

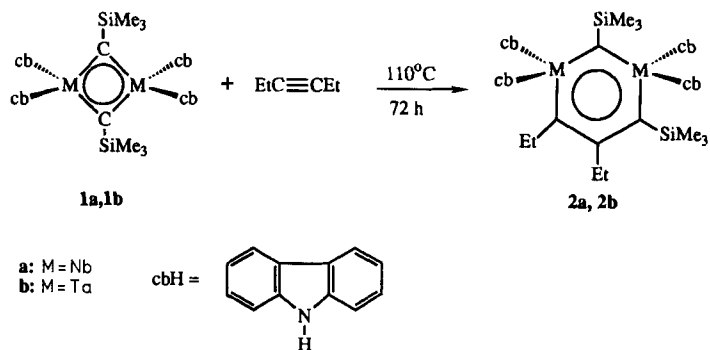
- [19] J. J. H. Edema, W. Stauthamer, F. Bolhuis, S. Gambarotta, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 1302.
- [20] Ein Gemisch von $[\text{VCl}_2(\text{tmeda})_2]$ und zwei Äquivalenten $\text{Na}(\text{pyt})$ in CH_2Cl_2 oder THF wird sofort tief rotviolett. Nach mehrstündigem Rühren wird das Gemisch filtriert und die Lösung zur Kristallisation des Produkts mit Hexan überschichtet.
- [21] Kristalldaten von **3**: $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{S}_2\text{V}$, $387.45 \text{ g mol}^{-1}$, orthorhombisch, $B2_2, 2$, $a = 14.338(5)$, $b = 17.755(7)$, $c = 7.255(2) \text{ \AA}$, $V = 1846.86 \text{ \AA}^3$, $Z = 4$. Insgesamt wurden 1192 unabhängige Reflexe mit $I > 2.33 \sigma(I)$ bis auf $R(\text{w})$ -Werte von 0.0220 (0.0261) verfeinert.
- [22] W. Schmidt, G. Henkel, B. Krebs, *Proc. Int. Conf. Coord. Chem.* **1990**, 28, 1–9. In diesem Abstract wird die Struktur von $\text{PPh}_4[\text{V}(\text{pyt})_3]$ beschrieben.
- [23] Alle Strukturen wurden mit Direkten Methoden gelöst und mit Volle-Matrix-Kleinste-Quadrate-Methoden verfeinert. 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-56417, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

1,3-Dimetallabenzol-Derivate von Niob und Tantal**

Von Robert D. Profilet, Phillip E. Fanwick
und Ian P. Rothwell*

Das Interesse an der Struktur, den Bindungsverhältnissen und der Reaktivität von quasiaromatischen metallacyclischen Verbindungen hat in den letzten zehn Jahren stark zugenommen^[1]. Wir berichten nun über Synthese und Strukturen neuartiger sechsgliedriger dimetallacyclischer Derivate von Niob und Tantal, die eine neue Klasse von 1,3-Dimetallabenzolen bilden.

Kürzlich konnten wir zeigen, daß das Alkylidin-verbrückte Dimer **1b** eine nützliche Ausgangsverbindung für die Synthese von Polyhydridoditantalcomplexen ist^[2]. Des weiteren haben wir die Reaktion von **1b** und der analogen Niobverbindung **1a** mit einer Reihe substituierter Alkine untersucht, um herauszufinden, ob diese Verbindungen als Katalysatoren (oder Katalysatorvorstufen) bei der Alkin-Metathese geeignet sind^[3]. Diese Studien ergaben unter anderem, daß die schlecht löslichen Verbindungen **1a** und **1b** bei 25 °C auch innerhalb mehrerer Wochen nicht mit 3-Hexin reagierten, während bei 110 °C in Toluol innerhalb von drei Tagen in 60 % Ausbeute die neuen metallacyclischen Verbindungen **2** in Form dunkelroter (**2a**) bzw. roter (**2b**) Kristalle (aus Toluol/Hexan) gebildet wurden^[4].



