

Abb. 1. Metallcluster in $\text{Th}_6\text{Br}_{15}\text{D}_7$ (kleine Kreise Th, große offene Kreise Br, schattierte Kreise D mit 7/8 Besetzung). Kürzeste Abstände [pm] aus Neutronenbeugungsdaten: $d(\text{Th}-\text{Th}) = 386.1(2)$, $d(\text{Th}-\text{D}) = 223.8(2)$, Oktaederkanten $d(\text{Th}-\text{Br}) = 294.5(1)$, Oktaederspitzen $d(\text{Th}-\text{Br}^{*}) = 295.8(1)$, $d(\text{D}-\text{D}) = 205.0(3)$. Die D-Atome sind nahezu trigonal planar von Th-Atomen umgeben. Der Th-Th-Abstand ist geringfügig kürzer als in den Verbindungen $\text{MTh}_6\text{Br}_{15}$, mit $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}$ ($d(\text{Th}-\text{Th}) = 391.8(2)$).

Bindende H-Th-Wechselwirkungen führen lediglich zu einer Absenkung einzelner Orbitalenergien; die antibindenden Kombinationen liegen oberhalb der HOMO-LUMO-Lücke. Damit entspricht die Elektronenbilanz für $\text{Th}_6\text{Br}_{15}\text{H}_7$ ($6 \times 4 - 15 + 7 = 16$) genau einer Vollbesetzung aller bindenden Clusterorbitale (zum Vergleich $\text{Nb}_6\text{F}_{15} \cdot 6 \times 5 - 15 = 15$). Die Beschreibung der Metall-Metall-Bindungen im (leeren) M_6X_{12} -Cluster mit geschlossenen Dreizentren-Zweielektronen-Bindungen in allen acht Flächen des M_6 -Oktaeders^[16] ergibt ein besonders anschauliches Bild für den Bindungsbeitrag der H-Atome. Sieben dieser Mehrzentrenbindungen werden durch die Beimischung der 1s-Funktion des jeweiligen H-Atoms im Zentrum der Bindung und durch das zusätzliche Elektron jedes H-Atoms verstärkt, so daß letztlich sieben Vierzentren-Zweielektronen-Bindungen und eine Dreizentren-Zweielektronen-Bindung vorliegen.

Da die Elektronenbilanz bereits für leere Cluster variiert, z. B. $\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}^{\oplus n}$ mit $n = 2-4$, entsprechend 16 bis 14 Elektronen in M-M-bindenden Zuständen^[17], und in Clustern mit interstitiellen Atomen weiter gesenkt werden kann, in $\text{Sc}_7\text{Cl}_{12}\text{B}$ beispielsweise auf 12 Elektronen^[18], ist zu erwarten, daß der Wasserstoffgehalt in $\text{Th}_6\text{Br}_{15}\text{H}_7$ variabel ist.

Eingegangen am 3. September 1990 [Z. 4165]

CAS-Registry-Nummern:

$\text{Th}_6\text{Br}_{15}\text{H}_7$, 131104-16-0; $\text{Th}_6\text{Br}_{15}\text{D}_7$, 131130-13-7.

- [1] A. Simon, *Angew. Chem.* 100 (1988) 163; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 159.
- [2] R. P. Ziebarth, J. D. Corbett, *Acc. Chem. Res.* 22 (1989) 256.
- [3] F. Rogel, J. Zhang, M. W. Payne, J. D. Corbett *Adv. Chem. Ser.* 226 (1990) 379.
- [4] H. Schäfer, H. G. Schnering, *Angew. Chem.* 76 (1964) 833.
- [5] F. Böttcher, A. Simon, R. K. Kremer, H. Buchkremer-Hermanns, J. K. Cockcroft, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [6] A. Simon, F. Ueno, F. Böttcher, T. Braun, unveröffentlicht.
- [7] A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 355 (1967) 295.
- [8] *Arbeitsvorschrift*: 708 mg ThBr_4 und 182 mg ThH_2 werden in einer verschweißten Ta-Kapsel (durch Quarzglasampulle vor Oxidation geschützt) 3 d auf 1000 °C erhitzt. Anschließend tempert man die ungeöffnete Ta-Kapsel 1 d unter 1 atm H_2 bei 680 °C. Das Röntgendiagramm des Reaktionsprodukts zeigt die kubische Symmetrie von $\text{Th}_6\text{Br}_{15}\text{H}_7$ mit wenigen sehr schwachen Fremddlinien. Die analytische Bestimmung des H-Gehaltes (Verbrennung in O_2 , Bestimmung als H_2O) ergibt $5.5 \leq x \leq 5.7$. Für die Neutronenbeugung wurde eine Probe b verwendet, die ursprünglich für andere Zwecke präpariert war (4320 mg ThBr_4 , 687 mg Th, Ta-Kapsel in Quarzglasampulle, 0.5 d auf 1000 °C, drei Wochen 640 °C, anschließend in Ta-Kapsel 3 d bei 680 °C in 1 atm D_2 getempert). Die Röntgenuntersu-

