

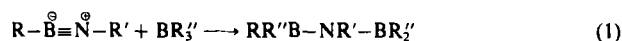
- [1] W. Wojnowski, M. Wojnowski, H. G. von Schnering, M. Noltemeyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
 [2] W. Wojnowski, K. Peters, E.-M. Peters, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 519 (1984) 134.
 [3] W. Wojnowski, K. Peters, M. C. Böhm, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 523 (1985) 169.
 [4] *Chem. Abstr.*; CAS ONLINE.
 [5] ^{29}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, $M - \text{CH}_3 - 6\text{CH}_3\text{Si}$), 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. Matienzo, *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

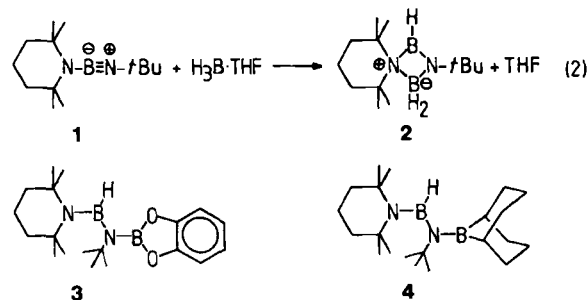
Von Detlef Männig, Heinrich Nöth*, Manfred Schwartz, Siegfried Weber und Ulrich Wietelmann

Professor Max Schmidt zum 60. Geburtstag gewidmet

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



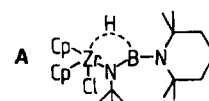
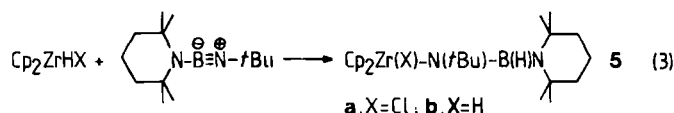
Alkine unterliegen einer *cis*-Hydrometallierung^[5]. Die Hydrometallierung von Iminoboranen haben wir nun am Beispiel von *tert*-Butylimino-2,2,6,6-tetramethylpiperidino-boran **1**^[6] untersucht^[7]. Verwendet man $\text{H}_3\text{B} \cdot \text{THF}$ (THF = Tetrahydrofuran), so erhält man nach Gleichung (2) bei -65°C und bei großer Verdünnung das Vierring-Diborylamin **2** als Hauptprodukt^[8]. Im Gegensatz dazu führt die Hydroborierung mit 1,3,2-Benzodioxaborol und mit 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan zu den BN-Kettenverbindungen **3**^[9] bzw. **4**^[10], da elektronische, vor allem aber sterische Effekte den Ringschluß unterbinden.



Ob die Hydroborierung von **1** wie bei den Alkinen stereospezifisch durch *cis*-Addition^[5] 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 Aminoboranen ($40\text{--}100 \text{ kJ/mol}$)^[11]. Damit **2** entsteht, ist eine Rotation um die zentrale BN-Bindung eines *cis*-Hydroborierungsprodukts erforderlich.

[*] 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
 Meiserstraße 1, D-8000 München 2

Während die NMR-Daten von **2–4** den vorgeschlagenen Konstitutionen entsprechen, zeigten die beiden nach Gleichung (3) (Cp = Cyclopentadienyl) erhaltenen Hydrozirconierungsprodukte **5a, b**^[12] ^{11}B -NMR-Signale, die mit einem *N*-metallierten Bis(amino)boran nicht vereinbar sind (**5a**: $\delta = 21.5$; **5b**: $\delta = 16.8$; $\text{HB}(\text{NR}_2)_2$: $\delta = 26\text{--}28$; $\text{RB}(\text{NR}_2)\text{NRLi}$: $\delta = 25$). Die IR-Spektren enthalten keine Valenzschwingungsbanden terminaler BH-Bindungen. Mittelstarke Banden im Bereich $1865\text{--}1910 \text{ cm}^{-1}$ 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 Zirkonium-Atom ist verzerrt trigonal-bipyramidal koordiniert, wenn man die Zentren C_x und C_y der η^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 ($1.352(9) \text{ \AA}$) und mit größeren Standardabweichungen behaftet als die CC-Bindungen des Cp-Rings C(A)–C(E) ($1.395(4) \text{ \AA}$).

