

Die in Form farbloser (**3**) oder brauner Kristalle (**4**) anfallenden Verbindungen sind spektroskopisch und analytisch eindeutig charakterisiert. Aus den ^1H -NMR-Spektren geht hervor, daß in **3** und **4** die Cp^* -Liganden σ -gebunden vorliegen und schneller fluktuieren als in **1**. Durch die zusätzliche Koordination eines σ -Donor-Liganden kann offensichtlich auf die π -Koordination der Cp^* -Liganden verzichtet werden. Die ^{29}Si -NMR-Signale von **3** und **4** sind im Vergleich zu denen von **2** geringfügig nach höherem Feld verschoben und liegen im erwarteten Bereich^[12]. Im ^{13}C -NMR-Spektrum von **3** spiegelt sich der elektrophile Charakter des Si-Atoms in einer signifikanten Tieffeld-Verschiebung für das Signal des Isocyanid-C-Atoms wider^[13].

Die Komplexe **2**, **3** und **4** sind weitere anschauliche Beispiele dafür, daß in Verbindungen von niederwertigen Hauptgruppenelementen der Cp^* -Ligand durch Haptizitätswechsel ($\eta^5 \rightarrow \eta^1$) je nach Bedarf genutzt werden kann. Darüber hinaus sorgt der voluminöse σ -gebundene Cp^* -Ligand auch für eine kinetische Stabilisierung^[14].

Experimentelles

2: Eine Lösung von 1.47 g (4.92 mmol) **1** in 20 mL Toluol wird bei -90°C unter Röhren mit einer Suspension von 1.28 g (4.92 mmol) Carbonylgold(I)-chlorid in 15 mL Toluol versetzt und 1 h gerührt. Die nun tiefrote Lösung wird auf etwa -20°C erwärmt, auf ca. 15 mL eingeeigt und langsam mit 15 mL *n*-Pentan versetzt; hierbei fällt **2** als tiefrotes Pulver aus, das mit *n*-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute 2.01 g (77%). $\text{Fp} = 88-90^\circ\text{C}$ (Zers.); ^1H -NMR (300.1 MHz, CDCl_3 , TMS): $\delta = 1.25, 1.74, 1.79$ (s, breit, 3H; 6H; σ - C_5Me_5), 1.98 (s, 15H, π - C_5Me_5), ^{13}C -NMR (75.4 MHz, CDCl_3 , TMS): $\delta = 11.6, 14.6, 21.1$ (breit, σ - C_5Me_5), 59.2 (breit, „Allyl“- σ - C_5Me_5), 135.0, 136.5, (breit, „Vinyl“- σ - C_5Me_5), 13.7 (s, π - C_5Me_5), 127.4 (s, π - C_5Me_5); ^{29}Si -NMR (59.6 MHz, CDCl_3 , TMS): $\delta = +82.8$; MS (70 eV): m/z 530 [M^+ , 1%], 395 [M^+ - C_5Me_5 , 1], 233 [AuCl^+ , 7], 163 [$\text{C}_5\text{Me}_5\text{Si}$, 100]; korrekte C,H,Cl-Analysen.