Die in Abbildung 1^[5] wiedergegebene Struktur von **2b** im Kristall zeigt einen sechsgliedrigen Dimetallacyclus, der durch Insertion eines Hexinmoleküls in eine der verbrücken-

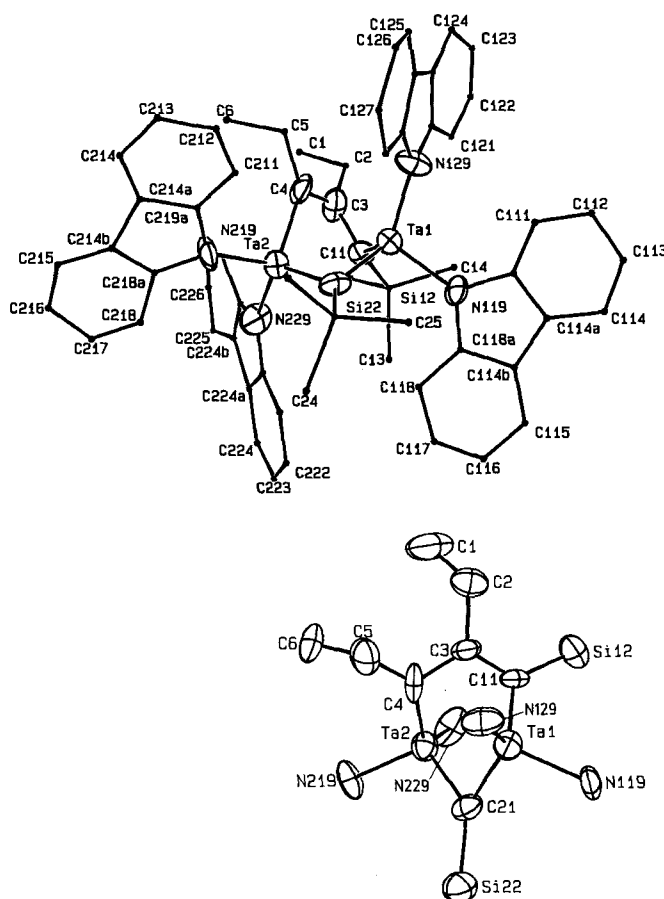
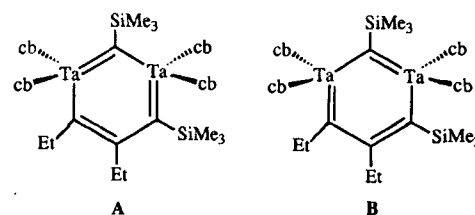


Abb. 1. Oben: Struktur der 1,3-dimetallacyclischen Verbindung **2b** im Kristall (ORTEP). Unten: Zentraler Teil der Struktur von **2b**. Abstände [pm] und Winkel [°]: Ta1–N119 203(1), Ta1–N129 208(2), Ta2–N219 202(1), Ta2–N229 207(2), Ta2–C4 204(2), Ta2–C21 204(2), Ta1–C11 211(2), Ta1–C21 199(2), C3–C11 140(3), C3–C4 148(3); Ta1–C21–Ta2 90.5(7), C421–Ta2–C4 99.6(7), Ta2–C4–C3 98(1), C4–C3–C11 119(2), C3–C11–Ta1 93(1), C11–Ta1–C21 102.8(7), N119–Ta1–N129 105.8(7), N219–Ta2–N229 104.9(7).

den Alkylidengruppen von **1** entstanden ist. Die pseudotetradrischen Koordinationssphären der beiden nichtäquivalenten Tantalzentren werden jeweils durch zwei Carbazol-Stickstoffatome und zwei Ringkohlenstoffatome gebildet. Der sechsgliedrige Metallacyclus ist nicht planar. Die Abweichung von der Planarität kann am besten als eine Verdrehung (53°) der $\text{EtCC}(\text{Et})\text{CSiMe}_3$ - und der $(\text{cb})_2\text{TaC}(\text{SiMe}_3)\text{Ta}(\text{cb})_2$ -Einheiten gegeneinander beschrieben werden. Die Bindungslängen innerhalb des Dimetallacyclus zeigen eine gewisse Lokalisierung der (Doppel)Bindungen an, wobei die Resonanzform A überwiegt.



