

quartäre C3-Atom bei $\delta = 141$ und ein breites Signal für die an Bor gebundenen C-Atome der *tert*-Butylgruppen.

Durch Gerüstumlagerung und Wanderung eines Wasserstoffatoms von einer Isopropylidengruppe zur anderen und gleichzeitiger Erhöhung der Koordinationszahlen an den Boratomen von drei auf vier oder sechs entsteht das Racemat von **2**. Das ^{11}B -NMR-Spektrum zeigt zwei Signale bei $\delta = 24.1$ und -41.9 für das basale und das apicale Boratom. Das Vorliegen einer Isopropenyleinheit ($\delta = 5.20$ (m, 1H), 5.05 (m, 1H), 1.85 (m, 3H)) und einer diastereotopen Isopropylgruppe ($\delta = 3.01$ (sept, 1H), 1.02 (d, 3H), 0.99 (d, 3H)) im ^1H -NMR-Spektrum beweist die erfolgte H-Wanderung. Die beiden H-Atome am Carborangerüst ergeben zwei Dubletts bei $\delta = 4.38$ und 4.33 . Wird auf die Methylprotonen der Isopropylgruppe eingestrahlt, so zeigt ein H-Atom ($\delta = 4.38$) der basalen CH-Gruppen und ein H-Atom der Isopropenylgruppe ($\delta = 5.20$) einen NOE (8% und 3%), beim Einstrahlen auf die CH_3 -Gruppe des Isopropenylsubstituenten ist es genau umgekehrt (NOE bei $\delta = 4.33$ (9%) und 5.05 (6%)). Dies zeigt, daß die C_3H_5 - und C_3H_7 -Gruppen benachbart sind und je einen H-Substituenten als Nachbarn haben.

Die hier vorgestellte Reaktion ist neuartig, da vor der Bildung des *nido*-Tetracarbahexaborans **2** das Organoboran **1** isolierbar ist, dessen exocyclische Doppelbindungen im Vergleich zu den endocyclischen im 1,4-Diboracyclohexadien eine rasche Umlagerung in das Carboran verhindern. Je ein Elektron der lokalisierten π -Bindungen kann erst nach Gerüstumlagerung und Wanderung eines H-Atoms in die Clusterbildung einbezogen werden; somit ist **1** kinetisch stabilisiert. Die überraschende Bildung von **1** und die Umlagerung in **2** sind Gegenstand weiterer Untersuchungen.

Experimentelles

1: Zu 4.41 g (30 mmol) 1-Brom-3,3-dimethylallen in 20 mL Diethylether werden bei -78°C 12 mL einer 2.5 molaren Lösung *n*-Butyllithium addiert. Nach 30 min werden 3.10 g (15 mmol) 1,2-Di-*tert*-butyl-1,2-dichlordiboran(4) in 30 mL Pentan zugetropft. Es wird auf Raumtemperatur erwärmt, abgefrittet und nach Entfernen des Lösungsmittels **1** als grüngelbe Flüssigkeit destilliert. Ausb.: 1.93 g (47.6%), $K_p = 70^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr, $F_p = 65^\circ\text{C}$ (Pentan). – ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 0.98$ (s, 9H), 1.28 (s, 9H), 1.55 (q, 3H, $^4J(\text{H},\text{H}) = 0.6$ Hz), 1.66 (q, 3H, $^4J(\text{H},\text{H}) = 0.6$ Hz), 1.85 (s, 3H), 1.98 (s, 3H), 3.62 (d, 1H, $^4J(\text{H},\text{H}) = 5.6$ Hz), 3.90 (d, 1H, $^4J(\text{H},\text{H}) = 5.6$ Hz). – ^{11}B -NMR (C_6D_6): $\delta = 33$, 66 (1:1). – ^{13}C -NMR ($[\text{D}_8]\text{Toluol}$, 250 K): $\delta = 18.5$ (B-C_q), 22.6 (CH_3C), 22.7 (CH_3C), 23.9 (CH_3C), 26.5 (CH_3C), 29.2 ($(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 29.3 ($(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 56.5 (B-CH), 73.4 (B-CH), 115.7 (C_q), 126.3 (C_q), 141 (B-C_q), 148.2 (C_q). – EI-MS: m/z 270 (M^+ , 3.0), 57 (C_4H_9^+ , 85.6), 56 (C_4H_8^+ , 100), 41 (C_3H_7^+ , 88.2).

