

Im Kristall liegt der Cluster **1** auf einer C_2 -Achse der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ ^[4]. 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 $[(\text{PhMe}_2\text{PAu})_{10}(\text{AuCl})_2\text{Au}]^{3+}$ ^[5] 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 Au_{13} -Cluster^[5]. Nach Mingos^[8, 9] können die größeren homometallischen Goldcluster, die durch ein zentrales sowie n periphere 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 periphere 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 $[(\text{PhMe}_2\text{PAu})_{10}(\text{AuCl})_2\text{Au}]^{3+}$ ^[5] und verfügt über acht bindende Gerüstelektronen, die von den acht Gold(0)-Zentren des $[\text{Au}_{11}]^{4+}$ -Gerüsts zur Verfügung gestellt werden.

Experimentelles

1: 491 mg (0.8 mmol) [(dppe)Pd(N₃)₂] werden zunächst mit 423 mg (0.8 mmol) [Ph₃PAuN₃] in 70 mL frisch destilliertem THF 2 h unter Rühren und einem schwachen N₂-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) [Ph₃PAuCl] und bestrahlt noch 1 h. Danach wird das Lösungsmittel im Vakuum vollständig abgezogen, der Rückstand in CH₂Cl₂ aufgenommen und über eine Al₂O₃-Säule chromatographiert. Mit CH₂Cl₂/THF (1:1) läßt sich eine rote Fraktion abtrennen. Diese wird bis zur Trockne eingeengt und mit CH₂Cl₂ wieder aufgenommen. Nach Übersichten der Lösung mit Diisopropylether bilden sich innerhalb 14 Tagen bei 0 °C tiefrote, säulenförmige Kristalle von 1 in etwa 15 % Ausbeute, die vermutlich Solvatmoleküle enthalten und daher außerhalb der Mutterlage rasch verwittern. Die Anwesenheit von Pd wird durch energiedispersive Röntgenmikroanalyse nachgewiesen. FAB-MS: *m/z* (%): 4548.2 (15) [*M*⁺ - Cl], 4285.3 (30) [*M*⁺ - Cl - PPh₃], 4088.8 (100) [*M*⁺ - Cl - PPh₃ - Au], 4054.0 (40) [*M*⁺ - 2 Cl - PPh₃ - Au], 3792.5 (35) [*M*⁺ - 2 Cl - 2 PPh₃ - Au]. ³¹P{¹H}-NMR (32.39 MHz, CD₂Cl₂, -30 °C, H₃PO₄): δ = 65.05 (PPh₃), 28.74 (dppe).

2: Vorgehensweise wie bei der Synthese von **1**; anstelle von [(dpe)Pd(N₃)₂] wird jedoch [(Ph₃P)₂Pd(N₃)₂] eingesetzt. Es ergeben sich tieftrote, luftstabile Kristalle in etwa 10% Ausbeute. FAB-MS: *m/z* (%): 4673.8 (15) [*M*⁺ – Cl], 4215.5 (40) [*M*⁺ – Cl – PPh₃ – Au], 4177.5 (100) [*M*⁺ – 2 Cl – PPh₃ – Au], 3916.8 (80) [*M*⁺ – 2 Cl – 2 PPh₃ – Au], 3721.7 (50) [*M*⁺ – 2 Cl – 2 PPh₃ – 2 Au], 3685.3 (35) [*M*⁺ – 3 Cl – 2 PPh₃ – 2 Au], 3421.2 (20) [*M*⁺ – 3 Cl – 3 PPh₃ – 2 Au].

Eingegangen am 19. August 1993 [Z 6299]

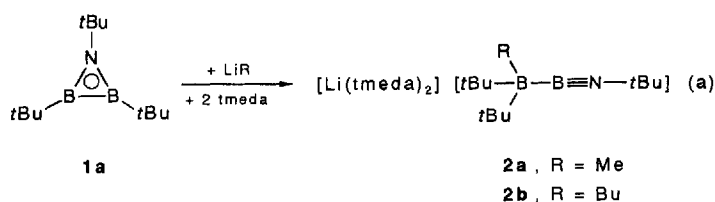
isotrope Temperaturfaktor vergrößerte sich von 2.15×10^4 auf $6.72 \times 10^4 \text{ pm}^2$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57681 angefordert werden.

