

[8] F. Sanz, J. J. Daly, *Angew. Chem.* **1972**, *84*, 679; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1972**, *11*, 630; G. Märkl, S. Dietl, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 535.

[9] J. Peterson, *J. Org. Chem.* **1968**, *33*, 780.

[10] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsfrequenzen I*. Thieme, Stuttgart, **1981**, S. 252.

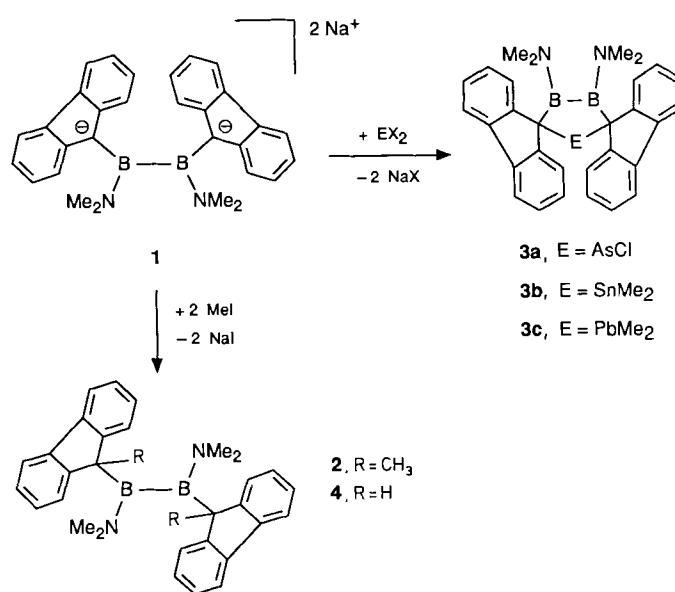
[11] Röntgenstrukturanalyse von **6a**: Raumgruppe  $C2/c$ ,  $a = 22.849(19)$ ,  $b = 10.066(7)$ ,  $c = 25.006(19)$  Å,  $\beta = 126.90(5)^\circ$ ,  $Z = 4$ ,  $V = 4599$  Å $^3$ ; Vierkreisdiffraktometer ( $Mo_K\alpha$ -Strahlung,  $\omega$ -Scan), 2913 beobachtete Reflexe ( $I > 2\sigma$ ), Nichtwasserstoffatome anisotrop, H-Atome (bis auf Methylgruppen) in gefundenen Lagen isotrop verfeinert,  $R = 0.041$ . Eine Verfeinierung in  $Cc$  zeigte starke Korrelation und konvergierte nicht [12].

[12] 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-56771, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

## 1-Hetero-3,4-diborolane und zwei neue Wege zu 1,2-Diboretanen

Von Ralf Littger, Heinrich Nöth\*, Martina Thomann und Matthias Wagner

Das Synthesepotential von borylsubstituierten Alkyllithiumverbindungen (Alkylenboraten) ist bisher kaum erschlossen, obwohl Verbindungen des Typs  $R_2BCH_2Li$ <sup>[1]</sup> und  $(R_2B)_2CHLi$ <sup>[2]</sup> den Zugang zu anderen borylsubstituierten metallorganischen Verbindungen ermöglichen sollten. Eine noch größere Reaktionsvielfalt ist von den (formal) dianionischen 2,3-Diboratabutadienen zu erwarten<sup>[3]</sup>. So müßte sich **1** zum Aufbau neuer Heterocyclen eignen. Tatsächlich erhält man bei Umsetzungen nach Schema 1 nicht nur das Methylderivat **2**, sondern auch die 1-Hetero-3,4-diborolane **3a–c** in guten Ausbeuten.



Schema 1.

Im Falle von **3b** und **3c** treten in den  $^1H$ - und  $^{13}C$ -NMR-Spektren jeweils zwei Signale für die  $NMe_2$ -Gruppen auf, im Falle von **3a** jedoch vier, da die pyramidale  $C_2AsCl$ -Gruppe eine Symmetrierniedrigung bewirkt. In allen Verbindungen liegt daher Rotationshinderung um die B-N-Bindungen vor.

