

[12] H. Rabaud, J. Clastre, *Acta Crystallogr.* **1959**, *12*, 911–915.
 [13] C. R. Theocaris, W. Jones, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **1985**, *81*, 857–874.
 [14] Es wird zu prüfen sein, ob die Angaben über Epitaxie der Dimerkristalle **2a** in mindestens sechs Orientierungen neu interpretiert werden müssen, weil sie konzeptionell von einer Kristallisation im Innern des Anthracen-kristalls ausgehen: M. M. Julian, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1972**, 558–560; D. P. Craig, J. Rajikan, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1978**, *74*, 292–303.
 [15] G. Kaupp, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1973**, 844–878; *ibid.* **1977**, 254–275; für UV/VIS-Diradikalspektren gibt es bereits eine Übersicht [M. J. Johnston in *Handbook of Photochemistry*, Vol. 2 (Hrsg.: J. C. Scaiano), CRC Press, Boca Raton, FL, USA 1989, Kap. 2], jedoch erwähnt diese nicht die ersten 1,4-Diradikalspektren [G. Kaupp, E. Teufel, H. Hopf, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 232–234; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 215–217], die zudem sehr viel besser aufgelöst sind als die späteren der Arbeitsgruppe Scaiano/Johnston und anderer.
 [16] G. Kaupp, H.-W. Grüter, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 943–944; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 881–882; *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 1458–1471.

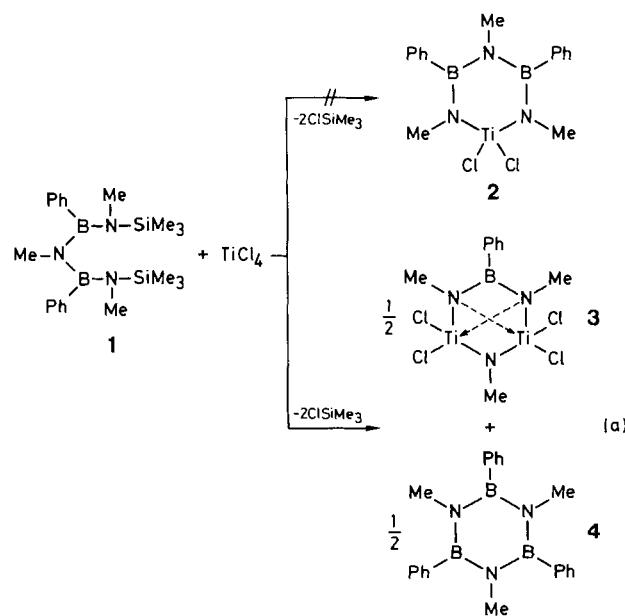
Cyclometallaborazine, Borazine mit Metallatomen als Ringbausteine: $\text{PhB}(\text{MeN})_3(\text{TiCl}_2)_2$ **

Von Hans-Joachim Koch, Herbert W. Roesky*,
 Rakesh Bohra, Mathias Noltemeyer
 und Hans-Georg Schmidt

Professor Anton Meller zum 60. Geburtstag gewidmet

Borazin wurde erstmals von A. Stock und E. Pohland im Jahre 1926 beschrieben^[1]. Die Zahl der am Ringgerüst substituierten Borazine ist Legion. Bisher sind unseres Wissens jedoch keine Derivate bekannt, die im Borazingerüst Übergangsmetallatome als Ringbausteine enthalten. Lediglich viergliedrige borhaltige Metallacyclen sind bereits beschrieben worden^[2–4].

Für die Synthese der Zielverbindung diente als Edukt das von Nöth et al.^[5] hergestellte Methyl-bis[(methyl(trimethylsilyl)amino)phenylboryl]amin **1**. Dieses sollte mit Titanhalogeniden unter Ringschluß zu **2** reagieren. Bei der Umsetzung von **1** mit Titan-tetrachlorid im Molverhältnis 1:1 in



[*] Prof. Dr. H. W. Roesky, H.-J. Koch, Prof. R. Bohra, Dr. M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt
 Institut für Anorganische Chemie der Universität
 Tammannstraße 4, W-3400 Göttingen

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

CHCl_3 entstand jedoch nicht **2**, sondern in nahezu quantitativer Ausbeute (je 49%) **3** als rotbraunes Pulver und das substituierte Borazin **4**^[6] [Gl. (a)].