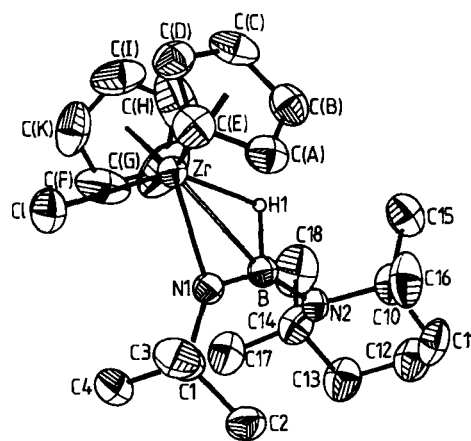


Abb. 1. ORTEP-Zeichnung der Molekülstruktur von **5a** [13]. C-gebundene Wasserstoff-Atome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel (\AA bzw. $^\circ$), Standardabweichungen in Klammern): Zr–Cl 2.551(1), Zr–N1 2.211(2), Zr–H1 1.96(2), Zr–B 2.627(2), B–N1 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_x–Zr–Cl 99.8, C_y–Zr–Cl 98.3, C_x–Zr–C_y 122.3, C_x–Zr–N1 114.1, C_y–Zr–N1 120.6, (C_x, C_y: Zentren der Cp-Ringe).

Charakteristisch für **5a** ist ein ZrHBN-Vierringsystem. Mit 1.360 \AA liegt eine kurze BN-Bindung vor, die als Doppelbindung anzusehen ist (1.37 \AA in $(\text{CH}_3)_2\text{NBCL}_2$ ^[14], 1.33 \AA in $(\text{R}_2\text{N})_2\text{B}^{\oplus}$ ^[15]). Die ZrN-Bindung ist nur geringfügig länger als in Verbindungen von Zr^{IV} mit sp^2 -hybridisierten N-Atomen (2.070 \AA in $[\text{ClZr}\{\text{N}(\text{SiR}_3)_2\}_3]$

(R = CH₃)^[16], 2.167 Å in [Cp₂Zr(NC₄H₉)₂] sowie 2.198 Å in [Zr(NC₄H₉)₆]^[2-17]). Sowohl der BH- als auch der ZrH-Abstand entspricht einer H-Brücke (1.25 und 1.35 Å in μ -Aminodiboranen^[18] sowie 1.73–1.88 Å in H-verbrückten Cp₂Zr-Verbindungen^[19]). Die Tetramethylpiperidino-Gruppe ist stark gegen die Vierringebene verdreht: 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^[20].

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 μ -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(η^5 -cyclopentadienyl)- μ -hydridozirconium-*tert*-butyl(2,2,6,6-tetramethylpiperidinoboryl)amid-chlorid 5a: Zu einer Suspension von 0.52 g [Cp₂ZrHCl] in 5 mL Toluol tropft man eine Lösung von 0.44 g 1 in 4.4 mL Toluol unter Rühren und Lichtausschluß. Nach 24 h zeigt die klare Lösung ¹B-NMR-Signale bei δ = 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°C auskristallisierte [Cp₂ZrHCl] wird abgetrennt. Aus der Mutterlauge, auf ein Drittel ihres Volumens eingeeengt, erhält man bei –78°C 0.4 g 5a (42%).

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. Württemberg, *Chem. Ber.* 112 (1979) 3811; P. Paetzold, T. von Benningsen-Mackiewicz, *ibid.* 114 (1981) 298; P. Paetzold, C. von Plotho, G. Schmid, R. Boese, B. Schrader, D. Bougeard, U. Pfeiffer, R. Gleiter, W. Schäfer, *ibid.* 117 (1984) 1089.
- [2] P. Paetzold, C. von Plotho, *Chem. Ber.* 115 (1982) 2819.
- [3] P. Paetzold, C. von Plotho, H. Schwan, H.-U. Meier, *Z. Naturforsch. B39* (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. Wailies, 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. B38* (1983) 1460.
- [7] 1 kann hydrosilyliert, hydrostanniert und hydroaluminert werden.
- [8] $K_p = 57-58^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr; NMR (C₆D₆): δ (¹H) = 1.52–1.08 (6H), 1.38 (6H), 1.29 (6H), 1.27 (9H), 4.40 (BH), 3.47 (BH₂); δ (¹³C) = 28.8 (d), 4.4 (t) (1:1); δ (¹³C) = 56.6, 49.6, 37.5, 30.8, 30.1, 25.8, 17.2; IR: 2510 (ν (BH)), 2362, 2350 (ν (BH₂)), 1580 cm⁻¹ (ν (BN)). Daneben entstehen (R₃CNBH)_{2,3} (δ (¹³C) = 37.2), tmpH·BH₃ (δ (¹³C) = –20.3, q) μ -tmpB₂H₃ (δ (¹³C) = 26.2, Dublett von Triplets); R = CH₃, tmp = Tetramethylpiperidino-Rest). 2 läßt sich destillativ nicht vollständig von den Nebenprodukten trennen.
- [9] $F_p = 72-73^\circ\text{C}$; NMR (C₆D₆): δ (¹H) = 7.1–6.6 (m, 4H), 1.46 (s, 9H), 1.42 (s, 12H), 1.6–1.3 (m, 6H); δ (¹³C) = 34.7 (HBN₂), $h(1/2) = 430$ Hz; 24.4 (NBO₂), $h(1/2) = 280$ Hz (1:1); δ (¹³C) = 15.76, 31.26, 33.63, 37.03, 52.97, 55.48, 111.42, 121.66, 149.13; IR: 2482 cm⁻¹ (ν (BH₂)).
- [10] $F_p = 65-67^\circ\text{C}$; NMR (C₆D₆): δ (¹H) = 1.05 (2H), 1.37 (12H), 1.50 (9H), 1.91 (12H); δ (¹³C) = 48.8 (NBC₂), 35.3 (HBN₂) mit $J(^1\text{H}-^1\text{B}) = 82$ Hz; δ (¹³C) = 15.86, 23.46, 26.45, 32.25, 33.03, 33.17, 33.87, 37.23, 53.57, 55.91; IR: 2475 cm⁻¹ (ν (BH₂)).
- [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: $F_p = 135^\circ\text{C}$ (Zers.); NMR (C₆D₆): δ (¹H) = 5.96 (10H), 1.57 (9H), 1.6–1.2 (6H), 1.20 (6H), 1.16 (6H); δ (¹³C) = 21.5, $h(1/2) = 250$ Hz (entkoppelt), 330 Hz (gekoppelt); δ (¹³C) = 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⁻¹