2: Eine Lösung von 30 mg (0.11 mmol) **1** in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ wird in einem NMR-Röhrchen auf 100°C erhitzt. Nach 90 Minuten sind im ^1H -NMR-Spektrum nur noch Signale des Carborans **2** vorhanden. Die Halbwertszeit beträgt etwa 15 Minuten. – ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 0.85$ (s, 9H), 0.99 (d, 3H, $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.7$ Hz), 1.02 (d, 3H, $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.7$ Hz), 1.36 (s, 9H), 1.85 (m, 3H), 3.01 (sept, 1H, $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.7$ Hz), 4.33 (d, 1H, $^4J(\text{H},\text{H}) = 3.5$ Hz), 4.38 (d, 1H, $^4J(\text{H},\text{H}) = 3.5$ Hz), 5.05 (m, 1H), 5.20 (m, 1H). – ^{11}B -NMR (C_6D_6): $\delta = 24.1$, -41.9 (1:1). – ^{13}C -NMR ($[\text{D}_8]\text{Toluol}$, 230 K): $\delta = 12$ (B-C_q), 17.5 (B-C_q), 21.5 (CH_3), 24.2 (CH_3), 24.4 (CH_3), 26.4 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 31.7 ($(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 32.1 ($(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 79.5 (B-CH), 80.5 (B-CH), 110.1 (C_q), 117.3 ($=\text{CH}_2$), 119.7 (C_q), 136.8 (CCH_3). – EI-MS: m/z 270 (M^+ , 100), 255 ($M^+ - \text{CH}_3$, 22.1), 227 ($M^+ - \text{C}_3\text{H}_7$, 26.9), 213 ($M^+ - \text{C}_4\text{H}_9$, 66.2).

Eingegangen am 18. Oktober 1991 [Z 4975]

CAS-Registry-Nummern:

1, 139565-05-2; **2**, 139565-06-3; $(\text{CH}_3)_3\text{CB}(\text{Cl})\text{B}(\text{Cl})\text{C}(\text{CH}_3)_3$, 12428-47-8; $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}=\text{CHBr}$, 6214-32-0.

[1] P. L. Timms, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 4585–4589; G. E. Herberich, B. Heßner, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *161*, C36–C40; *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 3115–3127.

[2] P. Binger, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 2675–2680; S. M. van der Kerk, P. H. M. Budzelaar, A. L. M. van Eekeren, G. J. M. van der Kerk, *Polyhedron* **1984**, *3*, 271–280; R. N. Camp, D. S. Marynick, G. D. Graham, W. N. Lipscomb, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 6781–6783.

[3] G. E. Herberich, H. Ohst, H. Mayer, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 975–976; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 969.

[4] M. Enders, H. Pritzkow, W. Siebert, *Chem. Ber.*, eingereicht.

[5] W. Biffar, H. Nöth, H. Pommerening, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 63–64; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 56; H. Klusik, A. Berndt, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *234*, C17–C19.

[6] **1:** Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 9.123(6)$, $b = 9.664(9)$, $c = 12.261(10)$ Å, $\alpha = 95.04(7)^\circ$, $\beta = 91.82(6)^\circ$, $\gamma = 115.88(6)^\circ$; $V = 966$ Å³, $Z = 2$; 1347 beobachtete Reflexe ($I > 1.5 \sigma_i$), $R = 0.089$, $R_w = 0.089$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56006, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

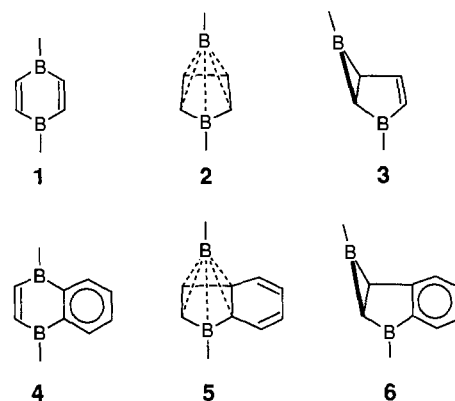
[7] P. J. Fagan, E. G. Burns, J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2979–2981.

Gleichgewichte zwischen nichtklassischen und klassischen Borverbindungen, Konkurrenz zwischen Aromatizität in zwei und drei Dimensionen**

Von Holger Michel, Dirk Steiner, Sigrid Wočadlo, Jürgen Allwohn, Nicolaos Stamatis, Werner Massa und Armin Berndt*

Professor Anton Meller zum 60. Geburtstag gewidmet

Die nichtklassischen Borverbindungen **2** sind erheblich energieärmer^[1] als die klassischen **1** und **3**^[2, 3]. Dies läßt sich mit der dreidimensionalen Aromatizität^[1, 4] von **2** erklären. Umwandlungen der Benzoderivate **4** in **5**, bei denen die zweidimensionale Aromatizität des ankondensierten Benzolrings verloren gehen würde, konnten bei Verbindungen vom Typ **4**^[5] nicht beobachtet werden^[6]. Kann die dreidimensionale Aromatizität in Tetracarbahexaboranen(**6**) also nicht mit der zweidimensionalen in Benzolringen konkurrieren?