[\*] Prof. Dr. H. Nöth, Dipl.-Chem. R. Littger, Dr. M. Thomann, Dr. M. Wagner  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Meiserstraße 1, W-8000 München 2

Dreizehn Signale für die Fluorenylreste im  $^{13}C$ -NMR-Spektrum von **3b**, **c** sowie ein einziges Signal für die beiden Methylgruppen am Sn- und am Pb-Atom legen für das jeweilige  $B_2C_2E$ -Ringgerüst eine *twist*-Konformation mit  $C_2$ -Symmetrie nahe. Für die Fluorenylreste von **3a** findet man 23 Signale, 3 davon mit doppelter Intensität, d. h. wegen der geringeren Symmetrie zwei nichtäquivalente Fluorenylgruppen. Die  $^{11}B$ -chemischen Verschiebungen von **3a** ( $\delta = 48$ ), **3b** ( $\delta = 48$ ) und **3c** ( $\delta = 50$ ) liegen im erwarteten Bereich<sup>[4]</sup>. Im Falle von **3b** spricht  $\delta(^{119}Sn) = 101.4$  für ein kräftig entschirmtes Sn-Atom mit  $SnC_4$ -Umgebung<sup>[5]</sup>. Da  $\delta(^{119}Sn)$  stark auf die Änderung der Bindungswinkel am Sn-Atom anspricht<sup>[5]</sup>, legt dieser Wert eine erhebliche Abweichung von der idealen Tetraederkonfiguration nahe. Dem entspricht einerseits die „normale“ Kopplungskonstante<sup>[5]</sup> der Kopplung zwischen dem Sn-Atom und den Methyl-C-Atomen,  $^1J(^{119}Sn^{13}C) = 286$  Hz, andererseits die ungewöhnlich kleine Kopplungskonstante der Kopplung zu den endocyclischen C-Atomen (135 Hz).

Die Röntgenstrukturanalyse<sup>[6]</sup> von **3b** belegt, daß dessen NMR-spektroskopisch abgeleitete  $C_2$ -Symmetrie im festen Zustand annähernd erhalten bleibt (Abb. 1). Der verdrillte

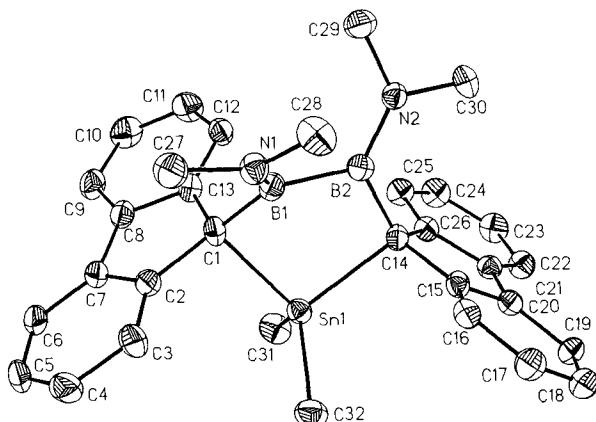


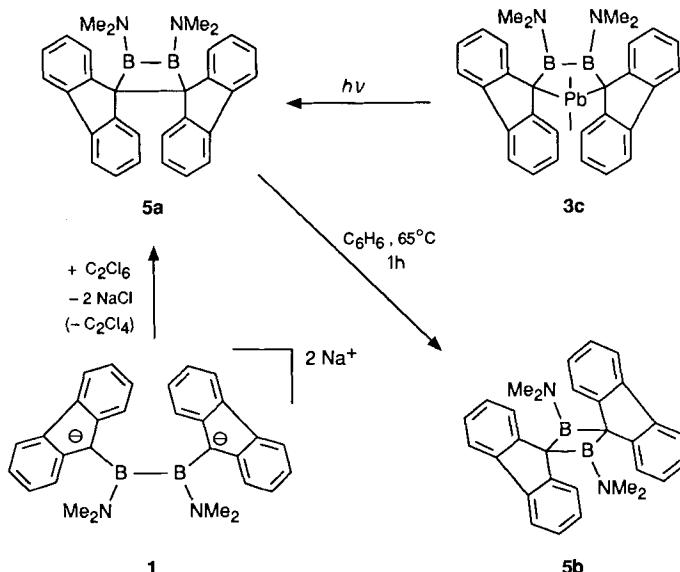
Abb. 1. Struktur von **3b** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] mit Standardabweichungen in Klammern: B1-B2 1.757(9), B1-N1 1.389(8), B2-N2 1.386(6), B1-C1 1.606(8), B2-C14 1.614(9), Sn-C1 2.267(6), Sn-C14 2.225(4), Sn-C31 2.119(7), Sn-C32 2.145(6); B2-B1-N1 123.5(5), B1-B2-N2 124.3(6), N1-B1-C1 122.3(5), N2-B2-C14 119.5(5), B2-B1-C1 114.0(5), B1-B2-C14 116.1(4), Sn-C1-B1 94.9(4), Sn-C14-B2 99.7(3), C31-Sn-C32 114.8(4).

