

- [10] T. Yoshida, T. Adachi, T. Ueda, M. Watanabe, M. Kaminaka, T. Higuchi, *Angew. Chem.* 99 (1987) 1182; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 1171.
- [11] Die Werte für  $H_{ij}$  und die Orbitalexponenten für das Mo-Atom stammen aus [12], die für H, N, O und S sind Standardwerte. Die Bindungsparameter der  $[\text{Mo}(\eta^2\text{-O,C-HNCO})]$ - und  $[\text{Mo}(\eta^2\text{-C,N-HNCO})]$ -Einheiten sowie der  $[\text{Mo}\{\text{syn-(SH}_2\}_4\}]$ -Einheit entsprechen den für **1** gefundenen. Der Einfluß der Deformation des  $\text{MoS}_4$ -Gerüsts auf die Gesamtenergie wurde unter Erhaltung aller oben genannter Bindungsparameter, ausgenommen den Winkeln *trans*-S-Mo-S, untersucht.
- [12] P. Kubacek, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 4320.
- [13] a) P. Braunstein, D. Nobel, *Chem. Rev.* 89 (1989) 1927, zit. Lit.; b) J. G. Brennan, R. A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 514; c) F. A. Cotton, E. S. Shamshoum, *ibid.* 107 (1985) 4662; d) F. Minzoli, C. Pelizzetti, G. Predieri, *J. Organomet. Chem.* 231 (1982) C 6.
- [14] Molekülmechanik-Rechnungen wurden mit Hilfe von MOLBD3 nach Boyd durchgeführt [15]. Dehnungs-, Biegsungs- und Drehparameter, an denen das Mo-Atom und NCO-Fragmente beteiligt sind, wurden durch Anpassung der energetisch günstigsten Struktur von **1** an die kristallographisch ermittelte Struktur von **1** bestimmt. Nichtbindende Parameter für Mo wurden nach der Methode von Allinger abgeschätzt [16]. Die anderen Wechselwirkungsparameter basieren auf den Werten von Allinger [16]. Die Anfangskoordinaten für die Verfeinerung wurden von den Kristallstruktur-Koordinaten von **1** übernommen, ausgenommen der Werte für den auf der sterisch überladenen Seite liegenden ( $\eta^2\text{-C,N-PhNCO}$ )-Liganden in **1'**, die von denen von **1** durch Anwendung der  $S_4$ -Symmetrieeoperation abgeleitet wurden. Die Gesamtspannungsenergien von **1** und **1'** betragen 61.7 bzw. 74.0  $\text{kcal mol}^{-1}$ .
- [15] R. H. Boyd, *J. Chem. Phys.* 49 (1968) 2573.
- [16] N. L. Allinger, *Adv. Phys. Org. Chem.* 13 (1976) 1.
- [17] Die durchschnittlichen Abweichungen  $\delta$  der Bindungslängen und -winkel wurden aus den Gleichungen (a) und (b) abgeschätzt [18] und betragen 0.025 Å bzw. 1.4°.

$$\delta = 1/N \left\{ \sum_{i=1}^N |r_i(\text{obs}) - r_i(\text{calc})| \right\} \quad (\text{a})$$

$$\delta = 1/N \left\{ \sum_{i=1}^N |\theta_i(\text{obs}) - \theta_i(\text{calc})| \right\} \quad (\text{b})$$

- [18] J. A. Deiters, J. C. Gallucci, T. E. Clark, R. R. Holmes, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 5461.

## Synthese und Struktur des Penta(isopropylcyclopentadienyl)-Radikals\*\*

Von Helmut Sitzmann\* und Roland Boese

C-Radikale sind ein wichtiges und umfangreiches Teilgebiet der Organischen Chemie. Über Cyclopentadienyl-Radikale ist jedoch überraschend wenig bekannt<sup>[1]</sup>: Die bis auf die Pentaaryl-<sup>[2a-d]</sup> sehr instabilen  $C_5R_5$ -Radikale mit R = Halogen<sup>[2e]</sup>,  $\text{CH}_3$ <sup>[2f]</sup>, H, D<sup>[1, 2g]</sup> und  $\text{COOMe}$ <sup>[1]</sup> wurden bislang ausschließlich durch ESR-<sup>[2b, d, e, f]</sup>, Elektron-Kern-Doppelresonanz(ENDOR)-<sup>[2c]</sup>, UV-<sup>[2b, d]</sup> und laserinduzierte Fluoreszenz(LIF)-Spektroskopie<sup>[2g]</sup> in Lösung<sup>[2c, d, f]</sup>, Gasphase<sup>[2g]</sup> oder Matrix<sup>[2e]</sup> charakterisiert.

