

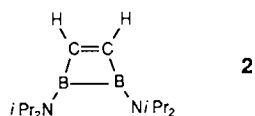
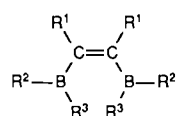
meter, $R = 0.0711$, $R_w = 0.0865$ (Gewichte $w = 1/\sigma^2(F_o)$). Starke anisotrope Schwingung und/oder Fehlordnung des Ethermoleküls dürften Ursache dieser mäßigen Zuverlässigkeitsfaktoren sein. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52921, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [8] B. Glaser, E. Hanecker, H. Nöth, H. Wagner, *Chem. Ber.* **120** (1987) 659.
 [9] R. Boese, P. Paetzold, A. Tapper, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1069.
 [10] Alle fünf engeren Nachbarn des Li-Ions liegen annähernd in einer Ebene. Oberhalb und unterhalb dieser Ebene befinden sich zusätzlich je drei Methylgruppen in verzerrt trigonal prismatischer Anordnung, die das Li-Ion sterisch nahezu vollständig abschirmen.
 [11] M. M. Olmstead, P. P. Power, K. J. Weese, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 2541, zit. Lit.
 [12] Für die $C_{sp}-B_{sp^2}$ -Bindung eines Bis(boryl)alkins wurde ein Abstand von 155 pm gemessen: A. Meller, W. Maringgele, G. Elter, D. Bromm, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1437.
 [13] A. Pross, D. J. DeFrees, B. A. Levi, S. K. Pollack, L. Radom, W. J. Hehre, *J. Org. Chem.* **46** (1981) 1693.

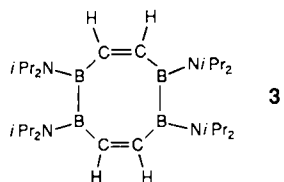
Synthese und Struktur eines 1,2,5,6-Tetrahydro-1,2,5,6-tetraborocins**

Von Albrecht Krämer, Hans Pritzkow und Walter Siebert*
 Professor Heinrich Nöth zum 60. Geburtstag gewidmet

Bei der Enthalogenierung von (Z)-1,2-Diborylethenen **1** mit Na/K-Legierung werden 1,2- und 1,3-Dihydrodiborete (**1a** → **2**^[1a]; **1b** → 1,3-Isomer^[1b]) oder Carbaborane (**1c** → (CEt)₄(BCl)₄^[1c]), jedoch keine Achtringderivate erhalten^[2]. Ebenso verlaufen Versuche zur thermischen Dimerisierung von planarem **2** zum Dien **3** negativ; es tritt vielmehr eine intramolekulare Umlagerung in das gefaltete 1,3-Isomer von **2** ein^[1a]. Eine vom verwendeten Metall abhängige Ringbildung wird bei der Enthalogenierung von [2-(Brommethyl)phenyl]chlor(diisopropylamino)boran beobachtet^[3]. Mit Lithium entsteht 1-(Diisopropylamino)-dihydrobenzoboret (30%) und mit Na/K-Legierung 5,11-Bis(diisopropylamino)tetrahydrodibenzo[*b,f*][1,5]diborocin (9%).



| 1 | R ¹ | R ² | R ³ |
|---|----------------|-------------------|----------------|
| a | H | NiPr ₂ | Cl |
| b | tBu | NMe ₂ | Cl |
| c | Et | Cl | Cl |
| d | H | NiPr ₂ | H |



Wir berichten über die Synthese des 1,2,5,6-Tetrahydro-1,2,5,6-tetraborocin-Derivats **3** aus **2** in Gegenwart von Wasserstoff und Lindlar-Katalysator. Neben 27% **3** und dem Edukt **2** wird als weiteres Produkt **1d** in geringer Ausbeute isoliert.

* Prof. Dr. W. Siebert, Dipl.-Chem. A. Krämer, Dr. H. Pritzkow
 Anorganisch-chemisches Institut der Universität
 Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

** Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG gefördert.

Bei der Dimerisierung von **2** kommt dem Wasserstoff (via PdH₂?) eine aktivierende Rolle zu, da nur mit dem Lindlar-Katalysator kein **3** entsteht. Unsere Vermutung, daß das durch Hydrierung von **2** entstandene **1d** das Zwischenprodukt auf dem Weg zu **3** ist, ließ sich durch Einwirkung des Katalysators auf **1d** in Pentan nicht bestätigen. Der Mechanismus der Bildung von **3** ist noch nicht geklärt.

