

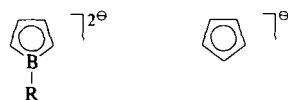
gen wurden an einem PDP11/44-Rechner mit dem SDP (Structure Determination Package) ausgeführt. Die Strukturlösung erfolgte mit Direkten Methoden (MULTAN 11/82) und Differenz-Fourier-Synthesen. Die Wasserstoffatome wurden gefunden und verfeinert.  $R = 0.038$ ,  $R_w = 0.048$  (319 verfeinerte Parameter) für 2695 unabhängige Reflexe ( $I > 3\sigma(I)$ ) von 3519 gesammelten Reflexen mit  $4 \leq 2\theta \leq 45^\circ$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54377, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [11] D. D. A. Barratt, S. J. Davies, G. P. Elliott, J. A. K. Howard, D. B. Lewis, F. G. A. Stone, *J. Organomet. Chem.* 325 (1987) 185.  
 [12] L. Pauling: *The Nature of the Chemical Bond*, 3. Aufl., Cornell University Press, Ithaca, NY, USA 1960, S. 229; *Die Natur der chemischen Bindung*, 3. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1976.  
 [13] R. Boese, P. Paetzold, A. Tapper, R. Ziembinski, *Chem. Ber.* 122 (1989) 1057.  
 [14] a) D. J. Saturnino, M. Yamauchi, W. R. Clayton, W. R. Nelson, S. G. Shore, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 6063; b) L.-Y. Hsu, J. F. Mariategui, K. Niedenzu, S. G. Shore, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 143.  
 [15] a) In Cluster  $\mu_3, \eta^2$ -gebundene Alkine tragen über zwei  $\sigma$ -Bindungen und eine  $\pi$ -Wechselwirkung vier Elektronen bei; b) E. Sappa, A. Tiripicchio, P. Braunstein, *Chem. Rev.* 83 (1983) 203, zit. Lit.

## Borol-Dianionen: Metallierung von 1-(Dialkylamino)-2,5-dihydro-1H-borolen und die Struktur von $\text{Li}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{BNEt}_2) \cdot \text{TMEDA}^{**}$

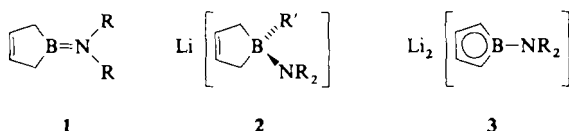
Von Gerhard E. Herberich\*, Martin Hostalek, Ralf Laven und Roland Boese

Borol-Dianionen (Dihydroboroldiide)<sup>[1]</sup> sind als boracarbocyclische  $6\pi$ -Elektronensysteme isoelektronisch mit dem Cyclopentadienid-Ion (Schema 1). Wir berichten hier über die Synthese einiger Dilithium-[1-(dialkylamino)dihydroboroldiide] und über die Struktur eines ihrer TMEDA-Addukte.



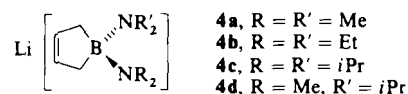
Schema 1.

Die 1-(Dialkylamino)-2,5-dihydro-1H-borole **1**<sup>[2]</sup> werden durch Organolithium-Verbindungen  $\text{LiR}'$  in der Regel zu Boraten **2** quaternisiert<sup>[2]</sup>. Nur bei sterischer Hinderung sowohl am Bor-Atom als auch am basischen Zentrum von  $\text{LiR}'$  kann die Borat-Bildung unterdrückt werden: **1c** reagiert mit  $\text{Li}t\text{Bu}$  zum Lithierungsprodukt **3c**<sup>[1b]</sup>.

