

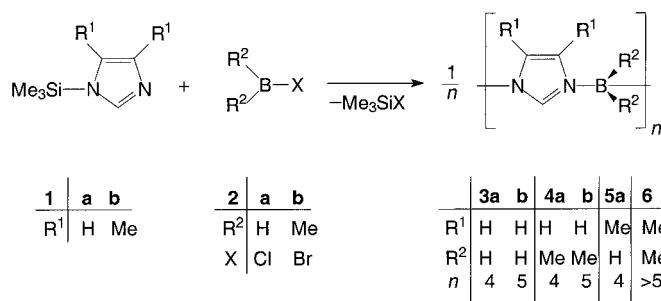
Makrocyclische Imidazolylborane**

Andre Weiß, Hans Pritzkow und Walter Siebert*

Herrn Professor Gerhard Fritz zum 80. Geburtstag gewidmet

Polymere Strukturen wurden für 1-Imidazolyldiethylboran und 1-Imidazolylphenylboran^[1] beschrieben, wobei durch intermolekulare N→B-Donor/Acceptor-Wechselwirkungen kettenartige Anordnungen entstehen. Ein analoges Verhalten tritt bei der Synthese von Cyanoboran (NC-BH_2)_n aus NaBH_3CN und HCl auf.^[2] Neben polymeren werden aber auch cyclische Cyanoborane aus vier bis zehn Monomeren mit einem Maximum der Produktverteilung bei $n=5$ gefunden. Über makrocyclische Imidazolylborane berichten wir im Folgenden.

Erste Hinweise auf die Entstehung makrocyclischer Imidazolylborane traten bei Versuchen zur Herstellung von Bis(3-boran-imidazolyl)boranen aus 1-Trimethylsilyl-3-boran-imidazol und RBCl_2 ($\text{R}=\text{NiPr}_2$, C_6H_5) auf. Überraschenderweise zeigten die Massenspektren der Produkte jeweils mit der Signalgruppe um m/z 319 tetrameres Imidazolylboran **3a** an. Wir haben deshalb 1-Trimethylsilylimidazol **1a** mit dem Chlorboran **2a** unter hoher Verdünnung umgesetzt und ein Gemisch oligomerer Imidazolylborane erhalten.



Das Massenspektrum des Reaktionsproduktes zeigt die Signale der Molekülionen von Monomer bis Pentamer, die GC-MS-Analyse bestätigt die Bildung von tetrameren **3a** und pentamerem **3b** im Verhältnis 2.3:1 und schließt das Auftreten der Einheiten mit $n=1-3$ aus; bei den entsprechenden Signalen im Massenspektrum handelt es sich um die Fragmentionen höhergliedriger Spezies. Nach säulenchromatographischer Auftrennung der beiden Makrocyclen wurden aus einer gesättigten Lösung von **3b** in CH_2Cl_2 für eine Röntgenstrukturanalyse^[3] geeignete Kristalle erhalten. **3b** weist eine trichterförmige Konformation auf (Abbildung 1). Im Unterschied zu **5a** (siehe unten) stehen alle Imidazolringe nahezu senkrecht zur Molekülebene. Die Elementarzelle enthält zwei unabhängige Moleküle, die sich in Bezug auf das CH_2Cl_2 -Molekül unterscheiden.

[*] Prof. Dr. W. Siebert, Dipl.-Chem. A. Weiß, Dr. H. Pritzkow
Anorganisch-chemisches Institut
Im Neuenheimer Feld 270, 69120 Heidelberg (Deutschland)
Fax: (+49) 6221-54-5609
E-mail: ci5@ix.urz.uni-heidelberg.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 247) gefördert.

