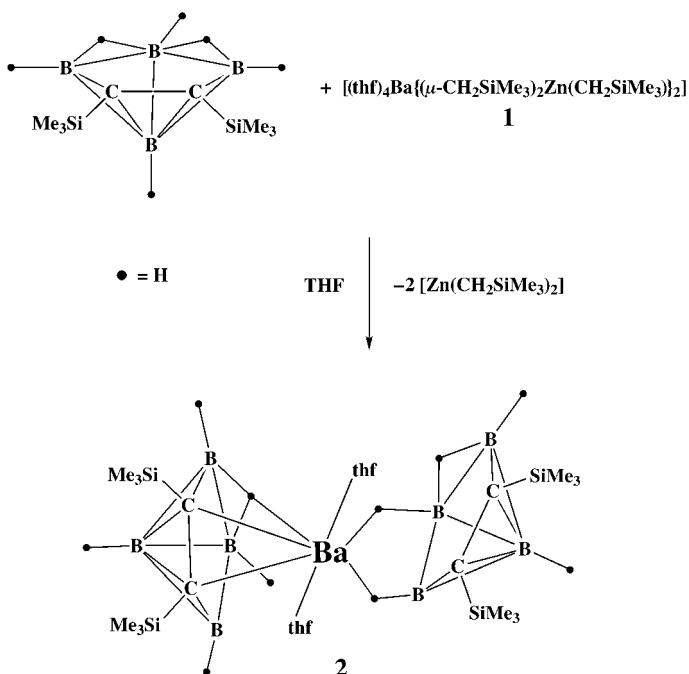


Der erste Barium-Carborat-Komplex: Synthese und strukturelle Charakterisierung**

Matthias Westerhausen,* Christian Gückel,
Stefan Schneiderbauer, Heinrich Nöth und
Narayan S. Hosmane*

Von allen Metallaboranen sind diejenigen der Alkalimetalle am häufigsten anzutreffen, weil sie gängige Edukte bei der Synthese höherer Heteroborancuster sind. Obwohl es keine Hinweise auf die Bedeutung der Alkalimetalle in den Reaktionen mit anderen metallhaltigen Reagentien gibt, wird im Allgemeinen angenommen, dass sie keine tragende Rolle spielen.^[1] Die Alkalimetallcarborane sind außerdem die gebräuchlichsten Vorstufen bei der Synthese der p-, d- und f-Block-Metallcarborane. Bei den kleinen C₂B₄-Käfigen scheint der Einfluss des Metallatoms deutlich größer zu sein;^[1c,d] so besetzt beispielsweise eine [(tmeda)Li]⁺-Einheit (tmeda = N,N,N',N'-Tetramethylethyldiamin) in einer entsprechenden Dilithiumverbindung die apicale Position oberhalb der C₂B₃-Fläche des Carborans, während das andere solvatisierte Li-Atom *exo*-ständig an zwei B-H-Brücken gebunden ist.^[2] Während die Zuordnung zu einem *closo*-Carboran sowohl mit der Struktur als auch mit der Elektronenzahl 8 des Käfigs in Übereinstimmung steht, liegt die Isolobalbeziehung zwischen dem [(tmeda)Li]⁺-Ion und einer B-H-Gruppe nicht auf der Hand; die apicale Position könnte durch elektrostatische Wechselwirkungen begünstigt sein. Alternativ kann diese Verbindung als ein Halbsandwich-Lithium-Komplex aufgefasst werden, in dem das *nido*-Carboran-Dianion η⁵-gebunden an ein Li-Atom ist. Die Strukturen verschiedener Alkalimetall-C₂B₄⁻ und -C₄B₈-Carborane wurden bereits publiziert.^[1c,d, 3] Informationen über die Strukturen erdalkalimetallkomplexierter Borane sind kaum verfügbar, einige bemerkenswerte Ausnahmen sind Verbindungen der beiden kleinsten Elemente dieser Gruppe, Beryllium und Magnesium.^[4-7] Dagegen gibt es einige Beispiele für Erdalkalimetallcarborane,^[3] wobei der Hauptgrund hierfür darin zu sehen ist, dass ein Kohlenstoff- und ein Erdalkalimetallatom isoelektronisch zu zwei Boratomen sind. Diese isoelektronische Beziehung veranlasste Popp und Hawthorne, die Synthesen und Eigenschaften der Beryllacarborane der MC₂B₉-Käfigsysteme zu untersuchen.^[8, 9] Während die Strukturen der Beryllacarborane nicht bestimmt werden konnten,