Aus Penta(isopropylcyclopentadienyl)natrium<sup>[3]</sup> und  $\text{FeCl}_2$  bildet sich in THF bei  $-75^\circ\text{C}$  (16 h) und  $-35^\circ\text{C}$  (12 h) das Penta(isopropylcyclopentadienyl)-Radikal **1**. Gelbgrüne, extrem luftröhrliche Kristalle von **1** sublimieren bei ca.  $75^\circ\text{C}/10^{-3}$  mbar, sind bis mindestens  $130^\circ\text{C}$  stabil und lösen sich z. B. in Pentan, Toluol, Diethylether und THF. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum<sup>[4]</sup> einer bei  $60^\circ\text{C}$  gesättigten Lösung von **1** zeigt für die Methyl- und Methinprotonen je ein breites Signal im Integralverhältnis 6:1. Erwärmst man auf  $100^\circ\text{C}$ ,

verschiebt sich das Signal der Methylprotonen von  $\delta = 22.0$  nach  $\delta = 19.4$ , wobei sich die Halbwertsbreite von 1700 auf 1400 Hz verringert, und das Signal der Methinprotonen von  $\delta = 13.5$  nach  $\delta = 14.5$ , wobei sich die Halbwertsbreite von 850 auf über 1100 Hz erhöht. Beim Abkühlen der Lösung auf Raumtemperatur kristallisiert **1** unverändert wieder aus.

Im ESR-Spektrum (Bruker ESP 300) einer Toluol-Lösung von **1** tritt bei Raumtemperatur ein breites Singulett auf, welches bei 190 K durch Hyperfeinkopplung zu einem Multiplett mit 20 beobachteten Linien aufgespalten wird. Die Kopplungskonstanten von 0.16 G (Methin-H) und 0.32 G (Methyl-H) wurden durch Spektrensimulation ermittelt. Der  $g$ -Wert von 2.0025 unterscheidet sich im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht von dem des Elektrons ( $g = 2.0027$ ). Die im Vergleich zu den Methylprotonen des  $C_5\text{Me}_5$ -Radikals (6.4 G) kleine Hyperfeinkopplungskonstante der Methinprotonen von **1** röhrt vermutlich daher, daß bei 190 K das Methinproton in der Fünfringegebene liegt und damit der Winkel  $\theta$  zwischen dem  $\pi$ -Elektronensystem der Ring-C-Atome und der Methin-C-H-Bindung  $90^\circ$  beträgt. Da diese Kopplung bis auf ein additives Inkrement proportional  $\cos^2\theta$  ist<sup>[5]</sup>, entspricht ihr geringer Betrag der Erwartung.

Im EI-Massenspektrum von **1** treten zusätzlich zum Molekülpeak ( $m/z$  275.3), welcher weder im Massenspektrum von 1,2,3,4,5-Penta(isopropylcyclopentadien) noch in dem von Tetraisopropylcyclopentadienon **2** beobachtet wird, sauerstoffhaltige Fragmente auf<sup>[6]</sup>, darunter auch der Molekülpeak von **2**. Spektroskopische Daten<sup>[17]</sup> und die Kristallstruktur von **2**<sup>[18]</sup> liegen vor.

**1** ist das erste Cyclopentadienyl-Radikal, das durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden konnte<sup>[7]</sup>. Die Isopropylgruppen sind, wie aus dynamischen NMR-Untersuchungen an  $[(C_5i\text{Pr}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{CH}_3]$ <sup>[8]</sup> und  $[(C_5i\text{Pr}_5)\text{CoCp}]$ <sup>[9]</sup> und der Kristallstruktur von Hexaisopropylbenzo<sup>[10]</sup> bereits bekannt, schaufelradähnlich um die Fünfringe und den Sechsring herum angeordnet. Im Kristall sind die Gitterplätze zur Hälfte durch Radikale mit gegenläufiger Anordnung der Isopropylgruppen besetzt, wie durch Strukturbestimmungen an drei verschiedenen Kristallen, teils bei höherer Meßtemperatur, bestätigt wird. Überstrukturreflexe waren nicht erkennbar. Die kristallographische Spiegelebene durch C1, C5 und C6 senkrecht zum Fünfring (Abb. 1) kommt durch Mittelung über diese Fehlordnung zustande (vgl. <sup>[10]</sup>). Die anisotropen Versetzungsfaktoren (ADPs) besonders der Ring-C-Atome resultieren aus der Überlagerung der gegenläufig orientierten Ringe (Abb. 2).

