

Im Kristall liegt der Cluster 1 auf einer  $C_2$ -Achse der monoklinen Raumgruppe  $C2/c$ <sup>[4]</sup>. Sie verläuft durch das Pd-Atom und das Zentrum der Ethylenbrücke des Diphosphanliganden (Abb. 1). Die Au-Au-Abstände liegen mit 285.2(2) bis 293.5(2) pm im typischen Bereich der Abstände zwischen peripheren Goldatomen, wie sie auch im Homometallcluster  $[(\text{PhMe}_2\text{PAu})_{10}(\text{AuCl})_2\text{Au}]^{3+}$ <sup>[5]</sup> gefunden werden. Die Pd-Au-Abstände (272.2(2) bis 276.7(1) pm) sind dagegen deutlich kürzer und deuten auf stark bindende Wechselwirkungen hin. Sie ähneln den Au-Au-Abständen zum zentralen Goldatom im zuvor erwähnten homometallischen  $\text{Au}_{13}$ -Cluster<sup>[5]</sup>. Nach Minagos<sup>[8, 9]</sup> können die größeren homometallischen Goldcluster, die durch ein zentrales sowie  $n$  periphera Goldatome charakterisiert sind, entsprechend ihrer Topologie einem sphärischen Typ mit  $12n + 18$  Valenzelektronen und einem abgeflachten, toroidalen Typ mit  $12n + 16$  Valenzelektronen zugeordnet werden. Bei den sphärischen Clustern, deren  $n$  periphera Au-Atome näherungsweise auf einer Kugeloberfläche liegen, befinden sich  $10(n + 1)$  nichtbindende Elektronen in den vollbesetzten d-Orbitalen der  $n + 1$  Goldatome;  $2n$  Elektronen sind für die Bindung zu den Liganden der peripheren Goldatome erforderlich. Somit verbleiben acht Elektronen für die Gerüstbindungen zwischen den Metallatomen. Sie befinden sich in vier bindenden Cluster-MOs, während bei den toroidalen Clustern sechs bindende MOs resultieren. Der Cluster 1 gehört zum Typ der sphärischen Cluster. Er ist mit ebenfalls  $12n + 18 = 162$  Valenzelektronen isoelektronisch mit  $[(\text{PhMe}_2\text{PAu})_{10}(\text{AuCl})_2\text{Au}]^{3+}$ <sup>[5]</sup> und verfügt über acht bindende Gerüstelektronen, die von den acht Gold(0)-Zentren des  $[\text{Au}_{12}]^{4+}$ -Gerüsts zur Verfügung gestellt werden.

## *Experimentelles*

1: 491 mg (0.8 mmol) [(dppe)Pd(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] werden zunächst mit 423 mg (0.8 mmol) [Ph<sub>3</sub>PAuN<sub>3</sub>] in 70 mL frisch destilliertem THF 2 h unter Röhren und einem schwachen N<sub>2</sub>-Strom mit einer Quecksilberdampf-Hochdrucklampe bei Raumtemperatur bestrahlt. Die Lösung färbt sich dabei tiefrot. Anschließend gibt man zur Reaktionslösung noch 410 mg (0.8 mmol) [Ph<sub>3</sub>PAuCl] und bestrahlt noch 1 h. Danach wird die Lösungsmittel im Vakuum vollständig abgezogen, der Rückstand in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgenommen und über eine Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Säule chromatographiert. Mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/THF (1:1) läßt sich eine rote Fraktion abtrennen. Diese wird bis zur Trockne eingeengt und mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wieder aufgenommen. Nach Überschichten der Lösung mit Düsopropylether bilden sich innerhalb 14 Tagen bei 0 °C tiefrote, säulenförmige Kristalle von I in etwa 15 % Ausbeute, die vermutlich Solvatomoleküle enthalten und daher außerhalb der Mutterlauge rasch verwittern. Die Anwesenheit von Pd wird durch energiedispersive Röntgenmikroanalyse nachgewiesen. FAB-MS: *m/z* (%): 4548.2 (15) [M<sup>+</sup> - Cl], 4285.3 (30) [M<sup>+</sup> - Cl - PPh<sub>3</sub>], 4088.8 (100) [M<sup>+</sup> - Cl - PPh<sub>3</sub> - Au], 4054.0 (40) [M<sup>+</sup> - 2Cl - PPh<sub>3</sub> - Au], 3792.5 (35) [M<sup>+</sup> - 2Cl - 2PPh<sub>3</sub> - Au]. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (32.39 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, -30 °C, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>): δ = 65.05 (PPh<sub>3</sub>), 28.74 (dppe).