3, 4: a) aus **2**: Zu 594 mg (1.12 mmol) **2** in 7 mL Toluol gibt man unter Röhren bei 0°C die äquimolare Menge an *tert*-Butylisocyanid oder Pyridin. Nach wenigen Sekunden (**4**) bzw. einigen Stunden (**3**) entfärbt sich die tiefrote Lösung. Abziehen des Lösungsmittels, Aufnehmen in *n*-Hexan, Filtration und Kristallisation führen zu farblosem **3** (80%) bzw. braunem **4** (36%). b) aus **1**: Zu einer Lösung von 1.62 g (5.4 mmol) **1** in 10 mL Toluol gibt man bei 0°C eine Lösung aus 1.70 g (5.4 mmol) *tert*-Butylisocyanid(I)-chlorid oder 1.68 g (5.4 mmol) Pyridingold(I)-chlorid in 10 mL Toluol. Nach mehrstündigem Rühren läßt man auf Raumtemperatur erwärmen, entfernt die flüchtigen Bestandteile im Vakuum, nimmt den Rückstand wiederum in Toluol auf, filtriert und isoliert **3** (78%) bzw. **4** (62%) durch Kristallisation bei etwa -60°C . Umkristallisation aus *n*-Hexan/Toluol (4/1) führt zu analysenreinen Produkten. **3:** $\text{Fp} = 110^\circ\text{C}$ (Zers.); ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 1.54$ (s, 9H, CMe_3), 1.68 (breit, 30H, C_5Me_5); ^1H -NMR ($[\text{D}_6\text{J}]$ Toluol, $+60^\circ\text{C}$): $\delta = 0.65$ (s, 9H, CMe_3), 1.93 (s, 30H, C_5Me_5); ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 13.5$ (breit, C_5Me_5), 29.7 (CMe_3), 57.8 (CMe_3), 134.5 (sehr breit CMes), 165.0 (CN-CMe_3); ^{29}Si -NMR (CDCl_3): $\delta = +71.2$; IR (CsI): $\tilde{\nu}$ [cm $^{-1}$] = 2231, 2208 ($\text{N}=\text{C}$); korrekte C,H,N-Analysen; Molmasse (kryoskopisch in Benzol): 621 g mol $^{-1}$ (ber. 614.1 g mol $^{-1}$). - **4:** $\text{Fp} = 72-74^\circ\text{C}$; ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 1.74$ (s, breit, 30H, C_5Me_5), 7.56, 7.90, 8.49 (m, 2H; 2H; 1H, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$); ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 13.6$ (breit, C_5Me_5), 65.7 („Allyl“- C_5Me_5), 125.9 ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$), 135.8 (breit, „Vinyl“- C_5Me_5), 139.2, 150.0 ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$); ^{29}Si -NMR (CDCl_3): $\delta = +54.3$; korrekte C,H,N-Analysen.

Eingegangen am 23. Januar 1990 [Z 3753]

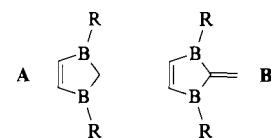
- [1] E. O. Fischer, A. Maasböl, *Angew. Chem.* 76 (1964) 645; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 3 (1964) 580.
- [2] P. Jutzi, W. Steiner, *Angew. Chem.* 88 (1976) 720; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 684.
- [3] P. J. Davidson, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1973, 317.
- [4] J. D. Cotton, P. J. Davidson, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1976, 2275.
- [5] W. Petz, *Chem. Rev.* 86 (1986) 1019.
- [6] Die Existenz bisher beschriebener donorfreier Silylen-Komplexe erscheint fragwürdig [5, 11].
- [7] P. Jutzi, U. Holtmann, D. Kanne, C. Krüger, R. Blome, R. Gleiter, I. Hyla-Kryspin, *Chem. Ber.* 122 (1989) 1629.
- [8] T. A. Blinck, B. J. Helmer, R. West, *Adv. Organomet. Chem.* 23 (1984) 195; A. G. Brook, K. M. Baines, *ibid.* 25 (1986) 1.

- [9] P. Jutzi, *Chem. Rev.* 86 (1986) 983.
- [10] Eine η^2 -Koordination läßt sich nur für die Festkörper-Strukturen nachweisen. In Lösung beobachtet man schnell fluktuierende Cp^* -Ringe: P. Jutzi, B. Hampel, K. Stropel, C. Krüger, K. Angermund, P. Hofmann, *Chem. Ber.* 118 (1985) 2789; P. Jutzi, B. Hampel, M. B. Hursthouse, A. J. Howes, *J. Organomet. Chem.* 299 (1986) 19.
- [11] a) C. Zybill, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 37 (1989) 248; b) C. Zybill, D. L. Wilkinson, C. Lewis, G. Müller, *Angew. Chem.* 101 (1989) 206; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 203, zit. Lit.
- [12] Die Koordination eines σ -Donor-Moleküls sollte bei gleichzeitiger Aufgabe der π -(Cp^*)-Wechselwirkung die Elektronendichte am Silicium nur geringfügig verändern.
- [13] Vergleiche mit den ^{13}C -NMR-Werten im freien *tert*-Butylisocyanid ($\delta = 154.5$) und im Gold(I)-chlorid-Komplex ($\delta = 132.2$).
- [14] P. Jutzi, *Comments Inorg. Chem.* 6 (1987) 123.

