

Ebene P,P,Ni zur gleichen Seite um 5.2° ab; die Ethin-H-Atome liegen noch unterhalb der Ebene Ni,C,C und weisen vom Zentralatom weg ( $H-C-C$  148(±2)°; Torsionswinkel  $H-C-C-H$  1°). 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]

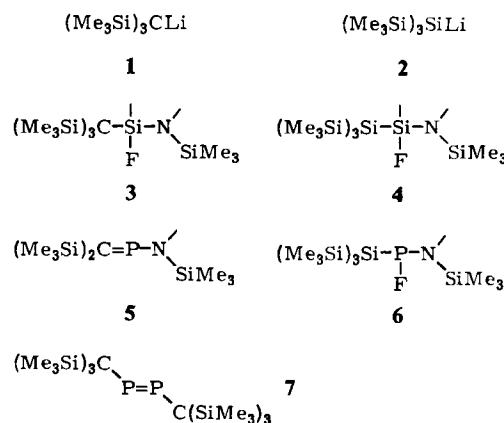
- [1] W. Reppe, W. J. Schreckendiek, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 560 (1948) 104.
- [2] a) G. Herrmann, Dissertation, Technische Hochschule Aachen 1963; b) G. Wilke, G. Herrmann, *Angew. Chem.* 74 (1962) 693; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1 (1962) 549.
- [3] Siehe auch K. R. Pörschke, R. Mynott, K. Angermund, 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 Ethinnickel-Komplexe berichten wir später ausführlich.
- [6] Arbeitsvorschrift für 3 (Arbeiten unter Ausschluß von Sauerstoff und Wasser): In einer klaren gelben Lösung von 1.88 g (5.0 mmol) 4 [4] in 50 mL Ether läßt man bei -60°C ohne zu röhren ca. 150 mL Ethin diffundieren. Die jetzt rot-blaue Lösung wird mit 1.31 g (5.0 mmol) Ph<sub>3</sub>P in 30 mL Ether versetzt. Bei -30°C bilden sich nach kurzer Zeit gelbe Kristalle, die man von der Mutterlauge befreit, zweimal mit kaltem Ether wäscht und im Ölumpenvakuum trocknet. Ausbeute 2.44 g 3 (80%). Es liegen korrekte Elementaranalysen vor. Wir danken Petra Feldmann für präparative Hilfe.
- [7] IR (KBr):  $\nu = 1630 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{HC}\equiv\text{CH}$ ); <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]THF, relativ TMS, -40°C):  $\delta = 7.35\text{--}7.10$  (m, PPh<sub>3</sub>), 6.41 (m, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>); <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>6</sub>]THF, relativ TMS, -40°C):  $\delta = 135.67, 134.50, 129.52, 128.58$  (PPh<sub>3</sub>), 122.08 (m, J(CH)=212 Hz, J(PC)=±32.8 Hz, J(P'C)=±8.7 Hz, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>); <sup>31</sup>P-NMR ([D<sub>6</sub>]THF, relativ 85% Proz. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, -40°C):  $\delta = 39.0$  (PPh<sub>3</sub>), J(PP)=25.0 Hz (aus <sup>13</sup>C-NMR-Daten).
- [8] Zeldaten:  $a = 10.0640(9)$ ,  $b = 33.803(4)$ ,  $c = 10.5110(6)$  Å,  $\beta = 117.865(6)$ °,  $V = 3161.22$  Å<sup>3</sup>,  $\rho_c = 1.28$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu = 7.39$  cm<sup>-1</sup>,  $Z = 4$ ,  $P_2/c$ , 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 51143, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [9] W. Dreissig, H. Dietrich, *Acta Crystallogr. B* 37 (1981) 931, zit. Lit.
- [10] Für [( $\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}$ )<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)], 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. Tatsumi, 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\*\*