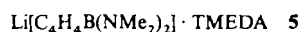


**a**, R = Me; **b**, R = Et; **c**, R = *i*Pr

Mit Lithiumamiden tritt in der Regel ebenfalls Quaternisierung ein: Aus **1a**/ $\text{LiNMe}_2$ , **1b**/ $\text{LiNEt}_2$  und **1a**/ $\text{LiN}i\text{Pr}_2$  oder **1c**/ $\text{LiNMe}_2$  entstehen die entsprechenden Amidoborate **4a, b, d**, im NMR-Experiment erkennbar an einer Ver-



schiebung des  $^{11}\text{B}$ -Signals von  $\delta \approx 51$ <sup>[2]</sup> nach  $\delta \approx 5$ <sup>[3]</sup>. Das ölige Borat **4a** wurde mit Tetramethylethylendiamin (TMEDA) in ein kristallines Addukt **5** überführt<sup>[4]</sup>. Bei  $60^\circ\text{C}$  wird die Borat-Bildung reversibel; durch Metallierung (25 h) von



**1a, b** entstehen die Dihydroboroldiide **3a, b** mit  $\delta(^{11}\text{B}) = 25 - 27$ <sup>[3]</sup>. Im Fall **1c**/ $\text{LiN}i\text{Pr}_2$  ist die Bildung des Borats **4c** wegen doppelter sterischer Hinderung blockiert, und bei  $60^\circ\text{C}$  isomerisiert **1c** sehr langsam (7 d)<sup>[3]</sup> zum bekannten 1-(Diisopropylamino)-4,5-dihydro-1H-borol<sup>[2]</sup>.

Mit dem sterisch anspruchsvollen Lithium-2,2,6,6-tetramethylpiperidid (LiTMP) unterbleibt die Borat-Bildung. Die Metallierung von **1a, b** zu **3a, b** tritt hier bereits bei Raumtemperatur ein, und die lästigen Probleme der Ether-spaltung entfallen. **1c** reagiert dagegen bei  $20^\circ\text{C}$  nicht mit LiTMP.



**6a**, R = Me

**6b**, R = Et

**6c**, R = *i*Pr

Die Dilithium-Derivate **3a-c** sind pulverige Feststoffe, die mit TMEDA gut kristallisierende Derivate **6a-c** ergeben. An der Diethylamino-Verbindung **6b** gelang erstmals die Bestimmung der Struktur eines Dihydroboroldiids (Abb. 1)<sup>[5, 6]</sup>.

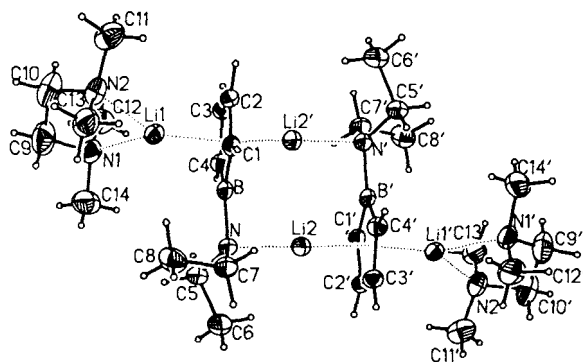


Abb. 1. Struktur von **6b** im Kristall. Ausgewählte Abstände [pm]:  $\text{Li1-C1}$  227.2(4),  $\text{Li1-C2}$  218.4(4),  $\text{Li1-C3}$  217.1(4),  $\text{Li1-C4}$  226.9(3),  $\text{Li1-B}$  234.1(3),  $\text{Li1-C}_4\text{-B-Ring}$  186.9,  $\text{Li2'-C1}$  220.2(4),  $\text{Li2'-C2}$  212.3(3),  $\text{Li2'-C3}$  213.2(4),  $\text{Li2'-C4}$  219.5(4),  $\text{Li2'-B}$  227.5(4),  $\text{Li2'-C}_4\text{-B-Ring}$  179.5,  $\text{Li1-N1}$  215.0(4),  $\text{Li1-N2}$  216.9(3),  $\text{Li2-N}$  202.8(3); im  $\text{C}_4\text{-B-Ring}$ :  $\text{B-C1}$  152.2(3),  $\text{C1-C2}$  143.4(3),  $\text{C2-C3}$  139.9(3),  $\text{C3-C4}$  144.0(3),  $\text{C4-B}$  152.0(3);  $\text{B-N}$  151.5(3).

[\*] Prof. Dr. G. E. Herberich, Dr. M. Hostalek, Dr. R. Laven  
 Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule  
 Professor-Pirlet-Straße 1, D-5100 Aachen

Dr. R. Boese  
 Institut für Anorganische Chemie der Universität-Gesamthochschule  
 Universitätsstraße 3-5, D-4300 Essen 1

[\*\*] Derivate des Borols, 15. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. - 14. Mitteilung: G. E. Herberich, I. Hausmann, B. Heßner, M. Negele, *J. Organomet. Chem.* 362 (1989) 259.

mit Hilfe von N-Donoratomen des metallierten Rings sind bekannte Strukturmuster bei Organolithium-Verbindungen<sup>[7]</sup>.

