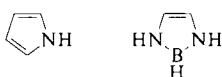


- [7] Zur Strukturbestimmung wurden von einem  $0.41 \times 0.30 \times 0.28$  mm<sup>3</sup> großen Einkristall, durch Vakuumsublimation in einer abgeschmolzenen Ampulle erhalten, bei 110 K an einem Nicolet R3m/V-Röntgenvektordiffraktometer mit Mo<sub>κ</sub>-Strahlung und Graphitmonochromator im Winkelbereich 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.

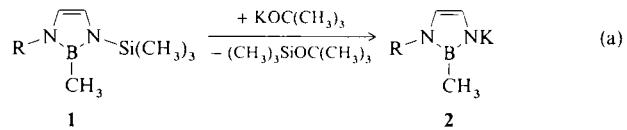


Als 6π-Elektronensysteme wurden Diazaborole in einigen Fällen auch schon als Komplexliganden eingesetzt<sup>[1]</sup>. Wie das Pyrrol sind auch Dihydro-1,3,2-diazaborole in ihre An-

[\*] 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

Kristall<sup>[2]</sup> in charakteristischer Weise um ein dreizähliges Drehinversionszentrum arrangiert (Abb. 1): 12 Diazaborolyl-Anionen (grün) sind so angeordnet, daß jeweils sechs „parallel“ ausgerichtete Ringe einen inneren und sechs weitere einen äußeren Kreis bilden. 18 *tert*-Butylalkoholat-Anionen (rot) besetzen Positionen auf der äußeren Peripherie des Ringes, wobei die Sauerstoffatome nach innen, die  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ -Gruppen nach außen weisen. 6  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_2^{2-}$ -Dianionen (orange) bilden die innerste Lage des Reifen-ähnlichen Gebildes, wobei diese mit den Methylgruppen auf die Punktlage  $\bar{3}$  weisen. So entsteht ein hochsymmetrischer Ring, der entsprechend den 42 negativen Ladungen von 12 Diazaborolyl-, 18 *tert*-Butylalkoholat- und 6 Silandiolat-Anionen 42  $\text{K}^+$ -Ionen (blau) aufweist. Die Restelektronendichte über dem Zentrum des Ringes deutet darauf hin, daß sich dort ein fehlgeordnetes, nicht genau lokalisierbares THF-Molekül befindet. Die ebenfalls fehlgeordneten *tert*-Butylgruppen des Diazaborolyl-Ringes und der *tert*-Butylalkoholat-Anionen konnten nur als starre Gruppen mit fixierten Bindungslängen und -winkeln berechnet werden. Mit Ausnahme der Kaliumatome wurden alle Atome isotrop verfeinert.

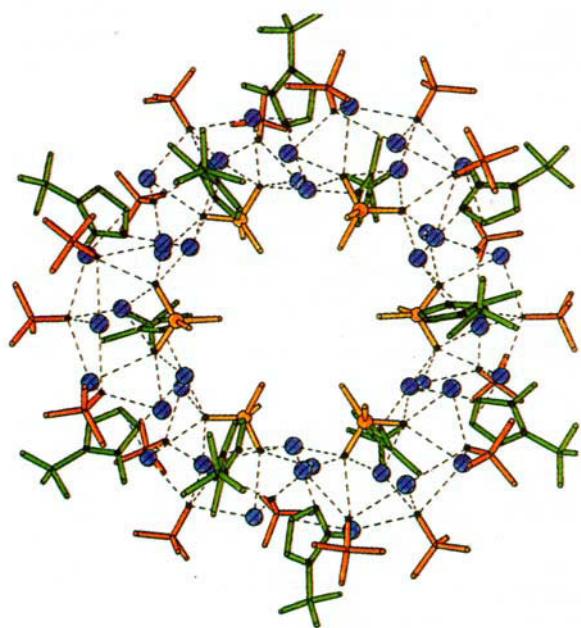


Abb. 1. Ausschnitt aus der Elementarzelle von **2d** mit den Kontakten der Kalium-Ionen (blau), Diazaborolyl-Ringe (grün), *tert*-Butylalkoholat- (rot) und Dimethylsilandiolat-Einheiten (orange).

