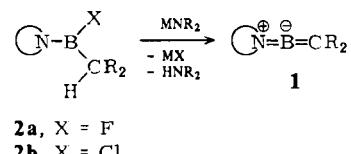


**9-Fluorenylidien-2,2,6,6-tetramethylpiperidinoboran: ein Allen-Isoster mit zweifach koordiniertem Bor und B=C-Doppelbindung\*\***

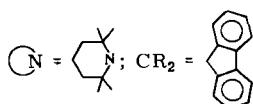
Von Bernhard Glaser und Heinrich Nöth\*

Nach MO-Studien am Kation  $[H_2N=B-CH_3]^{\oplus}$  sollte dessen Deprotonierung zum Amino(methylen)boran  $H_2N-B=CH_2$  mit BC-Doppelbindung<sup>[1]</sup> möglich sein<sup>[2]</sup>. Für dieses Allen-Isoster ist eine lineare NBC-Gerüststruktur gegenüber anderen Konformeren energetisch begünstigt. Das Amino(methylen)boran wird sicherlich rasch oligomerisieren; zur kinetischen Stabilisierung sind deshalb sperrige Substituenten erforderlich. Hierfür eignet sich z.B. die 2,2,6,6-Tetramethylpiperidino(tmp)-Gruppe, mit deren Hilfe stabile Kationen vom Typ  $(R_2N)_2B^{\oplus}[3]$  oder Amino(imino)borane  $R_2N-B=N-R^{\prime\prime}$ <sup>[4]</sup> erzeugt werden können.

Wir erhielten das Amino(methylen)boran **1** bei der Dehydrohalogenierung von 9-Fluorenyl-tetramethylpiperidinoborhalogeniden in 60–70% Ausbeute. **1** kristallisiert aus Toluol oder Benzol als 1:1-Solvat, aus Hexan solvensfrei.



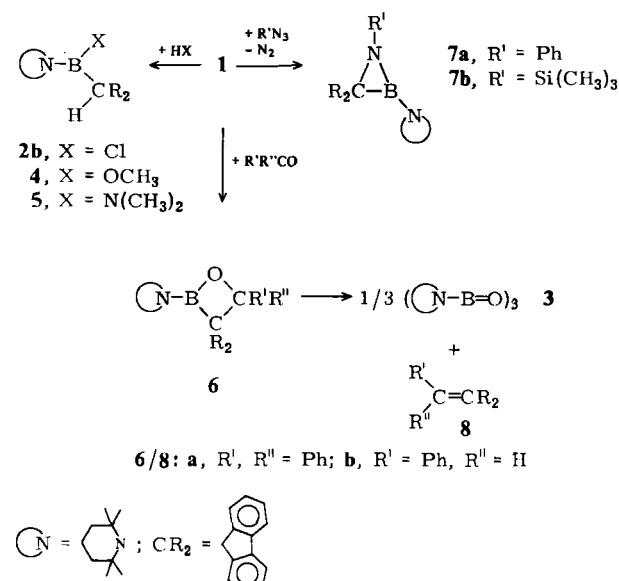
M = Li, Na; NR<sub>2</sub> = N[Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>, N[Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>



Mit dem Strukturvorschlag für **1** sind folgende Befunde in Einklang: a) Massenspektrometrische und kryoskopische Molmassebestimmung, b)  $\delta(^{11}B)=59.2$ <sup>[5]</sup>, c)  $\delta(^{14}N)=-220$ ; dieser Wert entspricht der Abschirmung der N-Kerne in den linearen Kationen  $[R_2N=B=NR_2]^{\oplus}$  ( $\delta(^{14}N)=-240$ )<sup>[6]</sup>, d) fehlende Kopplung  $^4J(^{19}F^{13}C)$  zu den Methylgruppen des tmp-Substituenten (bei Erzeugung von **1** aus **2a**), e)  $\delta(^{13}C)=83.2$  für das erst bei  $-30^{\circ}\text{C}$  beobachtbare Bor-gebundene C-Atom der R<sub>2</sub>C-Gruppe; diese Verschiebung findet man für analog substituierte C-Atome in Allenen<sup>[7]</sup>, f) fehlende Kopplung  $^1J(^{13}C^1H)$  im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von **1** für das Signal des Bor-gebundenen C-Atoms, g) das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum weist kein Signal zwischen  $\delta=2$  und  $\delta=7$  auf; dies belegt eindeutig das Fehlen eines Protons am C-9 des Fluoren-Systems, h) zwei IR-Banden bei 1717 und 1740 cm<sup>-1</sup> im Intensitätsverhältnis 4:1, die wir  $\nu_{as}(N^{11}BC)$  und  $\nu_{as}(N^{10}BC)$  zuordnen<sup>[8]</sup>.