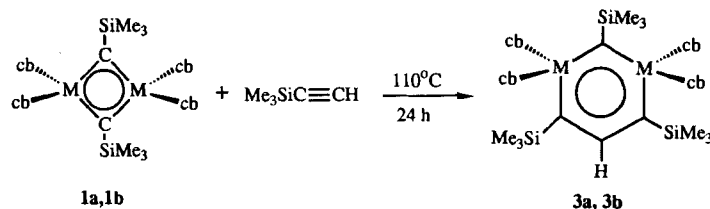
Die im festen Zustand ermittelte Struktur von **2b** liegt laut ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten auch in Lösung vor. Die Abweichung von der Planarität wird im ^1H -NMR-Spektrum (25 °C) durch die Diastereotopie der Methylenprotonen der beiden Ethylsubstituenten bewiesen^[6]. Bei Erhöhung der

[*] Prof. I. P. Rothwell, R. D. Profilet, Dr. P. E. Fanwick
Department of Chemistry, Purdue University
West Lafayette, IN 47907 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation gefördert.

Temperatur kollabieren die ABX_3 -Multipletts zu einem einfacheren A_2X_3 -Muster. Aus der Koaleszenztemperatur läßt sich die Barriere für den Austausch dieser Protonen bei 328 K auf $16.1(5) \text{ kcal mol}^{-1}$ abschätzen. Diese Barriere entspricht der Energie, die benötigt wird, um den nichtplanaren Tantalacyclus **2b** einzuebenn, bevor er in das andere Enantiomer umklappt. Es gibt bei 70°C keinerlei Hinweis auf einen Austausch der nichtäquivalenten Et-, SiMe_3 - oder $\text{Ta}(\text{cb})_2$ -Gruppen in **2b**, was zeigt, daß auf der NMR-Zeitskala keine reversiblen Fragmentierungs- oder Umlagerungsprozesse des Dimetallacyclus stattfinden. Das ^{13}C -NMR-Spektrum von **2b** gibt weitere Informationen. Die Resonanz des an beide Tantalzentren gebundenen Kohlenstoffatoms liegt bei $\delta = 393.0$, die der nur an ein Tantalzentrum gebundenen bei $\delta = 253.9$ und 257.3 . Damit liegen die beiden letztgenannten Signale in der für α -Kohlenstoffatome in Alkyldientantalkomplexen typischen Region^[7].

Die Alkyldin-verbrückten Verbindungen **1a** und **1b** reagieren beide innerhalb mehrerer Stunden bei 80°C mit dem terminalen Alkin $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CH}$ unter Bildung eines einzigen Regioisomers, **3a** bzw. **3b**^[8]. Das alleinige Vorliegen des 2,4,6-trisubstituierten Regioisomers belegen die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren^[9]. Das wichtigste Detail der spektroskopischen Daten ist die chemische Verschiebung des Sechsering-gebundenen Protons. Diese beträgt $\delta = 8.43$ (**3a**) bzw. 8.64 (**3b**). Die Tieffeldlage dieser Signale könnte für die Verbindungen **3** einen Ringstrom anzeigen, wenngleich die Tatsache, daß sich diese Protonen in β -Position zu zwei hochvalenten Metallzentren befinden, eine eindeutige Aussage erschwert.



Die Isolierung der Dimetallacyclen **2** und **3** eröffnet möglicherweise einen neuen Zugang zur Alkin-Metathese^[10, 11]. Erste Studien zeigen, daß die Reaktion von **1a** und **1b** mit 2-Pentin bei 100°C zu einer Mischung regioisomerer Dimetallacyclen führt, auf eine Alkin-Metathese gibt es allerdings bislang keine Hinweise. Weitere Untersuchungen zu diesen und verwandten Dimetallacyclen sind im Gange.