Von **3**, das in THF und MeCN gut löslich ist, erhielten wir aus THF tief dunkelrote Kristalle, die sich für eine Röntgenstrukturanalyse eigneten. Abbildung 1 zeigt das Ergebnis der Strukturanalyse^[7], das belegt, daß **1** mit Titan-tetrachlorid unter Einbau von zwei Titan-dichlorideinheiten reagierte. Ei-

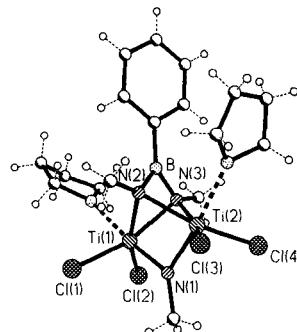
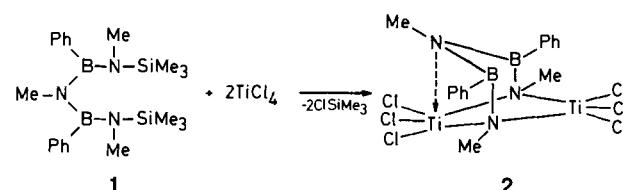


Abb. 1. Struktur von **3** im Kristall mit zwei koordinierten THF-Molekülen. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [$^\circ$]: Ti(1)-Ti(2) 273.6(1), Ti(1)-N(1) 188.9(3), Ti(1)-N(2) 212.8(3), B-N(2) 145.3(6), B-N(3) 144.7(5), Ti(2)-N(1) 186.3(3), Ti(2)-N(2) 213.5(3); Ti(1)-N(1)-Ti(2) 93.6(1), Ti(1)-N(2)-Ti(2) 79.9(1), Ti(1)-N(3)-Ti(2) 79.7(1).

ne Erhöhung der Ausbeute an **3** durch Umsetzung von **1** und Titan-tetrachlorid in Verhältnis 1:2 gelang nicht. Auch ein Nebenprodukt, das den Reaktionsablauf erklären könnte, war nicht zu isolieren. Erst ein Lösungsmittelwechsel von CHCl_3 zu Hexan führte zum instabilen Zwischenprodukt **5**.



Neben **5** entstanden **4**, Spuren von **3** sowie ein rotbraunes, TiN-haltiges Polymer. Verbindung **5** ist gelb und fällt kristallin in einer Ausbeute von 17.5% an. Die Röntgenstrukturanalyse ergab zwei Moleküle **5** in der asymmetrischen Einheit^[8].

Anhand der Strukturen von **3** und **5** (Abb. 2) sowie der experimentellen Befunde scheint folgender Reaktionsverlauf

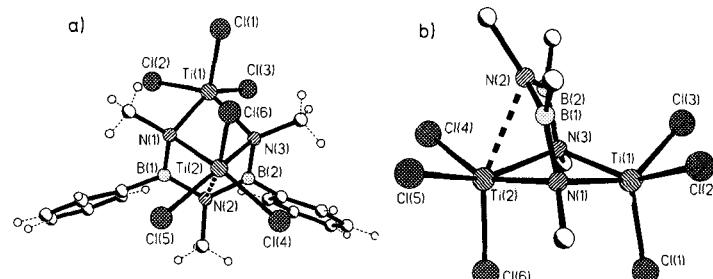


Abb. 2. Struktur von **5** im Kristall. a) Aufsicht, b) Seitenansicht. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [$^\circ$]: Ti(1)-Ti(2) 326.4(1), Ti(1)-N(1) 209.6(4), Ti(1)-N(3) 210.8(3), B(1)-N(1) 145.0(6), B(2)-N(2) 147.2(7), B(2)-N(3) 146.3(6), Ti(2)-N(1) 210.7(3), Ti(2)-N(3) 212.2(4), Ti(1)-N(1)-Ti(2) 101.9(2), N(1)-Ti(1)-N(3) 75.6(1).

