

- [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  $[VCl_2(tmeda)_2]$  und zwei Äquivalenten  $Na(py)_3$  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:  $C_{16}H_{24}N_2S_2V$ ,  $387.45\text{ g mol}^{-1}$ , orthorhomatisch,  $B22_2$ ,  $a = 14.338(5)$ ,  $b = 17.755(7)$ ,  $c = 7.255(2)\text{ \AA}$ ,  $V = 1846.86\text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ . Insgesamt wurden 1192 unabhängige Reflexe mit  $I > 2.33\sigma(I)$  bis auf  $R(R_w)$ -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  $PPh_4[V(py)_3]$  beschrieben.  
[23] Alle Strukturen wurden mit Direkten Methoden gelöst und mit Volle-Matrix-Kleinste-Quadrat-Methoden verfeinert. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56417, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

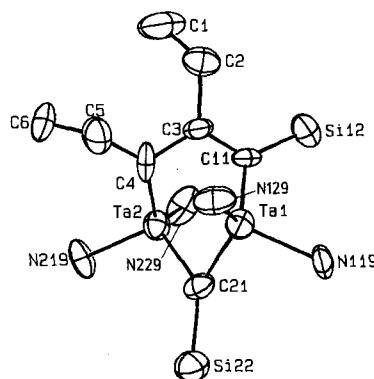
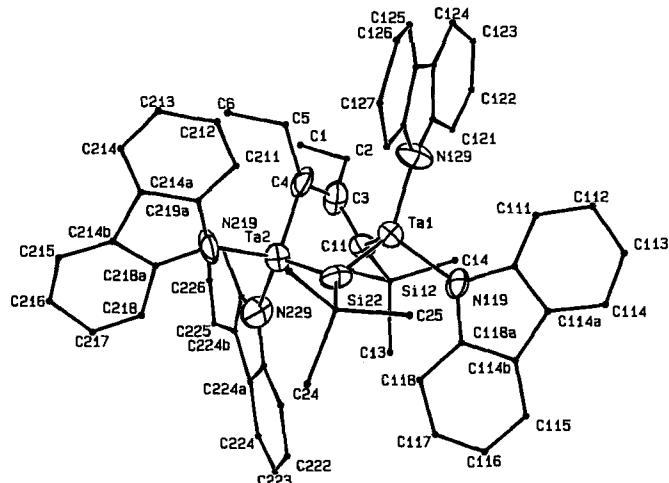


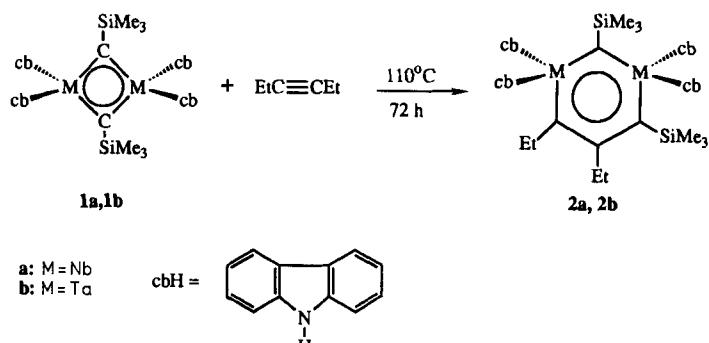
Abb. 1. Oben: Struktur der 1,3-dimetallacyclischen Verbindung **2b** im Kristall (ORTEP). Unten: Zentraler Teil der Struktur von **2b**. Abstände [pm] und Winkel [ $^\circ$ ]: Ta1-N119 203(1), Ta1-N129 208(2), Ta2-N219 202(1), Ta2-N229 207(2), Ta2-C4 204(2), Ta2-C21 204(2), Ta1-C11 211(2), Ta1-C21 199(2), 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).