Konstitutionsbeweisend für **3** sind die NMR- und Massenspektren. Im ¹¹B-NMR-Spektrum wird ein für Diboran(4)-Derivate mit Alkenyl- und Dialkylaminosubstituenten typisches Signal bei $\delta = 51.4$ gefunden^[4]. Aufgrund der BN- π -Bindung sind jeweils die beiden *i*Pr-Gruppen an einem N-Atom inäquivalent [$\delta(^1H)$ von **3** = 1.09 (d, $J = 7.0$ Hz, 24 H), 1.25 (d, 24 H), 3.35 (m, 8 H), 6.65 (br. s, 4 H)]. Im Massenspektrum tritt bei m/z 496 (14.9%) der Molekülpeak mit der für vier Boratome charakteristischen Isotopenverteilung auf.

Die Röntgenstrukturanalyse zeigt, daß **3** im Kristall als nicht-planarer Achtring vorliegt (Abb. 1)^[5]. Das Molekül weist eine kristallographisch bedingte zweizählige Achse auf. Jeweils vier Ringatome (B1, C1, C2', B2' und B2, C2,

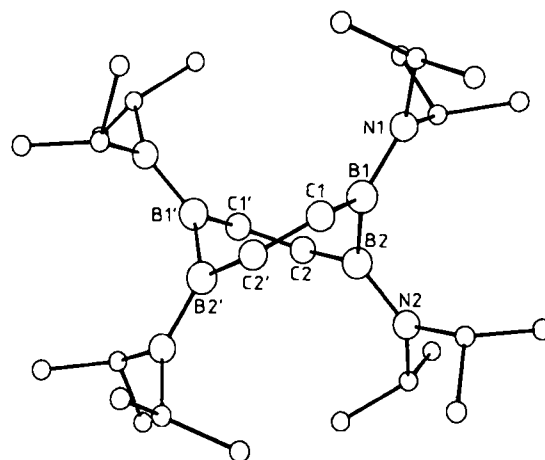


Abb. 1. Struktur von **3** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] (Standardabweichungen 0.002 Å bzw. 0.1°): B1-B2 1.718, B-N 1.409, 1.412, B-C 1.570, 1.579, C1-C2' 1.346; B-B-C 118.3, 118.7, B-C-C 126.3, 127.2, N-B-B 119.3, 119.4, N-B-C 122.4, 121.8.

C1', B1') befinden sich in einer Ebene (± 0.03 Å). Die beiden Ebenen bilden einen Winkel von 42°, die Bindungen B1B2 und B1'B2' sind nahezu senkrecht zueinander (82°). Die Abstände in **3** unterscheiden sich wenig, aber signifikant von denen in **2**^[1a]: Der B-B-Abstand ist kürzer (1.718 vs. 1.749 Å), die B-N-Abstände (1.412 vs. 1.377 Å) und die C=C-Abstände (1.346 vs. 1.312 Å) sind größer. Eine bessere Übereinstimmung ergibt sich beim Vergleich mit den Abständen im 1,2,4,5-Tetraborinan-Ring^[6].

3 ist das erste Organoboran der Verbindungsklasse (CR¹)₄(BR²)₄; drei weitere Verbindungen mit dieser Summenformel (R¹/R² = CH₃/H^[7], C₂H₅/CH₃^[8], C₂H₅/Cl^[1c]) liegen aufgrund ihres Elektronenmangels an den Boratomen als Carbaborane vor. In **3** sättigen die Diisopropylaminogruppen die Boratome elektronisch ab und stabilisieren so das Organoboran- gegenüber dem Carbaboran-gerüst. Die Stabilitätsverhältnisse bei *cyclo*-Organoboran-/Carbaboranverbindungen (*nido* bzw. *closo*) sind durch PRDDO-Rechnungen an (CR¹)₄(BR²)₂, (CR¹)₂(BR²)₃ und (CR¹)₂(BR²)₄ ausführlich untersucht worden^[9].

Experimentelles

520 mg (2.1 mmol) **2** werden unter Stickstoff in 30 mL Pentan gelöst und 130 mg Lindlar-Katalysator (5% Pd) sowie 47 mL H₂ (2.1 mmol) zugegeben. Nach 6 d Rühren der Reaktionsmischung bei 20°C wird filtriert und das eingeeignete Filtrat (10 mL) bei -20°C belassen; dabei kristallisiert farbloses **3** aus [134 mg, 27.0%, Fp = 196°C (Zers.)]. Aus der Mutterlauge werden 46 mg **1d** [8.6%, Fp = 132°C (Benzol)] und das Edukt **2** isoliert.