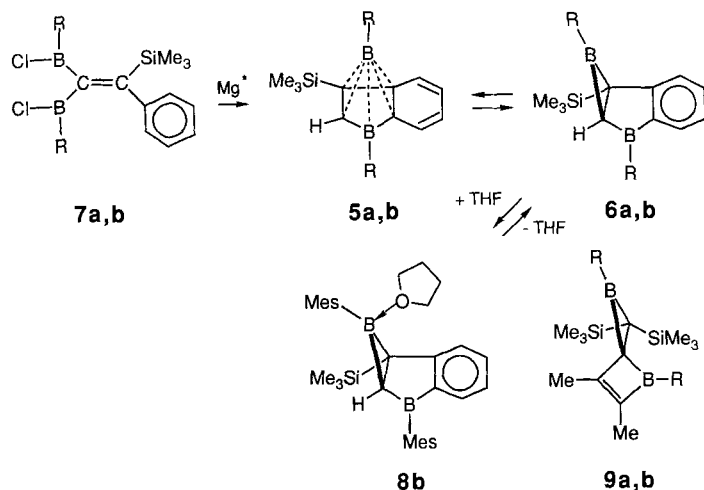


Wir berichten hier über sich rasch einstellende Gleichgewichte zwischen den nichtklassischen und den klassischen Borverbindungen **5a,b** bzw. **6a,b**, die auf der Konkurrenz dieser zwei Arten von Aromatizität basieren.

5a und **5b** entstehen bei der Umsetzung von **7a**^[8] bzw. **7b**^[9] mit Bogdanović-Magnesium^[11, 12]. Die Konstitution

[*] Prof. Dr. A. Berndt, H. Michel, D. Steiner, S. Wočadlo, Dr. J. Allwohn, N. Stamatis, Prof. Dr. W. Massa
Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, W-3550 Marburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Prof. B. Bogdanović, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim, für Informationen zur Herstellung von hochreaktivem Magnesium (vgl. [11]).



Schema 1. a, R = *t*Bu; b, R = 2,4,6-Trimethylphenyl (Mes); Mg* = hochreaktives Mg nach Bogdanović.

folgt für **5a** aus den Verschiebungen im ^{11}B -NMR-Spektrum, die mit $\delta = -50.7$ und $+24.1$ ungefähr den typischen Werten von Tetracarbahexaboranen(6)^[13] bei δ ca. -45 und $+18$ für apicale bzw. basale Boratome entsprechen. Die Struktur von **5b** ist durch eine Kristallstrukturanalyse gesichert^[13] (Abb. 1).

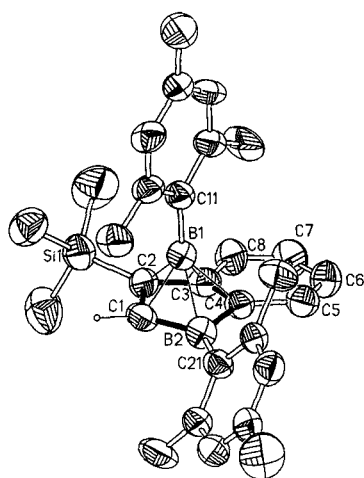


Abb. 1. XP-Zeichnung [14] eines Moleküls von **5b** im Kristall. Schwingungselipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wichtige Abstände [pm] und Winkel [°]: B1-C1 167.3(9), B1-C2 171.9(9), B1-C3 184.3(10), B1-C4 186.5(10), B1-B2 187.0(11), B2-C1 149.3(10), C1-C2 150.2(8), C2-C3 144.0(9), C3-C4 141.7(9), C4-B2 156.9(10), C4-C5 145.6(9), C5-C6 140.0(10), C6-C7 139.6(11), C7-C8 136.2(10), C8-C3 148.8(9); B2-C1-B1 72.1(5), B2-C1-C2 114.4(5), C1-C2-C3 102.5(5), C2-C3-C4 113.4(6), C3-C4-B2 109.2(6), C4-B2-C1 99.8(5), C3-C2-Si 133.8(5), C1-C2-Si 123.6(4).

Die Abstände in **5b** stimmen befriedigend mit den für die Stammverbindung **2**, $\text{C}_4\text{B}_2\text{H}_6$, berechneten^[1] sowie den durch Mikrowellenspektroskopie ermittelten^[15] überein; lediglich die Abstände zwischen dem apicalen Bor- und den C-Atomen des ankondensierten Rings sind deutlich (um ca. 15 pm) länger. Entsprechend verlängerte Abstände sind auch bei π -Komplexen anderer Benzoborheterocyclen^[5] beobachtet worden. B1 liegt 127(3) pm über dem annähernd planaren BC_4 -Fünfring (Abweichungen von einer besten Ebene max. 5(3) pm), die Ebene des Sechsrings (max. Abwei-

chung 3(3) pm) ist mit einem Interplanarwinkel von $4.7(4)^\circ$ dagegen leicht geneigt. Die C4-C5- und C3-C8-Bindungen sind mit 145.6(9) bzw. 148.8(9) pm erheblich länger als in Benzol. Die mäßige Qualität der Kristallstrukturdaten könnte dafür verantwortlich sein, daß der 1,3-Dien-Charakter der Atomanordnung C5-C6-C7-C8 nicht deutlicher zu erkennen ist. Wie für dreidimensionale Arene, die einen Fünfring mit Bor-Kappe als Strukturelement haben, vorhergesagt^[4], ist die C2-Si-Bindung (um $5.6(3)^\circ$) in Richtung auf die Kappe aus der Ebene des Fünfrings geneigt.