Der C<sub>4</sub>B-Ring ist eben (maximale Auslenkung 0.5 pm für das B-Atom). Das Abstandsmuster im Ring ist das eines delokalisierten 6 $\pi$ -Elektronen-Systems und spiegelt ein-drucksvoll die Besetzung des Borol-LUMOs wider (B-C1, B-C4 und C2-C3 verkürzt, C1-C2 und C3-C4 verlängert). Auch wird die  $\pi$ -Wechselwirkung mit der exocyclischen Aminogruppe stark abgeschwächt: Die B-N-Bindung ist mit 151.5 pm um 10 pm länger als die typischer (Dialkylamino)borane (141–142 pm<sup>[8]</sup>), und die Aminogruppe ist nicht mehr planar (Winkelsumme am N-Atom 344.7° vs. 328.5° beim regulären Tetraeder).

Dihydroboroldiide sind interessante Synthesebausteine, wie früher für die Diisopropylamino-Verbindung **3c** gezeigt wurde<sup>[9]</sup>. Bei den zahlreichen Übergangsmetall-Komplexen von **3c** ist jedoch bisher keine Substitution am B-Atom möglich<sup>[9b]</sup>. Wir werden demnächst an anderer Stelle zeigen, daß diese Einschränkung bei Komplexen mit **3a, b** entfällt<sup>[3b, 10]</sup>. Über die 1-(Dimethylamino)- und 1-(Diethylamino)borol-Komplexe lassen sich durch Substitutionsreaktionen Borol-Komplexe mit verschiedensten Substituenten am B-Atom herstellen.

### Experimentelles

**3a:** Zu 18.0 g (122 mmol) LiTMP [11] in 60 mL THF gibt man bei –78 °C 6.4 g (59 mmol) **1a** [2] und rührt dann 12 h bei 20 °C. Einengen, Zugabe von 200 mL Pentan und zweimalige Kristallisation bei –78 °C liefern farblose Nadeln von **3a**·THF, die beim Trocknen im Vakuum (10<sup>–6</sup> bar) 5.0 g (70%) pulveriges **3a** ergeben. Fp > 250 °C, extrem luft- und wasserempfindlich [12]. – <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz, [D<sub>8</sub>]THF, int. TMS):  $\delta$  = 5.35 (m; H-3,4), 4.03 (m; H-2,5),  $N = {}^3J_{2,3} + {}^4J_{2,4} = 7.4$  Hz, 2.27 (s; NMe<sub>2</sub>); <sup>11</sup>B-NMR (32.08 MHz, [D<sub>8</sub>]THF, ext. BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O):  $\delta$  = 27 (Halbwertsbreite 280 Hz); <sup>13</sup>C-NMR (67.88 MHz, 213 K, [D<sub>8</sub>]THF, int. TMS):  $\delta$  = 98.9 (d,  $J$  = 151 Hz; C3,4), 82.8 (d,  $J$  = 140 Hz; C2,5), 44.5 (q,  $J$  = 129 Hz; NMe<sub>2</sub>).

**3b:** Darstellung wie bei **3a** ergibt ein farbloses Pulver von **3b** (71%). Fp = 126 °C, keine Zers. bis 250 °C, extrem luft- und wasserempfindlich [12]. – <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz, [D<sub>8</sub>]THF, int. TMS):  $\delta$  = 5.37 (m; H-3,4), 3.95 (m; H-2,5),  $N = {}^3J_{2,3} + {}^4J_{2,4} = 7.3$  Hz, 2.70 (q,  $J$  = 7.1 Hz; 2 CH<sub>2</sub>), 0.96 (t,  $J$  = 7.1 Hz; 2 Me); <sup>11</sup>B-NMR (32.08 MHz, [D<sub>8</sub>]THF, ext. BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O):  $\delta$  = 25 (Halbwertsbreite 400 Hz).