$B_2C_2Sn$ -Fünfring (Ring-C-Atome ober- und unterhalb der  $B_2Sn$ -Ebene) enthält  $Me_2NB$ -Gruppen, deren  $C_2BN$ -Ebenen, wie bei allen elektronenpräzisen Poly(dimethylamino)boranen<sup>[7]</sup>, Orthogonalität anstreben. Der B-B-Abstand in **3b** ist signifikant größer (1.757(9) Å) als in **1** (1.716 Å)<sup>[3a]</sup> und der Neutralverbindung **4** (1.697(4) Å)<sup>[4]</sup>. Die B-C-Abstände sind hingegen in **3b** etwas kürzer (1.606(8), 1.614(9) Å) als in **4** (1.618(3), 1.624(3) Å). Die endocyclischen Sn-C-Bindungen sind im Mittel 0.11 Å länger als die exocyclischen. Dies und der kleine C-Sn-C-Ringinnenwinkel (96.1(2)°) lassen auf Ringspannung schließen.

Im Massenspektrum von **3b** dominiert ein zu  $[SnMe_2]^+$  und  $[fl=B=NMe_2]^+$  ( $fl$  = Fluorenylidien) führender Fragmentierungsweg, der im Sinne einer  $[2+2+2]$ -Cycloreversion zu deuten ist. Ebenfalls unter Eliminierung von  $SnMe_2$  entsteht beim Zerfall von  $M^+$  das 1,2-Diboretan-Kation. Diese Ringkontraktion gelingt jedoch weder durch Thermolyse noch durch Photolyse von **3b**.

Da Pb-C-Bindungen schwächer als Sn-C-Bindungen sind, sollte **3c** einer  $PbMe_2$ -Eliminierung leichter zugänglich sein als **3b** der  $Me_2Sn$ -Abspaltung. In der Tat ist mit **3c** jene Reaktion durchführbar, die sich bei **3b** nur im Massenspek-

trum angedeutet hat: Photochemisch wird aus **3c**  $\text{PbMe}_2$  eliminiert und unter Ringkontraktion das 1,2-Diboretan-Derivat **5a**<sup>[18]</sup> erhalten. Das freigesetzte  $\text{PbMe}_2$  disproportioniert in  $\text{PbMe}_4$  und elementares Blei. Bequemer als durch Photolyse ist **5a** durch die oxidative Kupplung des Dinitrat-Salzes **1** mit  $\text{C}_2\text{Cl}_6$  zugänglich (Schema 2).



Schema 2.

**5a** lagert sich in Benzollösung beim Erwärmen auf 65 °C innerhalb einer Stunde quantitativ in das isomere 1,3-Diboretan-Derivat **5b** um. **5a** entsteht somit unter kinetischer Kontrolle, während **5b** das thermodynamisch stabilere Produkt ist, in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Berechnungen<sup>[19]</sup>. Bei 1,2-Bis(diisopropylamino)-1,2-diboretan findet die entsprechende Umlagerung nicht statt<sup>[81]</sup>. Ob die Umlagerung über radikalische Zwischenstufen, ein intermediäres B-C-Doppelbindungssystem oder einen tetraedrischen Cluster-Übergangszustand verläuft, ist noch nicht geklärt.

### Experimentelles

Die Bezifferung der Fluorenyl-C-Atome bei der Angabe der NMR-spektroskopischen Daten folgt der Numerierung in Abbildung 1.

**2:** Zu einer Lösung von 0.92 g (1.9 mmol) **1** in 20 mL THF gibt man bei  $-30^\circ\text{C}$  0.23 mL (3.8 mmol)  $\text{MeI}$ . Es erfolgt sofort eine Aufhellung der ursprünglich blutroten Lösung. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur (RT), röhrt man 1 h und engt dann die Lösung im Ölumpenvakuum (ÖV) auf 5 mL ein. Die danach vorliegende breiige Suspension wird mit 20 mL Benzol versetzt und unlösliches (hauptsächlich  $\text{NaI}$ ) abzentrifugiert. Nach Entfernen aller Flüchtigen im ÖV wird der breiige Rückstand in 15 mL Pentan gelöst. Bei  $-78^\circ\text{C}$  kristallisiert gelbes **2** (0.53 g, 60 %),  $\text{Fp} = 117\text{--}120^\circ\text{C}$ ;  $\text{C}_{32}\text{H}_{34}\text{B}_2\text{N}_2$  (468.3), korrekte Elementaranalyse;  $^{11}\text{B-NMR}$  (64.16 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C,  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ ):  $\delta = 52$  ( $h_{1/2} = 700$  Hz);  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C, TMS):  $\delta = 7.80$  (m, 6 H), 7.50 (m, 2 H), 7.30 (m, 8 H), 2.69, 1.92 (s, 6 H, s, 6 H;  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.76 (s, 6 H; fl- $\text{CH}_3$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.6 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C, TMS):  $\delta = 155.9$ , 155.8 (C2,13), 141.2 (C7,8), 127.5, 127.1 (C5,10), 125.9, 125.8 (C4,11), 125.0, 124.5 (C3,12), 120.3 (C6,9), 49.2 (C1), 47.2, 38.4 ( $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 29.4 (fl- $\text{CH}_3$ ).