2: Vorgehensweise wie bei der Synthese von **1**; anstelle von  $[(dppe)Pd(N_3)_2]$  wird jedoch  $[(Ph_3P)_2Pd(N_3)_2]$  eingesetzt. Es ergeben sich tiefrote, luftstabile Kristalle in etwa 10% Ausbeute. FAB-MS:  $m/z$  (%): 4673.8 (15)  $[M^+ - Cl]$ , 4215.5 (40)  $[M^+ - Cl - PPh_3 - Au]$ , 4177.5 (100)  $[M^+ - 2Cl - PPh_3 - Au]$ , 3916.8 (80)  $[M^+ - 2Cl - 2PPh_3 - Au]$ , 3721.7 (50)  $[M^+ - 2Cl - 2PPh_3 - 2Au]$ , 3685.3 (35)  $[M^+ - 3Cl - 2PPh_3 - 2Au]$ , 3421.2 (20)  $[M^+ - 3Cl - 3PPh_3 - 2Au]$ .

Eingegangen am 19. August 1993 [Z 6299]

[1] G. Beuter, A. Brodbeck, M. Holzer, S. Maier, J. Strähle, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *616*, 27–34.

[2] M. Holzer, J. Strähle, G. Baum, D. Fenske, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.

[3] M. Breuer, J. Strähle, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 1564–1574.

[4] Kristalldaten für 1:  $C2/c$ ,  $a = 2953.8(8)$ ,  $b = 1862.4(3)$ ,  $c = 2921.8(6)$  Å,  $\beta = 107.85(2)^\circ$ ,  $Z = 4$ ,  $R = 0.058$  für 6928 unabhängige Reflexe mit  $I > 3\sigma(I)$  und 383 verfeinerte Parameter (Enraf–Nonius–CAD4–Diffraktometer, SDP–Plus, Mo $K\alpha$ –Strahlung,  $\omega$ –Scans,  $3^\circ \leq \theta \leq 26^\circ$ ). Empirische Absorptionskorrektur, Lösung der Struktur mit Direkten Methoden (SHELXS 86 [10]), Verfeinerung (SDP [11]) mit anisotropen Temperaturparametern für die Metall-, Cl- und P–Atome; H–Atome wurden nicht berücksichtigt. Die in einer abschließenden Differenz–Fourier–Synthese verbleibende Restelektronendichte konnte keinem Solvatmolekül zugeordnet werden. Eine probeweise Verfeinerung mit einem Au–Atom im Clusterzentrum verschlechterte den  $R$ –Wert auf 0.071, und der

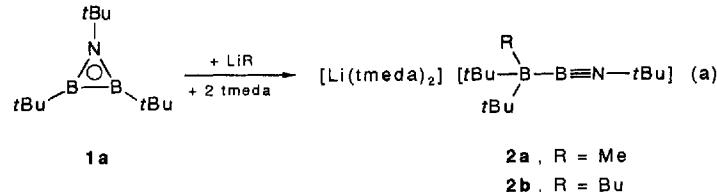
isotrope Temperaturfaktor vergrößerte sich von  $2.15 \times 10^4$  auf  $6.72 \times 10^4 \text{ pm}^2$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturerforschung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57681 angefordert werden.

- [5] C. E. Bryant, B. R. C. Theobald, J. W. White, L. K. Bell, D. M. P. Mingos, A. J. Welch, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 201–202.
- [6] L. N. Ito, B. J. Johnson, A. M. Mueting, L. H. Pignolet, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 2026–2028.
- [7] L. N. Ito, A. M. P. Felicissimo, L. H. Pignolet, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 988–994.
- [8] D. M. P. Mingos, *Polyhedron* **1984**, *3*, 1289–1297.
- [9] D. M. P. Mingos, D. J. Wales, *Introduction to Cluster Chemistry*, Prentice-Hall, London, **1990**.
- [10] G. M. Sheldrick, SHELXS 86, Fortran-Programm zur Bestimmung von Kristallstrukturen, Göttingen, **1986**.
- [11] B. A. Frenz and Fa. Enraf-Nonius, Structure Determination Package VAXSDP, Version 3.0, **1986**.
- [12] E. Keller, SCHAKAL, Fortran-Programm zur Darstellung von Kristallstrukturen, Freiburg, **1986**.

