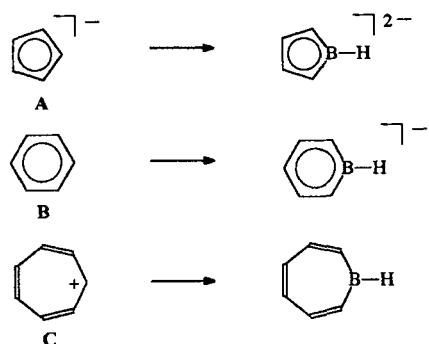


Borsubstituierte Heterocyclen als π -Donoren in der Organometallchemie: ein Sandwichkomplex aus 1*H*-Boratabenzol und Lithium

Heinrich Nöth* und Martin Schmidt

Seit der Entdeckung von Ferrocen sind aromatische π -Donoren aus der Organometallchemie der Übergangselemente nicht mehr wegzudenken, und vor allem Komplexe mit Cyclopentadienid-Ionen, Benzol und deren Derivaten revolutionierten die Komplexchemie der Übergangsmetalle. Weit weniger gut untersucht ist die Chemie der heteroatomsubstituierten, isoelektronischen Analoga dieser Verbindungen. Ersetzt man zum Beispiel in einem Cyclopentadienid-Ion **A** ein CH-Fragment durch eine isoelektronische und isolobale BH^- -Gruppierung, so gelangt man zu den Borol(2-)Ionen (Schema 1). Sie sind ebenso wie

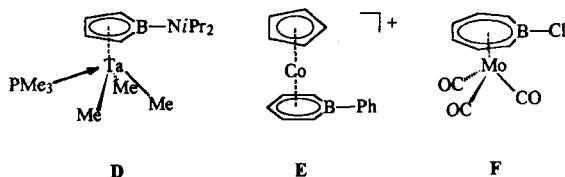


Schema 1. Ersatz von CH- durch BH^- -Einheiten.

Cp^- als 6π -Elektronendonoren aufzufassen. Analog gelangt man durch den Ersatz eines CH-Fragmentes in Benzol **B** durch eine BH^- -Gruppierung zu den Boratabenzolen. In konsequenter Fortsetzung läßt sich außerdem, abgeleitet vom Tropylium-Ion **C**, das elektroneutrale Borepin^[11] als aromatischer π -Donor formulieren. Natürlich muß dieser Ersatz nicht auf ein CH-Fragment beschränkt sein, sondern könnte in allen Fällen auch auf mehrere ausgedehnt werden^[2].

Bei den Metallkomplexen dieser borsubstituierten Heterocyclen sind die mit B-H-Gruppen in der Minderzahl; die meisten enthalten B-Amin- oder B-Phenyl substituierte Liganden. Die abgebildeten Beispiele **D**, **E** und **F** der drei Heteroringssysteme repräsentieren eine willkürliche Auswahl^[3–5].

Wie bei den Stammverbindungen **A–C** zeigt sich der aromatische Charakter der borhaltigen Liganden unter anderem an der experimentell belegten Planarität der Ringsysteme.

