

Ebene P,P,Ni zur gleichen Seite um  $5.2^\circ$  ab; die Ethin-H-Atome liegen noch unterhalb der Ebene Ni,C,C und weisen vom Zentralatom weg ( $\text{H}-\text{C}-\text{C}$   $148(\pm 2)^\circ$ ; Torsionswinkel  $\text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H}$   $1^\circ$ ). Der C-C-Abstand des Ethin-Liganden<sup>[10]</sup> ist mit  $1.239(4)$  Å relativ kurz und liegt zwischen dem von Ethinkupfer- ( $1.19$  Å<sup>[11]</sup>) und -molybdän- oder -wolfram-Komplexen ( $1.29$  Å<sup>[12,13]</sup>). Die propellerförmigen Triphenylphosphan-Gruppen (Ni-P  $2.153(1)$  und  $2.166(1)$  Å) haben in ihrer Anordnung die geringste sterische Behinderung.

Eingegangen am 16. November 1984 [Z 1078]

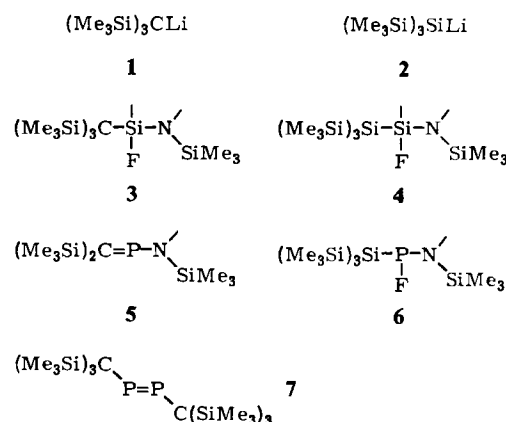
- [1] W. Reppe, W. J. Schweckendiek, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 560 (1948) 104.  
 [2] a) G. Herrmann, Dissertation, Technische Hochschule Aachen 1963; b) G. Wilke, G. Herrmann, *Angew. Chem.* 74 (1962) 693; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1 (1962) 549.  
 [3] Siehe auch K. R. Pörschke, R. Mynott, K. Angermund, C. Krüger, *Z. Naturforsch. B* 40 (1985) 199.  
 [4] a) P. W. Jolly, I. Tkatchenko, G. Wilke, *Angew. Chem.* 83 (1971) 328; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 10 (1971) 328; b) B. Büssemeier, Dissertation, Universität Bochum 1973.  
 [5] K. R. Pörschke, unveröffentlicht. **5** ist in Form gelber, temperaturempfindlicher Nadeln isolierbar. Über diesen und andere verbrückte Ethin-nickel-Komplexe berichten wir später ausführlich.  
 [6] Arbeitsvorschrift für **3** (Arbeiten unter Ausschluß von Sauerstoff und Wasser): In eine klare gelbe Lösung von  $1.88$  g ( $5.0$  mmol) **4** in  $50$  mL Ether läßt man bei  $-60^\circ\text{C}$  ohne zu rühren ca.  $150$  mL Ethin diffundieren. Die jetzt rot-braune Lösung wird mit  $1.31$  g ( $5.0$  mmol)  $\text{Ph}_3\text{P}$  in  $30$  mL Ether versetzt. Bei  $-30^\circ\text{C}$  bilden sich nach kurzer Zeit gelbe Kristalle, die man von der Mutterlauge befreit, zweimal mit kaltem Ether wäscht und im Ölpumpenvakuum trocknet. Ausbeute  $2.44$  g **3** (80%). Es liegen korrekte Elementaranalysen vor. Wir danken Petra Feldmann für präparative Hilfe.  
 [7] IR (KBr):  $\nu = 1630$   $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{HC}\equiv\text{CH}$ );  $^1\text{H}$ -NMR ( $[\text{D}_8]\text{THF}$ , relativ TMS,  $-40^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 7.35\text{--}7.10$  (m,  $\text{PPh}_3$ ),  $6.41$  (m,  $\text{C}_2\text{H}_2$ );  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $[\text{D}_8]\text{THF}$ , relativ TMS,  $-40^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 135.67, 134.50, 129.52, 128.58$  ( $\text{PPh}_3$ ),  $122.08$  (m,  $\text{J}(\text{CH}) = 212$  Hz,  $\text{J}(\text{PC}) = \pm 32.8$  Hz,  $\text{J}(\text{P}^\circ\text{C}) = \mp 8.7$  Hz,  $\text{C}_2\text{H}_2$ );  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $[\text{D}_8]\text{THF}$ , relativ  $85\text{proz. H}_3\text{PO}_4$ ,  $-40^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 39.0$  ( $\text{PPh}_3$ ),  $\text{J}(\text{PP}) = 25.0$  Hz (aus  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten).  
 [8] Zelldaten:  $a = 10.0640(9)$ ,  $b = 33.803(4)$ ,  $c = 10.5110(6)$  Å,  $\beta = 117.865(6)^\circ$ ,  $V = 3161.22$  Å<sup>3</sup>,  $\rho_c = 1.28$  g  $\text{cm}^{-3}$ ,  $\mu = 7.39$   $\text{cm}^{-1}$ ,  $Z = 4$ ,  $P2_1/c$ , 8457 gemessene Reflexe, gemittelt zu: 7884, 5624 beobachtete Reflexe, 498 verfeinerte Parameter,  $R = 0.0423$ ,  $R_w = 0.0407$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51 143, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.  
 [9] W. Dreissig, H. Dietrich, *Acta Crystallogr. B* 37 (1981) 931, zit. Lit.  
 [10] Für  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ni})_2(\text{C}_2\text{H}_2)]$ , in dem Ethin als 4e-Ligand zwei Metallzentren überbrückt, beträgt der C-C-Abstand  $1.34$  Å; Y. Wang, P. Coppens, *Inorg. Chem.* 15 (1976) 1122.  
 [11] J. S. Thompson, J. F. Whitney, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 5488.  
 [12] M. Kamata, T. Yoshida, S. Otsuka, K. Hirotsu, T. Higuchi, M. Kido, K. Tsumi, R. Hoffmann, *Organometallics* 1 (1982) 227; *Inorg. Chem.* 22 (1983) 2416.  
 [13] L. Ricard, R. Weiss, W. E. Newton, G. J.-J. Chen, J. W. McDonald, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 1318.