Die Signale der ^{11}B -NMR-Spektren von Lösungen von **5b** ($\delta = +9$ und $+47$ bei Raumtemperatur) liegen weit außerhalb des Bereichs der typischen chemischen Verschiebungen von Tetracarbahexaboranen(6). Die NMR-Signallagen der Boratome und die der C-Atome C1 bis C4 hängen bei **5b** bemerkenswert stark von der Temperatur ab (Tabelle 1).

Tabelle 1. Chemische Verschiebungen der Gerüst-atome von **5a** \rightleftharpoons **6a**, **5b** \rightleftharpoons **6b** und **8b** bei verschiedenen Temperaturen.

$T/^\circ\text{C}$	$\delta(\mathbf{5a} \rightleftharpoons \mathbf{6a})$			$\delta(\mathbf{5b} \rightleftharpoons \mathbf{6b})$			$\delta(\mathbf{8b})$	
	-90 [a]	25 [b]	125 [b]	-80 [c]	30 [d]	130 [b]	-80 [a]	30 [a]
B1 [d]	-52.2 [e]	-50.7	-49.3	-24 [g]	9	32	-	15
B2	22.1 [e]	24.1	25.6	34 [g]	47	57	-	65
C1	84.8	85.9	85.7	88.5	67.6	62.0	53.3	54.0
C2	83.0	84.3	84.3	77.6	57.9	52.5	47.2	48.3
C3	124.9	126.3	126.6	130.5	148.1	156.3	170.0	168.4
C4	108.8	111.4	112.2	117.7	134.4	142.4	148.8	148.2
C ₅	123.4	124.4	124.4	124.5	124.0	125.3	122.5	122.8
bis	125.4	126.2	126.0	125.2	124.5	125.5	125.6	125.6
C ₈ [h]	130.3	131.3	131.1	131.0	131.3	133.0	130.3	130.3
	132.3	134.1	134.1	131.6	132.8	134.8	133.2	133.3

[a] In $[\text{D}_8]\text{THF}$. [b] In $o\text{-}[\text{D}_{10}]\text{Xylol}$. [c] In CD_2Cl_2 . [d] Numerierung der Atome wie in den Kristallstrukturbildern. [e] Bei -60°C in Pentan. [g] Bei -40°C . [h] Ohne Zuordnung.

Ungewöhnlich für Tetracarbahexaborane(6) ist auch die Bildung von Addukten mit Lewis-Basen. Aus **5b** und THF entsteht das Addukt **8b**, dessen Struktur im Kristall^[13] Abbildung 2 zeigt. Die Fünfringeinheit mit ankondensiertem Benzolring ist planar (max. Abweichung von der besten Ebene 5(1) pm), der B1-C1-C2-Dreiring ist gegen diese Ebene

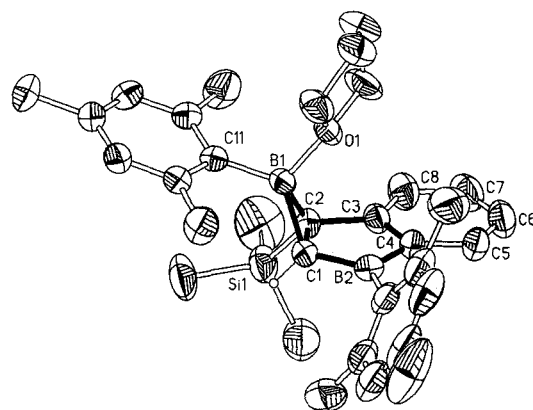


Abb. 2. XP-Zeichnung [14] eines Moleküls von **8b** im Kristall. Schwingungselipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wichtige Abstände [pm] und Winkel [°]: B1-C1 162.6(4), B1-C2 158.7(4), B1-O1 158.6(4), B2-C1 152.8(5), C1-C2 157.6(4), C2-C3 151.4(4), C3-C4 140.0(4), C4-B2 156.8(5), C4-C5 141.1(4), C5-C6 137.3(5), C6-C7 135.8(6), C7-C8 140.5(5), C8-C3 139.6(4); B2-C1-B1 121.4(3), B2-C1-C2 109.2(2), C1-C2-C3 102.8(2), C2-C3-C4 114.1(3), C3-C4-B2 109.0(3), C1-B2-C4 104.7(3), C1-B1-C2 58.7(2), C3-C2-Si 116.9(2), C1-C2-Si 113.7(2), C11-B1-O1 109.2.

um 114.4(2)° abgewinkelt. Die C4-C5- und C3-C8-Bindungen sind mit 141.1(4) bzw. 139.6(4) pm vergleichbar lang wie in Benzol. Die ungewöhnliche Verkürzung der Abstände C5-C6 (137.3(5) pm) und C6-C7 (135.8(6) pm) dürfte zumindest teilweise durch anisotrope Schwingung der beteiligten Atome vorwiegend in der Ringebene vorgetäuscht sein (Auslenkungsverhältnis $U_3/U_1 = 2.4$ bis 2.8). Die C-B-Abstände im B1-C1-C2-Dreiring^[16] sind deutlich kürzer als die C-B1-Abstände in **5b**, die C1-C2- und C2-C3-Abstände dagegen deutlich länger – wie man es auch beim Übergang von Mehrzentren- zu Zweizentren-Bindungen erwartet^[17].