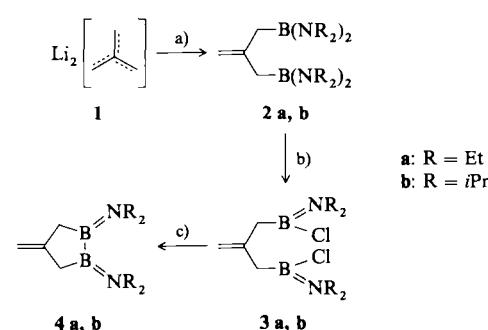
Ungesättigte C_3B_2 -Ringe mit benachbarten Boratomen: Derivate von 4-Methylen-1,2-diboracyclopentan, Dilithium-2,3-diboratafulven und 1,2-Dibora-3-cyclopenten **

Von Gerhard E. Herberich*, Christian Ganter, Lars Wesemann und Roland Boese

Ungesättigte C_3B_2 -Ringe mit nicht benachbarten Boratomen sind lange bekannt. So gibt es Derivate des 1,3-Dibora-4-cyclopentens **A**^[1] und des 2-Methylen-1,3-dibora-4-cyclopentens **B**^[2]. Ungesättigte C_3B_2 -Ringe mit benachbarten Boratomen waren dagegen bisher unzugänglich. Wir beschreiben hier erste Beispiele für diesen Verbindungstyp.



Zum Aufbau des C_3B_2 -Ringgerüsts gehen wir von $\text{Li}_2[\text{C}(\text{CH}_2)_3]$ **1**^[3] aus und verwenden Syntheseschritte, die mit gesättigten Verbindungen wohlerprobt sind (Schema 1). Die Borylierung mit $\text{ClB}(\text{NR}_2)_2$ ($\text{R} = \text{Et}, \text{iPr}$) liefert die Diborylisobutene **2a,b**, die mit HCl die Chlorboryl-Verbindungen **3a,b** ergeben^[4]; die nachfolgende B-B-Verknüpfung mit Na/K -Legierung in Hexan^[5] führt zu den 4-Methylen-1,2-diboracyclopentanen **4a,b**. Der alternative direkte Auf-



Schema 1. a) $\text{ClB}(\text{NR}_2)_2$, THF, 0°C ; b) HCl (Et_2O), -78°C ; c) $\text{NaK}_{2.8}$, Hexan, 20°C .

[*] Prof. Dr. G. E. Herberich, Dipl.-Chem. C. Ganter, Dr. L. Wesemann
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

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

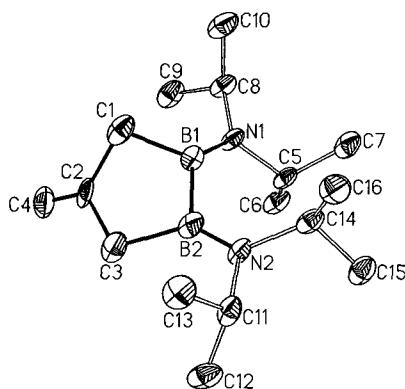


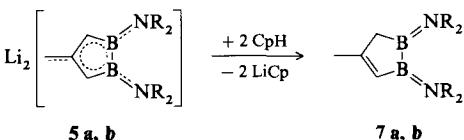
Abb. 1. Struktur von **4b** im Kristall. Ausgewählte Abstände [pm]: N1-B1 138.9(7), N2-B2 140.2(7), B1-B2 172.3(8), B1-C1 161.8(7), B2-C3 161.3(7), C1-C2 149.7(7), C2-C3 151.7(7), C2-C4 130.0(8).

bau des C_3B_2 -Rings durch Umsetzung von **1** mit dem Diboran(4)-Baustein $Cl_2B_2(NMe_2)_2$ gelang nicht.

