

(+ 3.8), 50 (+ 4.7) und 38 Hz (+ 4.2 Hz). Wie durch die Multiplizität dieses Musters angezeigt und in Übereinstimmung mit der Kristallstruktur, ist Cadmium an drei nicht-äquivalente Stickstoffatome gebunden. Interessanterweise variieren die Werte für $J(^{113}\text{Cd}, ^{14}\text{N})$ über einen weiten Bereich, was auf eine ausgeprägte Abhängigkeit von geringfügigen strukturellen Änderungen hinweist. Da der Wert von 178 Hz der größte bisher bekannte Wert für $J(^{113}\text{Cd}, ^{14}\text{N})$ ist, erscheint es sinnvoll, ihn der Cd-N(2)-Bindung zuzuordnen, die mit 216.3 pm die kürzeste bekannte Cd-N-Bindung ist. Die viel kleineren Werte für $J(^{113}\text{Cd}, ^{14}\text{N})$ von 50 und 38 Hz werden den bedeutend längeren Cd-N-Bindungen Cd-N(3) (233.8 pm) und Cd-N(1) (236.3 pm) zugeordnet. Ähnliche Beziehungen zwischen $J(^{31}\text{P})$ und M-P-Abständen wurden bei Phosphan-Metall-Komplexen gefunden^[10].

Wie zuvor angedeutet, enthält der Parameter d Informationen über den Wert von χ und die Ausrichtung der größten Hauptachsenkomponente des ^{14}N -EFG-Tensors. Bei bekannten Bindungslängen ist d nur von χ und β abhängig. Das ^{13}C -CP-MAS-NMR-Spektrum von **1** weist ebenfalls die typischen Linienformen auf, die charakteristisch für solche Systeme sind, wo die Hochfeldnäherung für den ^{14}N -Kern versagt^[11]. Die kombinierte Analyse der d -Werte aus den ^{113}Cd - und ^{13}C -CP-MAS-NMR-Spektren führt zu folgenden Werten für χ (β): -2.0 (27) für N(1), -0.9 (10) für N(2) und -1.9 MHz (22°) für N(3). Die Fehler von χ und β betragen näherungsweise ± 0.2 MHz bzw. $\pm 5^\circ$. Diese Werte von χ entsprechen den typischen Werten, die aus Kernquadrupolresonanz (NQR)-Experimenten von anderen Systemen, die N -koordinierte Thiocyanatoliganden enthalten, bekannt sind^[9]. Bemerkenswert ist die Beobachtung, daß χ für N(2) weniger als halb so groß wie χ für N(1) und N(3) ist. Dieser Einzelwert von χ gehört zum Stickstoffatom, das die größte Kopplungskonstante $J(^{113}\text{Cd}, ^{14}\text{N})$ und den kürzesten Cd-N-Abstand aufweist. Der kleine β -Wert von 10° ist ebenso mit der nahezu linearen Cd-N(2)-C(2)-Gruppierung im Einklang.

Die Analyse des hochaufgelösten ^{113}Cd -CP-MAS-NMR-Spektrums veranschaulicht die Fülle von Informationen, die man aus solchen Spektren erhalten kann. Wir erhielten die drei Hauptachsenkomponenten des Abschirmtensors von ^{113}Cd und für die drei unterschiedlich koordinierenden Thiocyanatoliganden in **1** die Werte von $J(^{113}\text{Cd}, ^{14}\text{N})$. Die Größenordnungen von $J(^{113}\text{Cd}, ^{14}\text{N})$ weisen auf eine starke Abhängigkeit von der Cd-N-Bindungslänge hin. Derzeit führen wir weitere Untersuchungen durch, welche die allgemeine Gültigkeit solcher Beziehungen in verwandten Verbindungen erforschen sollen. Darüber hinaus wurden die Quadrupol-EFG-Kopplungskonstanten von ^{14}N und die jeweilige Ausrichtung der größten Hauptachsenkomponente des ^{14}N -EFG-Tensors aus den ^{113}Cd - und ^{13}C -CP-MAS-NMR-Spektren abgeleitet. Aus NMR-Untersuchungen von Thiocyanato-Cadmium-Komplexen in Lösung kann keine dieser Informationen erhalten werden. Die in der vorliegenden Untersuchung eingesetzten Techniken sollten auch für die Charakterisierung von anderen Thiocyanato-, Cyanato- und Selenocyanatokomplexen mit $I = 1/2$ -Metallkernen anwendbar sein.