**3a:** Zu einer Lösung von 1.91 g (3.94 mmol) **1** in 15 mL THF werden bei  $-78^\circ\text{C}$  0.71 g (3.92 mmol)  $\text{AsCl}_3$ , gelöst in 10 mL THF, getropft. Nach Auftauen und 12 h Röhren wird von der orangefarbenen Suspension das Lösungsmittel (LM) im ÖV abkondensiert. Der in 20 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommene Rückstand wird durch Zentrifugieren von unlöslichem befreit, das LM im Vakuum entfernt und der nichtflüchtige gelbe Feststoff aus 15 mL Hexan umgefällt. Ausbeute: 1.42 g **3a** (66 %), farbloses Pulver,  $\text{Fp} = 175^\circ\text{C}$  (Zers.);  $\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{AsB}_2\text{ClN}_2$  (548.6), korrekte Elementaranalyse;  $^{11}\text{B-NMR}$  (64.16 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C,  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ ):  $\delta = 48$  ( $h_{1/2} = 850$  Hz);  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C, TMS):  $\delta = 7.89$ , 7.58, 7.30 (m, 5 H, m, 6 H, m, 5 H; aromatische Protonen) 2.97, 2.85, 2.29, 1.96 (s, 3 H, s, 3 H, s, 3 H, s;  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C, TMS):  $\delta = 149.7$ , 145.6, 145.3, 145.2 (C2,13), 140.0, 139.7, 139.2 (C7,8), 128.5, 126.8, 126.7, 126.2, 125.8, 125.7, 125.6, 125.4, 125.1, 123.3 (C3,4,5,10,11,12), 120.8, 120.3, 119.9, 119.8 (C6,9), 61.0, 60.6 (C1), 45.7, 44.9, 41.6, 40.1 ( $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ).

**3b:** 1.63 g (3.4 mmol) **1** in 20 mL THF werden bei  $-78^\circ\text{C}$  mit 7.6 mL (3.3 mmol) einer 0.44 M Lösung von  $\text{Me}_2\text{SnCl}_2$  in THF wie bei **3a** umgesetzt. Nach dem Auftauen röhrt man 12 h. Während dieser Zeit bildet sich ein schlecht absitzender Niederschlag, die Lösung bleibt tomatenrot gefärbt. Man zentrifugiert unlösliches ab und entfernt von der Lösung alles Flüchtige im ÖV. Das zurückbleibende rote Harz wird aus 10 mL Hexan umgefällt und liefert ein farbloses Pulver von **3b** (1.75 g, 88 %),  $\text{Fp} = 280\text{--}283^\circ\text{C}$ . Einkristalle von **3b** entstehen bei langsamem Eindunsten einer  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung über Paraffinschnitzeln.  $\text{C}_{32}\text{H}_{34}\text{B}_2\text{N}_2\text{Sn}$  (587.0), korrekte Elementaranalyse;  $^{11}\text{B-NMR}$  (64.16 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C,  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ ):  $\delta = 48$  ( $h_{1/2} = 880$  Hz);  $^{11}\text{Sn-NMR}$  (74.58 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta = 101.4$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C, TMS):  $\delta = 8.04$ , 7.99 (d, 2 H, d, 2 H; H6,9), 7.79, 7.60 (d, 2 H, d, 2 H; H3,12), 7.51, 7.38, 7.34, 7.29 (jeweils pseudo-tr, 2 H; H4,5,10,11), 3.07, 2.26 (s, 6 H, s, 6 H;  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ),  $-0.63$  (s, 2  $J^{(117/119)\text{Sn},\text{H}} = 48$  Hz, 6 H;  $\text{Sn}(\text{CH}_3)_2$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C, TMS):  $\delta = 149.8$ , 148.7 ( $^2J^{(117/119)\text{Sn},\text{C}} = 18$  Hz,  $^2J^{(117/119)\text{Sn},\text{C}} = 44$  Hz; C2,13), 136.8, 136.6 ( $^3J^{(117/119)\text{Sn},\text{C}} = 16$  Hz,  $^3J^{(117/119)\text{Sn},\text{C}} = 17$  Hz; C7,8), 125.7, 125.3 ( $^4J^{(117/119)\text{Sn},\text{C}} = 11$  Hz,  $^4J^{(117/119)\text{Sn},\text{C}}$  nicht aufgelöst; C4,11), 124.6, 121.9 ( $^3J^{(117/119)\text{Sn},\text{C}} = 15$  Hz,  $^3J^{(117/119)\text{Sn},\text{C}} = 17$  Hz; C3,12), 122.4 ( $^5J^{(117/119)\text{Sn},\text{C}}$  nicht aufgelöst; C5,10), 120.1, 120.0 ( $^4J^{(117/119)\text{Sn},\text{C}}$  jeweils nicht aufgelöst; C6,9), 56.3 ( $^4J^{(117/119)\text{Sn},\text{C}} = 135$  Hz; C1,14), 44.8, 42.2 ( $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ),  $-6.9$  ( $^1J^{(117/119)\text{Sn},\text{C}} = 286$ , 274 Hz;  $\text{Sn}(\text{CH}_3)_2$ ).