In CDCl₃ ähnelt das ¹³C-NMR-Spektrum von **8b** bei Raumtemperatur dem von **5b** und einem Äquivalent THF, beim Abkühlen ähnelt es zunehmend demjenigen von **5b** in THF. Offensichtlich bildet **5b** mit THF ein lockeres Addukt. **5a** addiert auch bei –80 °C in THF kein THF-Molekül. Nicht dissoziierende Addukte des Typs **8** werden aus **5a**, **b** und 4-*tert*-Butylpyridin erhalten. Die leichte Adduktbildung steht im Gegensatz zur geringen Reaktivität von Tetracarbahexaboran(6); so reagiert beispielsweise Hexaethyltetracarbahexaboran(6) selbst in siedendem Toluol nicht mit Trimethylaminoxid^[19].

Alle Befunde können erklärt werden, wenn man sich rasch einstellende Gleichgewichte zwischen den nichtklassischen Verbindungen **5a**, **b** und den klassischen **6a**, **b** annimmt. Die ungewöhnliche Lage der Signale in den NMR-Spektren resultiert aus gewichteten Mittelwerten $\delta = p\delta_B + (1-p)\delta_A$ der chemischen Verschiebungen (δ_A und δ_B) der am Gleichgewicht ($K = p/1-p$) beteiligten Komponenten (Populationen p und $1-p$); ihre Temperaturabhängigkeit zeigt die Verschiebung der Gleichgewichte durch die Temperatur entsprechend $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -RT \ln K$ an.

Da die ¹¹B-NMR-Signale bei **5a** \rightleftharpoons **6a** im Erwartungsbereich für Tetracarbahexaborane(6) liegen, folgt, daß das Gleichgewicht auch bei +125 °C noch weitgehend auf der Seite von **5a** liegt. Die von den Erwartungswerten für diese Carborane völlig verschiedenen ¹¹B-NMR-Signale bei **5b** \rightleftharpoons **6b** zeigen, daß bereits bei Raumtemperatur vergleichbare Mengen von **5b** und **6b** vorliegen. Nimmt man zur Abschätzung von δ_A und δ_B an, daß die chemischen Verschiebungen von **5a** bei tiefer Temperatur auch für **5b** gelten, die NMR-Daten der Gerüstatome der Fünfringe von **6a**, **b** durch die des Fünfrings von **8b** angenähert werden können und die $\delta(^{11}\text{B})$ -Werte der Dreiringe von **6a**, **b** durch $\delta(^{11}\text{B})$ der Dreiringe von **9a** (83^[20]) und **9b** (72^[21]), dann ergeben sich mit den aufgeführten Gleichungen und Daten^[22] der Tabelle 1 die thermodynamischen Näherungswerte von Tabelle 2.

Tabelle 2. Thermodynamische Parameter der Gleichgewichte **5a** \rightleftharpoons **6a** und **5b** \rightleftharpoons **6b**.

	ΔH [kJ mol ⁻¹]	ΔS [J mol ⁻¹ K ⁻¹]	ΔG [kJ mol ⁻¹]
5a \rightleftharpoons 6a :	5.4 \pm 0.8	–12.6 \pm 8.4	8.8 \pm 2.9
5b \rightleftharpoons 6b :	8.8 \pm 0.8	31.9 \pm 5.4	–0.8 \pm 1.7

Die Enthalpieunterschiede zwischen **5a**, **b** und **6a**, **b** sind erheblich kleiner als die für die Stammverbindungen C₄B₂H₆ **2** und **3** berechnete Energiedifferenz von 157.0 kJ mol⁻¹^[1]. Dies läßt sich zwanglos durch die Aufhebung der zweidimensionalen Aromatizität im Benzolring von **5** erklären. Die Gleichgewichte zwischen den nichtklassischen Verbindungen **5a**, **b** und den klassischen **6a**, **b**

beruhen also auf der Konkurrenz zwischen zwei- und dreidimensionaler Aromatizität.

Eingegangen am 2. Dezember 1991 [Z 5048]

CAS-Registry-Nummern:

5a, 139704-27-1; **5b**, 139704-28-2; **6a**, 139704-25-9; **6b**, 139704-26-0; **7a**, 93109-79-6; **7b**, 139704-24-8; **8b**, 139704-29-3; Phenyl(trimethylsilyl)acetylen, 2170-06-1; 1,2-Dichlor-1,2-dimesityldiboran(4), 114978-52-8.