Eingegangen am 22. April 1992 [Z 5316]

CAS-Registry-Nummern:

N_2 , 7727-37-9; ^{113}Cd , 14336-66-4; **1**, 121163-15-3.

[1] J. L. Burmeister, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, 105, 77–133.

[2] S. J. Blunden, P. A. Cusack, D. G. Gillies, *J. Magn. Reson.* **1984**, 60, 114–117.

[3] P. D. Ellis, *Science* **1983**, 221, 1141–1146; M. F. Summers, *Coord. Chem. Rev.* **1988**, 86, 43–134.

[4] M. Taniguchi, A. Ouchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1989**, 62, 424–428.

[5] J. Herzfeld, A. E. Berger, *J. Chem. Phys.* **1980**, 73, 6021–6030.

[6] N. Zumbulyadis, P. M. Henrichs, R. H. Young, *J. Chem. Phys.* **1981**, 75, 1603–1611; J. G. Hexem, M. H. Frey, S. J. Opella, *ibid.* **1982**, 77, 3847–3856.

[7] A. C. Olivieri, L. Frydman, L. E. Diaz, *J. Magn. Reson.* **1987**, 75, 50–62; A. C. Olivieri, *ibid.* **1989**, 81, 201–205.

[8] D. C. Apperley, H. Bai, R. K. Harris, *Mol. Phys.* **1989**, 68, 1277–1286; E. Lindner, R. Fawzi, H. A. Mayer, K. Eichele, K. Pohmer, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 1102–1107; R. Gobetto, R. K. Harris, D. C. Apperley, *J. Magn. Reson.* **1992**, 96, 119–130.

[9] W. C. Fultz, J. L. Burmeister, C. P. Cheng, T. L. Brown, *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 1734–1738.

[10] P. B. Hitchcock, B. Jacobson, A. Pidcock, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1977**, 2038–2042; H. B. Buerge, E. Fischer, R. W. Kunz, M. Parvez, P. S. Pregosin, *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 1246–1256; S. Attar, G. A. Bowmaker, N. W. Alcock, J. S. Frye, W. H. Bearden, J. H. Nelson, *ibid.* **1991**, 30, 4743–4753.

[11] K. Eichele, R. E. Wasylshen, *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, im Druck.

$[(\eta^5\text{-Cp})_2\text{Sn}(\mu\text{-}\eta^5\text{-Cp})\text{Na} \cdot \text{PMDETA}]$, eine Verbindung mit einem trigonal-planaren, „schaufelradförmigen“ Triorganostannat-Ion**

Von Matthew G. Davidson, Dietmar Stalke
und Dominic S. Wright*

Unser Interesse gilt Bindungen zwischen frühen Hauptgruppenmetallen M (Alkali- oder Erdalkalimetall) und schweren p-Block-Metallen E wie In, Tl (3. Hauptgruppe), Sn, Pb (4. Hauptgruppe) und Sb, Bi (5. Hauptgruppe)^[1,2]. Der monomer vorliegende Komplex $[\text{Ph}_3\text{Sn-Li} \cdot \text{PMDETA}]$ (PMDETA = $(\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NMe}$) erwies sich als erste Verbindung mit einer solchen M-E-Bindung im festen Zustand^[1]. Die Sn-Li-Bindung bleibt in Lösung erhalten, wie sich anhand der erstmals beobachteten, direkten $^{119,117}\text{Sn}$, ^7Li -NMR-Kopplung zeigen ließ^[1]. Die Synthese weiterer Komplexe mit M-E-Bindung (einschließlich $\text{E} = \text{Sn}$) ist unser Ziel^[2].