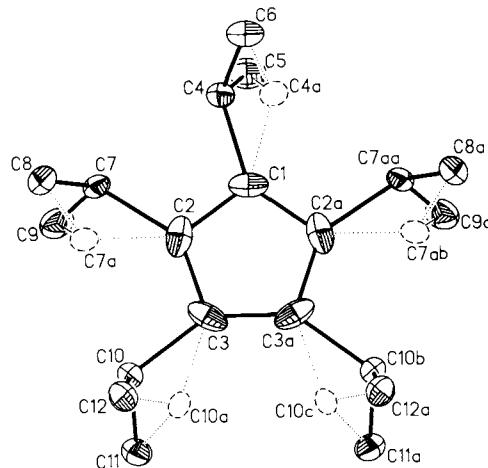


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall. Wichtige Bindungslängen und -winkel siehe Text. Die gestrichelt eingezeichneten Bindungen und Atome deuten das Radikal mit gegenläufiger Anordnung der Isopropylgruppen an.

[\*] Dr. H. Sitzmann

Fachbereich Chemie der Universität  
Erwin-Schrödinger-Straße, W-6750 Kaiserslautern

Dr. R. Boese  
Institut für Anorganische Chemie der  
Universität-Gesamthochschule Essen

[\*\*] Frau Dipl.-Chem. H. Słodzik dankt ich für Massenspektren und Herrn Dipl.-Chem. G. Heckmann für ESR-Spektren. Besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. O. J. Scherer für sein reges Interesse und für seine wertvollen Ratschläge bei der Durchführung dieser Arbeit.

Ein vergleichbares Fehlordnungsverhalten im Kristall wurde im Falle von Hexaisopropylbenzol ausführlich diskutiert<sup>[10]</sup>. Unter der Annahme, daß sich die unterschiedlich orientierten Radikale in ihrer Geometrie nicht wesentlich unterscheiden, sind die C-C-Bindungslängen im Ring von der Fehlordnung nicht beeinflußt und liegen mit 1.412(2) Å (C1-C2 und C2-C3) und 1.401(1) Å (C3-C3a) etwas über dem C-C-Abstand im Cyclopentadienyl-Anion (Berechneter Wert: 1.393 Å<sup>[11]</sup>; Mittelwert in  $\text{NaC}_5\text{H}_5 \cdot \text{TMEDA}$ : 1.377 Å<sup>[12]</sup>) und stimmen gut überein mit Werten koordinierter  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Liganden (Mittelwert im Ferrocen: 1.406 Å<sup>[13]</sup>). Der Fünf-

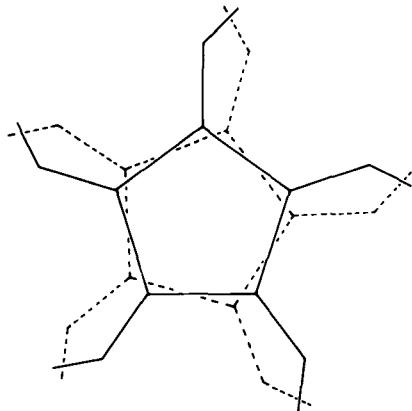


Abb. 2. Überlagerung der beiden möglichen Orientierungen von 1 im Kristall.

ring ist planar, wie die Ringinnenswinkel an C1, C2 und C3 (107.5(2), 108.1(2) bzw. 108.1(1)) und die Winkelsumme von 529.9° belegen. Nach dem Jahn-Teller-Theorem wird für das Cyclopentadienyl-Radikal eine Stabilisierung durch Verzerrung der  $D_{5h}$ -Geometrie erwartet, die aufgrund von ab-initio-Rechnungen 7–8 kcal mol<sup>-1</sup> beträgt<sup>[14]</sup>. ESR-spektroskopische Untersuchungen am Pentafluorcyclopentadienyl-Radikal in Hexafluorbenzol-Einkristallmatrix lassen den Schluß zu, daß erst unterhalb von 8 K eine permanente Jahn-