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

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

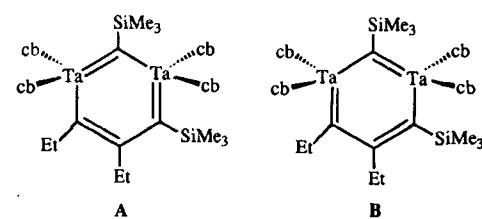
Das Interesse an der Struktur, den Bindungsverhältnissen und der Reaktivität von quasiaromatischen metallacyclischen Verbindungen hat in den letzten zehn Jahren stark zugenommen<sup>[1]</sup>. Wir berichten nun über Synthese und Strukturen neuartiger sechsgliedriger dimetallacyclischer Derivate von Niob 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 Polyhydridoditantalalkomplexen ist<sup>[2]</sup>. 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<sup>[3]</sup>. 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<sup>[4]</sup>.



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

den Alkylidengruppen von **1** entstanden ist. Die pseudotetraedrischen 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 Verdrillung (53°) der EtCC(Et)CSiMe<sub>3</sub>- und der (cb)<sub>2</sub>TaC(SiMe<sub>3</sub>)Ta(cb)<sub>2</sub>-Einheiten gegeneinander beschrieben werden. Die Bindungsängen innerhalb des Dimetallacyclus zeigen eine gewisse Lokalisierung der (Doppel)Bindungen an, wobei die Resonanzform A überwiegt.



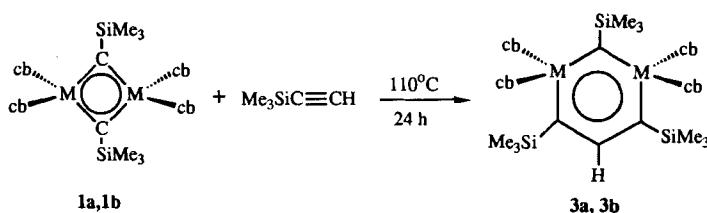
Die im festen Zustand ermittelte Struktur von **2b** liegt laut <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Daten auch in Lösung vor. Die Abweichung von der Planarität wird im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (25 °C) durch die Diastereotropie der Methylenprotonen der beiden Ethylsubstituenten bewiesen<sup>[6]</sup>.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

[\*] Prof. I. P. Rothwell, R. D. Profleet, 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  $\text{ABX}_3$ -Multipletts zu einem einfacheren  $\text{A}_2\text{X}_3$ -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** einzubebnen, bevor er in das andere Enantiomer umklappt. Es gibt bei 70 °C keinerlei Hinweis auf einen Austausch der nichtäquivalenten Et-,  $\text{SiMe}_3$ - 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  $^{13}\text{C}$ -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  $\alpha$ -Kohlenstoffatome in Alkylidantalkomplexen typischen Region<sup>[7]</sup>.

Die Alkylidin-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**<sup>[8]</sup>. Das alleinige Vorliegen des 2,4,6-trisubstituierten Regioisomers belegen die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren<sup>[9]</sup>. Das wichtigste Detail der spektroskopischen Daten ist die chemische Verschiebung des Sechsring-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  $\beta$ -Position zu zwei hochvalenten Metallzentren befinden, eine eindeutige Aussage erschwert.



Die Isolierung der Dimetallacylen **2** und **3** eröffnet möglicherweise einen neuen Zugang zur Alkin-Metathese<sup>[10, 11]</sup>. Erste Studien zeigen, daß die Reaktion von **1a** und **1b** mit 2-Pentin bei 100 °C zu einer Mischung regiosomaler Dimetallacylen führt, auf eine Alkin-Metathese gibt es allerdings bislang keine Hinweise. Weitere Untersuchungen zu diesen und verwandten Dimetallacylen 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; EtC≡CET, 928-49-4;  $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CH}$ , 1066-54-2.