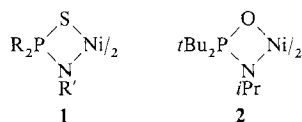
- [1] P. H. M. Budzelaar, S. M. van der Kerk, K. Krogh-Jespersen, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3960–3967, zit. Lit.
- [2] Dies gilt nicht für die Systeme **1** und **3**, in denen die Elektronenmangelzentren durch starke π -Donoren aufgehoben sind, d.h. die Boratome Substituenten wie F, OMe, NR₂ oder Ferrocenyl tragen [3].
- [3] G. E. Herberich, H. Ohst, H. Mayer, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 975–976; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 969–970, zit. Lit.
- [4] E. D. Jemmis, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4781–4788.
- [5] A. Feßenbecker, H. Schulz, H. Pritzkow, W. Siebert, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 2273–2278.
- [6] Auch die mit **4** isoelektronischen Naphthalin-Dikationen wandeln sich nicht in die mit **5** isoelektronischen, nichtklassischen Dikationen um [7].
- [7] K. Lammertsma, G. A. Olah, C. M. Berke, A. Streitwieser, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 6658–6659, zit. Lit.
- [8] H. Klusik, C. Pies, A. Berndt, *Z. Naturforsch. B* **1984**, *39*, 1042–1045.
- [9] **7b** ist analog zu **7a** aus Phenyl(trimethylsilyl)acetylen und 1,2-Dichlor-1,2-dimesityldiboran(4) [10] zugänglich.
- [10] R. Hunold, J. Allwohn, G. Baum, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 961–963; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 961–963.
- [11] Das hochreaktive Magnesium wird nach B. Bogdanović (persönliche Mitteilung) durch Thermolyse von Magnesiumanthracenid, MgA, [12] hergestellt. Dazu werden 12 g (28.6 mmol) MgA in 150 ml Toluol so lange zum Sieden erhitzt, bis die orange Farbe verschwunden ist. Zur Abtrennung des gebildeten Anthracens pipettiert man das noch möglichst heiße Lösungsmittel ab, sobald sich das Magnesium abgesetzt hat. Man wäscht das Mg noch je zweimal mit je 100 ml Toluol, Toluol/Ether (1:1) und Ether und suspendiert es in 100 ml Ether. Hierzu tropft man unter Rühren bei Raumtemperatur eine Lösung von 12.0 g (23.8 mmol) **7b** und rührt ca. 15 h. Zu Abtrennung von MgCl₂ wird der Ether im Vakuum abkondensiert, der Rückstand mit Pentan versetzt und über eine G4-Umkehrfritte filtriert. Man wäscht zweimal mit je 30 ml Pentan, engt die Pentanlösung auf ca. 50 mL ein und kristallisiert bei –18 °C.
5b: Gelbe Kristalle, Ausbeute 7.6 g (74% d. Th.), Fp = 82 °C; aus **7a** erhält man analog **5a**, Fp = 62–63 °C, das nur unter großen Verlusten durch Kristallisation von einem weiteren Reaktionsprodukt abgetrennt werden kann.
- [12] B. Bogdanović, S. T. Liao, K. Schlichte, U. Westeppe in *Organometallic Synthesis*, Vol. IV, (Hrsg.: R. B. King, J. J. Eisch), Elsevier, Amsterdam, **1988**, S. 410.
- [13] Röntgenstrukturanalysen auf Vierkreis-Diffraktometer (CAD4, Enraf-Nonius) mit Cu_{K α} -Strahlung:
5b: C₂₉H₃₆B₂Si, Raumgruppe $P\bar{1}$, Z = 2, $a = 810.1(3)$, $b = 974.0(4)$, $c = 1717.4(6)$ pm, $\alpha = 96.67(2)$, $\beta = 103.26(2)$, $\gamma = 94.80(2)^\circ$; 1909 unabhängige Reflexe mit $F_o > 5\sigma(F)$ bei –15 °C vermessen; keine Absorptionskorrektur ($\mu = 8.6 \text{ cm}^{-1}$). Wasserstoffatome auf teils gefundenen, teils berechneten Lagen mit gruppenweise gemeinsamen isotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Für alle übrigen Atome außer Bor wurden anisotrope Temperaturfaktoren verwendet. Verfeinerung im Block-Diagonalmatrix-Verfahren mit dreifacher Blockung [14], 298 Parameter, $R = 0.071$, $wR = 0.056$ (Gewichte $w = 1/\sigma^2(F_o)$). Die mäßigen R -Werte und die hohen Standardabweichungen können auf eine Zersetzung des Kristalls während der Messung zurückgeführt werden. – **8b**: C₃₃H₄₄B₂OSi, Raumgruppe $P2_1/c$, Z = 4, Gitterkonstanten $a = 922.8(1)$, $b = 1862.6(1)$, $c = 1805.7(3)$ pm, $\beta = 91.10(1)^\circ$; 3504 unabhängige Reflexe mit $F_o > 3\sigma(F)$ bei –15 °C vermessen; empirische Absorptionskorrektur (ψ -scans, $\mu = 8.3 \text{ cm}^{-1}$, Kristallformat ca. $0.4 \times 0.4 \times 0.5 \text{ mm}^3$). Extinktionskorrektur. Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst^[14]. Alle H-Atome konnten lokalisiert und verfeinert werden, wurden jedoch in den letzten Zyklen auf ihren Bindungspartnern „reitend“ mit gruppenweise gemeinsamen isotropen Temperaturfaktoren miteinberechnet. Für alle übrigen Atome wurden anisotrope Temperaturfaktoren verwendet. Die Verfeinerung der 349 Parameter mit voller Matrix und mit Gewichten $w = 1/\sigma^2(F_o)$ schloß bei $R = 0.061$ und $wR = 0.059$. 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-56043, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [14] G. M. Sheldrick, SHELXTL-Plus. Release 4.0 for Siemens R3 Crystallographic Research Systems. Siemens Analytical X-Ray Instruments, Madison, WI USA, **1989**.