Teller-Verzerrung vorliegt<sup>[2e]</sup>. Weder im Falle des unsubstituierten noch des deuterierten Cyclopentadienyl-Radikals konnten durch LIF bis 0.6 K Anzeichen für eine permanente Verzerrung gefunden werden<sup>[2g]</sup>. Die geringfügigen Abweichungen von der idealen Fünfringgeometrie lassen sich im Falle von 1 nicht als Jahn-Teller-Verzerrung deuten. Eine mögliche Verzerrung bei tieferen Temperaturen kann jedoch für 1 nicht ausgeschlossen werden. 1 bildet entlang der kristallographischen x-Achse Stapel aus ekliptisch angeordneten, äquidistanten planaren Fünfringen, wobei die Ringebenen einen Winkel von 23° zur Stapelachse einnehmen und aufgrund der voluminösen Isopropylsubstituenten jeweils 5.82 Å voneinander entfernt sind (Abb. 3) (vgl. die Stapelung von  $\text{Si}_5^{6\ominus}$ -Ringen in den Siliciden  $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ <sup>[15a]</sup> und  $\text{Li}_8\text{MgSi}_6$ <sup>[15b]</sup>). Dieser Abstand ist offenbar für eine stabile Koordination zweier Penta-isopropylcyclopentadienyliganden an ein Eisenzentrum zu groß. Möglicherweise entstehen auch mit anderen sterisch überladenen Cyclopentadienyliganden keine Ferrocene, sondern Cyclopentadienyl-Radikale, wenn deren Dimerisierung oder Disproportionierung durch sterische oder elektronische Effekte verhindert wird. Das Penta-isopropylcyclopentadienyl-Radikal bildet im Kristall auch ohne Zentralatom, die polymere Sandwichstruktur eines „metallfreien Polydeckers“. Mit Blei als Zentralatom konnte dagegen kürzlich das erste Decaisopropylmetallocen erhalten werden<sup>[16]</sup>.

#### Arbeitsvorschrift

Eine Lösung von 1.49 g (5.0 mmol) Penta-isopropylcyclopentadienylnatrium in 60 mL THF wird auf –75 °C abgekühlt, 0.318 g (2.5 mmol) wasserfreies Eisen(II)-chlorid zugegeben und 16 h bei gleicher Temperatur gerührt. Im Verlauf von 3–4 h wird auf –50 °C erwärmt und weitere 3 h bei dieser Temperatur und 12 h bei –30 °C gerührt. Hierbei färbt sich der zuvor grauweiße Niederschlag allmählich dunkel. Die schwarzbraune Suspension wird bei 0 °C eingeeckt, in 80 mL Petrolether aufgenommen und von unlöslichen Bestandteilen abzentrifugiert. Das bräunliche Zentrifugat wird in einem 100 mL-Rundkolben zur Trockne eingeeckt und 1 bei 10<sup>–3</sup> mbar und ca. 75 °C in ein aufgesetztes Glasrohr sublimiert. Die durch Spuren von Luft und Feuchtigkeit hervorgerufenen Verunreinigungen sind leichter flüchtig und scheiden sich im oberen Teil des Rohres ab. Ausbeute 500 mg (1.8 mmol; 36%) gelbgrüne Kristalle.

Eingegangen am 7. März 1991 [Z 4479]

CAS-Registry-Nummern:

1. 134484-82-5; 2. 99458-90-9; Penta-isopropylcyclopentadienylnatrium. 129943-90-4.

