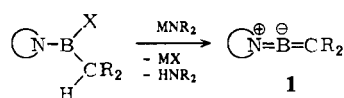


9-Fluorenyliden-2,2,6,6-tetramethylpiperidinoboran: ein Allen-Isoster mit zweifach koordiniertem Bor und B=C-Doppelbindung**

Von Bernhard Glaser und Heinrich Nöth*

Nach MO-Studien am Kation $[H_2N=B-CH_3]^+$ sollte dessen Deprotonierung zum Amino(methylen)boran $H_2N=B=CH_2$ mit BC-Doppelbindung^[1] möglich sein^[2]. 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 $(R_2N)_2B^{+}[3]$ oder Amino(imino)borane $R_2N=B=N-R^{[4]}$ erzeugt werden können.

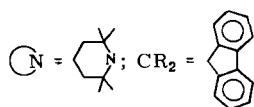
Wir erhielten das Amino(methylen)boran **1** bei der Dehydrohalogenierung von 9-Fluorenyl-tetramethylpiperidinoborhalogeniden in 60–70% Ausbeute. **1** kristallisiert aus Toluol oder Benzol als 1:1-Solvat, aus Hexan solvensfrei.



2a, X = F

2b, X = Cl

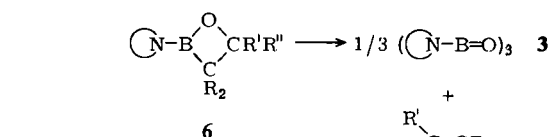
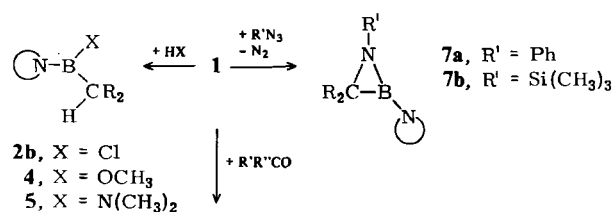
M = Li, Na; $NR_2 = N[Si(CH_3)_3]_2$, $N[Si(CH_3)_3]C(CH_3)_3$



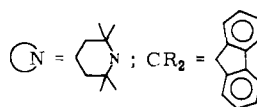
Mit dem Strukturvorschlag für **1** sind folgende Befunde in Einklang: a) Massenspektrometrische und kryoskopische Molmassebestimmung, b) $\delta(^{11}\text{B}) = 59.2^{[5]}$, c) $\delta(^{14}\text{N}) = -220$; dieser Wert entspricht der Abschirmung der N-Kerne in den linearen Kationen $[R_2N=B=NR_2]^+$ ($\delta(^{14}\text{N}) = -240$)^[6], d) fehlende Kopplung $^4J(^{19}\text{F}^{13}\text{C})$ zu den Methylgruppen des tmp-Substituenten (bei Erzeugung von **1** aus **2a**), e) $\delta(^{13}\text{C}) = 83.2$ für das erst bei -30°C beobachtbare Bor-gebundene C-Atom der R_2C -Gruppe; diese Verschiebung findet man für analog substituierte C-Atome in Allenen^[7], f) fehlende Kopplung $^1J(^{13}\text{C}^1\text{H})$ im ^{13}C -NMR-Spektrum von **1** für das Signal des Bor-gebundenen C-Atoms, g) das ^1H -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^{-1} im Intensitätsverhältnis 4:1, die wir $\nu_{\text{as}}(N^{11}\text{BC})$ und $\nu_{\text{as}}(N^{10}\text{BC})$ zuordnen^[8].

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

dukt **6b** des Benzaldehyds^[14] liefert das Olefin **8b** bei 110°C . Interessant ist schließlich, daß Azide mit **1** bei Raumtemperatur unter N_2 -Abspaltung zu den Azaboririden **7**^[15] reagieren.



6/8: **a**, $R', R'' = \text{Ph}$; **b**, $R' = \text{Ph}$, $R'' = \text{H}$



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°C fallen tafelförmige Kristalle aus. Zur Ausbeuteerhöhung kühlt man auf -78°C und frittet den Kristallbrei ab. Die sehr hydrolyseempfindlichen Kristalle verwirren beim Trocknen im Vakuum. Ausbeute: 6.75 g (66%); $\text{Fp} = 174\text{--}176^\circ\text{C}$; ^{13}C -NMR (CDCl_3 , 243 K): $\delta = 16.7, 32.9, 38.0, 56.6$ (tmp); 83.2 (B–C), $119.8, 120.9, 121.1, 124.8, 133.0, 144.1$ (Fluorenyl-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 Borabenzol- 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 ^{11}B -Kern ist in **1** somit im Vergleich mit dem in **2a** und **2b** ($\delta(^{11}\text{B}) = 33.9$ bzw. 42.3) entschirmt; die chemische Verschiebung liegt im Bereich, der für das dreifach koordinierte Bor in dem Borandiyboriran $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{C}=\text{B}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)\text{C}=\text{BC}(\text{CH}_3)_3$ (H. Klusik, A. Berndt, *Angew. Chem.* **95** (1983) 895; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 877) ($\delta(^{11}\text{B}) = 52$) 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 $\delta(^{11}\text{B})$ für **1** sowie für Bis(amino)bor(1+)-Kationen ($\delta(^{11}\text{B}) = 35\text{--}40$) dürfte das ^{11}B -NMR-Signal des Borandiyborirans bei $\delta(^{11}\text{B}) = 52$ dem Bor-Atom mit dem hohen B=C-Doppelbindungsanteil zuzuordnen sein und das Signal bei $\delta = 18$ dem tetrakoordinierten Bor. Die Signale von $[R_2N=B-R]^+$ 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: ^{13}C -NMR-Spektroskopie, Thieme, Stuttgart 1984.
- [8] Diese Banden liegen höherfrequent als die der B=C-Doppelbindung im Borandiyboriran [5] (Raman-Banden bei $1675/1716\text{ cm}^{-1}$), 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.