- [15] J. P. Pasinski, R. A. Beaudet, *J. Chem. Phys.* **1974**, *61*, 683–691; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1973**, 928–929.
- [16] Ähnliche Abstände wurden in Boratiränen beobachtet: M. A. Kropp, M. Baillargeon, K. M. Park, K. Bhamidapaty, G. B. Schuster, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2155–2163, zit. Lit.
- [17] Der relativ kurze B2-C1-Abstand (152.8(5)) zeigt zusammen mit dem im Vergleich zu C2-B1 (158.7(4)) langen C1-B1-Abstand (162.6(4)) C-B-Hyperkonjugation der C-B-Bindung des gespannten Dreirings mit dem leeren p-Orbital an B2 an, vgl. [18].
- [18] A. Höfner, B. Ziegler, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 188–190; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 186–187.
- [19] P. Binger, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 2675–2680.
- [20] R. Wehrmann, H. Klusik, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 369–370; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 369–370.
- [21] **9b** ist analog zu **9a** aus 2-Butin und dem in Lit. [10] beschriebenen Borandiyloboriran (dort **6**) zugänglich.
- [22] Nur für C1 kann $\delta(^{13}\text{C})$ von **5a** nicht als Grenzwert für $\delta(^{13}\text{C})$ von **5b** übernommen werden.

Bis(*P,P*-di-*tert*-butylphosphinsäure-*N*-isopropylamidato-*N,O*)nickel(II), ein paramagnetischer planarer Komplex

Von Thomas Frömmel, Wilfried Peters,
Hartmut Wunderlich und Wilhelm Kuchen*

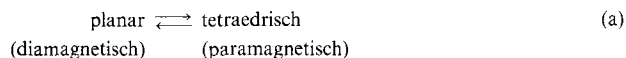
Nickelkomplexe des allgemeinen Typs **1** liegen in nicht koordinierenden Lösungsmitteln zumeist monomer vor, und die Ni-Zentren sind tetrakoordiniert. Je nach R und R' sind sie entweder dia- oder paramagnetisch ($\mu_{\text{eff}} \approx 3.1\text{--}3.3$ B.M. bei Raumtemperatur)^[1]. Das Elektronenspektrum der diamagnetischen Verbindungen dieser Reihe zeigt keine Absorptionsbanden bei Wellenzahlen $< 10\,000\text{ cm}^{-1}$, während in den Spektren der paramagnetischen Komplexe eine Absorptionsbande bei ca. 6500 cm^{-1} sowie eine breite Bande relativ hoher Intensität mit einem Maximum bei ca. $16\,500\text{ cm}^{-1}$ beobachtet wird. Die Spektren der paramagnetischen Komplexe ließen sich unter der vereinfachenden Annahme einer T_d -Symmetrie (statt C_2 -Symmetrie) mit der Ligandenfeldtheorie erklären. Aufgrund dieser magnetischen und spektroskopischen Kriterien ordneten wir den verschiedenen Komplexen **1** eine planare oder tetraedrische Koordinationsgeometrie zu. Daß diese im Falle von **1** zutreffen, konnte durch röntgenographische Untersuchungen nachgewiesen werden, die für **1a** einen planaren *trans*-NiN₂S₂-Chromophor und für **1c** eine verzerrt-tetraedrische Struktur ergaben^[1c].