sind die der Metallcarborane der schwereren Erdalkalimetalle mit dem *nido*-[7,9-C₂B₁₀H₁₂]²⁻-Liganden bekannt.^[10, 11] 1,1,1,1-(CH₃CN)₄-*closo*-1,2,4-Ca₂B₁₀H₁₂ war das erste strukturell charakterisierte Erdalkalimetallcarboran. Das Calciumion, das von vier CH₃CN-Molekülen koordiniert ist, liegt oberhalb der C₂B₄-Fläche des Carborans. Mit SrI₂ wurde das neuartige polymere Strontiacarboran [1,1,1-(CH₃CN)₃-*closo*-1,2,4-SrC₂B₁₀H₁₂]_n erhalten, dessen Struktur derjenigen des Calcacarborans mit der Ausnahme ähnelt, dass die solvatisierten Acetonitrilmoleküle durch mehrere Sr-H-X-Brückenbindungen zum benachbarten Carboran ersetzt sind, wobei X ein Boratom des unteren Gürtels des Carborans und ein Kohlenstoffatom des oberen C₂B₄-Rings sein kann.^[11] Magnesacarborane liegen nur vom 2,3-C₂B₄- und vom 2,4-C₂B₄-Käfigsystem vor. Bei den Reaktionen der Mono- und Dianionen dieser Käfige mit verschiedenen Magnesiumreagentien können, wie Hosmane und Mitarbeiter zeigen konnten, schon leichte Veränderungen bei den Carboran- und Magnesiumverbindungen zu ganz gegensätzlichen Resultaten führen.^[12, 13] Carborane mit dem schwersten Erdalkalimetall Barium waren bislang unbekannt und so können wir hier über den ersten Barium-Halbsandwichkomplex eines Carboran-Käfigsystems berichten. Die Reaktion von Tetrakis(tetrahydrofuran)barium-bis[tris(trimethylsilylmethyl)zinkat] **1**^[14] mit 2,3-Bis(trimethylsilyl)-2,3-dicarba-*nido*-hexaboran liefert in THF fast quantitativ das Bariumbis(carborat) **2** (Schema 1).



Schema 1. Synthese des Bariumbis(carborats) **2** durch Metallierung von **1** mit Bariumbis[tris(trimethylsilylmethyl)zinkat] in THF.

Nur eine der Trimethylsilylmethyl-Gruppen des Zinkats lässt sich in dieser Metallierungsreaktion nutzen. Das gebildete Bis(trimethylsilylmethyl)zink reagiert weder mit dem Carboran noch mit **2**.

Abbildung 1 zeigt die Molekülstruktur von dimerem **2**. Die Bariumatome weisen eine Koordinationszahl von neun auf

[*] Prof. Dr. M. Westerhausen, C. Gückel, S. Schneiderbauer,
Prof. Dr. H. Nöth
Department Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München
Butenandtstraße 9 (Haus D), 81377 München (Deutschland)
Fax: (+49) 89-2180-7867
E-mail: maw@cup.uni-muenchen.de

Prof. Dr. N. S. Hosmane
Department of Chemistry and Biochemistry
Northern Illinois University
DeKalb, IL 60115-2862 (USA)
Fax: (+1) 815-753-4802
E-mail: nhosmane@niu.edu

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (CHE-9988045) und vom Petroleum Research Fund, der von der American Chemical Society verwaltet wird, unterstützt. C.G. dankt dem Freistaat Bayern für ein Promotionsstipendium.