### (Iminoboryl)borate $[(t\text{BuN}\equiv\text{B})\text{B}t\text{Bu}_2\text{R}]^-$ aus dem Azadiboriridin $\text{NB}_2t\text{Bu}_3$ ( $\text{R} = \text{Me, Bu}$ )

Ellen Eversheim, Ulli Englert, Roland Boese  
und Peter Paetzold\*

Das Azadiboriridin  $NB_2tBu_3$  **1a** reagiert mit  $CO^{[1]}$  und  $BH_3^{[2]}$  an der B-B-Bindung zu unerwarteten Produkten. Wir haben jetzt **1a** mit den Alkylolithiumverbindungen  $LiMe$  und  $LiBu$  in Gegenwart von  $N,N,N',N'$ -Tetramethylethylendiamin (tmeda) umgesetzt und eine unter Umlagerung einer  $tBu$ -Gruppe verlaufende Öffnung einer B-N-Ringbindung beobachtet [Gl. (a)].



Für die Konstitution der farblosen, festen Produkte **2a**, **b** ist typisch, daß das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signal von **1a** ( $\delta = 51.9$ ) durch zwei stark hochfeldverschobene Signale bei  $\delta = 17.7, -15.9$  (**2a**) bzw.  $\delta = 16.3, -13.4$  (**2b**) ersetzt ist, während die  $\text{B}-t\text{Bu}$ -Gruppen gemäß  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum äquivalent bleiben. Die Kristallstrukturanalyse von **2b** (Abb. 1)<sup>[31]</sup> beweist, daß im Anion ein zwei- und ein vierfach koordiniertes Boratom aneinander gebunden sind, wobei ihr Abstand (1.725 Å) im Bereich von B-B-Einfachbindungen liegt, und daß eine B-N-Dreifachbindung mit einer für Iminoborane typischen Länge (1.250 Å)<sup>[4]</sup> vorhanden ist. Die Atomkette B1-B2-N1-C9 weicht dementsprechend nur wenig von der Linearität ab.

Die Anionen **2** sind isoelektronisch mit Alkinylboraten vom Typ  $[R_3B-C\equiv CR]^-$ . Man kann sie aber auch als Addukte der Lewis-Säuren  $BR_2Bu_2$  an das Anion  $B\equiv N^+Bu^-$  auffassen, das

[\*] Prof. Dr. P. Paetzold, E. Eversheim, Dr. U. Englert  
 Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule  
 Templergraben 55, D-52056 Aachen  
 Telefax: Int. + 241/8888-288  
 Priv.-Doz. Dr. R. Boese  
 Institut für Anorganische Chemie der Universität-Gesamthochschule

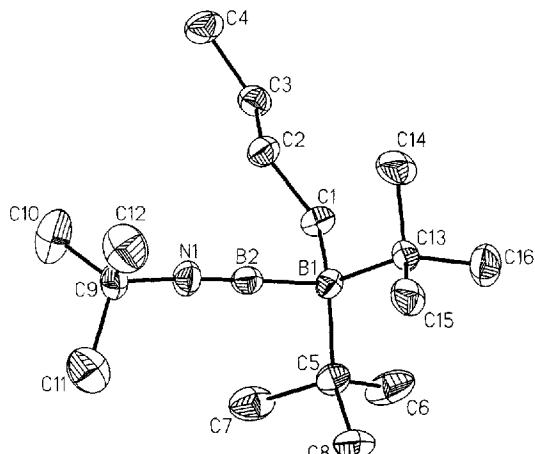
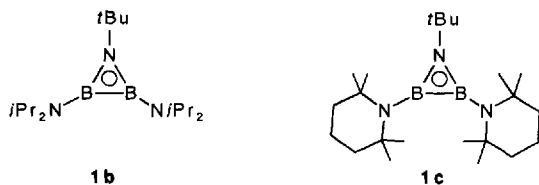


