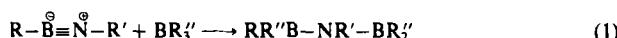


- [1] W. Wojnowski, M. Wojnowski, H. G. von Schnering, M. Noltemeyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
  - [2] W. Wojnowski, K. Peters, E.-M. Peters, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 519 (1984) 134.
  - [3] W. Wojnowski, K. Peters, M. C. Böhm, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 523 (1985) 169.
  - [4] *Chem. Abstr.: CAS ONLINE*.
  - [5] <sup>29</sup>Si-NMR:  $\delta = -39.70, -7.62$  ( $\approx 2:1$ ). MS (relative Intensität [%]): *m/z* 350 (50,  $M^+$ ), 335 (19,  $M - \text{CH}_3$ ), 277 (54,  $M - \text{CH}_3 - 6\text{ch}_3\text{Si}$ ), 245 (4,  $M - \text{CH}_3 - 6\text{ch}_3\text{SiS}$ ), 73 (100,  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ ).
  - [6] V. Schomaker, K. N. Trueblood, *Acta Crystallogr. B* 24 (1968) 93.
  - [7] H. G. von Schnering, unveröffentlicht.
  - [8] R. West, L. Brough, W. Wojnowski, *Inorg. Synth.* 19 (1979) 265.
  - [9] T. J. Pinnavaia, L. J. Matienko, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 33 (1981) 3982; E. Carberry, T. Keene, J. Johnson, *ibid.* 37 (1975) 839.

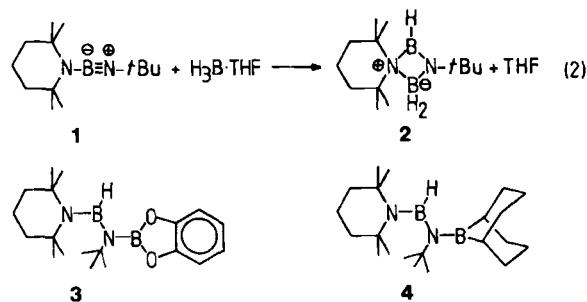
## Hydroborierung und Hydrozirconierung von *tert*-Butylimino-2,2,6,6-tetramethylpiperidino-boran

*Von Detlef Männig, Heinrich Nöth\*, Manfred Schwartz,  
Siegfried Weber und Ulrich Wielmann  
Professor Max Schmidt zum 60. Geburtstag gewidmet*

Iminoborane<sup>[1-3]</sup> verhalten sich chemisch in vielfacher Hinsicht wie die isoelektronischen Alkine: Sie oligo- oder polymerisieren<sup>[2]</sup>, addieren  $\text{HX}$ <sup>[3]</sup> und bilden Komplexe mit Übergangsmetallen<sup>[4]</sup>. Die Polarität der BN-Bindungen verleiht ihnen erhöhte Reaktivität. Beispiel hierfür ist die rasch nach Gleichung (1) ablaufende Organoborierung zu Diborylaminen<sup>[1]</sup>.

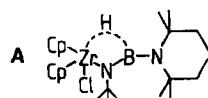
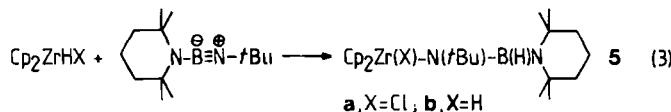


Alkine unterliegen einer *cis*-Hydrometallierung<sup>[5]</sup>. Die Hydrometallierung von Iminoboranen haben wir nun am Beispiel von *tert*-Butylimino-2,2,6,6-tetramethylpiperidinoboran 1<sup>[6]</sup> untersucht<sup>[7]</sup>. Verwendet man H<sub>3</sub>B·THF (THF = Tetrahydrofuran), so erhält man nach Gleichung (2) bei -65°C und bei großer Verdünnung das Vierring-Diborylamin 2 als Hauptprodukt<sup>[8]</sup>. Im Gegensatz dazu führt die Hydroborierung mit 1,3,2-Benzodioxaborol und mit 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan zu den BN-Kettenverbindungen 3<sup>[9]</sup> bzw. 4<sup>[10]</sup>, da elektronische, vor allem aber sterische Effekte den Ringschluß unterbinden.