chung ergab das linienarme Diagramm von $\text{Th}_6\text{Br}_{15}\text{D}_x$ neben dem sehr linienreichen (daher schwachen) Diagramm von $\text{ThBr}_{15}\text{D}_{0.17}$ [9]. Die analytische Bestimmung des D-Gehalts ergibt $x \approx 5.8$ für den entsprechenden Anteil an $\text{Th}_6\text{Br}_{15}\text{D}_x$.

- [9] F. Böttcher, *Dissertation*, Universität Stuttgart 1990.
- [10] Raumgruppe $Im\bar{3}m$ (Nr. 229); $Z = 2$. a) Einkristall (Röntgenstrukturanalyse): P_{21} -Diffraktometer, $\text{MoK}\alpha$, $\lambda = 71.069$ pm; $a = 1140.7(1)$ pm; 1228 Reflexe, 245 symmetrieunabhängig, 243 mit $F_0 \geq 3\sigma(F_0)$; Absorptionskorrektur mit ψ -Scan; $R = 0.049$, $R_w = 0.041$ (anisotrop); $\rho_{\text{calc}} = 5.83$ g cm⁻³; x-Parameter: Th(12e) 0.2402(4), Br1(24h) 0.2560(2), Br2(6b) 0.5. b) Pulver (Neutronenbeugung): D1A-Diffraktometer des ILL-Grenoble, $\lambda = 191.10$ pm; ca. 5 g (Probe b) in Quarzglasrohr; $a = 1137.61(1)$ pm; Rietveld-Verfeinerung für den $\text{Th}_6\text{Br}_{15}\text{D}_x$ -Anteil, $R_{\text{wp}} = 0.075$, $R_{\text{exp}} = 0.048$; x-Parameter: Th 0.2400(1), Br1 0.2582(1), D(16f) 0.0901(2), S.O.F._D = 0.88(1) entspricht $\text{Th}_6\text{Br}_{15}\text{D}_{7.0}$. - Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54881, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [11] H. Schäfer, H. G. Schnering, K.-J. Niehues, H. G. Nieder-Vahrenholz, *J. Less-Common Met.* 9 (1965) 95.
- [12] Der schwache Diamagnetismus im Temperaturbereich 60–300 K entspricht 7 H-Atomen im Cluster.
- [13] W. H. Zachariasen, *Acta Crystallogr.* 6 (1953) 393.
- [14] S. D. Wijeyesekera, J. D. Corbett, *Solid State Commun.* 54 (1985) 657.
- [15] H. Mattausch, A. Simon, K. Ziebeck, *J. Less-Common Met.* 113 (1985) 149.
- [16] O. K. Andersen, unveröffentlicht.
- [17] J. H. Espenson, R. E. McCarty, *J. Am. Chem. Soc.* 88 (1966) 1063.
- [18] S.-J. Hwu, J. D. Corbett, *J. Solid State Chem.* 64 (1986) 331.

Synthese, Struktur und Umlagerung von 1,3-Dibora[5]radialenen**

Von Markus Enders, Albrecht Krämer, Hans Pritzkow und Walter Siebert*

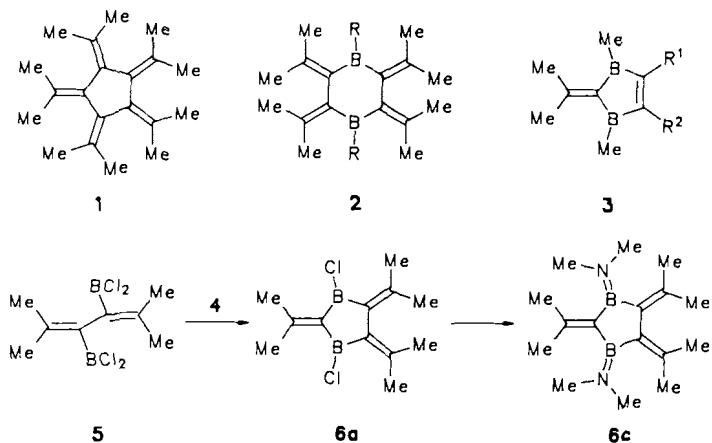
Professor Max Schmidt zum 65. Geburtstag gewidmet