Im folgenden berichten wir über die Synthese der Titelverbindung **1**, die bei der Zugabe von Cyclopentadienylnatrium zu Bis(cyclopentadienyl)zinn(II)^[3] und PMDETA (Molverhältnis 1:1:1) in THF entsteht.

$[(\eta^5\text{-Cp})_2\text{Sn}(\mu\text{-}\eta^5\text{-Cp})\text{Na} \cdot \text{PMDETA}]$ **1**

Umkristallisieren aus Toluol liefert gelbe Kristalle (siehe Experimentelles) von **1**, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet sind^[4]. **1** liegt im Kristall (Abb. 1 oben) monomer vor und enthält eine $(\eta^5\text{-Cp})_3\text{Sn}$ -Einheit, ein „schaufelradförmiges“ Triorganostannat-Ion. Zusätzlich bildet einer der Cp-Liganden eine $\text{Sn}(\mu\text{-}\eta^5\text{-Cp})\text{Na}$ -Brücke. Das Sn-Zentrum ist annähernd trigonal-planar koordiniert (durchschnittlicher Winkel $\text{Cp}_z\text{-Sn-Cp}_z$ $119.7(1)^\circ$, Cp_z = Zentrum der Cp-Liganden); Sn weicht nur ca. 0.14 Å aus der Ebene der drei Cp-Zentren ab. Die Gesamtstruktur von **1** und besonders die Geometrie der Cp_3Sn -Einheit kann durch die Konkurrenz der Sn- und Na-Zentren um die Elektronendichte des $\mu\text{-}\eta^5\text{-}$

[*] Dr. D. S. Wright, M. G. Davidson

University Chemical Laboratory
Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW (Großbritannien)

Dr. D. Stalke
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Tammannstraße 4, W-3400 Göttingen

[**] Diese Arbeit wurde vom britischen Science and Engineering Research Council (D.S.W., M.G.D.), der Associated Octel Co., Ellesmere Port, (M.G.D.), und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (D.S.) gefördert. Wir danken S. Wilkinson (Cambridge) für die Aufnahme der NMR-Spektren.

Cp-Liganden über die leicht gewinkelte $\text{Sn}(\mu\text{-}\eta^5\text{-Cp})\text{Na}$ -Brücke ($\text{Sn}(1)\text{-Cp(A)-Na}(1)$ 172.3(1)°) erklärt werden. Diese Konkurrenz schwächt die Wechselwirkung des $\mu\text{-}\eta^5\text{-Cp}$ -Liganden mit dem Sn-Zentrum ($\text{Cp(A)-Sn}(1)$ 2.733(1) Å) verglichen mit den Fällen, in denen der Cp-Ligand terminal gebunden ist (Durchschnittswerte $\text{Cp(B, C)-Sn}(1)$ 2.538(1) Å; Sn-Cp ca. 2.42 Å in $[\text{Cp}_2\text{Sn}]^{[3]}$).

Die Abweichung der $\text{Sn}(\mu\text{-}\eta^5\text{-Cp})\text{Na}$ -Brücke von der Linearität (172.3(1)°) scheint fast gänzlich eine Folge von Packungseffekten zu sein. Der Na-Cp_2 -Vektor steht annähernd senkrecht (88.30(1)°) auf der Ebene des Cp-Liganden ($\text{Cp(A)} \cdots \text{Na}(1)$ 2.550(1) Å; vgl. $(\mu\text{-}\eta^5\text{-Cp})\text{-Na}$ im Polymer $[(\mu\text{-}\eta^5\text{-Cp})\text{Na} \cdot \text{TMEDA}]_\infty$ (TMEDA = $\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$) ca. 2.65 Å^[5], und $\text{Cp}^*\text{-Na}$ ($\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) im molekularen $[\text{Cp}^*\text{Na}(\text{py})_3]$ (py = Pyridin) 2.40 Å^[6]). Dieses Abwinkeln der $\text{Sn}(\mu\text{-}\eta^5\text{-Cp})\text{Na}$ -Brücke wird von zwei weitreichenden intermolekularen $\text{C(H)} \cdots \text{Na}$ -Wechselwirkungen ($\text{H} \cdots \text{Na}(1)$ 3.148(2) und 3.490(2) Å) mit der $\text{Na} \cdot \text{PMDETA}^+$ -Einheit verursacht. Die scheinbar „nackte“ Na-Seite wird daher weitergehend koordiniert, und **1** bildet als Folge davon einen polymeren Verband (Abb. 1 unten).