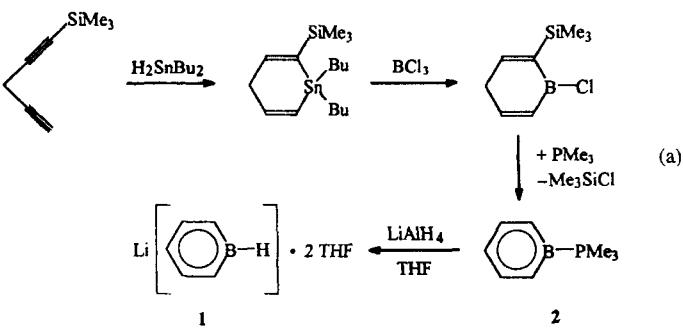


Der isoelektronische Ersatz eines CH-Fragmentes durch eine BR^- -Gruppierung führt zu einer deutlichen Erhöhung der Elektronendichte im π -System der Liganden. Daher sollten sich diese Verbindungen besonders zur Koordination an elektronenarme Übergangsmetallzentren und an die Alkali- oder Erdalkalimetalle eignen. Im Gegensatz zu Cyclopentadienylkomplexen der Alkali- und Erdalkalimetalle, von denen etliche charakterisiert und strukturanalytisch abgesichert wurden^[6, 7], sind Benzolkomplexe nur in geringer Zahl bekannt. IR-spektroskopische Untersuchungen von L. Andrews et al. an $\text{Li}(\text{C}_6\text{H}_6)$ und $\text{Li}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ in einer Argonmatrix ergaben, daß der für Metallkomplexe mit aromatischen Liganden typische Sandwichaufbau auch mit Alkalimetallen, insbesondere Li-Atomen, realisiert wird^[8] (Schema 2).



Schema 2. IR-spektroskopisch ermittelte Strukturen von $\text{Li}(\text{C}_6\text{H}_6)$ und $\text{Li}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$.

Fu et al. gelang nun die Synthese der Boratabenzol-Verbindung $\text{Li}_2[\text{H}_5\text{C}_5\text{BH}]_2 \cdot 4\text{THF}$ **1**, die neben dem von Ashe et al. hergestellten $\text{Fe}[\text{H}_5\text{C}_5\text{BH}]_2$ ^[9] der erste auch röntgenstrukturanalytisch charakterisierte Komplex eines am Boratom H-substituierten Boratabenzols ist^[10]. Die Synthese von **1** basiert auf einer Vorschrift von Paetzold et al. für das Boratabenzol-Pyridin-Addukt^[11]. Fu et al. schlugen dabei den Weg über das PMe_3 -Addukt von Borabenzol (**2**) ein [Gl. (a)].



* Prof. Dr. H. Nöth, Dr. M. Schmidt
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Meiserstraße 1, D-80333 München

Wie die Röntgenstrukturanalyse zeigt, liegt **1** als Dimer mit vier Molekülen THF vor (Abb. 1). Ein Lithium-Ion ist von zwei Boratabenzol-Ionen sandwichartig koordiniert und fungiert als Inversionszentrum, d. h. die Boratome der Liganden nehmen den maximalen Abstand voneinander ein. Das zweite Lithium-Ion kompensiert, durch vier THF-Moleküle solvenssepariert, die negative Ladung des „Sandwich-Anions“.

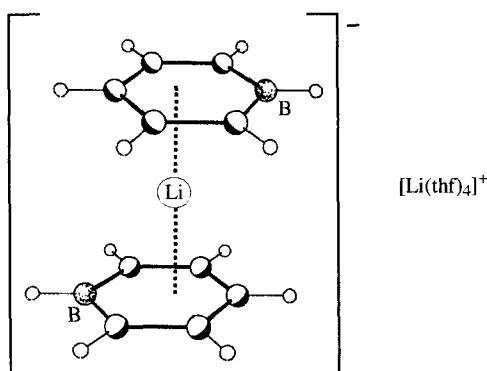


Abb. 1. Struktur des Anions in **1** im Kristall.

Das Lithium-Ion im Anion von **1** liegt nicht zentrisch über bzw. unter den Ringebenen. Vielmehr sind beide Boratabenzol-Ionen gegeneinander verschoben, und das Lithium-Ion weist zu dem Kohlenstoffatom, das *para*-ständig zum Boratom steht, den kürzeren Abstand auf. Dieser beträgt 2.413(3) Å, wohingegen der Abstand B-Li zu 2.474(4) Å bestimmt wurde. Dieser B-Li-Abstand ist kleiner als der im von G. E. Herberich et al. untersuchten $[\text{Li}\{\text{Me}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{NMe}_2\}][\text{H}_5\text{C}_5\text{B}(\text{NMe}_2)]^{[12]}$. In dieser Verbindung wechselwirkt das π -symmetrische Orbital am B-Atom stark mit dem freien Elektronenpaar des N-Atoms, so daß sie eher als ein Cyclohexadienyl-Komplex aufgefaßt werden kann.