Radialenen wird wegen ihrer Reaktivität und Elektronenstruktur vielseitiges Interesse entgegengebracht^[1]. In jüngster Zeit haben Ni^0 -katalysierte Oligomerisierungen von Cumulen^[1,2] einfache Synthesen von [4]- und [6]Radialenen ermöglicht, und über $(\text{Me}_2\text{C}=\text{CBr})_2\text{CuLi}$ konnte erstmals das Decamethyl[5]radialen 1 erhalten werden^[3]. Trotz einer Vielzahl von Heteroradialenen existiert bislang nur ein borhaltiges Radialen^[4]. Wir berichten hier über den Aufbau des 1,3-Dibora[5]radialens 6 aus dem vielseitig verwendbaren Dien 5 (Schema 1). Versuche zur Synthese von 6 analog dem von Maercker et al.^[4] beschriebenen Weg zu 1,4-Dibora[6]radialen 2 ($\text{R} = \text{CMe}_3$, NPh_2) verliefen ausgehend von 3,4-Dithio-2,5-dimethyl-2,4-hexadien und $\text{Me}_2\text{C}=\text{C}(\text{BClR})_2$ nicht erfolgreich. Wir haben deshalb das Bis(trimethylstannyl)propen 4^[5] mit 3,4-Bis(dichlorboryl)-2,5-dimethyl-2,4-hexadien 5 umgesetzt und das Dibora[5]radialen 6a in 40 % Ausbeute erhalten. Im gelben, destillierbaren 6a führt die Substitution der Chloratome mit Methylolithium zum hellgelben Octamethylderivat 6b; mit $\text{Me}_3\text{SiNMe}_2$ entsteht die mit 1 isoelektronische Bis(dimethylamino)-Verbindung 6c.

Die Konstitution von 6a–c folgt aus den spektroskopischen Daten (Tabelle 1); die Röntgenstrukturanalyse^[6] von 6c zeigt, daß der Fünfring nicht planar, sondern in der Halbsesselform vorliegt (Abb. 1). Die erwarteten Unterschiede in den Abständen der C-C- und B-C-Bindungen im Ring und

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

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 247), dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG, Ludwigshafen, gefördert.



Schema 1. Synthese von 1,3-Dibora[5]radialenen **6** aus 3,4-Bis(dichloroboryl)-2,5-dimethyl-2,4-hexadien **5** und 2-Methyl-1,1-bis(trimethylstannyl)propen **4** [5]. **6a**: 3,4-Dilithio-2,5-dimethyl-2,4-hexadien [4], B(OMe)_3 , TMEDA, $0^\circ\text{C} \rightarrow$ 3,4-Bis(dimethoxyboryl)-2,5-dimethyl-2,4-hexadien, 48%, $K_p = 85^\circ\text{C}/5\text{ Torr}$; OCH_3/Cl -Austausch mit $\text{BCl}_3 \rightarrow$ **5**, 72%, $K_p = 65^\circ\text{C}/0.6\text{ Torr}$; Ringschluß von **5** mit **4**, Pentan \rightarrow **6a**, 40%, $K_p = 80^\circ\text{C}/10^{-3}\text{ Torr}$. **6b**: **6a**, 2 MeLi, -50°C , Pentan \rightarrow **6b**, 90%, $K_p = 70^\circ\text{C}/10^{-3}\text{ Torr}$. **6c**: **6a**, 2 $\text{Me}_3\text{SiNMe}_2$, n -Hexan, $70^\circ\text{C} \rightarrow$ **6c**, 92%, $K_p = 85^\circ\text{C}/10^{-3}\text{ Torr}$, $\text{Fp} = 75^\circ\text{C}$ (Ether, -20°C).

der exocyclischen C=C- und B=N-Bindungen sind gering. Nach MNDO-Rechnungen^[7] sind mehrere Konformere möglich, die alle in der Halbsesselform vorliegen und damit eine ähnliche Struktur und den gleichen Platzbedarf haben. Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse läßt sich mit einer Überlagerung mehrerer Konformere erklären und ermöglicht daher keine genaueren Aussagen über die Abstände und Winkel.