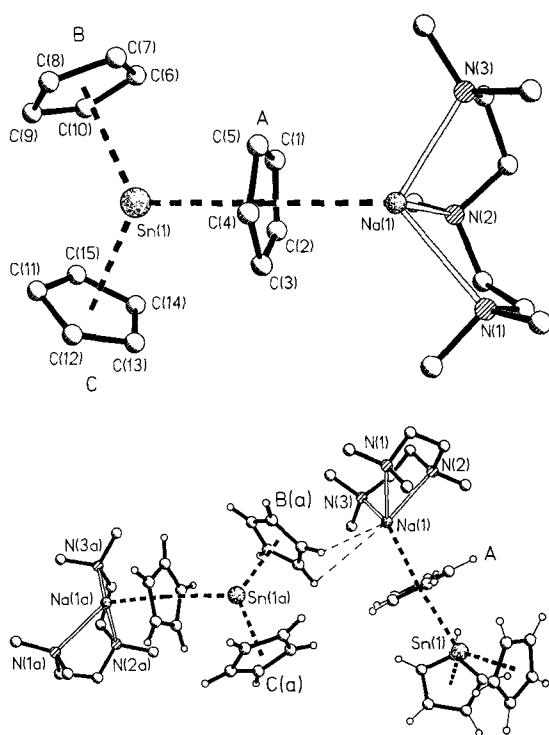


Abb. 1. Oben: Struktur von **1** im Kristall. Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: $\text{Cp(A)-Sn}(1)$ 2.733(1), $\text{Cp(B)-Sn}(1)$ 2.551(1), $\text{Cp(C)-Sn}(1)$ 2.526(1), $\text{Cp(A)-Na}(1)$ 2.550(1), $\text{Cp(A)-Sn}(1)\text{-Cp(B)}$ 116.3(1), $\text{Cp(A)-Sn}(1)\text{-Cp(C)}$ 118.9(1), $\text{Cp(B)-Sn}(1)\text{-Cp(C)}$ 124.0(1), $\text{Sn}(1)\text{-Cp(A)-Na}(1)$ 172.3(1). Unten: Packung von **1** im Kristall aufgrund intermolekularer $\text{C(H)} \cdots \text{Na}$ -Wechselwirkungen. Ausgewählte Abstände [Å]: $\text{H} \cdots \text{Na}$ 3.148(2), 3.490(2).

Von den zahlreichen strukturell charakterisierten Alkalimetallstannaten weist nur $[\text{Ph}_3\text{SnLi} \cdot \text{PMDETA}]$ einen Metall-Sn-Kontakt auf^[11]. Die Rolle des $\mu\text{-}\eta^5\text{-Cp}$ -Liganden in **1**, die Sn- und Na-Zentren zusammenzuhalten, ist mit der Rolle überbrückender Heteroatome (beispielsweise O, P, Cl) in anderen Stannat-Komplexen, z.B. dem Sauerstoffatom in $[\text{Li}(\mu_2\text{-Ph}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O})_3\text{Sn}]^{[7]}$, vergleichbar. Die planare Umgebung des Sn-Zentrums in **1** ist für Triorganostannate beispiellos. Alle anderen derartigen Komplexe, ob als getrennte Ionen^[8] oder als Kontaktionenpaare^[11], enthalten fast pyramidale Stannat-Ionen als Folge der Bildung von σ -Bindun-

gen mit weitgehend p-Orbitalcharakter und wegen des vorwiegenden s-Charakters des freien Elektronenpaares am Zinn. Die Koordinationsgeometrie des Sn-Zentrums in **1** läßt auf einen ganz anderen Orbital-Einsatz als in anderen Stannaten schließen^[9].