**3c:** Zu einer Suspension von 6.66 g (16.8 mmol)  $\text{Me}_2\text{PbBr}_2$  in 40 mL THF wird eine Lösung von 8.13 g (16.8 mmol) **1** in 50 mL THF bei  $-78^\circ\text{C}$  unter Röhren und Lichtausschluß getropft. Aufarbeitung wie bei **3b**. Ausbeute: 8.85 g **3c** (78 %) als intensiv gelbes Pulver,  $\text{Fp} = 110^\circ\text{C}$  (Zers.);  $\text{C}_{32}\text{H}_{34}\text{B}_2\text{N}_2\text{Pb}$  (675.5), korrekte Elementaranalyse; UV/VIS ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ):  $\lambda_{\text{max}}[\text{nm}] = 276$ , 295, 366;  $^{11}\text{B-NMR}$  (64.16 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C,  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ ):  $\delta = 50$  ( $h_{1/2} = 930$  Hz);  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C, TMS):  $\delta = 8.03$ , 7.96 (d, 2 H, d, 2 H; H6,9), 7.92, 7.60 (d, 2 H, d, 2 H; H3,12), 7.54, 7.33 (jeweils pseudo-t, 2 H, 2 H; H4,11), 7.25, 7.21 (jeweils pseudo-tr, 2 H, 2 H; H5,10), 2.76, 2.09 (s, 6 H, s, 6 H;  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ),  $-0.01$  (s, 2  $J^{(207)\text{Pb},\text{H}} = 35$  Hz, 6 H;  $\text{Pb}(\text{CH}_3)_2$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.6 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C, TMS):  $\delta = 149.7$ , 149.0 ( $^2J^{(207)\text{Pb},\text{C}} = 19$  Hz,  $^2J^{(207)\text{Pb},\text{C}} = 62$  Hz; C2,13), 137.0, 136.7 ( $^3J^{(207)\text{Pb},\text{C}} = 30$  Hz,  $^3J^{(207)\text{Pb},\text{C}} = 26$  Hz; C7,8), 125.9, 125.6 ( $^4J^{(207)\text{Pb},\text{C}} = 23$  Hz,  $^4J^{(207)\text{Pb},\text{C}} = 19$  Hz; C4,11), 124.8, 122.3 ( $^3J^{(207)\text{Pb},\text{C}} = 31$  Hz,  $^3J^{(207)\text{Pb},\text{C}} = 34$  Hz; C3,12), 123.1, 122.9 ( $^5J^{(207)\text{Pb},\text{C}} = 28$  Hz,  $^5J^{(207)\text{Pb},\text{C}} = 22$  Hz; C5,10), 120.5, 120.4 ( $^4J^{(207)\text{Pb},\text{C}} = 15$  Hz,  $^4J^{(207)\text{Pb},\text{C}} = 19$  Hz; C6,9), 68.5 ( $^1J^{(207)\text{Pb},\text{C}}$  nicht aufgelöst; C1), 44.2, 42.0 ( $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 12.0 ( $^1J^{(207)\text{Pb},\text{C}} = 8$  Hz;  $\text{Pb}(\text{CH}_3)_2$ ).