Abbildung 2 zeigt die asymmetrische Einheit, in der die Umgebung der Diazaborolyl-Anionen am besten zu erkennen ist. Betrachtet man den Ring N1'B2'N3'C4'C5', so hat dieser zu den beiden Kalium-Ionen K2 und K7 über alle fünf Atome Kontakt, wobei die entsprechenden Bindungslängen [pm] gut übereinstimmen: K2-N1' 329/K7-N1' 346, K2-B2' 322/K7-B2' 343, K2-N3' 300/K7-N3' 304, K2-C4' 315/K7-C4' 323 sowie K2-C5' 294/K7-C5' 290. K1 hat mit diesem Ring über N3' (K1-N3' 284) und C4' (K1-C4' 297) und mit dem anderen in dieser asymmetrischen Einheit befindlichen Ring über N3 und C5 bindenden Kontakt. K4 entspricht in seiner Funktion K7. Legt man K4 und K7 (willkürlich) als die beiden Diazaborolyl-Anionen zugehörigen Kationen fest, so kompensieren K1, K2, K3 und K5 die negativen Ladungen der beiden *tert*-Butylalkoholat-Ionen und des Silandiolat-Ions.

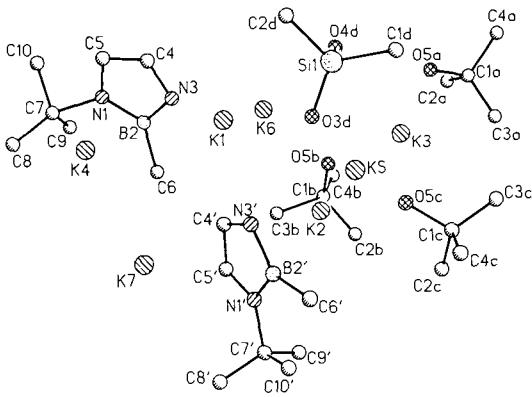
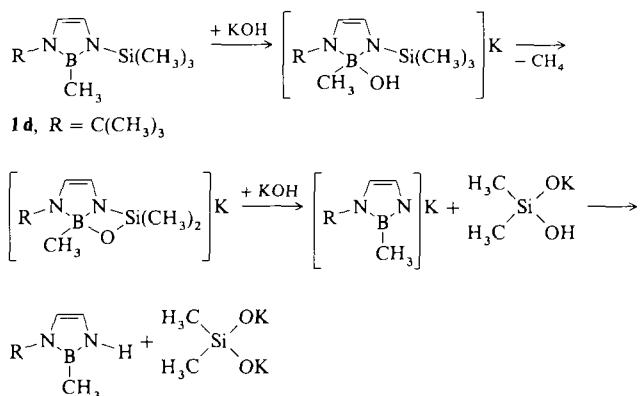


Abb. 2. Umgebung der Diazaborolyl-Ringe in der asymmetrischen Einheit (Kontakte der Kalium-Ionen nicht eingezeichnet. Atome mit willkürlichen Radien).

Die Bindungslängen und -winkel innerhalb der beiden in dieser asymmetrischen Einheit vorliegenden *tert*-Butyl-2-methyl-1*H*-1,3,2-diazaborolyl-Anionen stimmen innerhalb der Standardabweichungen weitgehend überein. Lediglich die Bindung N1'-B2' (150 pm) erscheint gegenüber der Bindung B2'-N2' (143 pm) signifikant länger; jedoch deuten die entsprechenden Abstände im anderen Ring, 146 und 141 pm, darauf hin, daß der auffallend lange N1'-B2'-Abstand der durch die Kristallqualität bedingten Ungenauigkeit der Strukturbestimmung zuzuschreiben ist. Mit 141–146 pm liegen die anderen B-N-Abstände im erwarteten Bereich; ein signifikanter Unterschied in den Abständen des B-Atoms zu dem unsubstituierten und dem substituierten N-Atom ist nicht festzustellen.