Ob die Hydroborierung von **1** wie bei den Alkinen stereospezifisch durch *cis*-Addition<sup>[5]</sup> verläuft, ließ sich in den drei Beispielen durch NMR-spektroskopische Verfolgung der Reaktionen bei tiefer Temperatur nicht belegen. Grund dafür ist, daß die Rotationsbarriere der CC-Doppelbindung deutlich höher ist als die der BN-Bindung von Ami-noboranen (40–100 kJ/mol)<sup>[11]</sup>. Damit **2** entsteht, ist eine Rotation um die zentrale BN-Bindung eines *cis*-Hydrobo-rierungsprodukts erforderlich.

Während die NMR-Daten von **2-4** den vorgeschlagenen Konstitutionen entsprechen, zeigten die beiden nach Gleichung (3) ( $Cp = Cyclopentadienyl$ ) erhaltenen Hydrozirconierungsprodukte **5a, b**<sup>[12]</sup>  $^{11}B$ -NMR-Signale, die mit einem *N*-metallierten Bis(amino)boran nicht vereinbar sind (**5a**:  $\delta = 21.5$ ; **5b**:  $\delta = 16.8$ ;  $HB(NR_2)_2$ :  $\delta = 26-28$ ;  $RB(NR_2)NRLi$ :  $\delta = 25$ ). Die IR-Spektren enthalten keine Valenzschwingungsbanden terminaler BH-Bindungen. Mittelstarke Banden im Bereich  $1865-1910\text{ cm}^{-1}$  legen Hydrid-Brücken nahe. Hierauf baut der Strukturvorschlag **A** auf (für **5b**: Cl durch H ersetzt)



Eine Röntgen-Strukturanalyse von **5a** bestätigt den Strukturvorschlag **A** (vgl. Abb. 1). Das Zirconium-Atom ist verzerrt trigonal-bipyramidal koordiniert, wenn man die Zentren C<sub>x</sub> und C<sub>y</sub> der  $\eta^5$ -gebundenen Cp-Liganden und die Atome H1, Cl und N1 betrachtet. Jeder Cp-Ring weist zwei längere und drei kürzere CC-Abstände auf. Die thermischen Parameter des Rings C(F)–C(K) legen eine Fehlordnung nahe; seine CC-Bindungen sind im Durchschnitt kürzer (1.352(9) Å) und mit größeren Standardabweichungen behaftet als die CC-Bindungen des Cp-Rings C(A)–C(E) (1.395(4) Å).