## Einfache Synthese stabiler Iminoborane\*\*

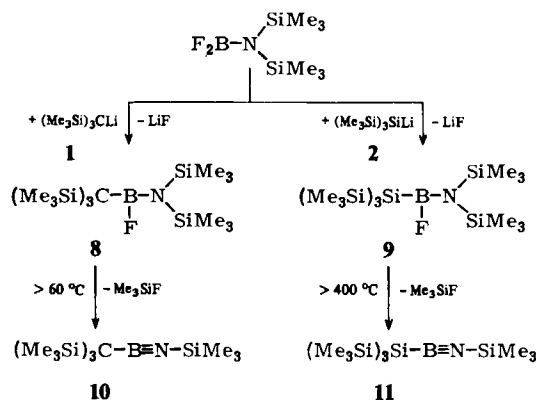
Von Martin Haase und Uwe Klingebiel\*

Tris(trimethylsilyl)methylolithium **1** und Tris(trimethylsilyl)silyllithium **2** reagieren mit Fluor(trimethylsilylamino)silanen unter Bildung thermisch stabiler Siliciumverbindungen des Typs **3** bzw. **4**<sup>[1,2]</sup>. Aus **1** und **2** wurden mit Fluor(trimethylsilylamino)phosphanen Phosphaethene **5** bzw. stabile silylierte Fluorophosphate **6** erhalten<sup>[2]</sup>. Bei

der Reaktion von **2** mit  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C}-\text{PCl}_2$  entsteht dagegen quantitativ unter  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiCl}$ -Abspaltung das Diphosphon **7**<sup>[3]</sup>.



Wir setzten **1** und **2** nun mit Difluorbis(trimethylsilyl)aminoboran um. In Tetrahydrofuran (THF) bilden sich in exothermer Reaktion unter LiF-Abspaltung die Substitutionsprodukte **8** bzw. **9**<sup>[4]</sup>. Verbindung **8** [ $\delta(^{19}\text{F}) = 52$ ] verliert beim Versuch der destillativen Reinigung ab ca.  $60^\circ\text{C}$  ständig  $\text{Me}_3\text{SiF}$  und konnte rein nicht erhalten werden; aus **8** entsteht dabei das Iminoboran **10**<sup>[5]</sup>. Verbindung **9** gibt erst oberhalb  $400^\circ\text{C}$   $\text{Me}_3\text{SiF}$  unter Bildung des Iminoborans **11**<sup>[6]</sup> ab.