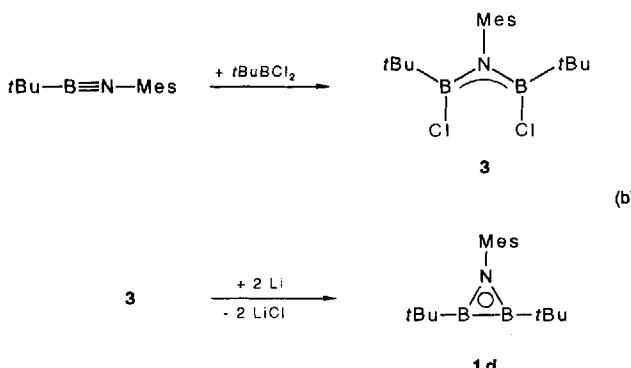
Abb. 1. Struktur des Anions von **2b** im Kristall. Ausgewählte Abstände [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ]: B1-B2 1.725(5), B2-N1 1.250(5), N1-C5 1.473(4), B1-C1 1.679(5), B1-C5 1.710(5), B1-C13 1.707(5); B1-B2-N1 178.7(3), B2-N1-C9 174.7(3), C1-B1-B2 108.5(3), C5-B1-B2 107.7(3), C13-B1-B2 116.2(3).

mit *tert*-Butylisocyanid  $\text{C}\equiv\text{N}t\text{Bu}$  isoelektronisch ist. Wir vermuten, daß  $\text{BN}t\text{Bu}^-$  vermöge des freien Elektronenpaares am B-Atom ein starker  $\sigma$ -Donor und vermöge der Nitrilium-Gruppierung ein starker  $\pi$ -Acceptor ist, also insgesamt eine hohe Komplexbildungstendenz aufweist. Wir haben versucht, die Borane  $\text{BR}t\text{Bu}_2$  mit Lewis-Basen wie Pyridin in Gegenwart koordinativ ungesättigter Übergangsmetallkomplexe aus **2** abzuspalten, um so das vermutlich recht reaktive Anion  $\text{BN}t\text{Bu}^-$  abzufangen, bisher jedoch vergebens.

Wir hatten die Ringöffnung nach Gleichung (a), bei der am Atom B1 ein sterisch überladenes Zentrum geschaffen wird, nicht erwartet. Die Struktur von **1a** im Kristall, aus der wir dessen unerwartete Reaktionsweisen<sup>[1, 2]</sup> hatten ableiten wollen, ließ sich wegen Fehlordnung nicht bestimmen<sup>[5]</sup>. Die Azadiboriridine **1b** und **1c** mit B-gebundenen Aminogruppen, deren



Struktur im Kristall bekannt ist<sup>[6, 7]</sup>, reagieren aufgrund der unterschiedlichen elektronischen Verhältnisse nicht so ungewöhnlich wie **1a**. Wir waren daher bemüht, ein Triorganooazadi-



boriridin herzustellen, das aufgrund großen sterischen Anspruchs seiner Liganden ähnlich wie **1a** nicht rasch zum *nido*-Diazahexaboran<sup>[8]</sup> dimerisieren und im Gegensatz zu **1a** fehlordnungsfrei kristallisieren sollte. Dies gelang nach Gleichung (b) durch Chloroborierung des bekannten Iminoborans  $t\text{BuB}\equiv\text{NMes}$ <sup>[9]</sup> (Mes = 2,4,6-Me<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>) mit  $t\text{BuBCl}_2$  zu **3** und Ringschluß zu **1d** in einer Hetero-Wurtz-Synthese.

Die Kristallstrukturanalyse (Abb. 2)<sup>[10]</sup> zeigt, daß der B-B-Abstand in **1d** 1.588  $\text{\AA}$  beträgt, also eine besonders kurze B-B-Bindung vorliegt, die gut zu den ebenfalls besonders kurzen

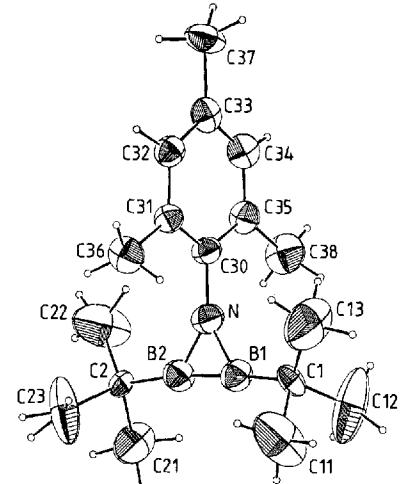
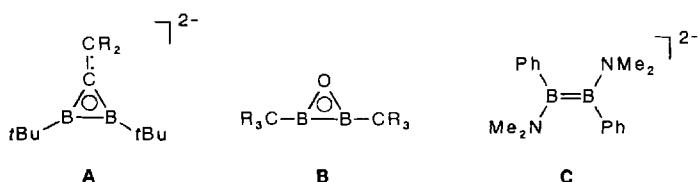


