

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 eingengte 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 P2/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, Mo₂Strahlung, ω-Scan, I ≥ σ); 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. Fehlner, *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.

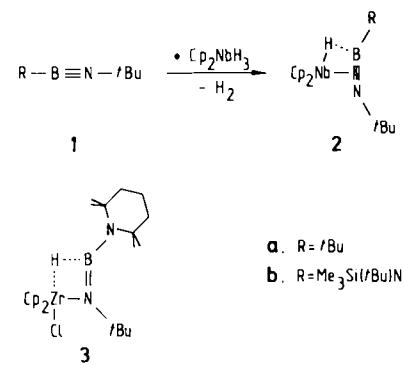
Synthese und Struktur von [Cp₂NbH(*t*BuB≡N*t*Bu)], einer Verbindung mit side-on koordiniertem Iminoboran**

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 BBNB-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 lufempfindlichen, 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].

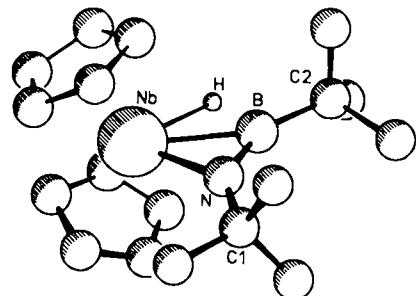


Abb. 1. Molekülstruktur von **2a** im Kristall (ohne C-gebundene Wasserstoffatome). Ausgewählte Bindungslängen und -winkel (Å bzw. °). Standardabweichungen in Klammern: Nb-B 2.399(3), Nb-N 2.159(3), B-N 1.294(5), Nb-H 1.80(3), B-H 1.37(3), NB-C, 2.058(1), NB-C, 2.050(1), N-C1 149.6(5), B-C2 155.9(6), 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), C-Nb-C, 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 Iminoboraten 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.

Arbeitsvorschrift

η^3 -[*tert*-Butyl(*tert*-butylimino)boran]bis(η^5 -cyclopentadienyl)hydridoniob 2a: Eine Lösung von 0.22 g 1a und 0.23 g Cp_2NbH_3 in 5 mL Toluol wird 90 min auf 85°C erhitzt. Toluol wird bei Raumtemperatur im Vakuum abdestilliert. Bei -80°C kristallisieren aus Pentan, dem eine Spur Toluol zugesetzt worden ist, 0.25 g 2a (68%; analog dargestelltes 2b: 73%).

Eingegangen am 23. Dezember 1987 [Z 2556]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