Von Interesse ist die Bildung des zunächst nur kristallographisch nachgewiesenen Dimethylsilandiolates. Als unbeständig beschrieben ist bisher nur das freie Dimethylsilandiol. Wenn es gelingt, die hier in äußerst geringer Konzentration beobachtete Bildung des Dikaliumsalzes präparativ zu nutzen, so könnte dies für die Siliconchemie von Interesse sein. Die Bildung von  $(CH_3)_2SiO_2K_2$  führen wir auf Spuren von KOH im verwendeten K-*tert*-butylalkoholat zurück. R. Köster et al.<sup>[3]</sup> konnten zeigen, daß  $(CH_3)_3Si$ -Gruppen in Nachbarschaft von Borylsubstituenten mit KOH unter Methanabspaltung reagieren. Überträgt man eine derartige Reaktionssequenz zweimal auf **1d**, so erscheint die Bildung von



$(CH_3)_2SiO_2K_2$  plausibel. In der Tat wird durch Erhöhung der KOH-Konzentration auch mehr Methan freigesetzt, das sich massenspektrometrisch nachweisen ließ. Die Bildung des neutralen 1-*tert*-Butyl-2,3-dihydro-2-methyl-1*H*-1,3,2-diazaborols ist  $^{11}B$ -NMR-spektroskopisch ( $\delta = 26.5$ ) ges-

chert. Isoliert werden konnte  $(CH_3)_2SiO_2K_2$  bislang noch nicht.

### Experimentelles

**1d:** Zu einer Lösung von 54.6 g (290 mmol) *N-tert*-Butyl-*N'*-trimethylsilylethyleniamin in 500 mL Pentan werden bei  $-78^\circ C$  im Verlaufe von 2 h 365 mL (580 mmol) einer 1.6 M *n*-BuLi-Lösung in Hexan getropft. Man erhitzt 1 h unter Rückfluß, kühlt erneut auf  $-78^\circ C$  ab und tropft innerhalb von 2 h eine Lösung von 53.8 g (290 mmol) Dibrommethylboran in 100 mL Pentan zu. Nach 10 h Rühren bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und **1d** von nichtflüchtigen Bestandteilen abkondensiert. Fraktionierende Destillation liefert bei  $107^\circ C/30$  Torr 42.4 g (69%) **1d**.

**2d:** Zu einer Lösung von 1.8 g (8.6 mmol) **1d** in 50 mL THF gibt man 6.5 mmol einer frisch zubereiteten und titrierten Lösung von *K-tert*-butylalkoholat in THF. Nach 1 h unter Rückfluß wird das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand in 50 mL Pentan suspendiert und abfiltriert. Man erhält 0.68 g (64%) weißes, pyrophores **2d**.

Ein eingegangen am 18. März 1991 [Z 4511]

CAS-Registry-Nummern:

**1a**, 134879-68-8; **1b**, 134879-69-9; **1c**, 134879-70-2; **1d**, 134879-71-3; **2a**, 134904-71-5; **2b**, 134879-72-4; **2c**, 134879-73-5; **2d**, 134879-74-6;  $K_7(NBu_2MeNCH_2)_2(OBu)_3(Me_2SiO_2)$ , 134879-75-7;  $Me_3SiNHCH \equiv CHNHMe$ , 134879-64-4;  $Me_3SiNHCH \equiv CHNHEt$ , 134879-65-5;  $Me_3SiNHCH \equiv CHNHPr$ , 134879-66-6;  $Me_3SiNHCH \equiv CHNHBu$ , 134879-67-7;  $MeBBr_2$ , 17933-16-3.