Abb. 2. Struktur von **1d** im Kristall. Ausgewählte Abstände [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ]: B1-B2 1.558(9), B1-N 1.373(6), B2-N 1.356(6), B1-C1 1.483(7), B2-C2 1.482(7), N-C30 1.398(5); B1-N-B2 69.6(4), N-B1-B2 54.7(3), N-B2-B1 55.7(3), C1-B1-B2 176.0(4), C2-B2-B1 172.3(5).

B-B-Bindungen in den Vergleichsverbindungen **A** (1.58  $\text{\AA}$ )<sup>[11]</sup>, **B** (1.60  $\text{\AA}$ )<sup>[12]</sup> ( $\text{R} = \text{SiMe}_3$ ), **C** (1.631  $\text{\AA}$ )<sup>[13]</sup> oder in den beiden 2,3-Diaminoazadiboriridinen **1b** (1.604  $\text{\AA}$ )<sup>[6]</sup> und **1c** (1.610  $\text{\AA}$ )<sup>[7]</sup>



paßt. Die B-N-Bindungen von **1d** sind mit 1.373 und 1.356  $\text{\AA}$  ebenfalls kurz, ebenso die B-C-Bindungen mit 1.483 und 1.482  $\text{\AA}$ . Alle diese Abstände in **1d** erinnern an entsprechende Strukturparameter des isoelektronischen Tri-*tert*-butylcyclopropenyl-Kations  $\text{C}_3t\text{Bu}_3^+$  mit seinem kurzen C-C-Ringabstand von 1.372  $\text{\AA}$  und den ebenfalls kurzen C-C-Abständen von 1.485 und 1.489  $\text{\AA}$  zwischen dem Ring und den *tert*-Bu-Gruppen<sup>[14]</sup>. Die Kette C1-B1-B2-C2 im Molekül **1d** ist mit Winkeln von 176.0 und 172.3° an B1 bzw. B2 weitgehend linear. Dies und der kurze B-B-Abstand legen einen Vergleich mit der ähnlichen Struktur des Oxadiborirans **B** nahe. Ab-initio-Rechnungen an Dreiringen mit den Ringgliedern BH, BH und Y zeigen für die Reihe Y = BH, CH<sub>2</sub>, NH, O eine zunehmende Verkürzung des B-B-Abstands und eine zunehmende Linearisierung der Kette H-B-B-H an. Dies wurde mit einem speziellen Bindungsmodell („ $\sigma$ -bridged- $\pi$  bonding“) erklärt<sup>[15]</sup>. Die B-B-Einfachbindungs-länge berechnet sich für die hypothetische Stammverbin-

dung  $H_2B\text{-BH}_2$  zu  $1.71\text{ \AA}$ , die B-B-Doppelbindungsänge für  $HB\text{=BH}$  zu  $1.51\text{ \AA}$ ,<sup>[16]</sup> so daß der B-B-Abstand in **1d** für starke Doppelbindungsanteile spricht.

Versuche im NMR-Rohr haben gezeigt, daß **1d** mit CO,  $BH_3$  und LiR ebenso reagiert wie **1a**. Vermutlich ist die Struktur von **1a** der von **1d** eng verwandt. Aufzuklären, wie die Besonderheiten der Reaktivität der Triorganooazadiboriridine mit den Besonderheiten ihrer Struktur zusammenhängen, halten wir für eine lohnende Aufgabe.

### Experimentelles

**2a:** Zu einer Lösung von  $1.07\text{ g}$  **1a** ( $5.17\text{ mmol}$ ) und  $1.6\text{ mL}$  tmeida in  $10\text{ mL}$  THF tropft man bei  $-78^\circ\text{C}$   $3.20\text{ mL}$  einer  $1.6\text{ M}$  Lösung von Methylolithium in Diethylether. Man röhrt  $30\text{ min}$  bei Raumtemperatur, entfernt alles Flüchtige im Vakuum ( $25^\circ\text{C}/1\text{ Torr}$ ) und nimmt den Rückstand in Ether auf. Bei  $-30^\circ\text{C}$  kristallisieren  $2.03\text{ g}$  (84%) **2a**.