- [1] M. Regitz, B. Giese (Hrsg.): *Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl)*, Bd. E 19a (C-Radikale), Thieme, Stuttgart 1989.
- [2] a) K. Ziegler, B. Schnell, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 445 (1925) 266; b) A. A. Kuznetsov, S. N. Novikov, A. N. Pravednikov, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* 2 (1979) 297; c) W. Kieslich, H. Kurreck, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 4328; d) W. Broser, P. Siegel, H. Kurreck, *Chem. Ber.* 101 (1968) 69; e) T. Chen, Hs. H. Günthard, *Chem. Phys.* 97 (1985) 187; f) A. G. Davies, J. Lusztyk, *J. Chem. Soc. Perkin, Trans. 2* 1981, 692; g) L. Yu, J. M. Williamson, T. A. Miller, *Chem. Phys. Lett.* 162 (1989) 431.
- [3] H. Sitzmann, *Z. Naturforsch. B* 44 (1989) 1293.
- [4] Bruker AM 400, 400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta(\text{C}_6\text{D}_5\text{H}) = 7.159$  als interner Standard.
- [5] N. M. Atherton: *Electron Spin Resonance*, Wiley, New York 1973, S. 105.
- [6] EI-MS (30 eV):  $m/z$  334.4 ( $[\text{M} + \text{OC}_3\text{H}_7]^\oplus$ , 6%); 318.4 ( $[\text{M} + \text{C}_3\text{H}_7]^\oplus$ , 12); 291.3 ( $[\text{M} + \text{O}]^\oplus$ , 31); 276.3 ( $[\text{M} + \text{H}]^\oplus$ , 59); 275.3 ( $\text{M}^\oplus$ , 35); 249.2 ( $\text{C}_5\text{iPr}_4\text{OH}^\oplus$ , 60); 248.2 ( $\text{C}_5\text{iPr}_4\text{O}^\oplus$ , 100); 233.1 ( $\text{C}_5\text{iPr}_4\text{H}^\oplus$ , 61); 191.0 ( $\text{C}_5\text{iPr}_3\text{H}_2^\oplus$ , 39); 148.9 ( $\text{C}_5\text{iPr}_2\text{H}_3^\oplus$ , 85); 106.8 ( $\text{C}_5\text{iPrH}_2^\oplus$ , 26). Auffallend ist, daß im Gegensatz zu allen bekannten EI-Massenspektren von isopropylsubstituierten Cyclopentadienen und deren Derivaten kein  $\text{C}_3\text{H}_7$ -Fragment auftritt. Möglicherweise bildet sich aus 1 und durch Fragmentierung entstandenem  $\text{C}_3\text{H}_7^\oplus$  ein Kation der Masse 318.4. Durch Einwirkung von  $\text{O}_2$  auf 1 entsteht als stabiles Endprodukt Tetraisopropylcyclopentadienon 2 [17, 18]. Nicht untersucht wurde der Verbleib der fünften Isopropylgruppe, welche vermutlich als Isopropoxy-Radikal aus dem primären Oxidationsprodukt „ $\text{C}_5\text{iPr}_3\text{O}_2$ “ abgespalten wird. Dafür spricht der Peak mit  $m/z$  334.4, welcher durch dessen Kombination mit 1 entstanden sein könnte. Ein 2:1-Produkt aus 1 und  $\text{O}_2$  könnte Bis(penta-isopropylcyclopentadienyl)peroxid sein, dessen symmetrisches Spaltprodukt dem Signal  $m/z$  291.3 entspricht.

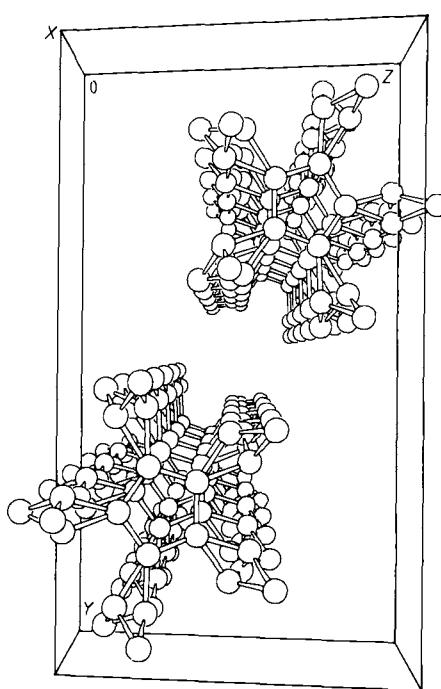


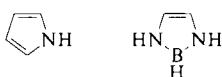
Abb. 3. Stapelung von 1 im Kristall. Erläuterungen siehe Text.