Eingegangen am 14. April 1992 [Z 5302]

CAS-Registry-Nummern:

1a, 142842-18-0; **1b**, 142842-19-1; **2a**, 142842-20-4; **2b**, 142842-21-5; **3a**, 142842-22-6; **3b**, 142842-23-7; $\text{EtC}\equiv\text{Ct}$, 928-49-4; $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CH}$, 1066-54-2.

[1] a) J. R. Blecke, *Acc. Chem. Res.* **1991**, *24*, 271, zit. Lit.; b) H. Chen, R. A. Bartlett, H. V. Dias, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3390, zit. Lit.; c) J. R. Blecke, Y. F. Xie, L. Bass, M. Y. Chiang, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4703; d) J. R. Blecke, T. Haile, M. Y. Chiang, *Organometallics* **1991**, *10*, 19; e) J. R. Blecke, Y. F. Xie, W. J. Peng, M. Y. Chiang, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4118; f) G. P. Elliott, W. R. Roper, J. M. Waters, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 811; g) M. S. Kralik, A. L. Rheingold, R. D. Ernst, *Organometallics* **1987**, *6*, 2612; h) D. L. Thorn, R. Hoffman, *Nouv. J. Chim.* **1979**, *3*, 39; i, j, 1,3-Diphosphabenzole: H. Schmidbaur, S. Gampfer, C. Paschalidis, O. Steigmann, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1525.

[2] R. D. Profilet, P. E. Fanwick, I. P. Rothwell, *Polyhedron*, **1992**, *11*, 1559.

[3] Für eine ähnliche Reaktivität von **1** analogen 1,3-Diwolframacyclobutadienen siehe: a) M. H. Chisholm, J. A. Heppert, *Adv. Organomet. Chem.* **1986**, *26*, 97; b) M. H. Chisholm, R. M. Jansen, J. C. Huffman, *Organometallics* **1992**, *11*, 2305.

[4] **2b**: Analyse ber. für $\text{Ta}_2\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_4\text{Si}_2$: C 58.21, H 4.73, N 4.38%; gef. C 57.91, H 4.77, N 4.22%.

[5] Kristalldaten (20°C) für **2b**: Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 19.721(2)$, $b = 11.7788(9)$, $c = 23.240(4) \text{ \AA}$, $\beta = 98.571(9)^\circ$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.592 \text{ g cm}^{-3}$; 4548 unabhängige Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$, $R = 0.054$, $R_w = 0.076$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56378, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[6] **2a**: ^1H -NMR (C_6D_6 , 30°C): $\delta = 0.33$ (s, $\text{Nb}_2\text{CSiMe}_3$), -0.77 (s, CCSiMe_3), 0.13 , 0.81 (t, CH_2CH_3), 1.56 , 2.32 (br., CH_2CH_3); ^{13}C -NMR (C_6D_6 , 30°C): $\delta = 5.6$ ($\text{Nb}_2\text{CSiMe}_3$), 1.3 (CCSiMe_3). – **2b**: ^1H -NMR (C_6D_6 , 30°C): $\delta = 0.34$ (s, $\text{Ta}_2\text{CSiMe}_3$), -0.75 (s, CCSiMe_3), 0.21 , 0.84 (t, CH_2CH_3), 1.85 , 2.40 , 2.68 (br., CH_2CH_3), 8.71 (d, *ortho*-Protonen von cb, 6.59 (t, *meta*-Protonen von cb); ^{13}C -NMR (C_6D_6 , 30°C): $\delta = 6.7$ ($\text{Ta}_2\text{CSiMe}_3$), 1.4 (CCSiMe_3), 16.0 (CH_2CH_3), 27.2 , 27.7 (CH_2CH_3), 253.9 (CCSiMe_3), 257.3 (CCEt), 393.0 ($\text{Ta}_2\text{CSiMe}_3$).