Trimethylsilylimino[tris(trimethylsilyl)methyl]boran **10** und Trimethylsilylimino[tris(trimethylsilyl)silyl]boran **11** sind thermisch unerwartet stabile Iminoborane<sup>[7]</sup>; z. B. wird im analytischen Gaschromatographen bis  $300^\circ\text{C}$  keine Zersetzung beobachtet. Unseres Wissens sind **10** und **11** die ersten Iminoborane, die über Monate bei Raumtemperatur gelagert werden können. Chemisch sind **10** und **11** bemerkenswert inert; z. B. setzt sich **10** mit  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{SiCl}_4$ , Benzaldehyd und Methacrolein nicht um.

Zur Strukturklärung des Substitutionsprodukts **8** sowie der Iminoborane **10** und **11** wurden außer der C,H-Elementaranalyse NMR-, IR- und Massenspektren herangezogen. Im  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum von **10** wird eine Kopplung  $-^1J_{\text{SiN}} = 15$  Hz beobachtet, die auf den polaren Charakter der Iminoborane hinweist.

## Arbeitsvorschrift

$0.05$  mol **1** bzw. **2** in  $100$  mL THF werden bei Raumtemperatur mit  $0.05$  mol  $\text{F}_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2$  in  $50$  mL THF versetzt. Anschließend wird  $1$  h unter Rückfluß erhitzt und die Lösung von LiF getrennt. **9** wird durch Destillation rein erhalten. **8** verliert während der Destillation bei  $60^\circ\text{C}/0.01$  Torr ständig

\* Prof. Dr. U. Klingebiel, M. Haase  
 Institut für Anorganische Chemie der Universität  
 Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

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

Me<sub>3</sub>SiF unter Bildung von **10**. Zur Gewinnung von **11** durch Me<sub>3</sub>SiF-Abspaltung aus **9** wird **9** bei 6 Torr durch einen auf 400°C erhitzten, 30 cm langen Ofen geleitet. **10** und **11** werden destillativ gereinigt.

Eingegangen am 3. Dezember 1984,  
in veränderter Fassung am 14. Januar 1985 [Z 1097]