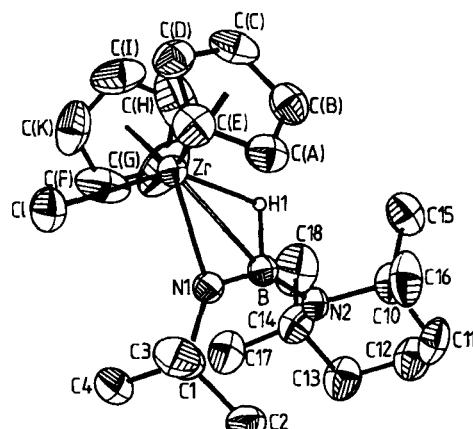


Abb. 1. ORTEP-Zeichnung der Moleküstruktur von **5a** [13]. C-gebundene Wasserstoff-Atome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Ausgewählte Bindungsängen und -winkel ( $\text{\AA}$ ) bzw. [ $^\circ$ ], Standardabweichungen in Klammern: Zr-Cl 2.551(1), Zr-N1 2.21(2), Zr-H1 1.96(2), Zr-B 2.627(2), B-N1 1.360(3), B-N2 1.459(4), B-H1 1.25(2), N1-C1 1.497(3), N2-C10 1.499(4), N2-C14 1.493(4); Cl-Zr-H1 146.3(6), Cl-Zr-B 119.4(2), Cl-Zr-N1 88.7(1), Zr-N1-B 91.5(2), Zr-N1-C1 137.8(2), C1-N1-B 130.5(2), N1-B-N2 140.3(3), N1-B-H1 102.3(9), N2-B-H 117.4(9), B-N2-C10 115.9(2), B-N2-C14 120.1(3), C10-N2-C14 117.7(2), B-H1-Zr 107.7(12); C<sub>x</sub>-Zr-Cl 99.8, C<sub>y</sub>-Zr-Cl 98.3, C<sub>x</sub>-Zr-C<sub>y</sub> 122.3, C<sub>x</sub>-Zr-N1 114.1, C<sub>y</sub>-Zr-N1 120.6, (C<sub>x</sub>, C<sub>y</sub>: Zentren der C<sub>p</sub>-Ringe).

Charakteristisch für **5a** ist ein ZrHBN-Vierringsystem. Mit 1.360 Å liegt eine kurze BN-Bindung vor, die als Doppelbindung anzusehen ist (1.37 Å in  $(CH_3)_2NBCl_2^{[14]}$ , 1.33 Å in  $(R_2N)_2B^{[15]}$ ). Die ZrN-Bindung ist nur geringfügig länger als in Verbindungen von  $Zr^{IV}$  mit  $sp^2$ -hybridisierten N-Atomen (2.070 Å in  $[Cl]Zr[N(SiR_3)_2]_3$ ).

[\*] Prof. Dr. H. Nöth, M. Sc. D. Männig, Dipl.-Chem. M. Schwartz,  
Dr. S. Weber, Dipl.-Chem. U. Wietelmann  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Meisnerstraße 1, D-8000 München 2

( $R = CH_3$ )<sup>[16]</sup>, 2.167 Å in  $[Cp_2Zr(NC_4H_4)_2]$  sowie 2.198 Å in  $[Zr(NC_4H_4)_6]^{2-}$ <sup>[17]</sup>). Sowohl der BH- als auch der ZrH-Abstand entspricht einer H-Brücke (1.25 und 1.35 Å in  $\mu$ -Aminodiboranen<sup>[18]</sup> sowie 1.73–1.88 Å in H-verbrückten  $Cp_2Zr$ -Verbindungen<sup>[19]</sup>). Die Tetramethylpiperidino-Gruppe ist stark gegen die Vierringebene verdrillt: Die C10-N2-C14-Ebene schneidet die Vierringebene in einem Winkel von 77°. Damit in Übereinstimmung steht die relative lange BN2-Bindung mit 1.459 Å, die damit eine Einfachbindung anzeigt<sup>[20]</sup>.

Der ZrB-Abstand übertrifft um 0.18 Å den für eine kovalente ZrB-Bindung zu erwartenden (2.45 Å). Dies steht im Einklang mit einer Zr–H–B-Mehrzentrenbindung, und die dadurch gegebene ZrB-Wechselwirkung dürfte die gute Abschirmung der Bor-Atome im NMR-Experiment bewirken.

**5a** enthält somit ein neuartiges Bindungssystem, welches an das eines  $\mu$ -H-Metallaborans erinnert. Es unterscheidet sich aber von diesem dadurch, daß das Bor-Atom nur dreifach koordiniert vorliegt. Durch Hydrometallierung von **1** (und mutmaßlich auch von anderen Iminoboranen) sind somit *N*-metallierte Aminoborane zugänglich, deren Strukturchemie neue, interessante bindungstheoretische Aspekte verspricht.