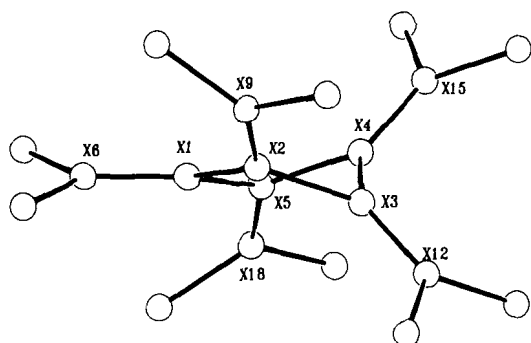
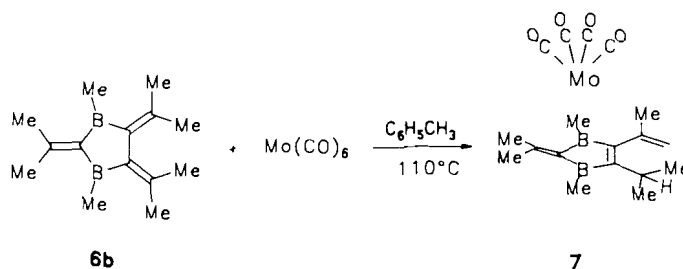


Abb. 1. Molekülstruktur von **6c**. Die beiden unabhängigen Moleküle haben annähernd die gleiche Konformation mit einer zweizähligen Achse durch X1 und den Mittelpunkt von X3-X4. Gemittelte Abstände [Å] (Standardabweichung 0.005 Å): X1-X2(X5) 1.587, X1-X6 1.401, X3-X4 1.586, X3(X4)-X12(X15) 1.368, X2(X4)-X3(X5) 1.546 (Einzelwerte 1.522, 1.549, 1.566), X2(X5)-X9(X18) 1.353.

Längeres Erhitzen ($10\text{d}/110^\circ\text{C}$) von **6b** in Toluol führt wegen sterischer Wechselwirkung der benachbarten Dimethylmethylengruppen zu einem Substanzgemisch, aus dem das 1,3-Diborafulven **3b** ($\text{R}^1 = \text{MeC}=\text{CH}_2$, $\text{R}^2 = \text{CHMe}_2$) in 64% Ausbeute isoliert wird^[8]. Die Bildung von **3b** infolge einer sigmatropen 1,5-H-Verschiebung läuft unter dem Einfluß von Metallkomplexfragmenten wesentlich schneller ab: Durch Umsetzung mit Hexacarbonylmolybdän in Toluol (110°C) entsteht schon innerhalb weniger Stunden der 1,3-Diborafulvenmolybdän-Komplex **7** (Schema 2), der auch durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert wurde^[9].

1,3-Dibora[5]radialene **6** zeichnen sich somit als Edukte für unsymmetrisch substituierte 1,3-Diborafulvene **3** aus. Sie lassen weiterhin ein hohes Synthesepotential für neue



Schema 2. Synthese des Tetracarbonyl(1,3-diborapentafulven)molybdän-Komplexes **7**: **6b** und Mo(CO)_6 in Toluol, 110°C , 4 h \rightarrow oranges **7**, Säulenchromatographie (SiO_2 , Hexan), 85%, $\text{Fp} = 77^\circ\text{C}$ (Hexan, -20°C).

Tabelle 1. ^1H -, ^{11}B - und ^{13}C -NMR-Daten von **6a**, **6b**, **6c** und **7**.

6a : ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 1.67$ (s, 6 H), 2.17 (s, 6 H), 2.44 (s, 6 H). ^{11}B -NMR (CDCl_3): $\delta = 60.5$. ^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta = 23.4$ (CH_3C), 25.7 (CH_3C), 28.5 (CH_3C), 146.1 (C_{exo}), 185.1 (C_{exo}), 153 (br., C_{ring})
6b : ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 1.20$ (s, 6 H, BCH_3), 1.66 (s, 6 H), 1.99 (s, 6 H), 2.21 (s, 6 H). ^{11}B -NMR (CDCl_3): $\delta = 72.3$. ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 11.9$ (BCH_3), 23.7 (CH_3C), 24.5 (CH_3C), 28.2 (CH_3C); 153 (br., C_{ring}), 137.5 (C_{exo}), 172.7 (C_{exo})
6c : ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 1.73$ (s, 6 H), 1.83 (s, 6 H), 1.85 (s, 6 H), 2.68 (s, 6 H, NCH_3), 2.74 (s, 6 H, NCH_3). ^{11}B -NMR (C_6D_6): $\delta = 42.5$. ^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta = 23.4$ (CH_3C), 25.2 (CH_3C), 27.7 (CH_3C), 42.4 (NCH_3), 42.6 (NCH_3), 145.1 (C_{exo}), 129.3 (C_{exo}), 148 (br., C_{ring})
7 : ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 0.91$ (s, 3 H, BCH_3), 1.02 (s, 3 H, BCH_3), 1.15 (d, 3 H, $^3J(\text{H,H}) = 7.0\text{ Hz}$), 1.25 (d, 3 H, $^3J(\text{H,H}) = 7.0\text{ Hz}$), 1.66 (s, 3 H), 1.69 (s, 3 H), 1.85 (m, 3 H), 2.48 (sept., 1 H, $^3J(\text{H,H}) = 7.0\text{ Hz}$), 4.61 (m, 1 H), 5.01 (m, 1 H). ^{11}B -NMR (C_6D_6): $\delta = 37.7$. ^{13}C -NMR (C_6D_6): 1.3 (BCH_3), 2.2 (BCH_3), 23.7, 25.7, 26.0, 28.3, 28.5 (jeweils CH_3C), 31.2 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 112 und 148 (br., C_{ring}), 115.0 (CH_2), 143.7 (C_{exo}), 153.0 (C_{exo}), 210.9, 211.8, 212.0, 217.0 (jeweils CO)