- [3] C. E. Briant, 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 und 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 [(tBuN≡B)BtBu₂R]⁻ aus dem Azadiboriridin NB₂tBu₃ (R = Me, Bu)

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

Das Azadiboriridin NB₃,*t*Bu₃ **1a** reagiert mit CO^[1] und BH₃^[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 *t*Bu-Gruppe verlaufende Öffnung einer B-N-Ringbindung beobachtet [Gl. (a)].



Für die Konstitution der farblosen, festen Produkte **2a**, **b** ist typisch, daß das ^{11}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 B-*t*Bu-Gruppen gemäß ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum äquivalent bleiben. Die Kristallstrukturanalyse von **2b** (Abb. 1)^[3] 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)^[4] vorhanden ist. Die Atomkette B1-B2-N1-C9 weicht dementsprechend nur wenig von der Linearität ab.

Die Anionen **2** sind isoelektronisch mit Alkynylboraten vom Typ $[\text{R}_3\text{B}-\text{C}\equiv\text{CR}]^-$. Man kann sie aber auch als Addukte der Lewis-Säuren BRtBu_2 an das Anion $\text{B}\equiv\text{NtBu}^-$ 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 Essen

[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 verfeinerten Parametern (Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, SDP-Plus, MoK_α -Strahlung, ω -Scans, $3^\circ \leq \theta \leq 26^\circ$). Empirische Absorptionskorrektur, Lösung der Struktur mit Direkten Methoden (SHELXS 86 [10]), Verfeinerung (SDP [11]) mit anisotropen Temperaturparameter für die Metall-, Cl- und P-Atome; H-Atome wurden nicht berücksichtigt. Die in einer abschließenden Differenz-Fourier-Synthese verbleibende Restelektronendichte konnte keinem Solvatomolekül zugeordnet werden. Eine probeweise Verfeinerung mit einem Au-Atom im Clusterzentrum verschlechterte den R -Wert auf 0.071, und der

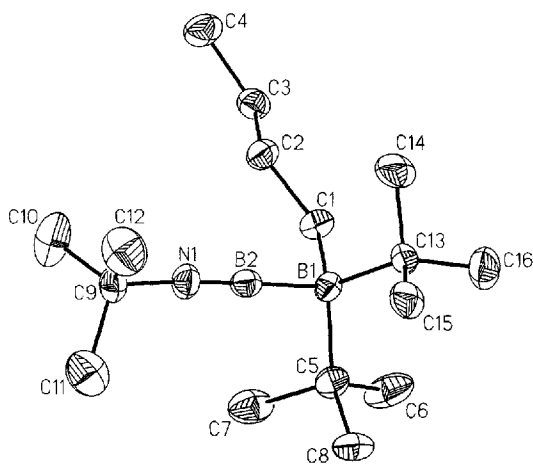
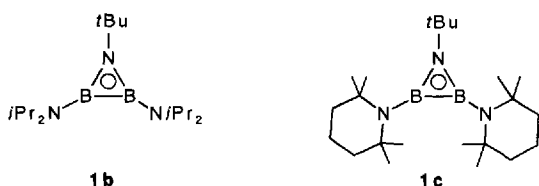


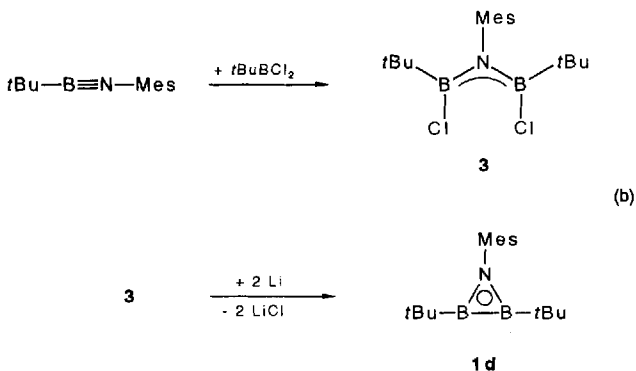
Abb. 1. Struktur des Anions von **2b** im Kristall. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel [°]: B1-B2 1.725(5), B2-N1 1.250(5), N1-C5 1.473(4), B1-C1 1.679(5), B1-C5 1.710(5), B1-C13 1.707(5); B1-B2-N1 178.7(3), B2-N1-C9 174.7(3), C1-B1-B2 108.5(3), C5-B1-B2 107.7(3), C13-B1-B2 116.2(3).