Spektroskopische Daten für **1d**: ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.10 (d, 12 H, ³J(HH) = 7.6 Hz), 1.18 (d, 12 H), 3.29 (sept, 2 H), 3.98 (sept, 2 H), 6.78 (br. s, 2 H), BH-Signale nicht identifizierbar; ¹¹B-NMR (CDCl₃): δ = 35.3 (d, ¹J(BH) = 120 Hz); EI-MS: *m/z* 250 (M⁺, 9.7%), 235 (M⁺ - CH₃, 15.2%), 207 (M⁺ - iPr, 83.8%), 43 (iPr, 100%).

Eingegangen am 28. Januar 1988 [Z 2594]

- [1] a) M. Hildenbrand, H. Pritzkow, W. Siebert, *Angew. Chem.* 97 (1985) 769; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 759; b) M. Hildenbrand, H. Pritzkow, U. Zenneck, W. Siebert, *ibid.* 96 (1984) 371 bzw. 23 (1984) 371; c) M. Hildenbrand, W. Siebert, unveröffentlicht.
 [2] Siehe auch R. Wehrmann, H. Klusik, A. Berndt, *Angew. Chem.* 96 (1984) 369, 810; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 369, 826.
 [3] W. Schacht, D. Kaufmann, *J. Organomet. Chem.* 339 (1988) 33.
 [4] H. Nöth, B. Wrackmeyer: *NMR-Spectroscopy of Boron Compounds*, Springer, Berlin 1978.
 [5] **3**: Raumgruppe *P2₁/n*, *a* = 7.983(1), *b* = 10.038(2), *c* = 21.323(4) Å, β = 96.50(3)°, *V* = 1698 Å³, *Z* = 2; *R* = 0.062 für 2356 unabhängige Reflexe (Zweikreisdiffraktometer, MoKα-Strahlung, ω-Scan, *I* ≥ σ_{*I*}); B, C, N anisotrop, H isotrop. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53057, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
 [6] H. Fisch, H. Pritzkow, W. Siebert, *Angew. Chem.* 96 (1984) 595; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 608.
 [7] T. Fehner, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 8356.
 [8] W. Siebert, M. El-Din, El-Essawi, *Chem. Ber.* 112 (1979) 1480.
 [9] R. D. Camp, D. S. Marynick, G. D. Graham, W. N. Lipscomb, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 6781.

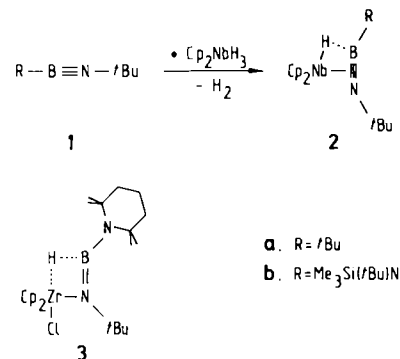
Synthese und Struktur von [Cp₂NbH(*t*BuB≡N*r*Bu)], einer Verbindung mit side-on koordiniertem Iminoboran**

Von Ece Bulak, Gerhard E. Herberich, Ian Manners, Horst Mayer und Peter Paetzold*

Professor Heinrich Nöth zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Iminoborane RB≡NR' gleichen in Struktur und Reaktivität den isoelektronischen Acetylenen RC≡CR', insbesondere den polaren Acetylenen (z. B. RC≡CF)^[1]. In der Koordinationssphäre von Übergangsmetallatomen können Iminoborane zu cyclobutadien-analogen, tetrahapto gebundenen BBN-Vierringen dimerisieren, und sie können zwei Metallatome in Orthogonalstellung zur Metall-Metall-Bindung verbrücken^[1]. Ein dritter, für Acetylene bekannter Strukturtyp, die side-on-Bindung an Übergangsmetallatome, war für Iminoborane bisher noch nicht gefunden worden. In Analogie zu einer bei Acetylenen bekannten Reaktion^[2] versuchten wir daher, die Iminoborane **1a**, **b**^[3] durch Umsetzung mit Cp₂NbH₃ side-on an Niob zu binden; dabei erhielten wir die luftempfindlichen, braunen, kristallinen Produkte **2a**, **b**.