- niederfrequenter als $\nu_{\text{as}}(\text{N}_2\text{B})$ (1800–1850 cm^{-1}) der $(\text{R}_2\text{N})_2\text{B}$ -Kationen: [2] sowie J. Higashi, A. D. Eastman, R. W. Parry, *Inorg. Chem.* 22 (1982) 716. Danach ist die Kopplung der gleichrassigen BN- und BC-Schwingung nicht so ausgeprägt wie in den Bis(amino)bor-Kationen.
- [9] **2b**: Fp = 153–154°C; $\delta(^1\text{H}) = 42.3$; $\delta(^{13}\text{C})$ (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**: Fp = 103°C; $\delta(^1\text{H}) = 34.3$; $\delta(^{13}\text{C})$ (CDCl_3) = 15.0, 33.1, 36.3, 53.3 (tmp), 49.3 (OCH_3), 44.3 (B–C), 120.0, 124.3, 125.8, 126.7, 141.7, 146.7 (Fluorenyl).
- [11] **5**: Fp = 126°C; $\delta(^1\text{H}) = 37.9$; $\delta(^{13}\text{C})$ (CDCl_3) = 18.3, 28.5, 33.5, 41.8, 52.3 (tmp), 36.2, 42.0 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 46.5 (B–C), 119.7, 124.8, 125.1, 126.2, 141.4, 148.3 (Fluorenyl).
- [12] **6a**: Fp = 156°C (Zers.); $\delta(^1\text{H}) = 36.9$; $\delta(^{13}\text{C})$ (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 $\text{P}2_1/c$, $a = 12.910$, $b = 11.778$, $c = 18.678$ 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**: Fp = 229°C (Lit. 228°C, M. Rabinowitz, I. Agranat, E. D. Bergmann, *J. Chem. Soc. B* 1967, 1281).
- [14] **6b**: Öl; $\delta(^1\text{H}) = 36.6$; $\delta(^1\text{H})$ (CDCl_3) = 1.06 (6H), 1.10 (6H), 1.42 (m, 6H), 6.00 (1H), 6.60–7.80 (m, 13H).
- [15] **7a**: Fp = 151°C; $\delta(^1\text{H}) = 21.3$; $\delta(^{13}\text{C})$ (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**: Fp = 134°C; $\delta(^1\text{H}) = 24.0$; $\delta(^{13}\text{C})$ (CDCl_3) = 17.3, 32.3, 39.6, 53.8 (tmp), 1.7 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 52.9 (B–C), 119.7, 121.2, 124.8, 125.9, 138.4, 150.7 (Fluorenyl).

[$\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)_2$] – 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_2 ($\text{Cp} = \eta^5\text{-Cyclopentadienyl}$), konnte bisher nicht als definierte Verbindung isoliert werden, weil es bereits „in statu nascendi“ zu zwei- oder mehrkernigen „Titanocen“-Spezies weiterreagiert^[1]. Die beste Quelle für Titanocenderivate war bisher [$\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$], **5**^[2]. Wir berichten nun über Herstellung, spektroskopische Charakterisierung und Molekülstruktur von [$\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)_2$], **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^[3]. Es läßt sich quantitativ durch Reduktion von Cp_2TiCl_2 mit Magnesium in Gegenwart von Trimethylphosphan herstellen.



1 wurde durch Elementaranalyse, NMR-Spektren sowie durch eine Röntgen-Strukturanalyse charakterisiert. Die analoge Zirkoniumverbindung wurde ebenfalls durch Reduktion des Metallocendichlorids 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_2Ti^+ (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 ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektren können alle zu erwartenden Signale zugeordnet werden^[4].

Die Röntgen-Strukturanalyse^[4] 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 C_2 -Symmetrie einnimmt. Beide Moleküle haben innerhalb enger Grenzen gleiche Metrik und Konformation. Alle PMe_3 -Liganden sind so orientiert, daß jeweils ein C-Atom nahezu in der zugehörigen P–Ti–P-Ebene liegt (Abb. 1).

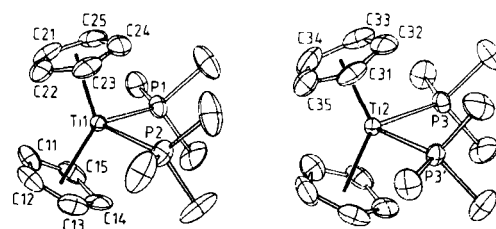
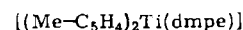


Abb. 1. Die beiden (kristallographisch) unabhängigen Moleküle von **1** im Kristall. Wichtige Abstände [Å] und Winkel [$^\circ$]: Ti1–P1 2.527(3), Ti1–P2 2.524(4), Ti2–P3 2.527(2), Ti1–Z1 2.057(12), Ti1–Z2 2.062(14), Ti2–Z3 2.049(12); Ti–C(Cp) 2.338(13)–2.422(12); P–C(Me) 1.837(19)–1.887(11); P1–Ti1–P2 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**^[5] überein. Sie sind jedoch kürzer als der Ti–P-Abstand in **3** (2.585(1) Å)^[6]. Die Cp_2Ti -Einheiten in **1**, **2** und **3** unterscheiden sich nur unwesentlich. Der P–Ti–P-Winkel in **1** (91.5(2) und 92.9(1) $^\circ$) ist erwartungsgemäß größer als in der Chelatverbindung **2** (76.9(2) $^\circ$)^[5].



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