plausibel: Im ersten Schritt reagiert **1** mit zwei Äquivalenten Titanetrachlorid zu **5**. Dies zerfällt dann sehr schnell in einer S_{N_i} -Reaktion zu **3** und einem Äquivalent PhBCl_2 . Das entstandene PhBCl_2 setzt sich mit einem weiteren Äquivalent **5** zu **4** um, wobei zwei Äquivalente Titanetrachlorid frei werden, die wiederum mit **1** reagieren.

Die Struktur von Verbindung **3** lässt sich als ein geometrischer Körper beschreiben, dessen Oberfläche aus vier gebogenen, nicht regelmäßigen Vierecken besteht, oder als ein $\text{N}(2)\text{-N}(3)\text{-Ti}(1)\text{-Ti}(2)$ -Tetraeder, das an der Kante $\text{N}(2)\text{-N}(3)$ von einem Boratom und an der Kante $\text{Ti}(1)\text{-Ti}(2)$ von einem Stickstoffatom überbrückt ist. Ursache für diese nicht planare Konformation sind starke intramolekulare Ti-N -Wechselwirkungen [$\text{Ti}(1)\text{-N}(3)$ 213.0(3), $\text{Ti}(2)\text{-N}(2)$ 213.5(3) pm], die bei Berücksichtigung der THF-Liganden zu einer verzerrt oktaedrischen Umgebung der Titanatome führen. Die Längen der Ti-N -Bindungen zum dreifach koordinierten Stickstoffatom [$\text{Ti}(1)\text{-N}(1)$ 188.9(3), $\text{Ti}(2)\text{-N}(1)$ 186.3(3) pm] ähneln der in $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{TiCl}_2\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ [187.9(3) pm]^[9]. Kürzere Ti-N -Bindungen liegen in den Verbindungen $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{N}=\text{TiCl}_2 \cdot 3\text{C}_5\text{H}_5\text{N}]$ [172.0(2) pm]^[10] und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ti}(\text{Cl})=\text{N}(\text{t-Bu})\text{C}_5\text{H}_5\text{N}]$ [169.6(4) pm]^[11] vor. Die Ti-N -Bindungen zu den vierfach koordinierten Stickstoffatomen sind deutlich länger [$\text{Ti}(1)\text{-N}(2)$ 212.8(3), $\text{Ti}(2)\text{-N}(3)$ 214.1(3) pm].

Verbindung **5** lässt sich am besten als ein Bicyclo-[3.1.1]heptan-Analogon beschreiben. Die Titanatome sind unterschiedlich koordiniert. Während $\text{Ti}(1)$ verzerrt tetragonal pyramidal umgeben ist, liegt $\text{Ti}(2)$ verzerrt oktaedrisch umgeben vor [intramolekulare $\text{Ti}(2)\text{-N}(2)$ -Wechselwirkung (244.4 pm)]. Die übrigen Ti-N -Bindungslängen (Mittel 210.2 pm) entsprechen denen in $[\text{Ph}_2\text{P}\{\mu\text{-N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2\text{TiCl}_2\text{-}\{\text{NPP}_2\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ ^[12] (Mittel 210.3 pm). Ähnliche Ti-Cl -Abstände wie in **5** (Mittel 222.1 pm) findet man in $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{TiCl}_2\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ ^[13] (Mittel 227.1 pm).