- [7] Zur Strukturbestimmung wurden von einem  $0.41 \times 0.30 \times 0.28$  mm<sup>3</sup> großen Einkristall, durch Vakuumsublimation in einer abgeschmolzenen Ampulle erhalten, bei 110 K an einem Nicolet R3m/V-Röntgenvektordiffraktometer mit Mo<sub>κ</sub>-Strahlung und Graphitmonochromator im Winkelbereich von  $3 \leq 2\theta \leq 45^\circ$  nach Wyckoff 1263 unabhängige Reflexe abgetastet, davon 1040 mit  $F_0 \leq 4\sigma(F)$  als beobachtet eingestuft. Die Zellbestimmung erfolgte anhand der Diffraktometerwinkel von 26 Reflexen und ergab eine monokline Zelle der Raumgruppe  $P2_1/m$ ,  $a = 6.337(2)$ ,  $b = 16.225(5)$ ,  $c = 9.257(3)$  Å,  $\beta = 101.94(2)^\circ$ ,  $V = 931.2(5)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ . Die Struktur wurde mit Hilfe des Programms SHELXTL-PLUS gelöst, alle Atome außer den Wasserstoffatomen wurden anisotrop. Wasserstoffatome als starre Gruppe (C—H = 0.96 Å, C—C—H und H—C—H 109.5°) isotrop verfeinert, die Parameterzahl betrug 118,  $R = 0.044$ ,  $R_w = 0.054$ . Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-320289 (1) und CSD-320290 (2), der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [8] H. Sitzmann, *Chem. Ber.* 123 (1990) 2311.
- [9] B. Gloaguen, D. Astruc, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 4607.
- [10] J. Siegel, A. Gutierrez, W. B. Schweizer, O. Ermer, K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 1569.
- [11] E. D. Jemmis, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 4781.
- [12] T. Aoyagi, H. M. M. Shearer, K. Wade, G. Whitehead, *J. Organomet. Chem.* 175 (1979) 21.
- [13] J. D. Dunitz, L. E. Orgel, A. Rich, *Acta Crystallogr.* 9 (1956) 373.
- [14] a) W. T. Borden, E. R. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 3771. b) T.-K. Ha, R. Meyer, Hs. H. Günthard, *Chem. Phys. Lett.* 69 (1980) 510.
- [15] a) M. C. Böhm, R. Ramirez, R. Nesper, H. G. von Schnerring, *Phys. Rev. B* 30 (1984) 4870; b) R. Ramirez, R. Nesper, H. G. von Schnerring, *Chem. Phys.* 95 (1985) 17.
- [16] H. Sitzmann, unveröffentlicht.
- [17] **2:** IR (Cyclohexan):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 1708 (C=O); <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>H als interner Standard):  $\delta$  = 2.78 (sept, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.0 Hz, 2H; CH) 2.69 (sept, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.2 Hz, 2H; CH) 1.28 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.0 Hz, 6H; CH<sub>3</sub>), 1.06 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.2 Hz, 6H; CH<sub>3</sub>). Korrekte C,H,O-Analyse, <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum und Röntgenstrukturanalyse [18] liegen vor.
- [18] Röntgenstrukturanalyse von **2:** Von einem Einkristall der Abmessungen  $0.38 \times 0.25 \times 0.19$  mm<sup>3</sup> wurden bei 103 K an einem Nicolet R3m/V-Röntgenvektordiffraktometer mit Mo<sub>κ</sub>-Strahlung und Graphitmonochromator im Winkelbereich von  $3 \leq 2\theta \leq 45^\circ$  nach Wyckoff 2041 unabhängige Reflexe abgetastet, von denen 1718 mit  $F_0 \geq 4\sigma(F)$  als beobachtet eingestuft wurden. Die Zellbestimmung erfolgte anhand der Diffraktometerwinkel von 50 Reflexen und ergab eine monokline Zelle der Raumgruppe  $P1$ ,  $a = 6.000(1)$ ,  $b = 8.192(1)$ ,  $c = 17.003(2)$  Å,  $\alpha = 95.32(2)$ ,  $\beta = 90.22(1)$ ,  $\gamma = 110.37(1)^\circ$ ,  $V = 779.5(2)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ . Die Struktur wurde mit Hilfe des Programms SHELXTL-PLUS gelöst, alle Atome außer den Wasserstoffatomen wurden anisotrop. Wasserstoffatome als starre Gruppe (C—H = 0.96 Å, C—C—H und H—C—H 109.5°) isotrop verfeinert, die Parameterzahl betrug 191,  $R = 0.045$ ,  $R_w = 0.056$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung siehe [7].