Die Röntgenstrukturanalyse von **4b**^[6] (Abb. 1) beweist das Vorliegen einer B-B-Bindung. **4b** zeigt eine ungewöhnliche Twistkonformation: Der Diederwinkel N2-B2-B1-N1 beträgt 56.0° , der Interplanarwinkel zwischen den Ebenen C3-B2-N2 und C1-B1-N1 36.8° . Die Aminoboran-Gruppen sind ebenfalls nicht planar mit Diederwinkeln von 14.2° zwischen den Ebenen C5-N1-C8 und B2-B1-C1 und von 9.4° zwischen den Ebenen C11-N2-C14 und C3-B2-B1. Diese Eigentümlichkeiten der Struktur beruhen auf dem hohen Raumanspruch der iPr_2N -Gruppen. Die B-C-Bindungen sind mit 161.3(7) und 161.8(7) pm leicht gedehnt^[7], während die B-N-Bindungen mit 138.9(7) und 140.2(7) pm leicht verkürzt sind^[8].

4a lässt sich mit Lithium-[2,2,6,6-tetramethylpiperidin] (LiTMP) in THF zum mäßig löslichen, roten Dilithium-[2,3-diboratafulven]-Derivat **5a** metallieren. Analog gibt **4b** mit *tert*-Butyllithium in Hexan das orangefarbene Bis(diisopropylamino)-Derivat **5b**. Eine einfach metallierte Zwischenstufe kann dabei NMR-spektroskopisch nicht beobachtet werden. Die Metallierungsprodukte **5** ergeben mit Tetramethylethylenediamin (TMEDA) kristalline Addukte **6** ($\equiv 5 \cdot (TMEDA)_2$). Die ^{11}B -NMR-Signale von **6a, b** ($\delta = 43$) sind relativ zu denen von **4a, b** ($\delta = 52$ bzw. 54) mäßig hochfeldverschoben und liegen im gleichen Bereich wie die einfacher Borataethen-Ionen^[9].

Die Dianionen **5** werden durch Cyclopentadien ohne Nebenreaktion in die zu den 4-Methylen-Derivaten **4** isomeren 4-Methyl-1,2-dibora-3-cyclopentene **7** mit jetzt *endocyclischer* Doppelbindung überführt.



Experimentelles

Standard für 1H - und ^{13}C -NMR-Spektren: TMS int., für ^{11}B -NMR-Spektren: $BF_3 \cdot OEt_2$ ext.

2a: Destillation bei $115^\circ C / 10^{-6}$ bar (81%). – 1H -NMR (80 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 4.54$ (quint., $^4J = 1.3$ Hz, $H_2C=$), 1.63 (t, $^4J = 1.3$ Hz, 2 BCH_2), Et_2N : 2.98 (q), 1.02 (t); ^{11}B -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 34$.

2b: Kristallisation aus Hexan (53%), $F_p = 98\text{--}99^\circ C$. – 1H -NMR (80 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 4.62$ (m, $H_2C=$), 1.71 (m, 2 BCH_2), iPr_2N : 3.56 (sept.), 1.15 (d); ^{11}B -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 36$.

3a, b: Filtration und Umkondensieren bei $85^\circ C / 10^{-6}$ bar (94%) bzw. bei $150^\circ C / 10^{-6}$ bar (89%).

4a: 16.0 g (0.055 mol) **3a** werden in Hexan bei $20^\circ C$ mit 7.0 g (0.053 mol) $NaK_{2,8}$ 3d gerührt. Filtrieren durch Kieselgur, Abziehen des Solvens und Umkondensieren ($45^\circ C / 10^{-6}$ bar) liefern 6.0 g (50%) **4a** – MS: m/z 220 (100%), M^+ . 1H -NMR (80 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 4.57$ (quint., $^4J = 1.6$ Hz, $H_2C=$), 1.89 (t, $^4J = 1.6$ Hz, 2 BCH_2), Et_2N : 3.24 (q), 3.14 (q), 1.11 (t), 1.08 (t); ^{11}B -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 52$.