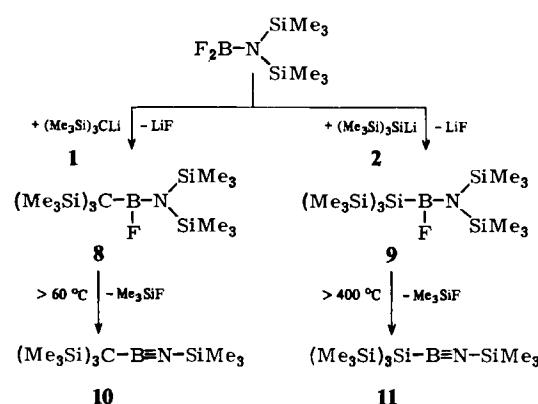
Von Martin Haase und Uwe Klingebiel\*

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 Fluorphosphane **6** erhalten<sup>[2]</sup>. Bei

der Reaktion von **2** mit (Me<sub>3</sub>Si)<sub>3</sub>C-PCl<sub>2</sub> entsteht dagegen quantitativ unter (Me<sub>3</sub>Si)<sub>3</sub>SiCl-Abspaltung das Diphenophosphoran **7**<sup>[3]</sup>.



Wir setzten **1** und **2** nun mit Difluorobis(trimethylsilyl)aminoboran um. In Tetrahydrofuran (THF) bilden sich in exothermer Reaktion unter LiF-Abspaltung die Substitutionsprodukte **8** bzw. **9**<sup>[4]</sup>. Verbindung **8** [ $\delta(\text{F}) = 52$ ] verliert beim Versuch der destillativen Reinigung ab ca. 60°C ständig Me<sub>3</sub>SiF und konnte rein nicht erhalten werden; aus **8** entsteht dabei das Iminoboran **10**<sup>[5]</sup>. Verbindung **9** gibt erst oberhalb 400°C Me<sub>3</sub>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°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 AlCl<sub>3</sub>, SiCl<sub>4</sub>, Benzaldehyd und Methacrolein nicht um.

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

## Arbeitsvorschrift

[\*] 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.

0.05 mol **1** bzw. **2** in 100 mL THF werden bei Raumtemperatur mit 0.05 mol F<sub>2</sub>BN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 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°C/0.01 Torr ständig