mit *tert*-Butylisocyanid $C\equiv NtBu$ isoelektronisch ist. Wir vermuten, daß $BNtBu^-$ vermöge des freien Elektronenpaares am B-Atom ein starker σ -Donor und vermöge der Nitrilium-Gruppierung ein starker π -Acceptor ist, also insgesamt eine hohe Komplexbildungstendenz aufweist. Wir haben versucht, die Borane $BRtBu_2$ mit Lewis-Basen wie Pyridin in Gegenwart koordinativ ungesättigter Übergangsmetallkomplexe aus **2** abzuspalten, um so das vermutlich recht reaktive Anion $BNtBu^-$ 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^[1, 2] hatten ableiten wollen, ließ sich wegen Fehlordnung nicht bestimmen^[5]. Die Azidoboriridine **1b** und **1c** mit B-gebundenen Aminogruppen, deren



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



boriridin herzustellen, das aufgrund großen sterischen Anspruchs seiner Liganden ähnlich wie **1a** nicht rasch zum *nido*-Diazahexaboran^[8] dimerisieren und im Gegensatz zu **1a** fehlordnungsfrei kristallisieren sollte. Dies gelang nach Gleichung (b) durch Chloroborierung des bekannten Iminoborans $tBuB\equiv NMe$ ^[9] ($Me = 2,4,6-Me_3C_6H_2$) mit $tBuBCl_2$ zu **3** und Ringschluß zu **1d** in einer Hetero-Wurtz-Synthese.

Die Kristallstrukturanalyse (Abb. 2)^[10] zeigt, daß der B-B-Abstand in **1d** 1.588 Å beträgt, also eine besonders kurze B-B-Bindung vorliegt, die gut zu den ebenfalls besonders kurzen

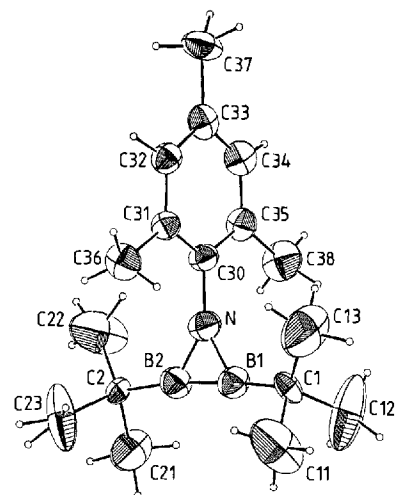
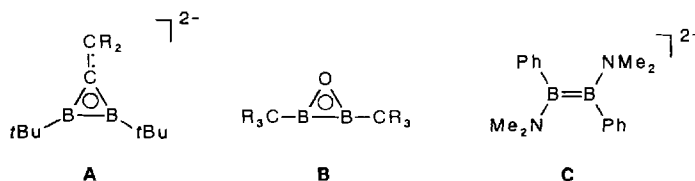


Abb. 2. Struktur von **1d** im Kristall. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel [°]: B1-B2 1.558(9), B1-N 1.373(6), B2-N 1.356(6), B1-C1 1.483(7), B2-C2 1.482(7), N-C30 1.398(5); B1-N-B2 69.6(4), N-B1-B2 54.7(3), N-B2-B1 55.7(3), C1-B1-B2 176.0(4), C2-B2-B1 172.3(5).

B-B-Bindungen in den Vergleichsverbindungen **A** (1.58 Å)^[11], **B** (1.60 Å)^[12] ($R = SiMe_3$), **C** (1.631 Å)^[13] oder in den beiden 2,3-Diaminoazadiboriridinen **1b** (1.604 Å)^[6] und **1c** (1.610 Å)^[7]



paßt. Die B-N-Bindungen von **1d** sind mit 1.373 und 1.356 Å ebenfalls kurz, ebenso die B-C-Bindungen mit 1.483 und 1.482 Å. Alle diese Abstände in **1d** erinnern an entsprechende Strukturparameter des isoelektronischen Tri-*tert*-butylcyclopropenyl-Kations $C_3tBu_3^+$ mit seinem kurzen C-C-Ringabstand von 1.372 Å und den ebenfalls kurzen C-C-Abständen von 1.485 und 1.489 Å zwischen dem Ring und den *tBu*-Gruppen^[14]. 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 $Y = BH, CH_2, NH, O$ eine zunehmende Verkürzung des B-B-Abstands und eine zunehmende Linearisierung der Kette H-B-B-H an. Dies wurde mit einem speziellen Bindungsmodell („ σ -bridged- π bonding“) erklärt^[15]. Die B-B-Einfachbindungs-länge berechnet sich für die hypothetische Stammverbin-