Die Titelverbindung **1** ist eines der seltenen Beispiele für eine Organozinn(II)-Verbindung mit drei π -gebundenen aromatischen Liganden. Zu Polymeren verknüpfte $(\mu\text{-}\eta^5\text{-Cp})_3\text{SnX}$ -Einheiten ($\text{X} = \mu\text{-F-BF}_3$ und THF) fand man auch in $\{[(\eta^5\text{-Cp})_2\text{Sn}(\mu\text{-}\eta^5\text{-Cp})\text{Sn}(\text{thf})^+]\text{BF}_4^-\}_\infty$, das bei der Reaktion von BF_3 mit $[\text{Cp}_2\text{Sn}]$ in THF (Cp-Sn ca. 2.29–3.67 Å) entsteht^[10]. In der polymeren Zickzack-Struktur von orthorhombischem $[\text{Cp}_2\text{Pb}]$ gibt es $(\mu\text{-}\eta^5\text{-Cp})_2(\eta^5\text{-Cp})\text{Pb}$ -Einheiten^[11] (vgl. die wohlbekannte gewinkelte Struktur von $[\text{Cp}_2\text{Sn}]^{[3]}$). Interessanterweise bildet $[\text{Cp}_2\text{Pb}]$ in THF einen 1:1-Elektrolyten^[12]. Basierend auf dieser Arbeit scheint es sehr wahrscheinlich, daß $[\text{CpPb}(\text{thf})_x]^+[\text{Cp}_3\text{Pb}]^-$ in Lösung vorhanden ist und nicht, wie vorgeschlagen, $[\text{CpPb}]^+$ und diskrete Cp^- -Ionen^[12, 13].

Schließlich zeigen kryoskopische Molmassenbestimmungen in Verbindung mit dynamischer $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie, daß **1** in aromatischen Lösungsmitteln in einem Dissoziationsgleichgewicht vorliegt^[14]. Bei Raumtemperatur ist **1** vollständig in $[(\eta^5\text{-Cp})_3\text{Sn}]^-$ und $[\text{Na} \cdot \text{PMDETA}]^+$ -Ionen dissoziiert. Beim Absenken der Temperatur bis auf schließlich -80°C paaren diese Ionen wieder und ergeben intaktes **1**. Diese Ergebnisse zeigen, daß das schaufelradförmige $[(\eta^5\text{-Cp})_3\text{Sn}]^-$ -Ion für sich existenzfähig ist.

Frühere Arbeiten haben sich auf Reaktionen von Elektrophilen wie MeI mit $[\text{Cp}_2\text{Sn}]$ konzentriert^[13, 15]. Wir untersuchen gegenwärtig Additionsreaktionen (die zu gemischten Triorganostannaten $[\text{Cp}_2\text{SnR}]^-$ führen) und Substitutionsreaktionen (die gemischte Organozinn-Verbindungen $[\text{CpSnR}]$ ergeben) verschiedener Nucleophile, z.B. Organolithium-Verbindungen, mit $[\text{Cp}_2\text{Sn}]$. Unseres Wissens ist dies ein neuer Weg zu Triorganostannat-Komplexen und Organozinn(II)-Verbindungen. Wir untersuchen ebenfalls, ob sich $[\text{Cp}_3\text{Sn}]^-$ als neuartiger Ligand für andere Hauptgruppenmetalle eignet.