### Arbeitsvorschrift

**Bis( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)- $\mu$ -hydridozirconium-*tert*-butyl(2,2,6,6-tetramethylpiperidinoboryl)amid-chlorid **5a**:** Zu einer Suspension von 0.52 g  $[Cp_2ZrHCl]$  in 5 mL Toluol tropft man eine Lösung von 0.44 g **1** in 4.4 mL Toluol unter Röhren und Lichtausschluß. Nach 24 h zeigt die klare Lösung  $^{11}B$ -NMR-Signale bei  $\delta = 30.2$ , 21.1 und 18.4 im Verhältnis 15:70:15. Man destilliert das Toluol ab, nimmt den festen Rückstand in wenig Dichlormethan auf und fügt Hexan bis zur Trübung zu. Das bei  $-15^\circ C$  auskristallisierte  $[Cp_2ZrHCl]$  wird abgetrennt. Aus der Mutterlauge, auf ein Drittel ihres Volumens eingeengt, erhält man bei  $-78^\circ C$  0.4 g **5a** (42%).

Ein eingegangen am 2. Mai,  
veränderte Fassung am 10. Juni 1985 [Z 1285]  
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

- [1] P. Paetzold, A. Richter, T. Thijssen, S. Würtenberg, *Chem. Ber.* **112** (1979) 3811; P. Paetzold, T. von Benningsen-Mackiewicz, *ibid.* **114** (1981) 298; P. Paetzold, C. von Plotto, G. Schmid, R. Boese, B. Schrader, D. Bougeard, U. Pfeiffer, R. Gleiter, W. Schäfer, *ibid.* **117** (1984) 1089.
- [2] P. Paetzold, C. von Plotto, *Chem. Ber.* **115** (1982) 2819.
- [3] P. Paetzold, C. von Plotto, H. Schwan, H.-U. Meier, *Z. Naturforsch. B* **39** (1984) 610; A. Brandl, H. Nöth, *Chem. Ber.* **118** (1985) 3759.
- [4] P. Paetzold, persönliche Mitteilung 1984.
- [5] H. C. Brown, G. Zweifel, *J. Am. Chem. Soc.* **83** (1961) 3834; G. Zweifel, H. Arzoumanian, C. C. Whitney, *ibid.* **89** (1967) 3652; P. C. Wailes, H. Weigold, A. P. Bell, *J. Organomet. Chem.* **27** (1971) 373; D. W. Hart, T. F. Blackburn, J. Schwartz, *J. Am. Chem. Soc.* **97** (1975) 679.
- [6] H. Nöth, S. Weber, *Z. Naturforsch. B* **38** (1983) 1460.
- [7] **1** kann hydrosilyliert, hydrostanniert und hydroaluminiert werden.
- [8]  $K_p = 57-58^\circ C / 10^{-3}$  Torr; NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta(^1H) = 1.52-1.08$  (6 H), 1.38 (6 H), 1.29 (6 H), 1.27 (9 H), 4.40 (BH), 3.47 (BH<sub>2</sub>);  $\delta(^1B) = 28.8$  (d), 4.4 (t) (1:1);  $\delta(^{13}C) = 56.6, 49.6, 37.5, 30.8, 30.1, 25.8, 17.2$ ; IR: 2510 (v(BH)), 2362, 2350 (v(BH<sub>2</sub>)), 1580 cm<sup>-1</sup> (v(BN)). Daneben entstehen ( $R_3CNBH_2$ )<sub>2</sub> ( $\delta(^1B) = 37.2$ ), tmpH·BH<sub>3</sub> ( $\delta(^1B) = -20.3$ , q)  $\mu$ -tmpBH<sub>3</sub>, ( $\delta(^1B) = 26.2$ , Dublett von Triplets); R = CH<sub>3</sub>, tmp = Tetramethylpiperidino-Rest. **2** läßt sich destillativ nicht vollständig von den Nebenprodukten trennen.
- [9]  $F_p = 72-73^\circ C$ ; NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta(^1H) = 7.1-6.6$  (m, 4 H), 1.46 (s, 9 H), 1.42 (s, 12 H), 1.6-1.3 (m, 6 H);  $\delta(^1B) = 34.7$  (HBN<sub>2</sub>),  $\delta(^{11}B) = 280$  Hz; 24.4 (NBO<sub>2</sub>),  $\delta(^{11}B) = 280$  Hz (1:1);  $\delta(^{13}C) = 15.76, 31.26, 33.63, 37.03, 52.97, 55.48, 111.42, 121.66, 149.13$ ; IR: 2482 cm<sup>-1</sup> (v(BH<sub>3</sub>)).
- [10]  $F_p = 65-67^\circ C$ ; NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta(^1H) = 1.05$  (2 H), 1.37 (12 H), 1.50 (9 H), 1.91 (12 H);  $\delta(^1B) = 48.8$  (NHC<sub>2</sub>), 35.3 (HBN<sub>2</sub>) mit  $J(^1B^1H) = 82$  Hz;  $\delta(^{13}C) = 15.86, 23.46, 26.45, 32.25, 33.03, 33.17, 33.87, 37.23, 53.57, 55.91$ ; IR: 2475 cm<sup>-1</sup> (v(BH<sub>3</sub>)).
- [11] H. Beall, C. H. Bushweller, *Chem. Rev.* **73** (1973) 465; Y. F. Beswick, P. Wisian-Nelson, R. H. Nelson, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **43** (1981) 2639.
- [12] **5a**:  $F_p = 135^\circ C$  (Zers.); NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta(^1H) = 5.96$  (10 H), 1.57 (9 H), 1.6-1.2 (6 H), 1.20 (6 H), 1.16 (6 H);  $\delta(^{11}B) = 21.5$ ,  $\delta(^{13}C) = 18.24, 26.39, 32.34, 35.17, 40.73, 51.66, 56.72, 112.59$ ; IR: 1909 (sh, w), 1887 (m), 1865 (w), 1597 (w), 1498 cm<sup>-1</sup>