4b: 3.3 g (9.5 mmol) **3b** werden mit 1.0 mL $NaK_{2,8}$ wie bei **4a** beschrieben umgesetzt und zuletzt noch 24 h unter Rückfluss erhitzt. Umkondensieren ($90^\circ C / 10^{-6}$ bar) liefert 2.0 g **4b** (76%), $F_p = 47\text{--}48^\circ C$. – MS: m/z 276 (87%), M^+ . 1H -NMR (80 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 4.58$ (quint., $^4J = 1.6$ Hz, $H_2C=$), 2.06 (t, $^4J = 1.6$ Hz, 2 BCH_2), iPr_2N : 3.72 (sept.), 3.34 (sept.), 1.25 (d), 1.11 (d); ^{11}B -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 54$.

6a: 2.0 g (0.0091 mol) **4a** werden in THF bei $-78^\circ C$ mit 2.7 g (0.018 mol) LiTMP versetzt. Man erwärmt auf $20^\circ C$ und zieht dann alles Flüchtige im Vakuum ab (zuletzt 12 h bei 10^{-6} bar). Kristallisation aus 10 mL Hexan und 3 mL TMEDA (0.02 mol) bei $-30^\circ C$ liefert dunkelorange Kristalle. – 1H -NMR (80 MHz, $[D_6]THF$): Signale der beiden H_6 und H_1/H_4 bei $\delta = 1.05$ verdeckt; Et_2N : 3.15 (q), 1.05 (t), TMEDA: 2.29 (s), 2.18 (s); ^{11}B -NMR ($[D_6]THF$): $\delta = 43$; ^{13}C -NMR (67.88 MHz, $[D_6]THF$, 203 K): $\delta = 79.4$ (t, $^1J = 150$ Hz, C6), 76.4 (d, $^1J = 130$ Hz, C1), 72.8 (d, $^1J = 128$ Hz, C4), 163.9 (s, C5), Et_2N : 47.3 (t), 46.8 (t), 44.6 (t), 44.3 (t), 16.9 (q), 16.5 (q), 14.9 (q), 14.5 (q), TMEDA: 57.4 (tm), 45.9 (qm), bei 300 K sind C1 und C4 äquivalent, ebenso die vier Et-Gruppen.

6b: 1.0 g (3.6 mmol) **4b** in 25 mL Pentan werden bei $-78^\circ C$ mit 4.5 mL 1.7 M $iBuLi$ (7.6 mmol, in Hexan) und 1.2 mL (7.7 mmol) TMEDA versetzt. Man röhrt 24 h bei $20^\circ C$. Einengen auf 10 mL und Kristallisation bei $-30^\circ C$ liefern dunkelorange Kristalle. – 1H -NMR (80 MHz, $[D_{10}]Et_2O$): Signale der beiden H_6 und H_1/H_4 bei $\delta = 1.2$ verdeckt, iPr_2N : 3.72 (sept.), 1.21 (d), TMEDA: 2.28 (s), 2.24 (s); ^{11}B -NMR ($[D_{10}]Et_2O$): $\delta = 43$; ^{13}C -NMR (67.88 MHz, $[D_{10}]Et_2O$, 213 K): $\delta = 167.0$ (s, C5), 77.8 (d, $^1J = 131$ Hz, C1,4), 74.4 (t, $^1J = 150$ Hz, C6), iPr_2N : 53.8 (d), 24.3 (q), 23.5 (q) (bei 300 K äquivalent), TMEDA: 57.2 (t), 46.3 (q).

7a: Zu **5a** in THF, hergestellt aus 5.45 g (24.8 mmol) **4a** und 7.7 g (52.4 mmol) LiTMP, gibt man bei $-78^\circ C$ 3.6 g (55 mmol) Cyclopentadien. Man zieht das THF ab, nimmt in Hexan auf und trittet vom LiCp über Kieselgur ab. Abziehen des Flüchtigen und Umkondensieren ($50^\circ C / 10^{-6}$ bar) ergibt 4.0 g **7a** (73%). – MS: m/z 220 (68%, M^+). 1H -NMR (270 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 6.00$ (s, =CH), 1.97 (s, Me), 1.57 (s, BCH_2), Et_2N : 3.29 (q), 3.26 (q), 3.20 (q), 3.12 (q), 1.14 (t), 1.12 (t), 1.09 (t), 1.08 (t); ^{11}B -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 49$.