Experimentelles

1: CpNa (1.25 mL, 2.0 molL⁻¹, in THF, 2.5 mmol) wurde unter Stickstoff in eine Lösung von $[\text{Cp}_2\text{Sn}]$ (0.623 g, 2.5 mmol) (Darstellung gemäß [3] und PMDETA (0.53 mL, 2.5 mmol) in THF (5 mL) bei 20°C gegeben. Rühren dieses Reaktionsgemisches (0.5 h) bei 20°C ergab eine orange-rote Lösung. Das THF wurde im Vakuum entfernt und durch Toluol (5 mL) ersetzt. Ein blasser Niederschlag wurde durch Filtration entfernt. Beim Lagern des orange-roten Filtrats bei 20°C (48 h) fallen luftempfindliche, gelbe Kristalle aus, die als **1** identifiziert wurden. Die Ausbeute der ersten Kristallfraktion war 20%, $\text{Fp} = 93\text{--}98^\circ\text{C}$ (gelbes Öl). IR (Preßling): $\bar{\nu} = 3079, 3061\text{ cm}^{-1}$ (s, $\nu\text{-C-H}$, $\eta^5\text{-Cp}$), verschwindet bei Luftzutritt. $^1\text{H-NMR}$ (25°C , C_6D_6): $\delta = 6.00$ (s, 15H; $\eta^5\text{-}$ und $\mu\text{-}\eta^5\text{-Cp-H}$, vgl. $\delta = 5.78$ ($^2J(\text{Sn,H}) = 15.7\text{ Hz}$) in $[\text{Cp}_2\text{Sn}]$), 1.80 (s, 15H; CH_3N und $(\text{CH}_3)_2\text{N}$), 1.65 (s, 8H; $(\text{CH}_2)_2$). Korrekte C, H, N-Analyse.

Eingegangen am 2. April 1992 [Z 5274]

CAS-Registry-Nummern:

1, 142981-18-8; CpNa , 4984-82-1; $[\text{Cp}_2\text{Sn}]$, 1294-75-3.

- [1] D. Reed, D. Stalke, D. S. Wright, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1539–1540; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1459–1460.
- [2] D. R. Armstrong, M. G. Davidson, D. Moneriff, D. Stalke, D. S. Wright, unveröffentlicht.
- [3] a) E. O. Fischer, H. Grubert, *Z. Naturforsch. B.* **1956**, *11*, 423–424; b) A. Almenningsen, A. Haaland, T. Motzfeld, *J. Organomet. Chem.* **1957**, *7*, 97–104.
- [4] Röntgenstrukturdaten: $\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{N}_3\text{NaSn}$, $M_r = 510.25$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 8.713(2)$, $b = 17.221(3)$, $c = 16.345(3)$ Å, $\beta = 96.61(3)^\circ$, $V = 2436.2(8)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.392\text{ Mg m}^{-3}$, $F(000) = 1056$, $\lambda = 0.71073$ Å, $T = 153\text{ K}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 1.081\text{ mm}^{-1}$. Die Daten wurden auf einem Siemens-Stoe-AED-Diffraktometer gesammelt. Ein schockgekühlter Kristall im Öltropfen mit den Maßen $0.50 \times 0.55 \times 0.40\text{ mm}$ wurde mit der

2 θ / ω -Scan-Methode ($8^\circ < 2\theta < 60^\circ$) gemessen. Von den 10529 insgesamt gesammelten Reflexen waren 7091 unabhängig. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden (SHELXS-92) gelöst, und nach dem Kleinst-Fehler-quadrat-Verfahren gegen F^2 mit allen Daten zu den R_1 - und wR_2 -Werten 0.026 bzw. 0.050 verfeinert (SHELXL-92); min./max. Differenzelektronendichte von 0.39 bzw. $-0.33 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$. Alle Wasserstoffatompositionen wurden der Differenzelektronendichtekarte entnommen und in chemisch äquivalenten Gruppen mit gemeinsamen U -Werten frei verfeinert. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