NMR-Spektren in  $[D_6]\text{THF}$  bei  $25^\circ\text{C}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  ( $499.843\text{ MHz}$ , TMS):  $\delta = -0.59$  (q,  $^2J(\text{HB}) = 3.3\text{ Hz}$ ; BMe),  $0.75$  (q,  $^3J(\text{HB}) = 2.8\text{ Hz}$ ;  $tBu_2$ ),  $1.13$  (s;  $NBu$ ),  $2.14$  (s;  $4\text{ NMe}_2$ ),  $2.29$  (s;  $4\text{ NCH}_2$ );  $^{11}\text{B-NMR}$  ( $150.364\text{ MHz}$ ,  $Et_2O\text{-BF}_3$ ):  $\delta = -15.9$ ,  $17.7$  (2s, 1:1);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $125.697\text{ MHz}$ , TMS):  $\delta = 31.1$  (q; BMe),  $34.8$ ,  $36.1$  (2q;  $tBu$ ),  $46.0$  (q; NMe),  $50.6$  (s; NC),  $58.7$  (t; NCH<sub>2</sub>).

**2b:** Ebenso erhält man aus  $0.99\text{ g}$  **1a** ( $4.78\text{ mmol}$ ) und  $3.00\text{ mL}$   $1.6\text{ M}$  BuLi in Hexan  $1.88\text{ g}$  (78%) **2b**.

NMR-Spektren (wie **2a**);  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = -0.01$  (t/q,  $^3J(\text{HH}) = 7.9\text{ Hz}$ ,  $^2J(\text{HB}) = 4.3\text{ Hz}$ ;  $BCH_2$ ),  $0.75$  (q,  $^3J(\text{HB}) = 2.4\text{ Hz}$ ;  $tBu_2$ ),  $1.10$  (t,  $^3J = 7.0\text{ Hz}$ ;  $Me(\text{Bu})_2$ ),  $1.13$  (s;  $NBu$ ),  $1.26$ ,  $1.38$  (2m;  $CH_2(\text{Bu})_2$ ),  $2.14$  (s; NMe),  $2.30$  (s; NCH<sub>2</sub>);  $^{11}\text{B-NMR}$ :  $\delta = -13.4$ ,  $16.3$  (2s, 1:1);  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 15.5$  (q;  $Me(\text{Bu})_2$ ),  $28.1$ ,  $28.8$  (2t;  $CH_2(\text{Bu})_2$ ),  $35.1$ ,  $36.1$  (2q;  $tBu$ ),  $46.4$  (q; NMe),  $50.2$  (s; NC),  $58.6$  (t; NCH<sub>2</sub>).

**3:** Aus  $5.78\text{ g}$   $Cl(\text{Bu})\text{B=N(Mes)SiMe}_3$  ( $18.7\text{ mmol}$ ) gewinnt man durch Gasphasenthermolyse das Iminoboran  $tBuB\equiv\text{NMe}$  [9], das man mit  $5\text{ mL}$  Pentan bei  $-196^\circ\text{C}$  ausfriert. In die hieraus bei  $-78^\circ\text{C}$  entstehende Lösung tropft man  $2.10\text{ g}$   $tBu\text{BCl}_2$  [17] ( $15.1\text{ mmol}$ ). Die destillative Aufarbeitung der Lösung ergibt bei  $74^\circ\text{C}/0.003\text{ Torr}$   $4.63\text{ g}$  (90%) **3**.

NMR-Spektren in  $CDCl_3$  bei  $25^\circ\text{C}$  (Standards wie **2a**);  $^1\text{H-NMR}$  ( $80.13\text{ MHz}$ ):  $\delta = 1.01$  (s;  $tBu$ ),  $2.18$ ,  $2.26$  (2s; Me),  $6.84$  (s; CH);  $^{11}\text{B-NMR}$  ( $32.08\text{ MHz}$ ):  $\delta = 55.4$ ;  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $67.88\text{ MHz}$ ):  $\delta = 20.0$ ,  $20.3$  (2q; Me),  $29.1$  (q;  $tBu$ ),  $129.3$  (d; CH),  $135.3$ ,  $136.2$ ,  $140.9$  (3s; Mes).