Das Bor-Stickstoff-Gerüst von **1** wird durch die Titanatome in **5** nur wenig beeinflusst, wie ein Vergleich der Strukturen von **5** und **1**^[14] zeigt: Die B-N-Abstände werden im Mittel nur 2.9 pm größer. Dagegen unterscheiden sich die Ti-Ti -Abstände von **3** und **5** signifikant [273.6(1) bzw. 326.4(2) pm]. Als Erklärung könnten die verschiedenen langen Brücken in **3** (N-B-N) und **5** (N-B-N-B-N) dienen. **5** lässt sich nur als kristalliner Feststoff unter inerten Bedingungen längere Zeit lagern. In Lösung ist es im Gegensatz zu **3** sehr instabil und zerfällt innerhalb von 2–3 min zu **3** und **4**.

Experimentelles

3: Zu einer Lösung von 2.05 g (5.0 mmol) **1** in 40 mL CHCl_3 tropft man 0.95 g (5.0 mmol) TiCl_4 in 20 mL CHCl_3 , bei Raumtemperatur. Die Suspension wird 4 h unter Rückfluß erhitzt. Man lässt die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abkühlen und filtriert den rotbraunen Niederschlag ab. Anschließend wird das Pulver mehrmals mit CHCl_3 extrahiert. Man erhält 0.99 g (2.4 mmol, 49%) **3** und 0.84 g (2.4 mmol, 49%). **4–3:** Zersetzungspunkt: 135°C. – IR(Nujol/KBr): $\tilde{\nu}$ = 2955vs, 2925vs, 2854vs, 1461s, 1377s, 721cm⁻¹. – Befriedigende C,H,N,Cl-Analyse. – $^{11}\text{B-NMR}$ (80.21 MHz, CD_3CN , OEt_2 · BF_3 ext.): δ = 24.1 (s). – $^1\text{H-NMR}$ (250.13 MHz, CD_3CN , TMS ext.): δ = 7.5 (m, Ph, 5H), 4.5 (s, Me, 3H), 3.6 (s, Me, 6H). – EI-MS: m/z 413 (M^+ , 14%).

5: Zu einer Suspension von 2.05 g (5.0 mmol) **1** in 40 mL Hexan tropft man bei Raumtemperatur 1.90 g (10.0 mmol) TiCl_4 in 20 mL Hexan. Die Reaktionslösung wird 3 h unter Rückfluß erhitzt und schließlich heiß filtriert. Aus dem Filtrat fallen bei –25°C neben einem rotbraunen Feststoff gelbe Kristalle von **5** aus. Die Kristalle werden aussortiert. Ausbeute: 0.50 g (0.88 mmol, 17%). – Zersetzungspunkt: 105°C. – IR(Nujol/KBr): $\tilde{\nu}$ = 1660m, 1498m, 1456vs, 1378vs, 1262s, 1181s, 1111s, 988s, 702s, 518vs cm⁻¹. – Befriedigende C,H,N,Cl-Analyse. – $^{11}\text{B-NMR}$ (80.21 MHz, C_6D_6 , OEt_2 · BF_3): δ = 2.2 (s). – $^1\text{H-NMR}$ (250.13 MHz, C_6D_6 , TMS ext.): δ = 7.3 (m, Ph, 5H), 3.8 (s, Me, 6H), 2.7 (s, Me, 3H).

Ein eingegangen am 21. August 1991 [Z 4881]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