- [5] T. Aoyagi, H. M. M. Shearer, K. Wade, G. Whitehead, *J. Organomet. Chem.* **1979**, 175, 21–31.
 [6] G. Rabe, H. W. Roesky, D. Stalke, F. Pauer, G. M. Sheldrick, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 403, 11–19.
 [7] G. D. Smith, P. E. Fanwick, L. P. Rothwell, *Inorg. Chem.* **1989**, 26, 618–620.
 [8] T. Birchall, J. A. Vetrone, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 877–879.
 [9] MO-Rechnungen am $[(\eta^5\text{-Cp})_3\text{Sn}]^-$ -Ion ebenso wie an Modellverbindungen von **1** werden zur Zeit durchgeführt, um die postulierte Natur der Bindungen zu überprüfen.
 [10] T. S. Dory, J. J. Zuckerman, C. L. Barnes, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 281, C1–C7.
 [11] a) E. O. Fischer, H. Grubert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1956**, 286, 237–242; b) C. Panattoni, G. Bombieri, U. Croatto, *Acta Crystallogr.* **1966**, 21, 823–826.
 [12] W. Strohmeier, H. Landsfeld, F. Gernet, *Z. Electrochem.* **1962**, 66, 823–827.
 [13] P. Jutzi, *Adv. Organomet. Chem.* **1989**, 26, 217–288.
 [14] Kryoskopische Molmassenbestimmungen (in Benzol) über einen weiten Konzentrationsbereich ($n = 0.49 \pm 0.02$ (0.015 mol L^{-1}); $n = 0.51 \pm 0.02$ (0.030 mol L^{-1})) zeigen, daß in Lösung zwei Spezies vorliegen. ^1H -NMR-Spektren von **1** bei $+25^\circ\text{C}$ ($\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$, 400.12 MHz) zeigen, daß abgesehen von PMDETA-Signalen nur ein scharfes Resonanzsignal bei $\delta = 5.97$ auftritt, das einem diskreten $[(\eta^5\text{-Cp})_3\text{Sn}]^-$ -Ion zugeordnet werden kann. Es gibt keine Signale unterhalb diesen Bereichs, die CpNa zugeordnet werden könnten. Bei Abkühlung auf -40°C spaltet das Cp-Signal auf. Bei einer Meßtemperatur von -80°C sind beide Signale (Intensitätsverhältnis 2:1) getrennt: $\delta = 6.02$ ($^2J(\text{Sn},\text{H}) = 29.4 \text{ Hz}$; $\eta^5\text{-Cp}$), 6.00 ($^2J(\text{Sn},\text{H}) = 28.8 \text{ Hz}$; $\mu\text{-}\eta^5\text{-Cp}$).
 [15] J. W. Connolly, C. Hoff, *Adv. Organomet. Chem.* **1981**, 19, 123–153.

Aromatische Borheterocyclen: Erzeugung von 1H-Borepin und Struktur von Tricarbonyl(1-phenylborepin)molybdän**

Von Arthur J. Ashe III*, Jeff W. Kampf, Yasuhiro Nakadaira*, und Jennifer M. Pace

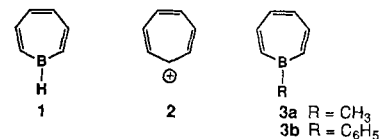
Professor William von E. Doering
zum 75. Geburtstag gewidmet

1H-Borepin **1** ist isoelektronisch mit Tropylium **2** und daher von großem Interesse^[1, 2]. Mehr als dreißig Jahre Arbeit haben eine Vielzahl ideenreicher Synthesen von hochsubstituierten Borepinen^[3–9] hervorgebracht; das äußerst einfach substituierte 1-Methylborepin **3a** wurde vor kurzem hergestellt^[10]. Wir berichten nun über die erste Synthese des Stammheterocyclen **1** und über die Ergebnisse von Strukturuntersuchungen, die zeigen, daß in 1-Stellung substituierte Borepine in Übergangsmetallkomplexen als η^7 -gebundene, aromatische Liganden fungieren können.

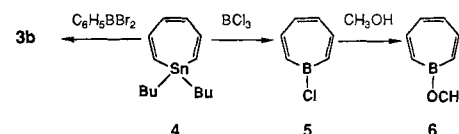
[*] Prof. Dr. A. J. Ashe III, Dr. J. W. Kampf, J. M. Pace
Department of Chemistry
The University of Michigan
Ann Arbor, MI 48109-1055 (USA)

Prof. Dr. Y. Nakadaira
Department of Chemistry
The University of Electro-Communications
Chofu, Tokyo 182 (Japan)

[**] Diese Arbeit wurde von der Research Corporation und dem Petroleum Research Fund der American Chemical Society gefördert.