(s). – 5b: $F_p = 180-188^\circ\text{C}$ (Zers.); NMR (C₆D₆): δ (¹H) = 5.68 (10H), 1.36 (9H), 1.5–1.0 (18H); δ (¹³C) = 16.8, $h(1/2) = 190$ Hz (entkoppelt), 240 Hz (gekoppelt); δ (¹³C) = 18.65, 24.9, 31.57, 32.5, 40.90, 51.46, 53.90, 104.14; IR: $\nu = 1875$ cm⁻¹ (br.).

- [13] Einkristalle aus Hexan; $a = 8.201(2)$, $b = 32.111(12)$, $c = 9.531(2)$ Å, $\beta = 108.30(2)^\circ$, $V = 2383(1)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 1.34$ g/cm³, $P2_1/n$, Kristallgröße: 0.2–0.3–0.5 mm³, ω -Scan, Meßgeschwindigkeit 3–29.3°/min, Meßbereich 2θ : 2–50°, $\pm h, k, \pm l$; 7815 gemessene Reflexe, davon 3789 symmetrieunabhängig 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-51 403, 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. Airolidi, D. C. Bradley, H. Chudzynska, M. B. Hursthouse, 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- λ^2 -phosphanylia- λ^5 -stannatacyclobutans

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

Stannazane erweisen sich zunehmend als vielseitige Synthone für Hauptgruppenelement-Stickstoff-Verbindungen^[1], z. B. zum Aufbau von Phosphazanen^[2,3]. 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 Diazaphosphastannetidin 2, sondern das Zwitterion Diaza- λ^2 -phosphanylia- λ^5 -stannata-cyclobutan 3. Das zu 1 elementhomologe N-silylierte Diaminophosphan CIP(NCR₃SiR₃)₂ zersetzt sich hingegen unter Me₃SiCl-Eliminierung^[4,5]. 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 LiBH₄ in Ether zu 5. Offenbar ist ein positiv geladenes λ^3 -Phosphor-Zentrum instabil; seine zu erwartende ausgeprägte Elektrophilie begünstigt daher eine Hydridwanderung vom Zinn- zum Phosphor-Atom^[6].

Die Konstitutionen von 3–5 folgen aus den NMR-Spektren^[7]. So belegen die ¹¹⁹Sn-chemischen Verschiebungen Pentakoordination^[8] in 3 und 4a sowie Tetrakoordination des Zinns in 5, dessen BH₃-Gruppe nach der BP-Kopplung am P-Atom gebunden ist. Die ¹⁴N-Kerne in 5 sind im Vergleich zu jenen in 3 und 4a erheblich entschirmt ($\Delta\delta(^{14}\text{N}) = 130$). Dies ist nicht nur ein Indiz für trigonalplanar koordinierte N-Atome, sondern auch ein starkes Argument für ausgeprägte (pp) π -Wechselwirkungen zwischen dem Phosphor-Zentrum und den Amino-Stickstoff-Atomen^[9], 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