**5a:** a) Durch Photolyse von **3c**: Eine Lösung von 0.53 g (0.79 mmol) **3c** in 80 mL Benzol wird in einem zylindrischen Quarzgefäß durch Kühlen mit einem mit Isopropanol-Trockeneis beschickten fingerförmigen Innenkühler zum Erstarren gebracht. Danach setzt man das Reaktionsgefäß dem Sonnenlicht aus und lässt den Ansatz in 2 h auftauen. Während dieser Zeit bildet sich ein schwarzer Bleispiegel, wobei die gelbe Farbe von **3c** vollständig verschwindet. Anschließend frittet man über eine G4-Fritte ab und verflüchtigt Benzol und  $\text{PbMe}_4$  im ÖV. Das schwach rosaarbene **5a** wird durch Umfällen aus Hexan analysenrein gewonnen. Titration der abgeschiedenen Bleimenge liefert 90 % der Theorie. Ausbeute: 0.18 g **5a** (51 %). b) Durch oxidative Kupplung von **1** mit Hexachlorethan: 2.75 g (5.68 mmol) **1** werden in 70 mL Benzol suspendiert und bei RT und unter Röhren in 10 min mit einer Lösung von 1.34 g (5.66 mmol) Hexachlorethan in 20 mL Benzol versetzt. Danach liegt kein unlösliches **1** mehr vor. Von der klaren, rotbrauen Lösung entfernt man alles Flüchtige im ÖV, suspendiert den Rückstand in wenig Benzol und zentrifugiert vom schleimigen Niederschlag ab. Von der Lösung wird das Benzol im ÖV entfernt und der feste Rückstand aus 5–10 mL Hexan umgelöst. Ausbeute: 1.0 g **5a** (42 %), farbloses Pulver,  $\text{Fp} = 159\text{--}161^\circ\text{C}$ . (Die unter a) und b) beschriebenen Umsetzungen verlaufen quantitativ; die mäßigen Ausbeuten an **5a** gehen auf die beträchtliche Löslichkeit von **5a** in Hexan zurück.)  $\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{B}_2\text{N}_2$  (438.2), korrekte Elementaranalyse;  $^{11}\text{B-NMR}$  (64.16 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C,  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ ):  $\delta = 49$  ( $h_{1/2} = 820$  Hz);  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C, TMS):  $\delta = 7.77$ , 7.67, 7.12 (m, 4 H, m, 4 H, m, 8 H; aromatische Protonen), 2.65, 1.86 (s, 6 H, s, 6 H;  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.6 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C, TMS):  $\delta = 148.5$ , 140.6 (C2,7), 126.1, 125.6, 124.5, 120.3 (C3,4,5,6), 62.0 (C1), 43.9, 39.2 ( $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ).

**5b:** 0.37 g (0.84 mmol) **5a** werden in 15 mL Benzol gelöst. Die rote Lösung wird unter Röhren 1 h bei  $65^\circ\text{C}$  gehalten. Noch in der Wärme fällt ein Teil von **5b** als farbloses Pulver aus. Man läßt auf RT abkühlen, engt die farblos gewordene Lösung auf ein Drittel ihres Volumens ein und filtriert unlösliches **5b** mit einer G3-Fritte ab. Nach Waschen mit einigen Tropfen Benzol liegt **5b** als farbloses Pulver vor; Ausbeute: 0.23 g (62 %),  $\text{Fp} = 245\text{--}246^\circ\text{C}$ ;  $\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{B}_2\text{N}_2$  (438.2), korrekte Elementaranalyse;  $^{11}\text{B-NMR}$  (64.16 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C,  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ ):  $\delta = 46$  ( $h_{1/2} = 490$  Hz);  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C, TMS):  $\delta = 8.02$ , 7.40 (m, 8 H, m, 8 H; aromatische Protonen), 1.79 (s, 12 H;  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C, TMS):  $\delta = 150.7$  (C2), 139.7 (C7), 126.3 (C3), 123.7, 123.2 (C4,5), 120.2 (C6), 38.8 ( $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), Signal von C1 nicht beobachtet.

Eingegangen am 3. September 1992 [Z 5552]

[1] a) M. W. Rathke, R. Kow, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 6854–6855; b) M. P. Cooke, Jr., R. K. Widener, *ibid.* **1987**, *109*, 931–933.

[2] a) M. V. Garad, J. W. Wilson, *J. Chem. Res. (S)* **1982**, 132–133; b) D. S. Matteson, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 3196–3197; c) B. Ederer, *Dissertation*, Universität München, **1991**.

[3] a) H. Nöth, M. Thomann, M. Wagner, *Chem. Commun.*, im Druck; b) G. Herberich, B. Heßner, M. Hostalek, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 637–638; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 642–643; c) M. Pilz, J. Allwohn, P. Willershausen, W. Massa, A. Berndt, *ibid.* **1990**, *102*, 1085–1087 bzw. **1990**, *29*, 1030.

[4] H. Nöth, M. Wagner, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1963–1972.

[5] B. Wrackmeyer, *Annu. Rep. NMR-Spectrosc.* **1985**, *16*.