## Synthese und Struktur von Kalium-Salzen des 1,3,2-Diazaborols\*\*

Von Günter Schmid\*, Jürgen Lehr, Michael Polk und Roland Boese

Kürzlich berichteten wir über die Synthese und Eigenschaften einer Reihe von 2,3-Dihydro-1H-1,3,2-diazaborolen<sup>[1]</sup>. Sie leiten sich formal vom Pyrrol durch Ersatz einer C=C- durch die isoelektronische B—N-Gruppe ab.

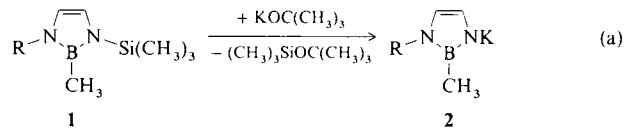


Als 6π-Elektronensysteme wurden Diazaborole in einigen Fällen auch schon als Komplexliganden eingesetzt<sup>[1]</sup>. Wie das Pyrrol sind auch Dihydro-1,3,2-diazaborole in ihre An-

[\*] Prof. Dr. G. Schmid, Dipl.-Chem. J. Lehr, Dr. M. Polk, Dr. R. Boese  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Universitätsstraße 5–7, W-4300 Essen 1

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

ionen überführbar, die für weitere Reaktionen von großem Interesse sind. So lassen sich aus den *N*-Trimethylsilyl-substituierten Diazaborolen **1a–d** mit Kalium-*tert*-butylalkoholat in guten Ausbeuten (60–70 %) die Kalium-Salze **2a–d**



**a**, R = CH<sub>3</sub>; **b**, R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; **c**, R = CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; **d**, R = C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

herstellen [Gl. (a)] und als farblose bis beigegebene, in THF gut lösliche pyrophore Pulver isolieren.

Die <sup>1</sup>H-NMR-Signale dieser Anionen sind gegenüber denen der neutralen Dihydro-1,3,2-diazaborole nicht nennenswert verschoben, was besagt, daß die negative Ladung des Anions im wesentlichen am metallierten Stickstoffatom lokalisiert ist. Mit Ausnahme des direkt benachbarten Kohlenstoffatoms bleiben auch die elektronischen Verhältnisse der Kohlenstoffatome beim Übergang von den neutralen Ringen zu den Anionen im wesentlichen unverändert. Eine geringe Hochfeldverschiebung des <sup>11</sup>B-NMR-Signals beim Übergang von **1a–d** nach **2a–d** um  $\Delta\delta \approx 2$  läßt sich auf die Abspaltung der Trimethylsilylgruppe zurückführen, die in **1a–d** die Elektronendichte am Stickstoff merklich verringert und die nun im Anion in stärkerem Maße auch auf das Lewis-acide Boratom verteilt werden kann (Tabelle 1).

Tabelle 1. NMR-Daten der Verbindungen **1a–d** und **2a–d** [a].