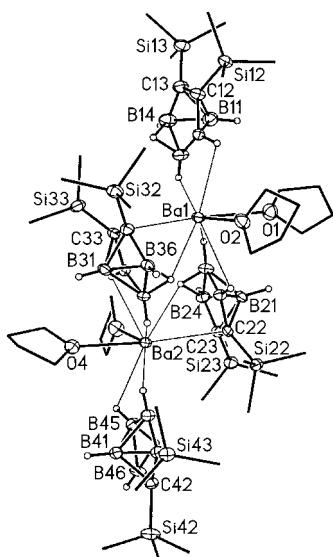


Abbildung 1. Molekülstruktur des Bariumbis(carborats) **2**. Die Ellipsoide der schweren Atome repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40%. Die borgebundenen Wasserstoffatome sind mit willkürlichen Radien gezeigt.

ionen das schwere Erdalkalimetall über drei H-Atome und bilden dabei Dreizentren-Ba-H-B-Bindungen.^[15] Die Ba-C-Abstände ähneln denen der Bariumbis[tris(trimethylsilylmethyl)zinkate] wie **1**,^[14] die verbrückende Trimethylsilylmethyl-

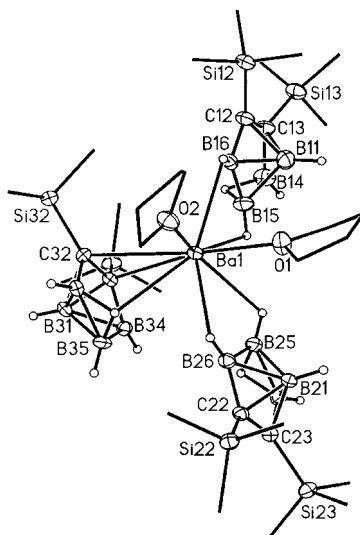


Abbildung 2. Die Koordinationssphäre des Bariumzentrums in **2**. Die Nummerierung der H-Atome entspricht der jeweiligen Boratom (H356 bezeichnet das H-Atom, das die Borzentren B35 und B36 verbrückt). Ausgewählte Bindungslängen [pm]: Ba1-O1 276.7(4), Ba1-O2 273.7(3), Ba1-C32 318.8(5), Ba1-C33 311.3(5), Ba1-H15 287(4), Ba1-H16 282(4), Ba1-H25 279(4), Ba1-H26 288(4), Ba1-H356 290(4).

Substituenten zwischen Barium und Zink aufweisen. Die Ba-C-Bindungslängen substituierter Barocene variieren zwischen 290 und 300 pm.^[16] Das Koordinationsverhalten dieser Carborate gegenüber Barium unterscheidet sich deutlich von

(Abbildung 2). Die Ba-O-Bindungslängen liegen mit ungefähr 274 pm im erwarteten Bereich. Zwei der Carboratliganden sind über Hydridbrücken mit Ba-H-Abständen von ungefähr 290 pm gebunden; diese Brücken wurden isotrop verfeinert und dürfen als Dreizentren-Ba-H-B-Bindungen interpretiert werden. Ein dritter Carboratligand ist mit Ba-C-Abständen von im Mittel 316 pm und über ein verbrückendes Wasserstoffatom (Ba1-H356 293(4) pm) koordiniert. Diese Bindungssituation entspricht einer Vierzentren-BaHB₂-Bindung. Im ionischen und solvatisierten Ba(BH₄)₂ koordinieren die Boranionen

dem in den Carboratkomplexen von Magnesium und Calcium.^[10–13] Im Magnesacarboran ist das Metallzentrum an die Hydridsubstituenten gebunden, aber nicht an die Kohlenstoffatome. Bei den zweifach deprotonierten Carboranliganden weisen die Metallzentren kürzere Abstände zu den Bor als zu den Kohlenstoffatomen auf. In **2** sind die Ba-B-Bindungen wegen der Koordinationsgeometrie am Bariumatom sehr lang. Trotzdem ist das Baracarboran **2** das erste Metallacarboran des schwersten Erdalkalimetalls.

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden in einer Argonatmosphäre durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden getrocknet und unter Argon destilliert.