Die Konstitution von **2a**, **b** als 1:1-Addukte aus **1a**, **b** und Cp₂NbH ergibt sich aus den NMR- und den Massenspektren^[4]. Breite, schwache IR-Banden bei 1680 (**2a**) bzw.



1650 cm⁻¹ (**2b**) (in Hexan) ordnen wir der Nb-H-Valenzschwingung zu; ihre im Vergleich zu [Cp₂NbH(C₂Pr₂)] (1720 cm⁻¹)^[2a] langwelligere Lage könnte auf eine Wechselwirkung mit dem B-Atom zurückzuführen sein. Die Röntgenstrukturanalyse von **2a** bestätigt die side-on-Bindung zwischen **1** und dem Niobatom (vgl. Abb. 1)^[5].

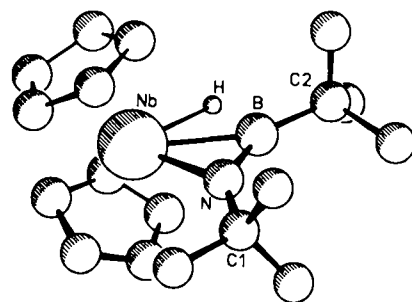


Abb. 1. Molekülstruktur von **2a** im Kristall (ohne C-gebundene Wasserstoffatome). Ausgewählte Bindungslängen und -winkel ([Å] bzw. [°], Standardabweichungen in Klammern): Nb-B 2.399(3), Nb-N 2.159(3), B-N 1.294(5), Nb-H 1.80(3), B-H 1.37(3), Nb-C₁ 2.058(1), Nb-C₂ 2.050(1), N-C1 149.6(5), B-C2 155.9(6), Mittelwerte C-C von 2 Cp 135.4, 136.8; B-Nb-N 32.5(1), Nb-N-B 84.0(2), Nb-B-N 63.5(2), Nb-H-B 98.0(2), Nb-N-C1 138.7(3), B-N-C1 137.3(4), Nb-B-C2 151.7(3), N-B-C2 144.8(4), C₁-Nb-C₂ 133.9, (C₁, C₂: Fußpunkte der Lote von Nb auf die Cp-Ebenen).

2a ist ein gewinkeltes Metallocen (133.9°). Die zentrale Baueinheit von **2a** umfaßt das NbNB-Dreieck mit den coplanar angeordneten Nachbaratomen H, C1 und C2. Gemessen an typischen NbC-Abständen von 2.18–2.25 Å in Niobocen(acetylen)-Derivaten^[6], sprechen die Abstände 2.159(3) (NbN) und 2.399(4) Å (NbB) für starke Bindungen zwischen dem Niobocen und dem Iminoboran **1a**. In **3** liegen die entsprechenden Abstände bei 2.211(2) (ZrN) und 2.627(2) Å (ZrB) und sprechen für eine allenfalls schwache ZrB-Wechselwirkung^[7]. Der BN-Abstand von **1a** (1.258(4) Å) wird bei der Bindung an Niob nur wenig aufgeweitet (1.294(5) Å; in **3**: 1.360(3) Å). Auch werden die Winkel CBN und BNC des linearen **1a** bei der Bindung an Niob nur mäßig verengt (auf 155.9(6) bzw. 149.6(5)°; in **3**: 140.3(3) bzw. 130.5(2)°), während die entsprechenden Winkel CCC in Niobocen(acetylen)-Derivaten im Bereich 140–146° liegen^[6]. Insgesamt ist also die Rückbindung im Iminoboran-Komplex **2a** schwächer als bei vergleichbaren Acetylen-Komplexen. Gemessen am Bereich 1.10–1.35 Å für BH-Bindungen^[8], spricht der BH-Abstand von 1.37(3) Å in **2a** allenfalls für eine sehr schwache BH-Wechselwirkung; die NbH-Bindung ist nicht signifikant verlängert (1.80(3) Å; vgl. Cp₂NbH₃: 1.69 Å (Mittelwert)^[9]). Kann man **3** als N-metalliertes Aminoboran auffassen, so liegen mit **2a**, **b** side-on-koordinierte Übergangsmetallkomplexe von Iminoboranen vor.

* Prof. Dr. P. Paetzold, E. Bulak, Prof. Dr. G. Herberich, Dr. I. Manners, Dr. H. Mayer
 Institut für Anorganische Chemie der
 Technischen Hochschule
 Templergraben 55, D-5100 Aachen

** Diese Arbeit wurde vom Land Nordrhein-Westfalen gefördert. I. M. dankt der Royal Society (England) für ein Stipendium.