Schließlich spricht auch die hohe Reaktivität von **1** für dessen ungesättigten Charakter: Chlorwasserstoff, Methanol und Dimethylamin addieren sich bei  $-30^{\circ}\text{C}$  zu den Aminoboranen **2b**<sup>[9]</sup>, **4**<sup>[10]</sup> bzw. **5**<sup>[11]</sup>. Aus Benzophenon und **1** entsteht das Cycloaddukt **6a**, ein 1-Oxa-2-boretan, von dem eine Röntgen-Strukturanalyse vorliegt<sup>[12]</sup>. Es zerfällt sich quantitativ zum Diphenylmethylenfluoren **8a**<sup>[13]</sup> im Sinne einer Wittig-analogen Reaktion. Das Cycload-

dukt **6b** des Benzaldehyds<sup>[14]</sup> liefert das Olefin **8b** bei  $110^{\circ}\text{C}$ . Interessant ist schließlich, daß Azide mit **1** bei Raumtemperatur unter N<sub>2</sub>-Abspaltung zu den Azaboriridinen **7**<sup>[15]</sup> reagieren.



### Arbeitsvorschrift

1: Eine Lösung von 10.84 g (32 mmol) **2a** in 100 mL Toluol wird bei Raumtemperatur unter Argon mit 5.25 g (34.7 mmol) Lithium-tert-butyl(trimethylsilyl)amid versetzt. Nach 15 h Rühren zentrifugiert man das Unlösliche von der roten Lösung ab. Beim Abkühlen auf  $-25^{\circ}\text{C}$  fallen tafelförmige Kristalle aus. Zur Ausbeuteerhöhung kühlte man auf  $-78^{\circ}\text{C}$  und frittete den Kristallbrei ab. Die sehr hydrolyseempfindlichen Kristalle verwittern beim Trocknen im Vakuum. Ausbeute: 6.75 g (66%); Fp = 174–176 °C; <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 243 K):  $\delta=16.7, 32.9, 38.0, 56.6$  (tmp); 83.2 (B-C), 119.8, 120.9, 121.1, 124.8, 133.0, 144.1 (Fluoren-Rest).

Eingegangen am 25. Januar,  
ergänzt am 19. Februar 1985 [Z 1146]

[1] Systeme mit hohem BC-Doppelbindungsanteil sind Methylenborate (M. W. Rathke, R. Kow, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 6854; A. Pelter, B. Singaram, L. Williams, J. W. Wilson, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 623; A. Pelter, B. Singaram, J. W. Wilson, *ibid.* 24 (1983) 635), Borinat-Anionen und ihre Übergangsmetallkomplexe (G. E. Herberich, H. J. Becker, C. Engelke, *J. Organomet. Chem.* 153 (1978) 265; G. E. Herberich, G. Greiss, H. F. Heil, J. Müller, *Chem. Commun.* 1971, 1328; G. E. Herberich, A. K. Naithani, *J. Organomet. Chem.* 241 (1983) 1 sowie das Borabenzoil- bzw. Boranaphthalin-Pyridin (P. Paetzold, persönliche Mitteilung 1984), ferner ein Borandiyboriran (vgl. [5]).

[2] H. Nöth, R. Staudigl, H.-U. Wagner, *Inorg. Chem.* 22 (1982) 706.