Carbaborane (durch Hydroborierung) und Metallacarbaborane (durch Hydrometallierung) erkennen.

Eingegangen am 17. Juli,
ergänzte Fassung am 27. September 1990 [Z 4070]

- [1] M. Iyoda, S. Tanaka, H. Otani, M. Nose, M. Oda, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 8494.
- [2] G. Wilke, *Angew. Chem.* **100** (1988) 189; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 185; L. Stehling, G. Wilke, *ibid.* **97** (1985) 505 bzw. **24** (1985) 248.
- [3] M. Iyoda, H. Otani, M. Oda, Y. Kai, Y. Baba, N. Kasai, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1794.
- [4] A. Maercker, W. Brieden, T. Schmidt, H. D. Lutz, *Angew. Chem.* **101** (1989) 477; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 477.
- [5] T. N. Mitchell, W. Reimann, *Organometallics* **5** (1986) 1991.
- [6] **6c**: Raumgruppe $\text{C}2/c$, $a = 32.117(20)$, $b = 15.036(10)$, $c = 11.994(7)$ Å, $\beta = 106.73(5)^\circ$; $V = 5547$ Å³, $Z = 12$ (zwei unabhängige Moleküle, eines in spezieller Lage, zweizählige Achse); 2384 beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma_I$, Vierkreisdiffraktometer, $\text{MoK}\alpha$, ω -Scan); Verfeinerung: Nichtwasserstoffatome anisotrop, Methylgruppen als starre Gruppen mit einem gemeinsamen isotropen Temperaturfaktor für die H-Atome jedes Moleküls. Die Ringatome (und die Atome der exocyclischen Doppelbindungen) wurden teilweise als C,B oder als Mittel aus B und C (bzw. C,N oder als Mittel aus C und N) verfeinert. $R = 0.051$, $R_w = 0.064$ (319 Parameter). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54966, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [7] C. W. von der Lieth, Heidelberg, persönliche Mitteilung 1990.
- [8] $K_p = 83^\circ\text{C}/0.6\text{ Torr}$. ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 1.09$ (s, 3 H, BCH_3), 1.17 (d, 6 H, $^3J(\text{H,H}) = 7.0\text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.19 (s, 3 H, BCH_3), 1.80 (m, 3 H, $\text{CH}_2 = \text{CCH}_3$), 1.95 (s, 6 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 3.03 (sept., 1 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 4.56, 5.01 (je 1 H, m, $\text{CH}_2 = \text{CCH}_3$). ^{11}B -NMR (C_6D_6): $\delta = 71.8$. ^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta = 7$, 9 (br., BCH_3), 22.5, 24.1, 26.4 (jeweils CH_3), 31.4 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 109.5 ($\text{C} = \text{CH}_2$), 146.7/154.4 ($= \text{C}(\text{CH}_3)_2/\text{H}_2\text{C} = \text{CCH}_3$), C_{ring} nicht gefunden.
- [9] Die Koordination des Molybdäns und die Abknickung im 1,3-Diborafulven-Liganden stimmen weitgehend mit den Ergebnissen für den aus **3a** ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Et}$) und Mo(CO)_6 erhaltenen Komplex [10] **3a-Mo(CO)**₄ überein. $\text{IR}(\nu(\text{CO}))$, Hexan: 1936.0 cm^{-1} (vs), 1951.0 (vs), 1959.5 (m), 2039.0 (s).
- [10] V. Schäfer, H. Pritzkow, W. Siebert, *Chem. Ber.* **122** (1989) 401.