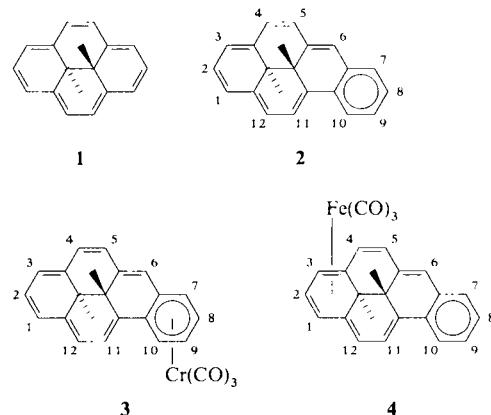
- [1] G. Schmid, M. Polk, R. Boese, *Inorg. Chem.* 29 (1990) 4421.  
[2] Strukturbestimmung:  $K_2[NBu_2MeNCH_2]_2(OBu)_3[Me_2SiO_2]$ : Kristallgröße  $0.26 \times 0.24 \times 0.15$  mm<sup>3</sup>, vermessen bei 220 K auf einem R3m/V-Niclet-Vierkreisdiffraktometer mit Mo $K\alpha$ -Strahlung (Graphitmonochromator), eine stärkere Abkühlung war wegen weiterer Verschlechterung der Kristallqualität nicht möglich. rhomboedrisch,  $a = 3911.4(10)$ ,  $c = 1659.5(7)$  pm,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 120^\circ$ ,  $V = 21988(12) \times 10^6$  pm<sup>3</sup>, Raumgruppe  $R\bar{3}$  (Nr. 148),  $Z = 3$ ,  $\rho_{ber} = 1.314$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu = 0.76$  mm<sup>-1</sup>,  $2\theta_{max} = 40^\circ$ , 3954 unabhängige Intensitäten, davon 2287 beobachtet ( $F_0 \geq 4\sigma(F)$ ), 216 Parameter bei der Verfeinerung ohne Wasserstoffatome, nur Kaliumatome mit anisotropen Versetzungsfaktoren. Winkelrestriktionen für die *tert*-Butyl-Gruppen, deren Versetzungsfaktoren auf starke Fehlordnungen hinweisen.  $R = 0.109$ ,  $R_w = 0.104$ ,  $w^{-1} = (\sigma^2(F_0) + 0.005 F_0^2)$ , maximale Restelektronendichte  $10^6 \times 0.93$  e pm<sup>-3</sup> in 0/0/0.758, ein um diese Lage vermutetes fehigeordnetes THF-Molekül ließ sich nicht verfeinern. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-320251, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.  
[3] R. Köster, G. Seidel, B. Wrackmeyer, K. Horchler, *Chem. Ber.* 123 (1990) 1253.

## Überführung eines diatropen in ein paratropes verbrücktes Annulen durch Metallkomplexierung\*\*

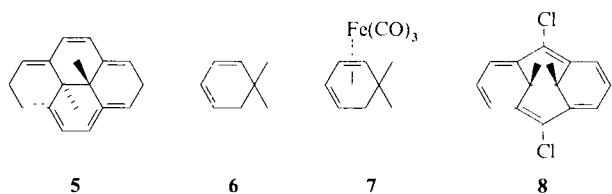
Von Reginald H. Mitchell\* und Pengzu Zhou

Über metallkomplexierte makrocyclische Annulene ist sehr wenig bekannt. In einem kürzlich dargestellten<sup>[1]</sup> Tris( $\mu$ -acetylen)dicobalt-Komplex mit einem *cyclo-C<sub>18</sub>*-Liganden sind die Bindungen der Acetylen-Einheiten so stark deformiert, daß ein Rückschluß auf den bisher unbekannten, freien C<sub>18</sub>-Liganden nicht gerechtfertigt erscheint. Tricarbonylchrom-Komplexe zweier verbrückter [10]Annulene, des 1,6-Methanol[10]annulens und des 2,7-Methanoaza[10]annulens, wurden von Günther et al.<sup>[2]</sup> bzw. Vogel et al.<sup>[3]</sup> als delokalisierte 10  $\pi$ -Elektronensysteme beschrieben. Die Komplexierung eines [14]Annulens wie **1** schien uns eine interessante Herausforderung, da **1** im Gegensatz zu den zuvor genannten [10]Annulenen keinen passenden Orbitalsatz zur Bindung einer Cr(CO)<sub>3</sub>-Gruppe aufweist. Wir konnten zeigen, daß die chemische Verschiebung der inneren Methyl-