- [1] M. Haase, U. Klingebiel, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.  
[2] M. Haase, U. Klingebiel, L. Skoda, *Z. Naturforsch. B 39* (1984) 1500.  
[3] A. H. Cowley, J. E. Kilduff, T. H. Newman, M. Pakulski, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 5820.  
[4] **9**: farblos Feststoff; Ausbeute: 11.1 g (51%); Fp = 41°C; MS (70 eV):  $m/z$  422 (3) ( $M^+ - CH_3$ ), 345 (100) ( $M^+ - Me_3SiF$ ); <sup>1</sup>H-NMR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, TMS int.): δ = 0.25 (NSiMe<sub>3</sub>, J(HF) = 1.05 Hz), 0.27 (SiSiMe<sub>3</sub>, J(HF) = 0.5 Hz); <sup>11</sup>B-NMR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CDCl<sub>3</sub>, BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> ext.): δ = 44.6; <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS int.): δ = 3.18 (SiSiC<sub>3</sub>, J(CF) = 1.04 Hz), 4.38 (NSiC<sub>3</sub>, J(CF) = 2.1 Hz); <sup>19</sup>F-NMR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>F<sub>6</sub> int.): δ = 156.3; <sup>29</sup>Si-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS int.): δ = -121.5 (SiBF), -10.22 (Si<sub>3</sub>, J(SiF) = 8.52 Hz), 4.69 (NSi<sub>2</sub>, J(SiF) = 15.2 Hz).  
[5] **10**: farblose Flüssigkeit; Ausbeute: 7.4 g (45%); Kp = 47°C/0.01 Torr; Fp = 15°C; FI-MS:  $m/z$  329 ( $M^+$ ); IR (rein, [cm<sup>-1</sup>]): 1940 (<sup>10</sup>B=N), 1885 (<sup>11</sup>B=N); <sup>1</sup>H-NMR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, TMS int.): δ = 0.10 (NSiMe<sub>3</sub>), 0.23 (CSiMe<sub>3</sub>); <sup>11</sup>B-NMR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> ext.): δ = 21.0; <sup>13</sup>C-NMR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, TMS int.): δ = 2.55 (NSiC<sub>3</sub>), 3.15 (CSiC<sub>3</sub>); <sup>14</sup>N-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS, MeNO<sub>2</sub> ext.): δ = -262.4; <sup>29</sup>Si-NMR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, TMS int.): δ = -12.21 (NSi, J(SiN) = 15 Hz), 0.12 (CSi<sub>3</sub>).  
[6] **11**: farblose Flüssigkeit; Ausbeute: 9.8 g (57%); Kp = 50°C/0.01 Torr; FI-MS:  $m/z$  345 ( $M^+$ ); IR (rein, [cm<sup>-1</sup>]): 1925 (<sup>10</sup>B=N), 1875 (<sup>11</sup>B=N); <sup>1</sup>H-NMR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, TMS int.): δ = 0.08 (NSiMe<sub>3</sub>), 0.24 (SiSiMe<sub>3</sub>); <sup>11</sup>B-NMR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> ext.): δ = 21.9; <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS int.): δ = 1.82 (SiSiC<sub>3</sub>), 2.32 (NSiC<sub>3</sub>); <sup>14</sup>N-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS, MeNO<sub>2</sub> ext.): δ = -218.3; <sup>29</sup>Si-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS int.): δ = -143.5 (BSi), -11.1 (NSi), -9.46 (SiSi<sub>3</sub>, J(SiSi) = 57.4 Hz).  
[7] H. U. Meier, P. Paetzold, E. Schröder, *Chem. Ber.* **117** (1984) 1954; P. Paetzold, C. von Plötho, G. Schmid, R. Boese, B. Schrader, D. Bougeard, U. Pfeiffer, R. Gleiter, W. Schäfer, *ibid.* **117** (1984) 1089; H. Nöth, S. Weber, *Z. Naturforsch. B 38* (1983) 1460; H. Nöth, S. Weber, B. Rasthofer, C. Narula, A. Konstantinov, *Pure Appl. Chem.* **55** (1983) 1453.

## Metalloen-Torsionsisomerie: Die gehinderte Cp-Rotation in (*s-cis*-η-Butadien)- bis(η-*tert*-butylcyclopentadienyl)zirconium\*\*

Von Gerhard Erker\*, Thomas Mühlenbernd,  
Reinhard Benn, Anna Rufińska, Yi-Hung Tsay und  
Carl Krüger

Professor Günther Wilke zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Cyclopentadienyl(Cp)-Metall-Torsionsbarriere bei Metalloenen ist häufig sehr klein. Die Aktivierungsenergie der Rotation um die Cp-M-Bindung, z. B. in Ferrocen, wurde mit verschiedenen verlässlichen Methoden auf 0.9 bis 1.8 ± 0.3 kcal/mol bestimmt<sup>[1]</sup>. Deshalb wird üblicherweise die ungehinderte Rotation um den Cp-Zentrum-Metall-Vektor bei (η-Cyclopentadienyl)übergangsmetall-Komplexen in Lösung angenommen. Dies trifft jedoch für Metalloene mit sperrigen Substituenten an den Cp-Liganden keineswegs allgemein zu<sup>[2]</sup>. Wir haben unseres Wissens zum ersten Mal die gehinderte Cp-M-Rotation in einem substituierten gewinkelten Metalloen, einem in zunehmendem Maße in der Organometallchemie verwendeten Strukturgerüst<sup>[3]</sup>, in Lösung nachgewiesen und die Aktivierungsenergie für diesen Prozeß abgeschätzt.

[\*] Priv.-Doz. Dr. G. Erker, Dipl.-Chem. T. Mühlenbernd, Dr. R. Benn [\*], Dr. A. Rufińska [\*], Dr. Y.-H. Tsay [\*], Prof. Dr. C. Krüger [\*]  
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung  
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr

[\*\*] NMR-Analyse

[\*\*\*] Röntgen-Strukturanalyse

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

(*s-cis*-η-Butadien)bis(η-*tert*-butylcyclopentadienyl)zirconium **1**<sup>[4]</sup> zeigt bei hinreichend hohen Temperaturen NMR-Spektren, die C<sub>2v</sub>-Molekülsymmetrie vorseignen. Dies Erscheinungsbild wird durch zwei dynamische Prozesse hervorgerufen, die sich in den <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren bei tiefen Temperaturen durch Änderung der Linienformen unabhängig voneinander nachweisen lassen. Bei 188 K sind im 100.6 MHz-<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von **1** sämtliche Dien- und Cp-Kohlenstoffatome inäquivalent (vgl. Abb. 1, Spektrum A). Bei Temperaturerhöhung beobachtet man ein paarweises Zusammenlaufen der Signale (Spektrum B). Aus der Koaleszenz einander entsprechender Paare läßt sich übereinstimmend eine Gibbs-Aktivierungsenergie von ΔG<sup>‡</sup> (233 K) = 9.8 ± 0.2 kcal/mol abschätzen. Wir interpretieren diesen Befund als Ausdruck einer Äquilibrierung von zwei enantiomeren Cp-Rotationsisomeren **1** ⇌ **1'** (schematische Darstellung vgl. Abb. 1). Bei weiterer Temperaturerhöhung findet man nur noch zwei Signale für die Cp-Methinkohlenstoffatome (Spektrum C). Zusätzlich zur Äquilibrierung der *tert*-Butylabsorptionen wird dabei im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Austausch der terminalen Dien-Protonen beobachtet. Aus der Koaleszenz der entsprechenden Signale folgt ΔG<sup>‡</sup> (265 K) = 13.5 ± 0.2 kcal/mol für diesen für *s-cis*-Dienkomplexe mit einem metallacyclischen σ<sup>2</sup>,π-Strukturgerüst typischen Ringinversionsprozeß (**1'** ⇌ **1''**)<sup>[5]</sup>. Der Wechsel von scheinbarer C<sub>2v</sub>- über C<sub>s</sub>-Molekülsymmetrie zu einer chiralen Komplexgeometrie läßt sich entsprechend im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **1** mit abnehmender Temperatur verfolgen<sup>[6]</sup>.

Eine Molekülgeometrie im Festkörper, die alle Merkmale der in Lösung bei tiefer Temperatur „ausgefrorenen“ stabilsten Konformation aufweist, zeigt die Röntgen-Strukturanalyse von **1**<sup>[4]</sup>. Die (*s-cis*-η<sup>4</sup>-Butadien)zirconium-Einheit in **1** hat ausgeprägten σ-Charakter. Es werden kurze Zr-C1/C4-Bindungslängen gefunden. Die vergleichsweise großen Zr-C2/C3-Abstände zeigen π-Wechselwirkung

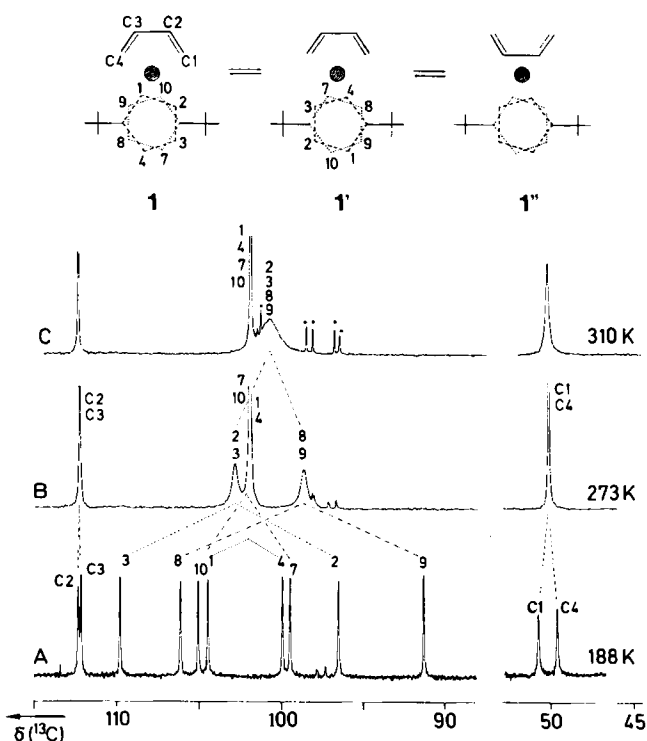


Abb. 1. Ausschnitte aus den <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren (100.6 MHz, [D<sub>8</sub>]Toluol) von **1** bei 188 K, 273 K und 310 K. Die mit \* gekennzeichneten Signale gehören nicht zu **1**.