[3] H. Nöth, B. Rasthofer, S. Weber, *Z. Naturforsch. B* 39 (1984) 1058.

[4] H. Nöth, S. Weber, *Z. Naturforsch. B* 38 (1983) 1460.

[5] Der <sup>11</sup>B-Kern ist in **1** somit im Vergleich mit dem in **2a** und **2b** ( $\delta(^{11}B)=33.9$  bzw. 42.3) entschirmt; die chemische Verschiebung liegt im Bereich, der für das dreifach koordinierte Bor in dem Borandiyboriran  $[(CH_3)_2Si]_2C-B(Si(CH_3)_3)C=BC(CH_3)_3$  (H. Klusik, A. Berndt, *Angew. Chem.* 95 (1983) 895; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 877) ( $\delta(^{11}B)=52$ ) angegeben wird. Unter Berücksichtigung der neuen theoretischen Ergebnisse (P. H. M. Budzelaar, P. von R. Schleyer, W. Krogh-Jespersen, *ibid.* 96 (1984) 809 bzw. 23 (1984) 825; G. Frenking, H. F. Schaefer III, *Chem. Phys. Lett.* 109 (1984) 521) zu diesem System und  $\delta(^{11}B)$  für **1** sowie für Bis(amino)bor(1+)-Kationen ( $\delta(^{11}B)=35$ –40) dürfte das <sup>11</sup>B-NMR-Signal des Borandiyborirans bei  $\delta(^{11}B)=52$  dem Bor-Atom mit dem hohen B=C-Doppelbindungsanteil zuzuordnen sein und das Signal bei  $\delta=18$  dem tetrakoordinierten Bor. Die Signale von  $[R_2N=B-R]^{\oplus}$  liegen bei noch tieferem Feld [2], vgl. B. Wrackmeyer, R. Köster in *Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie*, Bd. 13c, Thieme, Stuttgart 1984, S. 419.

[6] B. Rasthofer, Dissertation, Universität München 1984.

[7] H.-O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun: <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie, Thieme, Stuttgart 1984.

[8] Diese Banden liegen höherfrequenter als die der B=C-Doppelbindung im Borandiyboriran [5] (Raman-Banden bei 1675/1716 cm<sup>-1</sup>), aber auch

[\*] Prof. Dr. H. Nöth, Dipl.-Chem. B. Glaser

Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Meiserstraße 1, D-8000 München 2

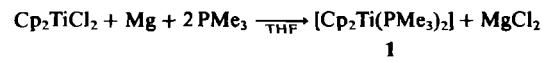
[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, der BASF AG und der Chemetall GmbH unterstützt.