- [1] a) J. R. Bleeke, *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. Bleeke, Y. F. Xie, L. Bass, M. Y. Chiang, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 4703; d) J. R. Bleeke, T. Haile, M. Y. Chiang, *Organometallics* **1991**, 10, 19; e) J. R. Bleeke, 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, 3-Diphosphabenzoole: H. Schmidbaur, S. Gamper, C. Paschalidis, O. Steigemann, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 1525.
- [2] R. D. Profillet, P. E. Fanwick, I. P. Rothwell, *Polyhedron*, **1992**, 11, 1559.
- [3] Für eine ähnliche Reaktivität von zu **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  $\text{Ta}_2\text{C}_{62}\text{H}_{60}\text{N}_4\text{Si}_2$ : 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  $P2_1/c$ ,  $a = 19.721(2)$ ,  $b = 11.778(9)$ ,  $c = 23.240(4)$  Å,  $\beta = 98.571(9)$ °,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.592 \text{ g cm}^{-3}$ ; 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**:  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 30 °C):  $\delta = 0.33$  (s,  $\text{Nb}_2\text{CSiMe}_3$ ),  $-0.77$  (s,  $\text{CCSiMe}_3$ ), 0.13, 0.81 (t,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.56, 2.32 (br,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ );  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 30 °C):  $\delta = 5.6$  ( $\text{Nb}_2\text{CSiMe}_3$ ), 1.3 ( $\text{CCSiMe}_3$ ). – **2b**:  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 30 °C):  $\delta = 0.34$  (s,  $\text{Ta}_2\text{CSiMe}_3$ ),  $-0.75$  (s,  $\text{CCSiMe}_3$ ), 0.21, 0.84 (t,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.85, 2.40, 2.68 (br,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 8.71 (d, *ortho*-Protonen von cb, 6.59 (t, *meta*-Protonen von cb);  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 30 °C):  $\delta = 6.7$  ( $\text{Ta}_2\text{CSiMe}_3$ ), 1.4 ( $\text{CCSiMe}_3$ ), 16.0 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 27.2, 27.7 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 253.9 ( $\text{CCSiMe}_3$ ), 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  $\text{Ta}_2\text{C}_{62}\text{H}_{60}\text{N}_4\text{Si}_3 \cdot \text{C}_7\text{H}_8$ : 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**:  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 30 °C):  $\delta = 0.07$  (s,  $\text{Nb}_2\text{CSiMe}_3$ ),  $-0.70$  (s,  $\text{CCSiMe}_3$ ), 8.43 (s, CH), 8.60 (d, *ortho*-Protonen von cb);  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 30 °C):  $\delta = 5.8$  ( $\text{Nb}_2\text{CSiMe}_3$ ), 0.1 ( $\text{CCSiMe}_3$ ). – **3b**:  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 30 °C):  $\delta = 0.14$  (s,  $\text{Ta}_2\text{CSiMe}_3$ ),  $-0.63$  (s,  $\text{CCSiMe}_3$ ), 8.64 (s, CH), 8.73 (d, *ortho*-Protonen von cb);  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 30 °C):  $\delta = 5.6$  ( $\text{Ta}_2\text{CSiMe}_3$ ),  $-0.3$  ( $\text{CCSiMe}_3$ ), 255.0 ( $\text{CCSiMe}_3$ ), 386.5 ( $\text{Ta}_2\text{CSiMe}_3$ ).

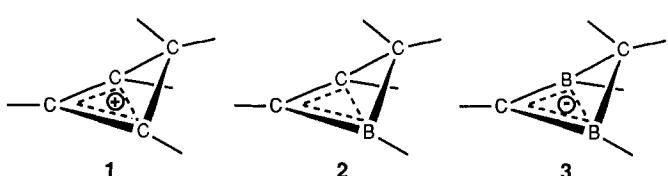
[10] a) R. R. Schrock, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 300, 249; b) *Acc. Chem. Res.* **1986**, 19, 342.

[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<sup>[1]</sup>, für ungeladene wenige<sup>[2]</sup>, die Existenz negativ geladener ist umstritten<sup>[3]</sup>. Wir stellen hier mit den Homodiboriraniden **3** die einfachsten negativ geladenen Homoarene vor und ergänzen damit die Reihe der  $2\pi$ -Homoarene **1**<sup>[1a]</sup> und **2**<sup>[2a]</sup> 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**<sup>[4]</sup> 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.