protonen in **1** und seinen Derivaten eine hervorragende Sonde für die in der Peripherie vorhandene Delokalisierung ist<sup>[4-6]</sup>. Eine Metallkomplexierung von **1** sollte daher auch weitergehendere Aussagen bezüglich dieser Befunde ermöglichen.



Versuche zur Komplexierung von **1** schlugen jedoch fehl: Mit [Cr(CO)<sub>6</sub>], [Cr(CO)<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>3</sub>], [Cr(CO)<sub>3</sub>(Naphthalin)] oder [Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub>] und auch mit Cp<sub>2</sub>Fe/Al/AlCl<sub>3</sub>, [CpFe-(*p*-Xylol)]PF<sub>6</sub> unter Bestrahlung sowie dem Dianion von **1** und FeCl<sub>2</sub> ließen sich keine isolierbaren Produkte erhalten. Um zu prüfen, ob die starke Delokalisierung in **1** mit ein Grund für die gehinderte Komplexbildung ist, haben wir an das Benzannulen **2**, in dem das  $\pi$ -Elektronensystem der Benzol- und der Annuleneinheit wenig miteinander wechselwirken, eine Cr(CO)<sub>3</sub>-Gruppe angelagert und, wie erwartet, ausschließlich die Verbindung **3**<sup>[3]</sup> erhalten. Mit der in der Regel  $\eta^4$ -gebundenen Fe(CO)<sub>3</sub>-Gruppe ist jedoch eine Komplexbildung an der Benzol- oder der Annuleneinheit in **2** denkbar. Bevorzugt sollte die Komplexbildung an der Annuleneinheit sein, da die Fixierung zweier Doppelbindungen die Delokalisierung der Elektronen in der Benzoleinheit von **2** begünstigt. Dies hätte einen nur äußerst schwach ausgeprägten Ringstrom in der Annuleneinheit eines solchen Komplexes zur Folge. Tatsächlich liefert die Reaktion von **2** mit [Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub>] in Benzol unter Rückfluß als einziges Produkt **4** in 40% Ausbeute. Aufgrund der chemischen Verschiebung der inneren Methylprotonen ( $\delta = 2.00$  und 1.71) kann eine Komplexbildung des Benzolringes ausgeschlossen werden, da hier ein Wert wie bei **1** ( $\delta = -4.2$ ) zu erwarten gewesen wäre. Die chemische Verschiebung des abgeschirmten Protons H-1 am „Ende“ des komplexierten Diens ( $\delta = 3.78$ ) und die kleine Kopplungskonstante zwischen H-2 und H-3 sind Anhaltspunkte dafür, daß es sich bei **4** um ein nicht fluktuierendes Molekül handelt, und die Komplexbildung an der Dieneinheit des Annulensystems erfolgt ist. Die Tatsache, daß die inneren Methylprotonen in **4** stärker entschirmt sind als die der nicht-aromatischen Modellverbindung **5** ( $\delta = 0.97$ ), ist höchst bemerkenswert. Ein Anisotropie-Effekt der Fe(CO)<sub>3</sub>-Gruppe kann ausgeschlossen werden, da beide Methylgruppen in den beiden bis auf die komplexierende Fe(CO)<sub>3</sub>-Gruppe identischen Modellverbindungen **6** und **7** eine chemische Verschiebung von  $\delta = 1.0$  aufweisen.



[\*] Prof. R. H. Mitchell, Dr. P. Zhou  
Department of Chemistry, University of Victoria  
Box 3055, Victoria, B.C. V8W 3P6 (Kanada)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Natural Science and Engineering Council of Canada und der University of Victoria gefördert.