- niedriger als  $\nu_{as}(N_2B)$  (1800–1850 cm<sup>-1</sup>) der ( $R_2N$ )<sub>2</sub>B-Kationen: [2] sowie J. Higashi, A. D. Eastman, R. W. Parry, *Inorg. Chem.* 22 (1982) 716. Danach ist die Kopplung der gleichartigen BN- und BC-Schwingung nicht so ausgeprägt wie in den Bis(amino)bor-Kationen.
- [9] 2b:  $F_p = 153\text{--}154^\circ C$ ;  $\delta(^{11}B) = 42.3$ ;  $\delta(^{13}C)(CDCl_3) = 14.3, 32.7, 35.6, 55.9$  (tmp), 48.5 (B—C), 119.9, 124.2, 126.2, 126.4, 142.1, 146.6 (Fluorenyl).
- [10] 4:  $F_p = 103^\circ C$ ;  $\delta(^{11}B) = 34.3$ ;  $\delta(^{13}C)(CDCl_3) = 15.0, 33.1, 36.3, 53.3$  (tmp), 49.3 (OCH<sub>3</sub>), 44.3 (B—C), 120.0, 124.3, 125.8, 126.7, 141.7, 146.7 (Fluorenyl).
- [11] 5:  $F_p = 126^\circ C$ ;  $\delta(^{11}B) = 37.9$ ;  $\delta(^{13}C)(CDCl_3) = 18.3, 28.5, 33.5, 41.8, 52.3$  (tmp), 36.2, 42.0 (N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 46.5 (B—C), 119.7, 124.8, 125.1, 126.2, 141.4, 148.3 (Fluorenyl).
- [12] 6a:  $F_p = 156^\circ C$  (Zers.);  $\delta(^{11}B) = 36.9$ ;  $\delta(^{13}C)(CDCl_3) = 16.4, 31.9, 39.9, 53.9$  (tmp); 89.0 (O—C), 63.5 (B—C), 119.3, 125.6, 125.9, 126.2, 126.6, 127.2, 140.6, 145.6, 146.5 (aromat. C). – Monoklin, Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c,  $a = 12.910$ ,  $b = 11.778$  Å,  $c = 18.678$  Å,  $\beta = 101.29^\circ$ ,  $Z = 4$ ,  $R = 0.0848$  und  $R_w = 0.0776$  für 3642 beobachtete Reflexe, Bindungslängen im Vierring: BO 1.398(5), CO 1.457(4), CC 1.612(5), BC 1.624(5) Å.
- [13] 8a:  $F_p = 229^\circ C$  (Lit. 228°C, M. Rabinowitz, I. Agranat, E. D. Bergmann, *J. Chem. Soc. B* 1967, 1281).
- [14] 6b: Öl;  $\delta(^{11}B) = 36.6$ ;  $\delta(^1H)(CDCl_3) = 1.06$  (6H), 1.10 (6H), 1.42 (m, 6H), 6.00 (1H), 6.60–7.80 (m, 13H).
- [15] 7a:  $F_p = 151^\circ C$ ;  $\delta(^{11}B) = 21.3$ ;  $\delta(^{13}C)(CDCl_3) = 16.8, 32.6, 39.2, 54.1$  (tmp), 52.3 (B—C), 119.7, 119.9, 121.2, 121.3, 125.5, 126.2, 128.9, 139.1, 141.7, 146.7 (aromat. C). – 7b:  $F_p = 134^\circ C$ ;  $\delta(^{11}B) = 24.0$ ;  $\delta(^{13}C)(CDCl_3) = 17.3, 32.3, 39.6, 53.8$  (tmp), 1.7 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 52.9 (B—C), 119.7, 121.2, 124.8, 125.9, 138.4, 150.7 (Fluorenyl).

## [Cp<sub>2</sub>Ti(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] – eine ergiebige Quelle für Titanocenderivate\*\*

Von Lawrence B. Kool, Marvin D. Rausch\*,  
Helmut G. Alt\*, Max Herberhold, Ulf Thewalt und  
Brigitte Wolf

Monomeres Titanocen, TiCp<sub>2</sub> (Cp =  $\eta^5$ -Cyclopentadienyl), konnte bisher nicht als definierte Verbindung isoliert werden, weil es bereits „in statu nascendi“ zu zwei- oder mehrkernigen „Titanocen“-Spezies weiterreagiert<sup>[1]</sup>. Die beste Quelle für Titanocenderivate war bisher [Cp<sub>2</sub>Ti(CO)<sub>2</sub>], 5<sup>[2]</sup>. Wir berichten nun über Herstellung, spektroskopische Charakterisierung und Molekülstruktur von [Cp<sub>2</sub>Ti(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 1, das als Trimethylphosphan-stabilisiertes Titanocen aufgefaßt werden kann. 1 ist der erste isolierte und voll charakterisierte Bis(trimethylphosphan)-Komplex mit einem Metall der 4. Nebengruppe<sup>[3]</sup>. Es läßt sich quantitativ durch Reduktion von Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub> mit Magnesium in Gegenwart von Trimethylphosphan herstellen.



1 wurde durch Elementaranalyse, NMR-Spektren sowie durch eine Röntgen-Strukturanalyse charakterisiert. Die analoge Zirconiumverbindung wurde ebenfalls durch Reduktion des Mallocendichlorids mit Magnesium erhalten.