[6] Kristallstrukturanalyse von **3b** · 0.5CH<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>: triklin,  $a = 11.959(5)$ ,  $b = 14.955(5)$ ,  $c = 18.250(6)$  Å,  $\alpha = 94.05(3)$ ,  $\beta = 106.94(3)$ ,  $\gamma = 100.73(3)$ °,  $V = 3041(2)$  Å<sup>3</sup>, Raumgruppe P1 (Int. Tab. Nr. 2),  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.375$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu = 9.54$  cm<sup>-1</sup>, Mo<sub>K</sub>-Strahlung, Graphit-Monochromator, Messungen bei 20 °C. Kristallgröße: 0.44 × 0.2 × 0.15 mm. Scanbreite/Untergrund: 1.8/0.5,  $2\theta$ -Bereich: 3–49° in  $h$ ,  $\pm k$ ,  $\pm l$ , 9567 unabhängige Reflexe, davon 7628 mit  $F \geq 3\sigma(F_0)$ , empirische Absorptionskorrektur ( $\Psi$ -Scans), Strukturlösung mit direkten Methoden (SHELXTL-Programmsystem). Verfeinerung von 881 Variablen,  $R = 0.0524$ ,  $R_w = 0.0647$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56670, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[7] a) D. Loderer, *Dissertation*, Universität München, **1990**; b) M. Wagner, *Dissertation*, Universität München, **1992**.

[8] A. Krämer, J.-K. Uhm, S. E. Garner, H. Pritzlow, W. Siebert, *Z. Naturforsch. B* **1990**, *45*, 1019–1021.

[9] K. Krogh-Jespersen, D. Cremer, J. D. Dill, J. A. Pople, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2589–2594.

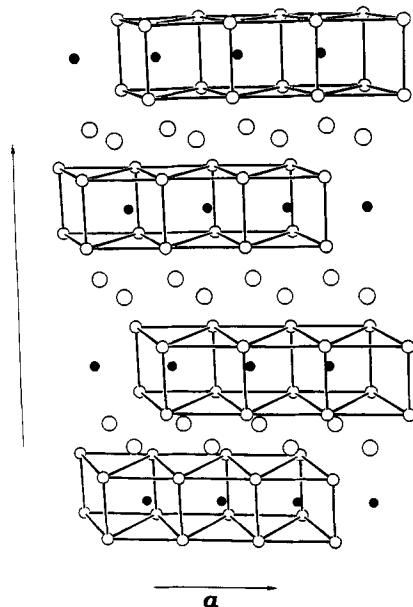


Abb. 1. Schematische Darstellung der Struktur von NaNbO<sub>2</sub>. Die Schichtstruktur besteht aus einer hexagonalen Anordnung von Niobatomen (gefüllte Kreise), die von hexagonalen Anordnungen von Sauerstoffatomen (kleine leere Kreise) sandwichartig umgeben sind. Die Niobatome sind trigonal-prismatisch von den Sauerstoffatomen umgeben. Die Natriumatome (große leere Kreise) befinden sich auf Oktaederplätzen zwischen den Sauerstoff-Niob-Sauerstoff-Schichten.

## Supraleitung und Phasentrennung in Na<sub>x</sub>NbO<sub>2</sub> ( $x < 1$ )\*\*

Von Maria A. Rzeznik, Margret J. Geselbracht, Mark S. Thompson und Angelica M. Stacy\*

Die Supraleiter mit den höchsten bekannten Sprungtemperaturen  $T_c$  sind Kupferoxide mit starker kovalenter Bindung zwischen den Kupfer- und Sauerstoffatomen innerhalb von Schichten und ohne Kupfer-Sauerstoff-Bindungen zwischen diesen Schichten. Das Vorherrschen von Schichtstrukturen bei den Kupferoxid-Supraleitern bewog uns, nach weiteren oxidischen Supraleitern mit anisotropen Strukturen zu suchen. Wir berichteten kürzlich, daß die aus Schichten aufgebaute Phase Li<sub>x</sub>NbO<sub>2</sub> ( $x \approx 0.5$ ) unterhalb 5.5 K Supraleitung zeigt<sup>[1]</sup>. Diese Phase hat eine hexagonale Struktur, die sich analog zu der von MoS<sub>2</sub> aus (NbO<sub>2</sub>)<sub>n</sub><sup>+</sup>-Schichten von kantenverknüpften trigonalen NbO<sub>6</sub>-Prismen zusammensetzt; die Lithiumatome besetzen einen Teil der Oktaederlücken zwischen den Schichten<sup>[2]</sup>. NaNbO<sub>2</sub><sup>[3]</sup> ist isostrukturrell zu LiNbO<sub>2</sub> (Abb. 1). Wir fanden nun, daß Na<sub>x</sub>NbO<sub>2</sub> ein Supraleiter ist und daß der Natriumgehalt dieses Niobats nicht kontinuierlich verändert werden kann.

