ -Komplexcharakter von 6 deutlich schwächer ausgeprägt als bei (*s-cis*- η^4 -Dien) ZrCp_2 -Komplexen^[7].

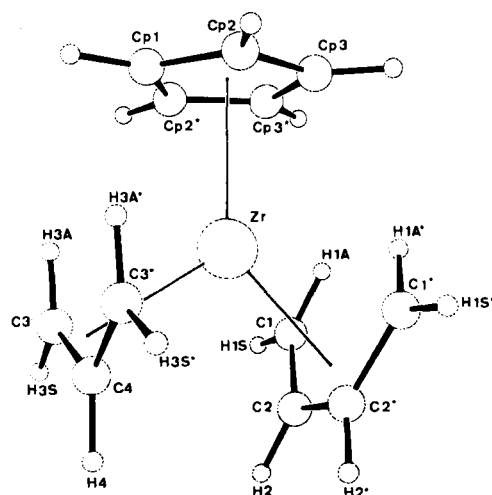


Abb. 1. Molekülstruktur von 6 im Kristall. Raumgruppe $\text{P}2_1/\text{m}$; $a = 7.412(1)$, $b = 11.335(2)$, $c = 7.5916(8)$ Å, $\beta = 117.699(7)^\circ$, $V = 564.759$ Å³, $Z = 2$, 1561 beobachtete Reflexe, 64 Parameter verfeinert, $R = 0.051$, $R_w = 0.068$. Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50786, der Autoren und des Zeitschriftentitels angefordert werden.

[*] Priv.-Doz. Dr. G. Erker, K. Berg
Abteilung für Chemie der Universität
Postfach 102148, D-4630 Bochum 1

Prof. Dr. C. Krüger [*], Dr. G. Müller [*], K. Angermund [*],
Dr. R. Benn [*], G. Schroth [*]
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr

[*] Röntgenstrukturanalyse; [*] NMR-Analyse.

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.