[7] L. R. Chamberlain, I. P. Rothwell, J. C. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 7338.

[8] **3b**: Analyse ber. für $\text{Ta}_2\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_4\text{Si}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_8$: C 58.87, H 4.94, N 4.04%; gef. C 58.13, H 5.03, N 4.00%.

[9] Für **3a** wurde eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse durchgeführt, die die Formulierung der Verbindung als Dimetallabenzol-Derivat belegt und vier äquivalente Nb-C- sowie zwei äquivalente C-C-Abstände innerhalb des Rings aufzeigt. – **3a**: ^1H -NMR (C_6D_6 , 30°C): $\delta = 0.07$ (s, $\text{Nb}_2\text{CSiMe}_3$), -0.70 (s, CCSiMe_3), 8.43 (s, CH), 8.60 (d, *ortho*-Protonen von cb); ^{13}C -NMR (C_6D_6 , 30°C): $\delta = 5.8$ ($\text{Nb}_2\text{CSiMe}_3$), 0.1 (CCSiMe_3). – **3b**: ^1H -NMR (C_6D_6 , 30°C): $\delta = 0.14$ (s, $\text{Ta}_2\text{CSiMe}_3$), -0.63 (s, CCSiMe_3), 8.64 (s, CH), 8.73 (d, *ortho*-Protonen von cb); ^{13}C -NMR (C_6D_6 , 30°C): $\delta = 5.6$ ($\text{Ta}_2\text{CSiMe}_3$), -0.3 (CCSiMe_3), 255.0 (CCSiMe_3), 386.5 ($\text{Ta}_2\text{CSiMe}_3$).

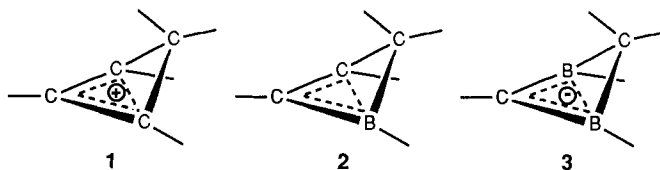
[10] a) R. R. Schrock, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *300*, 249; b) *Acc. Chem. Res.* **1986**, *19*, 342.

[11] Das mögliche Auftreten von Wolframabenzol-Intermediaten bei der Alkin-Metathese wurde diskutiert von J. H. Freudenberger, R. R. Schrock, M. R. Churchill, A. L. Rheingold, J. W. Ziller, *Organometallics* **1984**, *3*, 1563.

Homodiboriranide, die einfachsten negativ geladenen Homoarene**

Von Peter Willershausen, Claudia Kybart, Nicolaos Stamatis, Werner Massa, Michael Bühl, Paul von Ragué Schleyer und Armin Berndt*

Für positiv geladene Homoarene gibt es zahlreiche Beispiele^[1], für ungeladene wenige^[2], die Existenz negativ geladener ist umstritten^[3]. Wir stellen hier mit den Homodiboriraniden **3** die einfachsten negativ geladenen Homoarene vor und ergänzen damit die Reihe der 2π -Homoarene **1**^[1a] und **2**^[2a] um das fehlende Glied **3**.



3a entsteht neben dem 2-Borataallen **8** durch Erhitzen (110°C , 3 h) einer Toluollösung des Boriranids **5a**, das aus dem Borandiylboriran **4**^[4] und Phenyllithium zugänglich ist. (Schema 1). Bei der Umsetzung von **4** mit Duryllithium bei Raumtemperatur erhält man nur **3b**; **5b** ist dabei als Zwi-

[*] Prof. Dr. A. Berndt, P. Willershausen, C. Kybart, N. Stamatis, Prof. Dr. W. Massa

Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, W-3550 Marburg

M. Bühl, Prof. Dr. P. von R. Schleyer
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, W-8520 Erlangen

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