[1] A. Stock, E. Pohland, *Chem. Ber.* **1926**, *59*, 2215–2223.
 [2] D. Fest, C. D. Habben, A. Meller, G. M. Sheldrick, D. Stalke, F. Pauer, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 703–706.
 [3] H. Braunschweig, P. Paetzold, R. Boese, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 485–487.
 [4] P. Paetzold, K. Delpy, R. P. Hughes, W. A. Herrmann, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 1724–1725.
 [5] H. Nöth, M. J. Sprague, *J. Organomet. Chem.* **1970**, *22*, 11–22.
 [6] H. Nöth, W. Tinhof, *Chem. Ber.* **1974**, *107*, 3806–3817.
 [7] a) Kristallstrukturanalyse von **3** · 2THF: Raumgruppe $P2_1/c$, a = 1588.9(3), b = 903.1(1), c = 1814.7(4) pm, β = 102.30(1) $^\circ$, V = 2.5442(13) nm³, Z = 4, ρ_{ber} = 1.45 Mg m⁻³, $\mu(\text{Mo}_\text{Ka})$ = 1.06 mm⁻¹, 7440 gemessene Reflexe bis $2\theta_{\text{max}} = 45^\circ$, 2776 beobachtete Reflexe mit $|F| > 3\sigma(|F_0|)$ zur Strukturlösung und Verfeinerung verwendet. R = 0.039 (wR = 0.046, Wichtungsschema $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0004 F^2$).
 b) Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55828, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
 [8] Kristallstrukturanalyse von **5**: Raumgruppe $P2_1$, a = 879.4(1), b = 2288.0(4), c = 1183.9(1) pm, β = 91.52(1) $^\circ$, V = 2.3811(5) nm³, Z = 4, ρ_{ber} = 1.59 Mg m⁻³, $\mu(\text{Mo}_\text{Ka})$ = 1.35 mm⁻¹, 5412 gemessene Reflexe bis $2\theta_{\text{max}} = 45^\circ$, semiempirische Absorptionskorrektur, 4930 beobachtete Reflexe mit $|F| > 3\sigma(|F_0|)$ zur Strukturlösung und Verfeinerung verwendet. R = 0.029 (wR = 0.030, Wichtungsschema $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0004 F^2$) [7b].
 [9] Y. Bai, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *595*, 21–26.
 [10] H. W. Roesky, H. Voelker, M. Witt, M. Noltemeyer, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 712–713; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 669.
 [11] Y. Bai, M. Noltemeyer, H. W. Roesky, *Z. Naturforsch. B*, im Druck.
 [12] M. Witt, H. W. Roesky, D. Stalke, F. Pauer, T. Henkel, G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1989**, 2173–2177.
 [13] Y. Bai, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
 [14] Kristallstrukturanalyse von **1**: Raumgruppe $P2_1/c$, a = 1173.2(1), b = 1360.8(1), c = 3209.0(2) pm, β = 91.33(2) $^\circ$, V = 5.122(3) nm³, Z = 8, ρ_{ber} = 1.06 Mg m⁻³, $\mu(\text{Mo}_\text{Ka})$ = 0.14 mm⁻¹, 7967 gemessene Reflexe bis $2\theta_{\text{max}} = 45^\circ$, empirische Absorptionskorrektur, 4148 beobachtete Reflexe mit $|F| > 3\sigma(|F_0|)$ zur Strukturlösung und Verfeinerung verwendet. R = 0.077 (wR = 0.074, Wichtungsschema $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0006 F^2$) [7b].

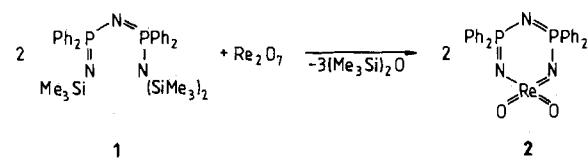
Cyclophosphazenenmetalloxide, eine neue Verbindungsklasse, und Modellverbindungen für Polymerisationen von Phosphazenen**

Von Reinhard Hasselbring, Herbert W. Roesky*
und Mathias Noltemeyer

Professor Wolfgang Beck zum 60. Geburtstag gewidmet

Cyclometallaphosphazene^[1] sind von Bedeutung, da sie Vorstufen für interessante Polymere^[2] sind und sich die niederkordinierten Metallatome an Cycloadditionen beteiligen können^[3]. Dabei sollten aus kinetischen Gründen die Polymere frei von Halogenatomen sein. Dies könnte man erreichen, wenn man Phosphazen- mit Metalloxid-Baustein kombiniert.

Die Reaktion des acyclischen, vollständig silylierten Phosphazens **1**^[4] mit Re_2O_7 führt unter Siloxanabspaltung zum ersten Cyclophosphazenenmetalloxid **2**. Da sich **2** nur in pola-



[*] Prof. Dr. H. W. Roesky, R. Hasselbring, Dr. M. Noltemeyer
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Tammannstraße 4, W-3400 Göttingen

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