dung $\text{H}_2\text{B}-\text{BH}_2$ zu 1.71 Å, die B-B-Doppelbindungslänge für $\text{HB}=\text{BH}$ zu 1.51 Å,^[16] 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 Triorganoazadiboriridine mit den Besonderheiten ihrer Struktur zusammenhängen, halten wir für eine lohnende Aufgabe.

Experimentelles

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

NMR-Spektren in $[\text{D}_8]\text{THF}$ bei 25°C : ^1H -NMR (499.843 MHz, TMS): $\delta = -0.59$ (q, $^3J(\text{HB}) = 3.3$ Hz; BMe), 0.75 (q, $^3J(\text{HB}) = 2.8$ Hz; BrBu_2), 1.13 (s; NtBu), 2.14 (s; 4 NMe₂), 2.29 (s; 4 NCH₃); ^{11}B -NMR (150.364 MHz, $\text{Et}_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$): $\delta = -15.9$, 17.7 (2s, 1:1); ^{13}C -NMR (125.697 MHz, TMS): $\delta = 31.1$ (q; BMe), 34.8, 36.1 (2q; tBu), 46.0 (q; NMe), 50.6 (s; NC), 58.7 (t; NCH₃).

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

NMR-Spektren (wie **2a**): ^1H -NMR: $\delta = -0.01$ (t/q, $^3J(\text{HH}) = 7.9$ Hz, $^2J(\text{HB}) = 4.3$ Hz; BCH_2), 0.75 (q, $^3J(\text{HB}) = 2.4$ Hz; BrBu_2), 1.10 (t, $^3J = 7.0$ Hz; Me(Bu)), 1.13 (s; NtBu), 1.26, 1.38 (2m; $\text{CH}_2(\text{Bu})$), 2.14 (s; NMe), 2.30 (s; NCH₃); ^{11}B -NMR: $\delta = -13.4$, 16.3 (2s, 1:1); ^{13}C -NMR: $\delta = 15.5$ (q; Me(Bu)), 28.1, 28.8 (2t; $\text{CH}_2(\text{Bu})$), 35.1, 36.1 (2q; tBu), 46.4 (q; NMe), 50.2 (s; NC), 58.6 (t; NCH₃).

3: Aus 5.78 g $\text{Cl}(\text{tBu})\text{B}=\text{N}(\text{Mes})\text{SiMe}_3$ (18.7 mmol) gewinnt man durch Gasphasethermolyse das Iminoboran $\text{tBuB}=\text{NMes}$ [9], das man mit 5 mL Pentan bei -196°C ausfriert. In die hieraus bei -78°C entstehende Lösung tropft man 2.10 g tBuBCl_2 [17] (15.1 mmol). Die destillative Aufarbeitung der Lösung ergibt bei $74^\circ\text{C}/0.003$ Torr 4.63 g (90%) **3**.

NMR-Spektren in CDCl_3 bei 25°C (Standards wie **2a**): ^1H -NMR (80.13 MHz): $\delta = 1.01$ (s; tBu), 2.18, 2.26 (2s; Me), 6.84 (s; CH); ^{11}B -NMR (32.08 MHz): $\delta = 55.4$; ^{13}C -NMR (67.88 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 g Lithiumpulver (22.4 mmol) in 10 mL THF tropft man bei -78°C 1.95 g **3** (6.20 mmol). Nach 1 h Rühren bei -30°C wird das Lösungsmittel bei $25^\circ\text{C}/10$ Torr entfernt und der Rückstand in 50 mL Pentan aufgenommen. Die filtrierte Lösung wird eingengt. Bei -60°C kristallisieren 1.27 g (70%) **1d** (Schmp. 80°C).