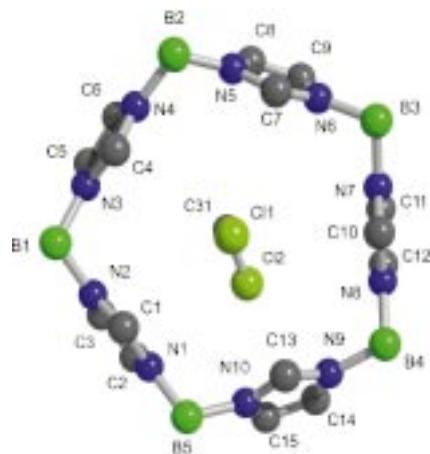


Abbildung 1. Struktur eines Moleküls **3b** im Kristall. Ausgewählte gemittelte Bindungslängen [\AA] und Bindungswinkel [$^\circ$]: N-B 1.558(10), N1-C2 1.373(9), N2-C3 1.368(8), C2-C3 1.343(10), N2-C1 1.323(8), N1-C1 1.322(8); C2-N1-B5 127.5(7), C1-N1-B5 127.0(6), C1-N1-C2 105.4(6), C1-N2-C3 105.8(6), C2-C3-N2 108.0(7), C3-C2-N1 108.3(7), N1-C1-N2 112.4(6), N10-B5-N1 109.3(6).

Durch den Einfluss eines im Zentrum des Cyclus vorhandenen Dichlormethanmoleküls ist einer der Imidazolringe stärker gekippt als die übrigen. Bis auf diesen Befund besteht **3b** aus nahezu identischen Imidazolylboraneinheiten. Der gemessene Mittelwert der N-B-N-Bindungswinkel von 109.3(6) $^\circ$ entspricht einem sp^3 -hybridisierten Boratom, die Innenwinkel weichen kaum von denen eines perfekten Pentagons (108 $^\circ$) ab.

Bei **3a, b** handelt es sich um bemerkenswert stabile Verbindungen. Nach erfolgter Cyclisierung findet in Lösung auch bei unterschiedlichen Konzentrationen keine Ringöffnung und anschließende Aggregation zu höhermolekularen Spezies statt. Unter Einwirkung von Luft und Feuchtigkeit tritt erst nach Tagen eine merkliche Zersetzung auf.

Durch Umsetzung von Dimethylbromboran **2b** mit **1a** entstehen in einer analogen Reaktion tetrameres **4a** und pentameres **4b** lediglich als Nebenprodukt (17:1). **4a** kristallisierte aus einer gesättigten Dichlormethanlösung aus. Die jeweilige Produktverteilung zeigt, dass die bevorzugte Ringgröße vom sterischen Anspruch der Substituenten am Boratom abhängt. Einen entsprechenden Einfluss haben die Substituenten in 4,5-Stellung am Imidazolring, wie aus den Umsetzungen von 4,5-Dimethyl-1-trimethylsilylimidazol **1b** mit **2a, b** folgt: Bei der Reaktion mit **2b** treten aufgrund der sterischen Überlastung überhaupt keine cyclischen, sondern nur hochmolekulare Produkte **6** auf. Dagegen entsteht bei der Umsetzung von **1b** mit Chlorboran **2a** ausschließlich das Tetramer **5a**.

Übereinstimmend mit diesen Befunden ist die bevorzugte Bildung eines pentameren Adduktes bei dem sterisch anspruchlosen Cyanoboran.^[2] Die Röntgenstrukturanalyse^[3] eines Einkristalls von **5a** ergibt, dass die Zelle zwei unabhängige Moleküle enthält, die beide ein Inversionszentrum aufweisen (Abbildung 2). Zwei gegenüberliegende Imidazolringe liegen nahezu in der Molekülebene, die beiden anderen stehen senkrecht dazu. Die durchschnittlichen N-B-N-Winkel sind mit 107.4 $^\circ$ im Vergleich zum idealen Tetraederwinkel

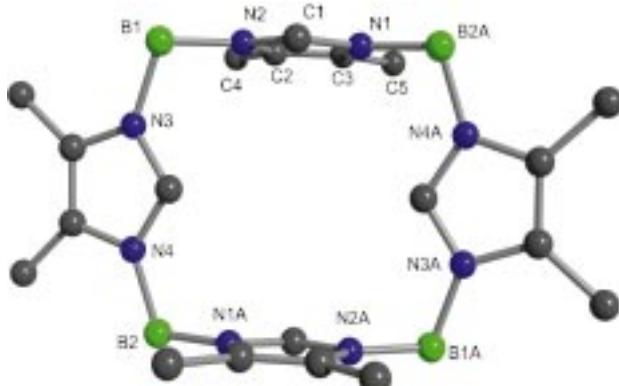


Abbildung 2. Struktur eines Moleküls **5a** im Kristall. Ausgewählte gemittelte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]: C1-N1 1.335(1), C2-N2 1.395(1), C2-C4 1.490(2), C2-C3 1.365(1), N2-B1 1.559(2), B1-N2-C1 125.4(1), N2-B1-N3 107.2(1), B1-N2-C2 127.8(1), N2-C2-C4 121.7(1), N1-C1-N2 111.3(1).

leicht gestaucht, der gemittelte B-N-Abstand liegt bei 1.564 Å und entspricht somit dem erwarteten Wert für eine B-N-Bindung am sp^3 -Boratom.