(s). – **5b**:  $F_p = 180-188^\circ C$  (Zers.); NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta(^1H) = 5.68$  (10 H), 1.36 (9 H), 1.5-1.0 (18 H);  $\delta(^{11}B) = 16.8$ ,  $\delta(^{13}C) = 18.65, 24.9, 31.57, 32.5, 40.90, 51.46, 53.90, 104.14$ ; IR:  $\nu = 1875$  cm<sup>-1</sup> (br.).

- [13] Einkristalle aus Hexan;  $a = 8.201(2)$ ,  $b = 32.111(12)$ ,  $c = 9.531(2)$  Å,  $\beta = 108.30(2)^\circ$ ,  $V = 2383(1)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.34$  g/cm<sup>3</sup>,  $P_2/n$ , Kristallgröße: 0.2-0.3-0.5 mm<sup>3</sup>,  $\omega$ -Scan, Meßgeschwindigkeit 3-29.3°/min, Meßbereich  $2\theta: 2-50^\circ, \pm h, k, \pm l$ ; 7815 gemessene Reflexe, davon 3789 symmetrieeinabhängige mit  $I > 3\sigma(I)$ ; anisotrope Temperaturfaktoren für Nichtwasserstoffatome; eine Methylgruppe als starre Gruppe verfeinert.  $R = 0.034$ ,  $R_w = 0.034$  mit  $1/w = \sigma(F) + 0.0001(F)^2$ . Anzahl der verfeinerten Parameter: 396. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51403, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [14] L. S. Bartell, F. B. Clippard, *Inorg. Chem.* **9** (1970) 2439.
- [15] H. Nöth, R. Staudigl, H.-U. Wagner, *Inorg. Chem.* **21** (1982) 706.
- [16] C. Airoldi, D. C. Bradley, H. Chudzynska, M. B. Hursthorne, K. M. A. Malik, P. R. Raithby, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1980**, 2010.
- [17] R. von Bynum, W. E. Hunter, R. D. Rogers, J. L. Atwood, *Inorg. Chem.* **19** (1980) 2368.
- [18] K. Hedberg, A. J. Stosick, *J. Am. Chem. Soc.* **74** (1952) 954.
- [19] J. Kopf, H. J. Vollmer, W. Kaminsky, *Cryst. Struct. Commun.* **9** (1980) 985; G. P. Pez, C. F. Putnik, S. L. Snib, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 6933; S. B. Jones, J. L. Petersen, *Inorg. Chem.* **20** (1981) 2889.
- [20] H. Nöth, R. Staudigl, W. Storch, *Chem. Ber.* **119** (1981) 3025.