Am bequemsten stellt man Borepine durch Sn-B-Austausch aus einem geeigneten Stannepin und Borhalogeniden her^[4, 8–10]. Entsprechend führt die Umsetzung von 1,1-Dibutylstannepin **4**^[11] mit Phenylborepindibromid in Benzol in 30% Ausbeute zu 1-Phenylborepin **3b**. Aus **4** und BCl_3 im Überschuß bildet sich in siedendem Butan 1-Chlorborepin **5** in 67% Ausbeute. **5**, eine leichtflüchtige Flüssigkeit, kann durch Kurzwegdestillation (pot-to-pot destillation) einfach gereinigt werden. **5** reagiert in CH_2Cl_2 mit CH_3OH in 73% Ausbeute zu 1-Methoxyborepin **6**. Diese Borepine sind luft-



empfindlich, und das Borepin **5** ist darüber hinaus noch extrem feuchtigkeitsempfindlich; sie sind aber mit üblichen Schlenk-Techniken gut handhabbar. Tabelle 1 faßt ihre NMR-spektroskopischen Daten zusammen.

Tabelle 1. ^1H -, ^{11}B - und ^{13}C -NMR-Verschiebungen der neu dargestellten Borepine und des Borepinkomplexes **7** (C_6D_6 , 25°C , Kopplungskonstanten in Hz).

	1	3b	5	6	7
H2(7)	8.09 (d, $J(2,3) = 12.4$)	8.10 (d, $J(2,3) = 12.9$)	7.60 (d, $J(2,3) = 12.4$)	6.99 (d, $J(2,3) = 13.1$)	4.86 (d, $J(2,3) = 11.6$)
H3(6)	7.60 (br d)	7.62 (br d)	7.25 (br d)	7.30 (br d)	5.31
H4(5)	6.89 (m, $J(3,4) = 8.3$)	6.85 (m, $J(3,4) = 8.0$)	6.57 (m, $J(3,4) = 8.3$)	6.56 (m, $J(3,4) = 8.4$)	4.64 (m, $J(3,4) = 7.8$)
B	48.0 (br d, $J = 99$)	48.8 (br)	47.9 (br)	40.0 (br)	28.1 (br)
C2(7)	152 (br)	149.5 (br)	150 (br)	140 (br)	98.1 (br)
C3(6)	149.2	148.2	148.3	146.2	112.1 [a]
C4(5)	136.4	135.4	135.4	132.7	96.8 [a]

[a] Zuordnung nicht gesichert.

Gibt man Bu_3SnH im Überschuß (50 mg) zu einer gefrorenen Lösung von 10 mg **5** in 500 μL C_6D_6 in einem NMR-Röhrchen bei -78°C zusammen und läßt auf 25°C erwärmen, so beobachtet man im ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung, daß die Intensität der Signale von **5** im Verlauf von 15 min abnimmt und gleichzeitig neue Signale erscheinen. Das Spektrum nach der Reaktion ist in Abbildung 1 gezeigt^[12]. Wir ordnen dieses Spektrum 1H-Borepin **1** zu, wie später ausgeführt wird. Da 1H-Borepin sowohl extrem empfindlich gegenüber Feuchtigkeit und Sauerstoff als auch thermisch sehr labil ist, wurde es nicht isoliert. Es reagiert jedoch, was charakteristisch für sekundäre Borane ist, mit Methanol zum Methoxyderivat **6**.

Der Beweis für das Vorliegen von 1H-Borepin beruht zum Großteil auf ^1H -, ^{11}B - und ^{13}C -NMR-spektroskopischen Befunden (Tabelle 1). Die ^1H -NMR-Spektren der vier Borepine **1**, **3b**, **5** und **6** weisen nahezu gleiche Signalmuster auf, was zeigt, daß die ^1H - ^1H -Kopplungskonstanten der Ring-