**4a:** Zu 1.0 g (20 mmol) LiNMe<sub>2</sub> gibt man bei 0 °C 2.1 g (19.3 mmol) **1a** [2] und rührt 3 h bei 20 °C. Abziehen des Solvens im Vakuum (10<sup>–2</sup> bar) ergibt **4a** als hochviskoses Öl (97%), welches z. B. aus Et<sub>2</sub>O/Pentan bei –70 °C nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte; löslich in THF, unlöslich in Pentan. – NMR-Daten: [3 b]; siehe auch 5 [13].

**5:** Zu 1.5 g (9.4 mmol) **4a** in 20 mL THF gibt man 1.2 g (10 mmol) TMEDA. Einengen, Übersichten mit Pentan und Kühlen auf –78 °C geben 2.4 g (93%) weiße Kristalle von **5**. Fp = 53 °C, Zers. 110 °C, luft- und wasserempfindlich [12]. – <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz, [D<sub>8</sub>]THF, int. TMS):  $\delta$  = 5.55 (m; H-3,4), 0.92 (s br; H-2,5), 2.33 (s; 2 NCH<sub>2</sub>), 2.18 (s; 2 + 2 NMe<sub>2</sub>); <sup>11</sup>B-NMR (32.08 MHz, [D<sub>8</sub>]THF, ext. BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O):  $\delta$  = 5.0 (Halbwertsbreite 49 Hz); <sup>13</sup>C-NMR (67.88 MHz, 300 K, [D<sub>8</sub>]THF, int. TMS):  $\delta$  = 134.0 (d,  $J$  = 153 Hz; C3,4), 26.3 (t,  $J$  = 132 Hz; C2,5), 44.5 (q,  $J$  = 133 Hz; 2 NMe<sub>2</sub>); TMEDA: 58.3 (t,  $J$  = 129 Hz; 2 NCH<sub>2</sub>), 46.1 (q,  $J$  = 134 Hz; 2 NMe<sub>2</sub>).

**6a:** Man gibt zu 1.0 g (8.3 mmol) **3a** in 30 mL THF 1.2 g (10 mmol) TMEDA. Einengen auf die Hälfte und Kristallisation bei –78 °C geben 1.9 g (97%) büschelige Kristalle von **6a**. Fp > 250 °C, extrem luft- und wasserempfindlich [12]. – NMR-Daten: [3 b, 13].

**6b:** Darstellung wie bei **6a** ergibt farblose Quader von **6b** (94%). Fp = 166 °C, Zers. 210 °C (Schwarzfärbung), extrem luft- und wasserempfindlich [12]. – NMR-Daten: [3 b, 13].

**6c:** Darstellung aus **3c** [1 b] wie bei **6a** ergibt farblose Quader von **6c** (97%). Fp = 193 °C, keine Zers. bis 250 °C, extrem luft- und wasserempfindlich [12]. – NMR-Daten: [3 b, 13].

Eingegangen am 23. Oktober 1989 [Z 3602]

[1] a) K<sub>2</sub>[C<sub>4</sub>BPh<sub>3</sub>]; G. E. Herberich, B. Buller, B. Heßner, W. Oschmann, *J. Organomet. Chem.* 195 (1980) 253; J. J. Eisch, J. E. Galle, S. Kozima, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 379; b) **3c**: G. E. Herberich, H. Ohst, *Z. Natur-*

*forsch.* B38 (1983) 1388; c) K<sub>2</sub>[C<sub>4</sub>BEt<sub>3</sub>Me<sub>2</sub>] in THF: B. Wrackmeyer, *Organometallics* 3 (1984) 1.

[2] G. E. Herberich, W. Boveleth, B. Heßner, M. Hostalek, D. P. J. Köffer, H. Ohst, D. Söhnen, *Chem. Ber.* 119 (1986) 420.

[3] a) R. Laven, *Diplomarbeit*, Technische Hochschule Aachen 1987; b) *Dissertation*, Technische Hochschule Aachen 1990.

[4] Derartige Amidoborate sind kaum bekannt; vgl. R. Köster in *Houben-Weyl-Müller: Methoden der Organischen Chemie*, Bd. 13, Teil 3b, Thieme, Stuttgart 1983, S. 854, 860–862.

[5] Für **6c** wurde röntgenkristallographisch der gleiche Strukturtyp gefunden; der Kristall war jedoch fehlgeordnet.