NMR-Spektren (wie **3**): ^1H -NMR: $\delta = 0.98$ (s; tBu), 1.98, 2.26 (2s; Me), 6.85 (s; CH); ^{11}B -NMR: $\delta = 49.3$; ^{13}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]

- [1] P. Paetzold, B. Redenz-Stormanns, R. Boese, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 910–911; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 900–902.
- [2] 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.
- [3] Kristalldaten: $a = 10.030(2)$, $b = 11.738(2)$, $c = 15.284(3)$ Å, $\alpha = 91.88(1)$, $\beta = 90.98(1)$, $\gamma = 93.42(1)^\circ$, $V = 1794.4(5)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 0.919$ g cm⁻³, Pf (Nr. 2), Nicolet-R3m/V-Diffraktometer; Meßtemperatur 125 K; $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.5$ cm⁻¹; 4492 unabhängige Reflexe im Bereich $3 \leq 2\theta \leq 45^\circ$, davon 3616 beobachtet ($F_o \geq 4\sigma(F_o)$); Strukturlösung und Verfeinerung mit 332 Parametern mit SHELXTL-PLUS; $R = 0.0765$, $R_w = 0.0926$, $w^{-1} = \sigma^2(F_o) + 0.0318 F_o^2$ [18].
- [4] P. Paetzold, C. von Plötho, 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.
- [5] R. Boese, B. Kröckert, P. Paetzold, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1913–1915.
- [6] K.-H. van Bonn, P. Schreyer, P. Paetzold, R. Boese, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1045–1057.
- [7] F. Dirschl, E. Hanecker, H. Nöth, W. Rattay, W. Wagner, *Z. Naturforsch. B* **1986**, *41*, 32–37.
- [8] P. Paetzold, B. Redenz-Stormanns, R. Boese, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2435–2441.
- [9] K.-H. van Bonn, T. von Bennigsen-Mackiewicz, J. Kiesgen, C. von Plötho, P. Paetzold, *Z. Naturforsch. B* **1988**, *43*, 61–68.
- [10] Kristalldaten: $a = 8.906(3)$, $b = 23.38(1)$, $c = 9.021(3)$ Å, $\beta = 102.29(3)^\circ$, $V = 1836(2)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 0.9734$ g cm⁻³, $P2_1/n$ (Nr. 14), ENRAF-Nonius-CAD-4-Diffraktometer, Meßtemperatur 248 K; $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.5$ 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; $R = 0.096$, $R_w = 0.097$, $w^{-1} = \sigma^2(F_o)$ [18].

- [11] H. Meyer, G. Schmidt-Lukasch, G. Baum, W. Massa, A. Berndt, *Z. Naturforsch. B* **1988**, *43*, 801–806.
- [12] a) P. Paetzold, L. Gèret-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.
- [13] A. Moezzi, R. A. Bartlett, P. P. Power, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1075–1076; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1082–1083.
- [14] R. Boese, N. Augart, *Z. Kristallogr.* **1988**, *182*, 32–35.
- [15] C. Liang, L. C. Allen, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1878–1884; H. Grützmaier, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1358–1360; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1329–1331.
- [16] E. Kaufmann, P. von R. Schleyer, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 3987–3992.
- [17] P. A. McCusker, E. C. Ashby, H. S. Makowski, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 5182–5184.
- [18] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57 907 angefordert werden.
- [19] 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 – 20°C sehr schnell hydroboriert^[1]. Eine Hydroborierung tritt auch bei der Reaktion von (1-Alkenyl)chlorozirconocen mit 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan (9-BBN) ein^[2]. Über die Art der Wechselwirkung zwischen Alkyldiboranen und an Titanocen π -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 η^2 an Titanocen koordiniertem Tolan und *tert*-Butylphosphaalkin mit Tetraethyldiboran **2** untersucht.

Bei der Umsetzung der trimethylphosphan-stabilisierten Titanocene **1** und **4** mit η^2 -gebundenem Tolan- bzw. Phosphaalkinliganden (siehe Schema 1) beobachteten wir keine B-H-Addition an die C-C- bzw. C-P-Dreifachbindung, sondern gelangten zu jener besonderen Klasse von Dimetallabicyclopenten, deren Eignung zur Stabilisierung außergewöhnlicher Koordinationsgeometrien des Kohlenstoffes Erker et al.^[3] fanden und Gleiter et al.^[4] theoretisch untersuchten. Solche Dimetallsysteme 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.