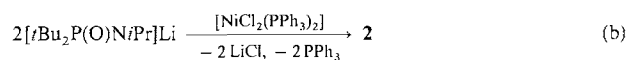
a, R = *t*Bu, R' = Et; **b**, R = Me, R' = *cyclo*-C₆H₁₁;
c, R = *t*Bu, R' = *cyclo*-C₆H₁₁

Einige Verbindungen **1** zeigen allerdings anormale magnetische Momente ($\mu_{\text{eff}} < 2.8$ B.M., spin-only-Wert für zwei ungepaarte Elektronen), die bei den gelösten Komplexen stark mit der Temperatur variieren. So ist z.B. **1a** im Festzustand diamagnetisch und zeigt im Remissionsspektrum keine Absorptionsbande $< 10\,000\text{ cm}^{-1}$. In Lösung ist dieser Komplex jedoch paramagnetisch ($\mu_{\text{eff}} = 1.52$ (353 K)–

0.98 B.M. (273 K)) und zeigt eine schwache Absorption bei ca. 6500 cm^{-1} . **1b** hingegen zeichnet sich sowohl im Festzustand ($\mu_{\text{eff}} = 1.18$ B.M. (280 K), Curie-Weiss-Verhalten zwischen 290–90 K), als auch in Lösung ($\mu_{\text{eff}} = 2.56$ (343 K)–0.65 B.M. (233 K)) durch anormales magnetisches Verhalten aus und zeigt in beiden Fällen die für tetraedrische Komplexe des Typs **1** charakteristischen Absorptionen, hier unter anderem bei 6600 cm^{-1} . Wir erklärten diese Befunde mit dem Vorliegen eines Konglomerats der beiden Isomere in festem **1b** und mit einem Isomerengleichgewicht (a) in den Lösungen von **1a** und **1b**, das sich mit steigender Temperatur nach rechts verlagert^[1d].



Wir synthetisierten nun nach Gleichung (b) den Phosphinsäureamidatokomplex **2**. Dieser bildet olivgrüne Kristalle, die in aprotischen organischen Lösungsmitteln gut löslich sind und die sich bei Zutritt feuchter Luft allmählich zersetzen. In Benzol liegt der Komplex monomer vor.



Der Komplex **2** zeigt folgende Charakteristika: Magnetische Eigenschaften: $\mu_{\text{eff}} = 3.40$ B.M. (297 K), Curie-Weiss-Verhalten von 293 bis 90 K (Festzustand!); $\mu_{\text{eff}} = 3.49$ B.M. (293 K), Curie-Weiss-Verhalten von 293–190 K (Lösung in CD₂Cl₂!). Elektronenspektren ($\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}]$; $\epsilon [\text{L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}]$ in Klammern): 6800(77), 12 220(36), 16 780(152), 18 330(162) (in Toluol); 7300 (in Transmission, Einkristallaufnahme)^[2]; 7300, 17 300 (in Remission, Pulverspektrum, BaSO₄ als Standard). Das ³¹P-NMR-Spektrum von **2** zeigt eine Resonanz bei $\delta = -835$ (CD₂Cl₂, 293 K), die im Gegensatz zu der des thioanalogen Komplexes^[1c,9] ($\delta = +127$, 293 K, Toluol) außerordentlich stark zu hohem Feld verschoben ist^[1d]. Im Gegensatz zu **1b** zeigt also **2**, im festen und im gelösten Zustand, Curie-Weiss-Verhalten sowie ein magnetisches Moment, wie man es im allgemeinen bei tetraedrischen Ni^{II}-Komplexen beobachtet. Darüber hinaus findet sich in den Elektronenspektren beider Phasen eine ausgeprägte Absorptionsbande bei einer Wellenzahl $< 10\,000\text{ cm}^{-1}$, die allerdings in den Spektren der Festsubstanz um 500 cm^{-1} zu höheren Werten verschoben ist. Aber auch sonst unterscheiden sich Festkörper- und Lösungsspektren von **2** im Habitus (im Gegensatz zu den entsprechenden Spektren von **1c**, die praktisch gleich sind^[1d]).

Legt man die eingangs angeführten Kriterien zugrunde, so sollte **2** sowohl im Festkörper als auch in Lösung tetraedrisch sein. Um so größer war daher unsere Überraschung, als die Kristallstrukturanalyse^[3] zeigte, daß das Ni^{II}-Zentrum zwar tetrakoordiniert ist, dieser Komplex aber den exakt planaren Chromophor *trans*-NiN₂O₂ enthält^[4] (Abb. 1). **2** ist demnach unseres Wissens der erste paramagnetische planare Ni^{II}-Komplex, dessen Koordinationsgeometrie röntgenographisch gesichert wurde.

Nach der einfachen Ligandenfeldtheorie ist für planare Ni^{II}-Komplexe sowohl eine low-spin- als auch eine high-spin-Form denkbar. Die bisherige Erfahrung hat jedoch gezeigt, daß bei den planaren Komplexen die Spinpaarungsenergie stets kleiner ist als die durch die Feldstärke des Liganden und durch eine eventuelle Symmetrierniedrigung des Ligandenfeldes bedingte Ternaufspaltung. Im Gegensatz zu **1** ist dies

[*] Prof. Dr. W. Kuchen, Dipl.-Chem. T. Frömmel, Dr. W. Peters,
Dr. H. Wunderlich
Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie der Universität
Universitätsstraße 1, W-4000 Düsseldorf