[6] Nicolet R3m/V, Mo $\alpha$ -Strahlung, Meßtemperatur 125 K. **4b**:  $P2_1/n$  (Nr. 14),  $a = 1014.4(2)$ ,  $b = 1142.6(2)$ ,  $c = 1517.0(3)$  pm,  $\beta = 103.91(2)^\circ$ ;  $V = 1.7522(6)$  nm<sup>3</sup>;  $Z = 4/2$ ;  $\rho_{\text{ber.}} = 0.967$  g cm<sup>–3</sup>, 2271 unabhängige Reflexe mit  $F_o \geq 4 \sigma(F)$ ; Nichtwasserstoffatome anisotrop verfeinert, H-Atome an berechneten Lagen mitgeführt und ihre isotropen Temperaturfaktoren gruppenweise verfeinert: 220 Parameter, Extinktionskorrektur,  $R = 0.055$ ,  $R_w = 0.076$  mit  $w^{-1} = \sigma^2(F_o) + 0.00179 F_o^2$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-320068, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[7] W. N. Setzer, P. von R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* 24 (1984) 353;  $\alpha$ -Lithio-2,6-dimethylpyridin-TMEDA-Dimer: P. von R. Schleyer, R. Hacker, H. Dietrich, W. Mahdi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 622.

[8] P. Paetzold, *Adv. Inorg. Chem.* 31 (1987) 123.

[9] a) G. E. Herberich, H. Ohst, H. Mayer, *Angew. Chem.* 96 (1984) 975; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 969; G. E. Herberich, H. Ohst, *Chem. Ber.* 118 (1985) 4303; G. E. Herberich, B. Heßner, H. Ohst, I. Raap, *J. Organomet. Chem.* 348 (1988) 305; b) H. Ohst, *Dissertation*, Technische Hochschule Aachen 1984.

[10] G. E. Herberich, M. Hostalek, unveröffentlicht.

[11] M. Fieser, L. F. Fieser: *Reagents for Organic Synthesis*, Vol. 4, Wiley Interscience, New York 1974.

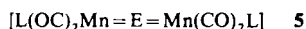
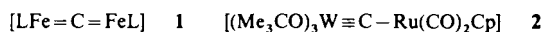
[12] Passende C,H-Analysen liegen vor.

[13] Die NMR-Spektren von **5** und **6a–c** zeigen außer den zusätzlichen Signalen des TMEDA keine signifikanten Unterschiede zu denen der TMEDA-freien Verbindungen.

## Synthese und Struktur des neuen $\mu_2$ -Carbido-Komplexes [(TPP)Fe=C=Re(CO)<sub>4</sub>Re(CO)<sub>5</sub>]<sup>\*\*</sup>

Von Wolfgang Beck\*, Wolfgang Knauer und Christian Robl  
Professor Günther Wilke zum 65. Geburtstag gewidmet

Unter den Organometall-Verbindungen mit Mehrfachbindungen zwischen substituentenfreien Hauptgruppenelementen und Übergangsmetallen<sup>[1]</sup> erscheinen zweikernige Komplexe mit einem einzelnen Kohlenstoffatom zwischen zwei Metallatomen besonders reizvoll. Unseres Wissens wurden bisher die Dimetalla-allene **1** (L = Tetraphenylporphyrinat<sup>[2]</sup>, Phthalocyaninat<sup>[3]</sup>) sowie der C-metallierte Carbin-Komplex **2**<sup>[4]</sup> isoliert und strukturell charakterisiert. Als



Zwischenstufen wurden Pt–C $\equiv$ W-Verbindungen, z. B. **3**, erwähnt<sup>[5]</sup>.  $\mu$ -Carbido-Komplexe interessieren als Modellsysteme für Oberflächencarbide<sup>[2, 5]</sup>. Mit den Homologen des

[\*] Prof. Dr. W. Beck, Dipl.-Chem. W. Knauer, Dr. habil. C. Robl [\*]  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Meiserstraße 1, D-8000 München 2

[\*] Röntgenstrukturanalyse

[\*\*] Kohlenwasserstoff-verbrückte Komplexe. 16. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Herrn Professor Dr. W. Herrmann und Herrn Dr. E. Herdtweck, Technische Universität München, danken wir für wertvolle Hinweise. – 15. Mitteilung: [18].