**1d:** Zu einer Suspension von  $0.16\text{ g}$  Lithiumpulver ( $22.4\text{ mmol}$ ) in  $10\text{ mL}$  THF tropft man bei  $-78^\circ\text{C}$   $1.95\text{ g}$  **3** ( $6.20\text{ mmol}$ ). Nach  $1\text{ h}$  Röhren bei  $-30^\circ\text{C}$  wird das Lösungsmittel bei  $25^\circ\text{C}/10\text{ Torr}$  entfernt und der Rückstand in  $50\text{ mL}$  Pentan aufgenommen. Die filtrierte Lösung wird eingeeengt. Bei  $-60^\circ\text{C}$  kristallisieren  $1.27\text{ g}$  (70%) **1d** (Schmp.  $80^\circ\text{C}$ ).

NMR-Spektren (wie **3**);  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 0.98$  (s;  $tBu$ ),  $1.98$ ,  $2.26$  (2s; Me),  $6.85$  (s; CH);  $^{11}\text{B-NMR}$ :  $\delta = 49.3$ ;  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 19.1$ ,  $20.9$  (2q; Me),  $26.1$  (q;  $tBu$ ),  $128.5$  (d; CH),  $132.3$ ,  $134.8$ ,  $138.8$  (3s; Mes).

Eingegangen am 3. August 1993 [Z 6254]

- P. Paetzold, B. Redenz-Stormanns, R. Boese, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 910–911; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 900–902.
- P. Paetzold, B. Redenz-Stormanns, R. Boese, M. Bühl, P. von R. Schleyer, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1059–1060; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1059–1060.
- Kristalldaten:  $a = 10.030(2)$ ,  $b = 11.738(2)$ ,  $c = 15.284(3)\text{ \AA}$ ,  $\alpha = 91.88(1)$ ,  $\beta = 90.98(1)$ ,  $\gamma = 93.42(1)^\circ$ ,  $V = 1794.4(5)\text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 0.919\text{ g cm}^{-3}$ ,  $P1$  (Nr. 2), Nicolet-R3m/V-Diffraktometer; Meßtemperatur  $125\text{ K}$ ;  $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 0.5\text{ cm}^{-1}$ ; 4492 unabhängige Reflexe im Bereich  $3 \leq 2\theta \leq 45^\circ$ , davon 3616 beobachtet ( $F_0 \geq 4\sigma(F)$ ); Strukturlösung und Verfeinerung mit SHELXTL-PLUS;  $R = 0.0765$ ,  $R_w = 0.0926$ ,  $w^{-1} = \sigma^2(F_0) + 0.0318 F_0^2$  [18].
- P. Paetzold, C. von Pllotho, G. Schmid, R. Boese, B. Schrader, D. Bougeard, U. Pfeiffer, R. Gleiter, W. Schäfer, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 1089–1102; M. Haase, U. Klingebiel, R. Boese, M. Polk, *ibid.* **1986**, *119*, 1117–1126.
- R. Boese, B. Kröckert, P. Paetzold, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1913–1915.
- K.-H. van Bonn, P. Schreyer, P. Paetzold, R. Boese, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1045–1057.
- F. Dirschi, E. Hanecker, H. Nöth, W. Rattay, W. Wagner, *Z. Naturforsch. B* **1986**, *41*, 32–37.
- P. Paetzold, B. Redenz-Stormanns, R. Boese, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2435–2441.
- K.-H. van Bonn, T. von Bennigsen-Mackiewicz, J. Kiesgen, C. von Pllotho, P. Paetzold, *Z. Naturforsch. B* **1988**, *43*, 61–68.
- Kristalldaten:  $a = 8.906(3)$ ,  $b = 23.38(1)$ ,  $c = 9.021(3)\text{ \AA}$ ,  $\beta = 102.29(3)^\circ$ ,  $V = 1836(2)\text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 0.9734\text{ g cm}^{-3}$ ,  $P2_1/n$  (Nr. 14), ENRAF-Nonius-CAD-4-Diffraktometer, Meßtemperatur  $248\text{ K}$ ;  $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 0.5\text{ cm}^{-1}$ ; 4753

unabhängige Reflexe im Bereich  $6 \leq 2\theta \leq 60^\circ$ , davon 1677 beobachtet ( $I \geq 2.5\sigma(I)$ ); Strukturlösung mit direkten Methoden (MULTAN) [19], Strukturverfeinerung mit SDP für 193 Parameter;  $R = 0.096$ ,  $R_w = 0.097$ ,  $w^{-1} = \sigma^2(F_0)$  [18].