Der Abstand des Lithium-Ions in **1** zu den Ringebenen ist ähnlich wie in anderen Lithocenderivaten; zum Beispiel beträgt er in $[\text{Cp}_2\text{Li}]^-\text{PPh}_4^+$ 1.98 Å^[13].

Fu et al. konnten kürzlich auch das PMe_3 -Addukt des Borabenzols, **2**, strukturanalytisch absichern^[14] (Abb. 2). Wie in dem schon früher charakterisierten Pyridinaddukt^[11] ist der borhaltige Heterocyclus planar. Ebenso wie im anionischen Boratabenzol ist, bedingt durch die unterschiedlichen Kovalenzradien von Bor und Kohlenstoff, die Ringgeometrie nicht durch ein regelmäßiges Sechseck zu beschreiben. Die Unterschiede

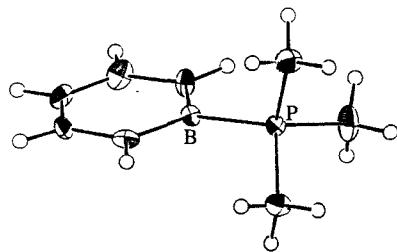


Abb. 2. Struktur von **2** im Kristall.

zwischen vergleichbaren Bindungsparametern von **1** und **2** sind allerdings gering.

Mit der Synthese von **1** konnten Fu et al. einen wichtigen Beitrag sowohl zur Organometallchemie der Alkalimetalle als auch zur Organoborchemie leisten, was beiden Bereichen der Anorganischen Chemie neue Impulse geben kann. Auch für Theoretiker sollte **1** Anreiz sein, das Koordinationsverhalten borsubstituierter Heterocyclen eingehender zu untersuchen^[15]. Vielleicht gelingt eines Tages ja auch die Stabilisierung des immer noch nicht solvatisierten synthetisierten Borabenzols durch Koordination an Metallzentren.

Stichworte: Borverbindungen · Sandwichkomplexe

- [1] A. J. Ashe III, J. W. Kampf, Y. Nakadaira, J. M. Pace, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1267–1269; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1255–1258.
- [2] In den im Arbeitskreis von W. Siebert untersuchten Diborolmetallkomplexen kommt den Liganden vom Typ $1,3\text{-B}_2\text{C}_3\text{R}_5^-$ wegen der einfach negativen Ladung nur die Rolle eines 4π -Donors zu. Siehe auch W. Siebert, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 924–939; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 943–958.
- [3] G. C. Bazan, G. Rodriguez, *Polyhedron* **1995**, *14*, 93–102.
- [4] G. E. Herberich, H. Ohst, *Adv. Organomet. Chem.* **1986**, *25*, 199–236; G. E. Herberich, B. Schmidt, U. Englert, *Organometallics* **1995**, *14*, 471–480.
- [5] A. J. Ashe III, J. W. Kampf, W. Klein, R. Rousseau, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1112–1113; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1065–1066.
- [6] P. Jutzi, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *400*, 1–17; *Adv. Organomet. Chem.* **1986**, *26*, 217–295.
- [7] L. A. Paquette, W. Bauer, M. R. Sivik, M. Feigel, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8776–8789.
- [8] L. Manzeron, L. Andrews, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3840–3846.
- [9] A. J. Ashe III, W. Butler, H. F. Sandford, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 7066–7067.
- [10] D. A. Hoic, W. M. Davis, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8480–8481.
- [11] R. Boese, N. Finke, J. Henkelmann, G. Maier, P. Paetzold, H. P. Reisenauer, G. Schmidt, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 1644–1654.
- [12] G. E. Herberich, B. Schmidt, U. Englert, T. Wagner, *Organometallics* **1993**, *12*, 2891–2893.
- [13] S. Harder, M. H. Proscenc, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1830–1832; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1744–1746.
- [14] D. A. Hoic, J. R. Wolf, W. M. Davis, G. C. Fu, *Organometallics*, im Druck.
- [15] J. Cioslowski, P. J. Hay, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1707–1710.