[\*] Prof. Dr. M. D. Rausch, L. B. Kool  
Department of Chemistry, University of Massachusetts  
Amherst, MA 01003 (USA)

Priv.-Doz. Dr. H. G. Alt, Prof. Dr. M. Herberhold  
Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität  
Universitätsstraße 30, D-8580 Bayreuth

Prof. Dr. U. Thewalt [\*], B. Wolf  
Sektion für Röntgen- und Elektronenbeugung der Universität  
Oberer Eselsberg, D-7900 Ulm

[†] Röntgen-Strukturanalyse

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (USA), der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. M. D. R. dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für einen Humboldt-Preis (Senior U. S. Scientist Award).

Es war nicht möglich, 1 unzersetzt zu sublimieren. Im EI-Massenspektrum wird Cp<sub>2</sub>Ti<sup>+</sup> (*m/z* 178) als intensiver Peak beobachtet; daneben treten auch Peaks mit höherem *m/z* auf; das läßt auf die Bildung zweikerniger Titanocen-Spezies schließen. In den <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C- und <sup>31</sup>P-NMR-Spektren können alle zu erwartenden Signale zugeordnet werden<sup>[4]</sup>.

Die Röntgen-Strukturanalyse<sup>[4]</sup> von 1 ergibt, daß in der Elementarzelle zwei kristallographisch unabhängige Moleküle vorliegen, von denen das eine (Ti1 enthaltende) Molekül eine allgemeine und das andere eine spezielle Lage mit kristallographischer C2-Symmetrie einnimmt. Beide Moleküle haben innerhalb enger Grenzen gleiche Metrik und Konformation. Alle PMe<sub>3</sub>-Liganden sind so orientiert, daß jeweils ein C-Atom nahezu in der zugehörigen P—Ti—P-Ebene liegt (Abb. 1).

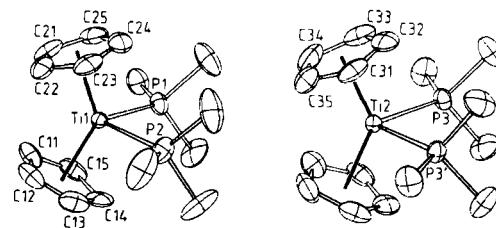
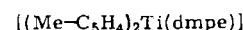


Abb. 1. Die beiden (kristallographisch) unabhängigen Moleküle von 1 im Kristall. Wichtige Abstände [Å] und Winkel [ $^\circ$ ]: Ti1—P1 2.527(3), Ti1—P2 2.524(4), Ti2—P3 2.527(2), Ti1—Z1 2.057(12), Ti1—Z2 2.062(14), Ti2—Z3 2.049(12); Ti—C(Cp) 2.338(13)–2.422(12); P—C(Me) 1.837(19)–1.887(11); P1—Ti1—P2 92.9(1), P3—Ti2—P3' 91.5(2), Z1—Ti1—Z2 133.2(5), Z3—Ti2—Z3' 134.3(6). Z1, Z2, Z3: Schwerpunkte der C11, C21 bzw. C31 enthaltenden Cp-Ringe; Z3': Schwerpunkt des unbeschrifteten Cp-Rings.

Die Ti—P-Abstände in 1 (2.524(4) und 2.527(3) Å) stimmen ausgezeichnet mit denjenigen im kürzlich untersuchten Komplex 2<sup>[5]</sup> überein. Sie sind jedoch kürzer als der Ti—P-Abstand in 3 (2.585(1) Å)<sup>[6]</sup>. Die Cp<sub>2</sub>Ti-Einheiten in 1, 2 und 3 unterscheiden sich nur unwesentlich. Der P—Ti—P-Winkel in 1 (91.5(2) und 92.9(1)°) ist erwartungsgemäß größer als in der Chelatverbindung 2 (76.9(2)°)<sup>[5]</sup>.



2, dmpe = 1,2-Bis(dimethylphosphino)ethan