- H. Meyer, G. Schmidt-Lukasch, G. Baum, W. Massa, A. Berndt, *Z. Naturforsch. B* **1988**, *43*, 801–806.
- a) P. Paetzold, L. Gérard-Baumgarten, R. Boese, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1071–1072; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1040–1042; b) M. Bühl, H. F. Schaefer III, P. von R. Schleyer, R. Boese, *ibid.* **1993**, *105*, 1265–1266 bzw. **1993**, *32*, 1154–1155.
- A. Moezzi, R. A. Bartlett, P. P. Power, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1075–1076; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1082–1083.
- R. Boese, N. Augart, *Z. Kristallogr.* **1988**, *182*, 32–35.
- C. Liang, L. C. Allen, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1878–1884; H. Grützmacher, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1358–1360; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1329–1331.
- E. Kaufmann, P. von R. Schleyer, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 3987–3992.
- P. A. McCusker, E. C. Ashby, H. S. Makowski, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 5182–5184.
- Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57907 angefordert werden.
- P. Main, S. J. Fiske, S. E. Hull, L. Lessinger, G. Germain, J. P. Declercq, M. M. Woolfson, *MULTAN 80, A System of Computer Program for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-Ray Diffraction Data*, York (England), Louvain (Belgien), 1980.

### Neue Titan/Bor-Komplexe mit planar tetrakoordiniertem Kohlenstoff oder planar trikoordiniertem Phosphor\*\*

Paul Binger\*, Frank Sandmeyer, Carl Krüger, Jörg Kuhnigk, Richard Goddard und Gerhard Erker

Professor Otto J. Scherer zum 60. Geburtstag gewidmet

C-C-Doppel- und -Dreifachbindungen wie auch Mehrfachbindungen, an denen Heteroatome beteiligt sind, werden durch Alkyldiborane bei  $0\text{–}20^\circ\text{C}$  sehr schnell hydroboriert<sup>[1]</sup>. Eine Hydroborierung tritt auch bei der Reaktion von (1-Alkenyl)chlorozirconocenen mit 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan (9-BBN) ein<sup>[2]</sup>. Über die Art der Wechselwirkung zwischen Alkyldiboronen und an Titanocen  $\pi$ -gebundenen Alkenen oder Alkinen ist jedoch nichts bekannt. In Zusammenhang mit der Synthese und Reaktivität von Dimetallkomplexen, die Titanocen- und Zirconocen-Gruppierungen enthalten, haben wir nun die Reaktion von  $\eta^2$  an Titanocen koordiniertem Tolan und *tert*-Butylphosphphaalkin mit Tetraethylboran **2** untersucht.

Bei der Umsetzung der trimethylphosphoranstabilisierten Titanocene **1** und **4** mit  $\eta^2$ -gebundenem Tolan- bzw. Phosphphaalkinliganden (siehe Schema 1) beobachteten wir keine B-H-Addition an die C-C- bzw. C-P-Dreifachbindung, sondern gelangten zu jener besonderen Klasse von Dimetallabicyclopentenen, deren Eignung zur Stabilisierung außergewöhnlicher Koordinationsgeometrien des Kohlenstoffes Erker et al.<sup>[3]</sup> fanden und Gleiter et al.<sup>[4]</sup> theoretisch untersuchten. Solche Dimetallallsysteme aus einem Hauptgruppenelement (Al, Ga) und einem Übergangsmetall der vierten Nebengruppe (Zr, Hf), die als zentrales

[\*] Prof. Dr. P. Binger, Dipl.-Chem. F. Sandmeyer, Prof. Dr. C. Krüger, J. Kuhnigk, Dr. R. Goddard  
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung  
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-45470 Mülheim an der Ruhr  
Telefax: Int. + 208/306-2980

Prof. Dr. G. Erker  
Organisch-chemisches Institut der Universität  
Corrensstraße 40, D-48149 Münster

[\*\*] F. S. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Stipendium.