Natriumarme Proben von Na<sub>x</sub>NbO<sub>2</sub> wurden durch partielle Desintercalation von NaNbO<sub>2</sub> hergestellt. Reines NaNbO<sub>2</sub> erhielten wir aus Natriummétall und NbO<sub>2</sub> im Verhältnis 1:1 in einer geschlossenen Tantalampulle. Danach

[\*] Prof. Dr. A. M. Stacy, M. A. Rzeznik, Dr. M. J. Geselbracht  
Department of Chemistry  
University of California, Berkeley, CA 94720 (USA)

Dr. M. S. Thompson  
Raychem Corporation, Menlo Park, CA 94025 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Electric Power and Research Institute (Vertrag RP8009-19), vom Direktor des Office of Basic Energy Research, des Office of Basic Energy Sciences der Materials Science Division of the United States Department of Energy (Vertrag DE-AC03-76SF0009) sowie von Raychem gefördert. A.M.S. dankt der Alfred P. Sloan und der Camille and Henry Dreyfus Foundation für ihre Unterstützung.

wurden Produkte der Sollzusammensetzung Na<sub>0.90</sub>NbO<sub>2</sub>, Na<sub>0.80</sub>NbO<sub>2</sub>, Na<sub>0.70</sub>NbO<sub>2</sub> und Na<sub>0.65</sub>NbO<sub>2</sub> durch Reaktion von NaNbO<sub>2</sub> mit I<sub>2</sub> in Acetonitril bei 298 K dargestellt. Wie in Tabelle 1 gezeigt, ergaben Analysen des Na:Nb-Verhältnisses der Produkte durch Atomemissionsspektroskopie mit induktiv gekoppelter Plasmaanregung (AES-ICP) Werte für  $x$ , die maximal um 10% von den Sollwerten abweichen.

Tabelle 1. Zusammensetzung und Gitterkonstanten [Å] von Na<sub>x</sub>NbO<sub>2</sub>.

Probe	Zusammensetzung [a]	Phase I		Phase II	
		<i>a</i>	<i>c</i>	<i>a</i>	<i>c</i>
NaNbO <sub>2</sub>	Na <sub>1.1</sub> NbO <sub>2</sub>	2.949(2)	11.556(2)	–	–
Na <sub>0.90</sub> NbO <sub>2</sub>	Na <sub>0.92</sub> NbO <sub>2</sub>	2.949(2)	11.657(4)	–	–
Na <sub>0.80</sub> NbO <sub>2</sub>	Na <sub>0.82</sub> NbO <sub>2</sub>	2.949(3)	11.666(3)	2.939(3)	12.005(5)
Na <sub>0.70</sub> NbO <sub>2</sub>	Na <sub>0.68</sub> NbO <sub>2</sub>	2.947(3)	11.699(2)	2.935(3)	11.964(2)
Na <sub>0.65</sub> NbO <sub>2</sub>	Na <sub>0.60</sub> NbO <sub>2</sub>	2.946(3)	11.685(5)	2.932(2)	11.984(1)

[a] Durch AES-ICP ermittelt.

Die Pulver-Röntgenbeugungsdiagramme<sup>[4]</sup> deuten auf eine zu NaNbO<sub>2</sub> isostrukturelle Phase, die in allen natriumärmern Produkten vorhanden ist; wir bezeichnen diese im folgenden als Phase I. Wie Tabelle 1 zu entnehmen, ist die für Phase I erhaltene Gitterkonstante *a* identisch mit der von NaNbO<sub>2</sub>, aber *c* ist um ungefähr 0.1 Å größer. In Proben mit  $x < 0.9$  tritt eine zweite Phase auf, woraus wir schließen, daß die Zusammensetzung Na<sub>0.9</sub>NbO<sub>2</sub> auf einer Phasengrenze liegt.

Eine zweite Phase mit verwandter Struktur wird, wie Abbildung 2 zeigt, bei Proben mit  $x < 0.9$  beobachtet; wir bezeichnen sie als Phase II. Die neuen Reflexe können mit denselben hexagonalen Indices indiziert werden wie die entsprechenden Reflexe im Beugungsdiagramm von Phase I. Legt man diese Zuordnung von Millerschen Indices zugrunde, so ist, wie in Tabelle 1 gezeigt, die Gitterkonstante *a* von Phase II 0.01 Å kleiner als die von NaNbO<sub>2</sub>, und *c* ist um ca. 0.4 Å größer.