<b>1a:</b> <sup>1</sup> H-NMR: $\delta$ = 0.20 (s, 9H, Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ), 0.54 (s, 3H, BCH <sub>3</sub> ), 2.87 (s, 3H, NCH <sub>3</sub> ), 6.10 (d, 1H, H4, $J = 1.7$ Hz), 6.15 (d, 1H, H5, $J = 1.7$ Hz); <sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}-NMR: $\delta$ = -4.7 (BCH <sub>3</sub> ), $J$ ( <sup>1</sup> B, <sup>13</sup> C) = 90 Hz; 0.7 (Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ), 32.2 (NCH <sub>3</sub> ), 115.2 (C4), 121.1 (C5); <sup>11</sup> B-NMR: $\delta$ = 29.4
<b>1b:</b> <sup>1</sup> H-NMR: $\delta$ = 0.20 (s, 9H, Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ), 0.59 (s, 3H, BCH <sub>3</sub> ), 1.0 (t, 3H, CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> , $J = 7.3$ Hz), 3.23 (q, 2H, CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> , $J = 7.3$ Hz), 6.19 (br. s, 2H, H4, H5); <sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}-NMR: $\delta$ = -4.7 (BCH <sub>3</sub> ), $J$ ( <sup>1</sup> B, <sup>13</sup> C) = 80 Hz; 0.7 (Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ), 18.0 (CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> ), 40.2 (CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> ), 115.4 (C4), 119.1 (C5); <sup>11</sup> B-NMR: $\delta$ = 29.1
<b>1c:</b> <sup>1</sup> H-NMR: $\delta$ = 0.21 (s, 9H, Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ), 0.65 (s, 3H, BCH <sub>3</sub> ), 1.10 (d, 6H, CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , $J = 6.7$ Hz), 6.23 (d, 1H, H4, $J = 2.2$ Hz), 6.34 (sept, 1H, CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , $J = 6.7$ Hz), 6.77 (d, 1H, H5, $J = 2.2$ Hz); <sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}-NMR: $\delta$ = -4.7 (BCH <sub>3</sub> ), $J$ ( <sup>1</sup> B, <sup>13</sup> C) = 88 Hz, 0.8 (Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ), 24.5 (CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ), 45.6 (CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ), 115.2 (C4), 115.6 (C5); <sup>11</sup> B-NMR: $\delta$ = 28.9
<b>1d:</b> <sup>1</sup> H-NMR: $\delta$ = 0.22 (s, 9H, Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ), 0.81 (s, 3H, BCH <sub>3</sub> ), 1.33 (s, 9H, C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ), 6.19 (d, 1H, H4, $J = 2.2$ Hz), 6.43 (d, 1H, H5, $J = 2.2$ Hz)
<b>2a:</b> <sup>1</sup> H-NMR: $\delta$ = 0.39 (s, 3H, BCH <sub>3</sub> ), 3.14 (s, 3H, NCH <sub>3</sub> ), 6.09 (d, 1H, H4, $J = 1.8$ Hz), 6.16 (d, 1H, H5, $J = 1.8$ Hz); <sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}-NMR: $\delta$ = -4.4 (BCH <sub>3</sub> ), 32.6 (NCH <sub>3</sub> ), 117.9 (C5), 124.1 (C4); <sup>11</sup> B-NMR: $\delta$ = 26.8
<b>2b:</b> <sup>1</sup> H-NMR: $\delta$ = 0.38 (s, 3H, BCH <sub>3</sub> ), 1.15 (t, 3H, CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> , $J = 7.2$ Hz), 3.45 (q, 2H, CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> , $J = 7.2$ Hz), 6.10 (d, 1H, H4, $J = 1.7$ Hz), 6.17 (d, 1H, H5, $J = 1.7$ ); <sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}-NMR: $\delta$ = -4.1 (BCH <sub>3</sub> ), 19.1 (CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> ), 40.7 (CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> ), 115.5 (C5), 124.4 (C4); <sup>11</sup> B-NMR: $\delta$ = 27.5
<b>2c:</b> <sup>1</sup> H-NMR: $\delta$ = 0.44 (s, 3H, BCH <sub>3</sub> ), 1.22 (d, 6H, CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , $J = 6.7$ Hz), 3.89 (sept, 1H, CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , $J = 6.7$ Hz), 6.26 (br. s, 2H, H4, H5); <sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}-NMR: $\delta$ = -4.8 (BCH <sub>3</sub> ), 23.2 (CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ), 46.3 (CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ), 112.0 (C5), 120.1 (C4); <sup>11</sup> B-NMR: $\delta$ = 28.9
<b>2d:</b> <sup>1</sup> H-NMR: $\delta$ = 0.54 (s, 3H, BCH <sub>3</sub> ), 1.37 (s, 9H, C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ), 6.11 (d, 1H, H4, $J = 2.0$ ), 6.26 (d, 1H, H5, $J = 2.0$ Hz); <sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}-NMR: $\delta$ = 1.2 (BCH <sub>3</sub> ), 32.7 (C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ), 52.2 (C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ), 114.0 (C5), 121.5 (C4); <sup>11</sup> B-NMR: $\delta$ = 29.8

[a] <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Werte für **1a–d** in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, für **2a–d** in [D<sub>6</sub>]THF, <sup>11</sup>B-NMR-Werte für alle Verbindungen in THF.

Nur im Falle des Anions **2d** konnten für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden. Diese Kristalle enthalten jedoch neben **2d** noch Kalium-*tert*-butylalkoholat und überraschenderweise Dikaliumdimethylsilylandiolat, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiO<sub>2</sub>K<sub>2</sub>, eine bislang unbekannte Verbindung, auf deren Bildung später eingegangen wird. **2d** ist im