Die oligomeren Derivate von **3–5** sollten in Anlehnung an die Arbeiten von Arduengo et al.,^[4] Herrmann et al.^[5] sowie Fehlhammer et al.^[6] ein hohes Potential bezüglich einer Deprotonierung zum Carben mit anschließender Bildung stabiler Metallcarbenkomplexe bieten. Besonders sind die Tetramere **3a–5a** für porphyrinartige Metallkomplexe interessant. Kürzlich konnten wir verschiedene Boran-substituierte Imidazol-2-yliden-Komplexe herstellen und strukturell charakterisieren.^[7]

Experimentelles

Tetrameres und pentameres 1-Imidazolylboran **3a, b**: Zu 3.76 g (26.8 mmol) **1a** in 150 mL THF werden 50 mL einer 0.55 M BH_2Cl -Lösung in 2 h bei 0 °C getropft und es wird 3 h gerührt. Nach 15 h wird die entstandene Lösung auf 20 mL eingengt und über eine G3-Umkehrfritte, die 3 cm hoch mit SiO_2 gefüllt war, filtriert. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, der Rückstand mehrmals mit Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet: 1.83 g (85 %) **3a, b**, farbloses Gemisch (Schmp. 70–80 °C). Säulenchromatographische Aufarbeitung: SiO_2 (0.04–0.06 mesh, 15 h im Hochvakuum getrocknet) als stationäre Phase, Et_2O /Hexan (1/1) als Eluens, –25 °C; Detektion per DC (SiO_2) und Iodkammer sowie GC-MS-Analyse. **3a**: EI-MS: m/z (%): 319 (100) [$M_4 - H$]⁺, 239 (28) [$M_3 - H$]⁺, 173 (34) [$C_6H_{12}B_3N_4$]⁺, 159 (34) [$M_2 - H$]⁺, 93 (34) [$C_3H_7B_2N_2$]⁺; 1H – ^{11}B -NMR (200 MHz, CD_2Cl_2): δ = 3.4 (s, br., 2H, BH_2), 7.00 (s, 2H, 4.5–H), 7.29 (s, 1H, 2-H); ^{13}C -NMR (50 MHz, CD_2Cl_2): δ = 124.1 (s, C-4,5), 137.6 (s, C-2); ^{11}B -NMR (64 MHz, CD_2Cl_2): δ = –9.1 (t, $^2J(B,H)$ = 99.3 Hz); HR-EI-MS: m/z ber. für $^{12}C_{12}H_{19}^{14}N_8^{11}B_4$ [$M^+ - H$]⁺: 319.2105, gef.: 319.2136, Δm = 3.1 mmu; **3b**: EI-MS: m/z (%): 398 (100) [$M_5 - H$]⁺, 319 (33) [$M_4 - H$]⁺, 173 (58) [$C_6H_{12}B_3N_4$]⁺, 93 (90) [$C_3H_7B_2N_2$]⁺; 1H -NMR (200 MHz, CD_2Cl_2): δ = 6.95 (s, 2H, 4.5-H), 7.56 (s, 1H, 2-H); ^{13}C -NMR (50 MHz, CD_2Cl_2): δ = 124.6 (s, C-4,5), 140.0 (s, C-2); ^{11}B -NMR (64 MHz, CD_2Cl_2): δ = –9.5 (s).

Tetrameres 1-Imidazolyl-dimethylboran **4a**: Umsetzung analog **3a, b** in CH_2Cl_2 statt THF. Ausbeute: 97 % **4a**, enthält 5 % **4b**.