$\text{Me}_3\text{SiF}$  unter Bildung von **10**. Zur Gewinnung von **11** durch  $\text{Me}_3\text{SiF}$ -Abspaltung aus **9** wird **9** bei 6 Torr durch einen auf  $400^\circ\text{C}$  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**: farbloser Feststoff; Ausbeute: 11.1 g (51%);  $F_p = 41^\circ\text{C}$ ; MS (70 eV):  $m/z$  422 ( $M^+ - \text{CH}_3$ ), 345 (100) ( $M^+ - \text{Me}_3\text{SiF}$ );  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , TMS int.):  $\delta = 0.25$  ( $\text{NSiMe}_3$ ,  $J(\text{HF}) = 1.05$  Hz), 0.27 ( $\text{SiSiMe}_3$ ,  $J(\text{HF}) = 0.5$  Hz);  $^{11}\text{B-NMR}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CDCl}_3$ ,  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  ext.):  $\delta = 44.6$ ;  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS int.):  $\delta = 3.18$  ( $\text{SiSiC}_3$ ,  $J(\text{CF}) = 1.04$  Hz), 4.38 ( $\text{NSiC}_3$ ,  $J(\text{CF}) = 2.1$  Hz);  $^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{C}_6\text{F}_6$  int.):  $\delta = 156.3$ ;  $^{29}\text{Si-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS int.):  $\delta = -121.5$  ( $\text{SiBF}_3$ ),  $-10.22$  ( $\text{Si}_3$ ,  $J(\text{SiF}) = 8.52$  Hz), 4.69 ( $\text{NSi}_2$ ,  $J(\text{SiF}) = 15.2$  Hz).
- [5] **10**: farblose Flüssigkeit; Ausbeute: 7.4 g (45%);  $K_p = 47^\circ\text{C}/0.01$  Torr;  $F_p = 15^\circ\text{C}$ ; FI-MS:  $m/z$  329 ( $M^+$ ); IR (rein,  $[\text{cm}^{-1}]$ ): 1940 ( ${}^{10}\text{B}=\text{N}$ ), 1885 ( ${}^{11}\text{B}=\text{N}$ );  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , TMS int.):  $\delta = 0.10$  ( $\text{NSiMe}_3$ ), 0.23 ( $\text{CSiMe}_3$ );  $^{11}\text{B-NMR}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  ext.):  $\delta = 21.0$ ;  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_6\text{D}_6$ , TMS int.):  $\delta = 2.55$  ( $\text{NSiC}_3$ ), 3.15 ( $\text{CSiC}_3$ );  $^{14}\text{N-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\text{MeNO}_2$  ext.):  $\delta = -262.4$ ;  $^{29}\text{Si-NMR}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_6\text{D}_6$ , TMS int.):  $\delta = -12.21$  ( $\text{NSi}_2$ ,  $J(\text{SiN}) = 15$  Hz), 0.12 ( $\text{CSi}_3$ ).
- [6] **11**: farblose Flüssigkeit; Ausbeute: 9.8 g (57%);  $K_p = 50^\circ\text{C}/0.01$  Torr; FI-MS:  $m/z$  345 ( $M^+$ ); IR (rein,  $[\text{cm}^{-1}]$ ): 1925 ( ${}^{10}\text{B}=\text{N}$ ), 1875 ( ${}^{11}\text{B}=\text{N}$ );  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , TMS int.):  $\delta = 0.08$  ( $\text{NSiMe}_3$ ), 0.24 ( $\text{SiSiMe}_3$ );  $^{11}\text{B-NMR}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  ext.):  $\delta = 21.9$ ;  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS int.):  $\delta = 1.82$  ( $\text{SiSiC}_3$ ), 2.32 ( $\text{NSiC}_3$ );  $^{14}\text{N-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\text{MeNO}_2$  ext.):  $\delta = -218.3$ ;  $^{29}\text{Si-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS int.):  $\delta = -143.5$  ( $\text{BSi}_1$ ),  $-11.1$  ( $\text{NSi}_2$ ),  $-9.46$  ( $\text{SiSi}_3$ ,  $J(\text{SiSi}) = 57.4$  Hz).
- [7] H. U. Meier, P. Paetzold, E. Schröder, *Chem. Ber.* 117 (1984) 1954; P. Paetzold, C. von Plotto, 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.

### Metallocen-Torsionsisomerie:

#### Die gehinderte Cp-Rotation in (*s-cis*- $\eta$ -Butadien)-bis( $\eta$ -*tert*-butylcyclopentadienyl)zirconium\*\*

Von Gerhard Erker\*, Thomas Mühlenernd, Reinhart Benn, Anna Rufinska, Yi-Hung Tsay und Carl Krüger