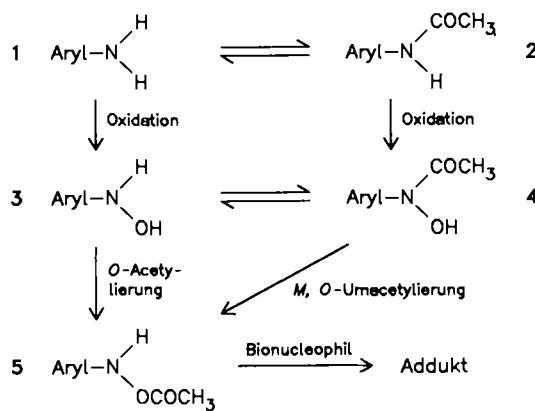
- [1] P. Paetzold, *Adv. Inorg. Chem.* 31 (1987) 123.
- [2] a) J. A. Labinger, J. Schwartz, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 1596; b) J. E. Bercaw, R. S. Threlkel, *ibid.* 103 (1981) 2650; c) J. Sala-Pala, J. Amaudrut, J. E. Guerchais, R. Mercier, J. Douglade, J. G. Theobald, *J. Organomet. Chem.* 204 (1981) 347; d) G. E. Herberich, B. Heßner, H. Mayer, *ibid.* 314 (1986) 123.
- [3] P. Paetzold, C. von Plotho, G. Schmid, R. Boese, B. Schrader, D. Bougeard, U. Pfeiffer, R. Gleiter, W. Schäfer, *Chem. Ber.* 117 (1984) 1089; P. Paetzold, E. Schröder, G. Schmid, R. Boese, *ibid.* 118 (1985) 3205.
- [4] 2a: NMR (C_6D_6): $\delta(\text{H}) = -8.5$ (1 H), 1.05 (9 H), 1.08 (9 H), 4.65 (10 H); $\delta^{(11)\text{B}} = 17.9$; $\delta^{(13)\text{C}} = 29.9$ (q), 33.5 (q), 53.1 (s), 90.7 (d); das erfahrungsgemäß breite $\text{BC}^{(13)\text{C}}$ -Singulett ist nicht auffindbar. MS: m/z 363 (66%, M^+), 306 (29%, $M^+ - \text{C}_4\text{H}_9$), 224 (100%, Cp_2NbH^+), 223 (90%, Cp_2Nb^+) u.a. - 2b: NMR (C_6D_6): $\delta(\text{H}) = -8.25$ (1 H), 0.18 (9 H), 1.13 (9 H), 1.20 (9 H), 4.82 (10 H); $\delta^{(11)\text{B}} = 10.7$; $\delta^{(13)\text{C}} = 5.1$ (q), 32.3 (q), 32.6 (q), 53.6 (s), 54.9 (s), 91.7 (d). MS: m/z 450 (68%, M^+), 435 (11%, $M^+ - \text{CH}_3$), 393 (60%, $M^+ - \text{C}_4\text{H}_9$), 336 (40%, $M^+ - 2\text{C}_4\text{H}_9$), 224 (100%, Cp_2NbH^+), 223 (100%, Cp_2Nb^+).
- [5] Einkristalle aus Pentan: $a = 29.932(8)$, $b = 8.053(5)$, $c = 15.676(5)$ Å, $\beta = 94.19(3)$ °, $V = 3768$ Å³, $Z = 8$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.28$ g cm⁻³, $C2/c$ (Nr. 15); Kristallgröße 0.9 × 0.6 × 0.3 mm³, Meßbereich $0.01 < \theta < 30^\circ$; 6667 gemessene Reflexe, davon 2874 unabhängig mit $I > \sigma(I)$ und 2117 mit $I > 3\sigma(I)$; anisotrope Temperaturfaktoren für die Nicht-Wasserstoffatome; 196 verfeinerte Parameter; $R = 0.046$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturerforschung 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.
- [6] a) J. A. Labinger in G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel (Hrsg.): *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon Press, Oxford 1982, Bd. 3, S. 705; b) A. Antíñolo, P. Gómez-Sal, J. M. de Ilarduya, A. Otero, P. Royo, S. M. Carrera, S. G. Blanco, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1987, 975.
- [7] D. Männig, H. Nöth, M. Schwartz, S. Weber, U. Wietelmann, *Angew. Chem.* 97 (1985) 979; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 998.
- [8] T. J. Marks, J. R. Kolb, *Chem. Rev.* 77 (1977) 263.
- [9] R. D. Wilson, T. F. Koetzle, D. W. Hart, Å. Kvick, D. L. Tipton, R. Bau, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 1775.

N-Aryl-O-acylhydroxylamine: Herstellung durch O-Acylierung oder $N\rightarrow O$ -Umacylierung und Umsetzung mit Aminen; Modellreaktionen für Schlüsselschritte im Zusammenhang mit der Carcinogenität aromatischer Amine**

Von Gernot Boche*, Ferdinand Bosold und Stefan Schröder

Für die Umwandlung eines aromatischen Amins in den aktiven Metaboliten („ultimate carcinogen“) und dessen entscheidende Weiterreaktion mit Bionucleophilen wird als ein wichtiger Verlauf der folgende diskutiert^[1]:

Nach der Oxidation des Amins 1 zum Hydroxylamin 3 oder des Acetamids 2 zur Hydroxamsäure 4 sollte O-Acylierung von 3 bzw. $N\rightarrow O$ -Umacylierung von 4^[2] zum N-Aryl-O-acylhydroxylamin 5, einem aktiven Metaboliten, führen. Von solchen Verbindungen nimmt man an, daß sie im nächsten Schritt als elektrophile Aminierungsreagentien mit Bionucleophilen wie DNA zu „Addukten“



reagieren^[1]. Im folgenden berichten wir über die in-vitro-Herstellung von O-Acylderivaten des Typs 5 aus 3 oder aus Acylhydroxamsäuren wie 4 und über die Umsetzung von 5 mit Nucleophilen.

Zunächst haben wir die O-Acylderivate 5a α , 5a β , 5b α und 5b β durch O-Acylierung der entsprechenden Hydroxylamine 3 hergestellt^[3-5] und ihre Reaktivität gegenüber den Aminen 6 und 7 überprüft. Dabei entstehen die Hydrazine^[4,6] 8 bzw. 9. Tabelle 1 faßt die Ergebnisse zusammen^[7].

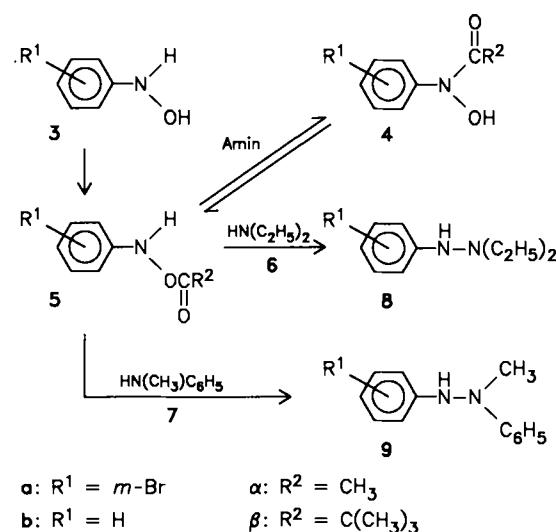


Tabelle 1. Umsetzungen der O-Acyl-Verbindungen 5 mit den Aminen 6 (5: 1.0 M in 6) oder 7 (5: 0.93 M in 7) zu den Hydrazinen 8 bzw. 9.

Nr.	5	R ¹	R ²	Amin	Hydra- zin [%]	T [°C]	t [h]	Neben- prod. A [%]	[a]
1	5a α	<i>m</i> -Br	CH ₃	6	8, 40	55	0.5 [b]	55	
2	5a α	<i>m</i> -Br	CH ₃	6	8, 16	20	20	77	
3	5a α	<i>m</i> -Br	CH ₃	7	9, 88	80	1 [c]	—	
4	5a β	<i>m</i> -Br	C(CH ₃) ₃	6	8, 67	55	1 [c]	14	
5	5b α	<i>m</i> -Br	C(CH ₃) ₃	7	9, 85	20	72	—	
6	5b α	H	CH ₃	6	8, 27	20	5	73	
7	5b α	H	CH ₃	7	9, 90	20	5	—	
8	5b β	H	C(CH ₃) ₃	6	8, 20	20	16	72	
9	5b β	H	C(CH ₃) ₃	7	9, 50	20	16	45	

[a] A = Azoxyverbindung $\text{R}^1\text{--C}_6\text{H}_4\text{--N}=\text{N}^+(\text{O}^\ominus)\text{--C}_6\text{H}_4\text{--R}^1$ [5b, 9]. [b] 5a α wurde in 6 gegeben, das auf 55°C erwärmt worden war. [c] Die Reaktionspartner wurden gemeinsam erwärmt.

Die Aminierung von N-Nucleophilen durch die O-Acylhydroxylamine 5, insbesondere durch die O-Acetyl-

[*] Prof. Dr. G. Boche, F. Bosold, Dipl.-Chem. S. Schröder
Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

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