Tetrameres 1-(4,5-Dimethylimidazolyl)boran **5a**: Zu 3.02 g (17.9 mmol) **1b** in 150 mL THF werden bei 0 °C in 4 h 40 mL einer 0.45 M BH_2Cl -Lösung getropft. Die Aufarbeitung erfolgt analog der bei **3a, b**: 1.65 g (85 %) farbloses **5a**. EI-MS: m/z (%): 431 (55) [$M_4 - H$]⁺, 337 (8) [$C_{15}H_{29}B_4N_6$]⁺, 229 (60) [$C_{10}H_{20}B_3N_4$]⁺, 216 (28) [M_3]⁺, 203 (12) [$C_{10}H_{16}BN_4$]⁺, 121 (100) [$C_5H_{11}B_2N_2$]⁺, 108 (29) [M]⁺; 1H -NMR (200 MHz, CD_2Cl_2): δ = 2.12 (s, 6H,

CH_3), 6.64 (s, 1H, 2-H); ^{13}C -NMR (50 MHz, CD_2Cl_2): δ = 8.2 (s, CH_3), 128.1 (s, C-4,5), 135.3 (s, C-2); ^{11}B -NMR (64 MHz, CD_2Cl_2): δ = –11.8 (s, br.).

Ein eingegangen am 16. August 1999 [Z 13879]

- [1] a) K.-D. Müller, L. Komorowski, K. Niedenzu, *Syn. React. Inorg. Chem.* **1978**, 149–154; b) I. A. Boenig, W. R. Conway, K. Niedenzu, *Syn. React. Inorg. Chem.* **1975**, 5, 1–5.
- [2] B. F. Spielvogel, R. F. Bratton, C. G. Moreland, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 8997–8998.
- [3] Strukturdaten von **3b**: monoklin, Raumgruppe $P2_1/a$, a = 18.315(9), b = 16.547(8), c = 20.456(10) Å, β = 115.84(2) $^\circ$, V = 5580(5) Å 3 , Z = 8. 7769 unabhängige Reflexe (4227 beobachtet, $I > 2\sigma(I)$). Die Messung wurde an einem Vierkreisdiffraktometer ($Mo_K\alpha$ -Strahlung, ω -Scan, T = –60 °C) durchgeführt. RI = 0.0842, $wR2$ = 0.2150. Strukturdaten von **5a**: monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, a = 12.5847(2), b = 17.7859(3), c = 11.4299(2), β = 106.3090(10) $^\circ$, V = 2455.41(7) Å 3 , Z = 4. 5999 unabhängige Reflexe (4691 beobachtet, $I > 2\sigma(I)$), RI = 0.0552, $wR2$ = 0.1254. Die Messung wurde an einem Bruker-AXS-Flächenzähler ($Mo_K\alpha$ -Strahlung, ω -Scan, T = –100 °C) durchgeführt. Die Lösung der Strukturen erfolgte mit Direkten Methoden (SHELXS86) und die Verfeinerung mit allen gemessenen Reflexen gegen F^2 (SHELXL97).^[8] Die kristallographischen Daten (ohne Struktur faktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-133110 (**3b**) und -133111 (**5a**) beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [4] A. J. Arduengo, J. R. Gehrlich, W. J. Marshall, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 11027–11028, zit. Lit.
- [5] W. A. Herrmann, C. Köcher, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2256–2282; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2162–2187, zit. Lit.
- [6] U. Kernbach, M. Ramm, P. Luger, W. P. Fehlhammer, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 333–335; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 310–312.
- [7] a) A. Wacker, H. Pritzkow, W. Siebert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 843–849; b) A. Wacker, Dissertation, Universität Heidelberg, **1999**.
- [8] G. M. Sheldrick, SHELXS86, Universität Göttingen, **1986**; G. M. Sheldrick, SHELXL97, Universität Göttingen, **1997**.

Nitrophenolat als Baustein für Lanthanoidketten und -cluster**

Markus R. Bürgstein und Peter W. Roesky*

Anorganische Cluster stehen ungebrochen im Blickpunkt des Interesses, da sie das Bindeglied zwischen der Chemie des molekularen und des festen Zustandes darstellen und sie wertvolle Werkzeuge zum Verständnis der großenabhangigen physikalischen Eigenschaften elektronischer Materialien sind.^[1] Während die Cluster-Chemie der Übergangsmetalle

[*] Priv.-Doz. Dr. P. W. Roesky, M. R. Bürgstein
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Engesserstraße, Geb. 30.45, 76128 Karlsruhe (Deutschland)
Fax: (+49) 721-661-921
E-mail: roesky@achibm6.chemie.uni-karlsruhe.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit danken wir Herrn Prof. Dr. D. Fenske.