Professor Günther Wilke zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Cyclopentadienyl(Cp)-Metall-Torsionsbarriere bei Metallocenen ist häufig sehr klein. Die Aktivierungsenergie der Rotation um die Cp-M-Bindung, z. B. in Ferrocen, wurde mit verschiedenen verlässlichen Methoden zu 0.9 bis  $1.8 \pm 0.3$  kcal/mol bestimmt<sup>[1]</sup>. Deshalb wird üblicherweise die ungehinderte Rotation um den Cp-Zentrum-Metall-Vektor bei ( $\eta$ -Cyclopentadienyl)übergangsmetall-Komplexen in Lösung angenommen. Dies trifft jedoch für Metallocene 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 Metallocen, 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. Mühlenernd, Dr. R. Benn [†], Dr. A. Rufinska [‡], 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*- $\eta$ -Butadien)bis( $\eta$ -*tert*-butylcyclopentadienyl)zirconium **1**<sup>[4]</sup> zeigt bei hinreichend hohen Temperaturen NMR-Spektren, die  $C_{2v}$ -Molekülsymmetrie vorspiegeln. Dies Erscheinungsbild wird durch zwei dynamische Prozesse hervorgerufen, die sich in den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren bei tiefen Temperaturen durch Änderung der Linienformen unabhängig voneinander nachweisen lassen. Bei 188 K sind im 100.6 MHz- $^{13}\text{C-NMR}$ -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  $\Delta G^\ddagger(233\text{ K}) = 9.8 \pm 0.2$  kcal/mol abschätzen. Wir interpretieren diesen Befund als Ausdruck einer Äquilibrierung von zwei enantiomeren Cp-Rotationsisomeren  $1 \rightleftharpoons 1'$  (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  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Austausch der terminalen Dien-Protonen beobachtet. Aus der Koaleszenz der entsprechenden Signale folgt  $\Delta G^\bullet(265\text{ K}) = 13.5 \pm 0.2$  kcal/mol für diesen für *s-cis*-Dienkomplexe mit einem metallacyclischen  $\sigma^2, \pi$ -Strukturgerüst typischen Ringinversionsprozeß ( $1' \rightleftharpoons 1''$ )<sup>[5]</sup>. Der Wechsel von scheinbarer  $C_{2v}$ - über  $C_s$ -Molekülsymmetrie zu einer chiralen Komplexgeometrie lässt sich entsprechend im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **1** mit abnehmender Temperatur verfolgen<sup>[6]</sup>.

Eine Molekulgeometrie 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*- $\eta^4$ -Butadien)zirconium-Einheit in **1** hat ausgeprägten  $\sigma$ -Charakter. Es werden kurze Zr-C1/C4-Bindungslängen gefunden. Die vergleichsweise großen Zr-C2/C3-Abstände zeigen  $\pi$ -Wechselwirkung

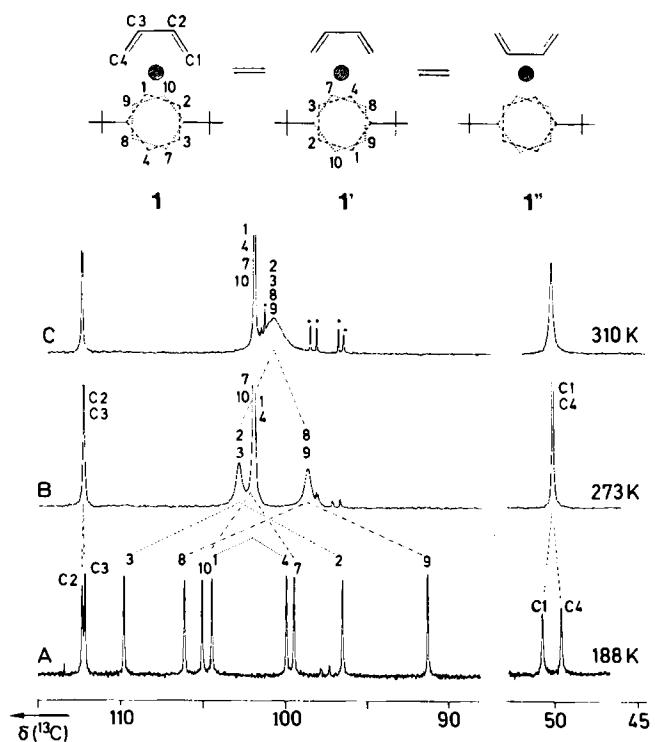


Abb. 1. Ausschnitte aus den  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (100.6 MHz,  $[\text{D}_6]\text{Toluol}$ ) von **1** bei 188 K, 273 K und 310 K. Die mit \* gekennzeichneten Signale gehören nicht zu **1**.