### Synthese und Struktur eines Diaza- $\lambda^2$ -phosphanylia- $\lambda^5$ -stannatacyclobutans

Von Manuela Bürklin, Elisabeth Hanecker, Heinrich Nöth\* und Wolfgang Storch\*

Stannazane erweisen sich zunehmend als vielseitige Synthone für Hauptgruppenelement-Stickstoff-Verbindungen<sup>[1]</sup>, z. B. zum Aufbau von Phosphazanen<sup>[2,3]</sup>. Sie eignen sich auch, wie hier berichtet, zum Aufbau eines neuartigen Ringsystems.

Phosphortrichlorid reagiert mit dem Stannazan *tert*-Butyl-bis(trimethylstannyl)amin im Molverhältnis 1:2 zu dem nur NMR-spektroskopisch nachgewiesenen Diaminochlor-phosphan **1**, das sich unterhalb von 0°C langsam, bei Raumtemperatur in 5 h quantitativ zersetzt. Durch Cyclokondensation, überraschend unter Tetramethylzinn-Abspaltung, entsteht jedoch nicht das Diazaphostannetidin **2**, sondern das Zwitterion Diaza- $\lambda^2$ -phosphanylia- $\lambda^5$ -stannata-cyclobutan **3**. Das zu **1** elementhomologe *N*-silylierte Diaminophosphan  $CIP(NCR_3SiR_3)_2$  zersetzt sich hingegen unter  $Me_3SiCl$ -Eliminierung<sup>[4,5]</sup>. Das Sn-gebundene Chlor in **3** wird mit Organolithium-Verbindungen substituiert: Es bilden sich die zwitterionischen Ringe **4**. Im Gegensatz dazu führt die Reaktion von **3** mit  $LiBH_4$  in Ether zu **5**. Offenbar ist ein positiv geladenes  $\lambda^3$ -Phosphor-Zentrum instabil; seine zu erwartende ausgeprägte Elektrophilie begünstigt daher eine Hydridwanderung vom Zinn- zum Phosphor-Atom<sup>[6]</sup>.

Die Konstitutionen von **3–5** folgen aus den NMR-Spektren<sup>[7]</sup>. So belegen die  $^{119}Sn$ -chemischen Verschiebungen Pentakoordination<sup>[8]</sup> in **3** und **4a** sowie Tetrakoordination des Zinns in **5**, dessen BH<sub>3</sub>-Gruppe nach der BP-Koppung am P-Atom gebunden ist. Die  $^{14}N$ -Kerne in **5** sind im Vergleich zu jenen in **3** und **4a** erheblich entschirmt ( $\Delta\delta(^{14}N) = 130$ ). Dies ist nicht nur ein Indiz für trigonal-planar koordinierte N-Atome, sondern auch ein starkes Argument für ausgeprägte (pp)- $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen dem Phosphor-Zentrum und den Amino-Stickstoff-Atomen<sup>[9]</sup>, die zur Stabilisierung der positiven Ladung (vgl.

[\*] Prof. Dr. H. Nöth, Dr. W. Storch, M. Bürklin, Dipl.-Chem. E. Hanecker  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Meiserstraße 1, D-8000 München 2