7b: Zu 2.0 g (7.2 mmol) **4b** in 30 mL Pentan gibt man bei $-78^\circ C$ 9.0 mL 1.7 M $iBuLi$ (15 mmol, in Hexan) und röhrt 24 h bei $20^\circ C$. Man wäscht den Niederschlag mehrmals mit wenig Pentan, gibt dann 30 mL Pentan zu, versetzt bei $-78^\circ C$ mit 1.2 g (18 mmol) Cyclopentadien und röhrt bei $20^\circ C$, bis die rote Farbe verschwunden ist (2 h). Abfiltrieren des LiCp, Einengen und Umkondensieren ($90^\circ C / 10^{-6}$ bar) gibt 0.2 g **7b** (10%), $F_p = 50^\circ C$. – 1H -NMR (80 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 6.23$ (s, =CH), 1.95 (s, Me), 1.72 (s, br, BCH_2), iPr_2N : 3.74 (sept.), 3.33 (sept.), 1.24 (d), 1.11 (d); ^{11}B -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 51$.

Eingegangen am 26. März,
veränderte Fassung am 25. Mai 1990 [Z 3879]

- [1] P. Binger, *Angew. Chem.* 80 (1968) 288; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 7 (1968) 286; W. Siebert, U. Ender, W. Herter, *Z. Naturforsch. B* 40 (1985) 326; J.-K. Uhm, H. Römic, H. Wadeohl, W. Siebert, *ibid.* B 43 (1988) 306.
- [2] V. Schäfer, H. Pritzkow, W. Siebert, *Chem. Ber.* 122 (1989) 401.
- [3] J. Klein, A. Medlik, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1973, 275.
- [4] Die entsprechende Me_2N -Verbindung ist polymer und daher für den nächsten Schritt nicht brauchbar.
- [5] R. J. Brotherton, A. L. McCloskey, L. L. Petterson, H. Steinberg, *J. Am. Chem. Soc.* 82 (1960) 6242; H. Nöth, W. Meister, *Chem. Ber.* 94 (1961) 509.
- [6] Nicolet R3m/V, Mo_K -Strahlung, $T = 120$ K. **4b:** $P_{2,1/c}$ (Nr. 14), $a = 627.4(8)$, $b = 1736.2(1)$, $c = 1707.3(2)$ pm, $\beta = 95.52(9)^\circ$; $V = 1.8512(3.1)$ nm 3 ; $Z = 4$; $\rho_{ber.} = 0.989$ g cm $^{-3}$; 2447 unabhängige Reflexe, davon 1577 mit $F \geq 4 \sigma(F_0)$, $2\theta_{max} = 45^\circ$; Nichtwasserstoffatome anisotrop verfeinert, H-Atome auf berechneten Lagen mitgeführt und ihre isotropen Temperaturfaktoren gruppenweise verfeinert: 195 Parameter, $R = 0.078$, $R_w = 0.076$ mit $w^{-1} = \sigma^2(F_0) + 0.00082 F_0^2$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-320 120, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [7] Vgl. 157.8(1) pm in BMe_3 : L. S. Bartell, B. L. Carroll, *J. Chem. Phys.* 42 (1965) 3076; 158.0(4) pm (Mittel) in BPh_3 : F. Zettler, H. D. Hausen, H. Hess, *J. Organomet. Chem.* 72 (1974) 157; 159.0(2) pm in 1,2,4,5-Tetrakis(dimethylamino)-1,2,4,5-tetraborinan: H. Fisch, H. Pritzkow, W. Siebert, *Angew. Chem.* 96 (1984) 595; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 608.
- [8] Für (Dialkylamino)borane sind 141–142 pm typisch: P. Paetzold, *Adv. Inorg. Chem.* 31 (1987) 123.
- [9] Typisch: $\delta(^1B) = 41$: M. V. Garad, A. Pelter, B. Singaram, J. W. Wilson, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 637.