2: Bis(trimethylsilyl)-2,3-dicarba-*nido*-hexaboran (1.29 g, 5.88 mmol) wurde zu einer Lösung von 2.64 g **1** (2.44 mmol) in 15 mL THF getropft. Diese Lösung wurde bei Raumtemperatur mehrere Stunden gerührt, bevor man alle im Vakuum flüchtigen Anteile abdestillierte. Der farblose Rückstand wurde in 10 mL Toluol aufgenommen. Kühlen auf –20 °C führte zur Abscheidung von 0.73 g farbloser Kristalle von **2** (1.78 mmol, 73%); Schmp. 185 °C (Zersetzung). ¹H-NMR ([D₈]THF): δ = 0.19 (s, 18H; SiMe₃), 1.78 (4H; thf), 3.63 (4H; thf); ¹³C{¹H}-NMR ([D₈]THF): δ = 2.52 (s; SiMe₃), 25.47 (s; thf), 67.43 (s; thf), 111.15 (s, br.; SiCB); ¹¹B-NMR ([D₈]THF): δ = –50.26 (br., 1B, ¹J(¹¹B,¹H) nicht aufgelöst; BH_{apical}), –1.28 (br., 1B, ¹J(¹¹B,¹H) nicht aufgelöst; BH_{basal}), 14.62 (br., 2B, ¹J(¹¹B,¹H) nicht aufgelöst; BH_{basal}); ²⁹Si{¹H}-NMR ([D₈]THF): δ = –7.20; IR (Nujol, KBr): ν = 2589 sh, 2579 s, 2556 sh, 2545 sh, 2535 sh, 2501 m, 2445 s, 2424 s, 2378 m, 1944 m, 1927 m, 1872 m, 1496 m, 1472 m, 1459 m, 1447 m, 1404 s, 1369 m, 1343 m, 1250 s, 1205 m, 1182 s, 1162 sh, 1073 m, 1035 s, 998 m, 987 m, 961 m, 931 s, 858 s, 841 sh, 834 vs, 753 s, 683 s, 664 sh, 626 m, 590 m, 524 m, 479 m, 413 s, 386 s, 373 m cm^{–1}; Elementaranalyse (%): ber. für C₂H₆B₈BaO₂Si₄ (M_r = 718.912): C 40.10, H 8.69; gef.: C 38.04, H 8.47. Kristallstrukturbestimmung:^[17] Siemens-P4-Diffraktometer mit CCD-Imaging-Plate, 193 K, monoklin, Raumgruppe P2₁/n, *a* = 2100.8(5), *b* = 1886.5(5), *c* = 2188.2(6) pm, β = 111.893(5)°, *Z* = 4, 12938 symmetrieeunabhängige Reflexe, 783 Parameter, *wR*₂(*F*²) = 0.081, *R*₁ = 0.039 (7545 Daten mit *I* > 2σ(*I*)). Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, die B-gebundenen Wasserstoffatome isotrop; alle anderen H-Atome wurden mit dem Reiter-Modell berücksichtigt.

Eingegangen am 12. Dezember 2000 [Z 16260]

- [1] a) H. Beall, D. F. Gaines, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1999**, 64, 747–766; b) L. Barton, D. K. Srivastava in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Vol. 1 (Hrsg.: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson), Elsevier, Oxford, **1995**, Kap. 8, S. 275–372; c) A. K. Saxena, J. A. Maguire, N. S. Hosmane, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 2421–2462; d) G. Rana, J. A. Maguire, S. N. Hosmane, N. S. Hosmane, *Main Group Met. Chem.* **2000**, 23, 529–549.
- [2] N. S. Hosmane, A. K. Saxena, R. D. Barreto, H. Zhang, J. A. Maguire, L. Jia, Y. Wang, A. R. Oki, K. V. Grover, S. J. Whitten, K. Dawson, M. A. Tolle, U. Siriwardane, T. Demissie, J. S. Fagner, *Organometallics* **1993**, 12, 3001–3014.
- [3] a) N. S. Hosmane, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 581, 13–27; b) N. S. Hosmane, *Curr. Sci.* **2000**, 78, 475–486; c) N. S. Hosmane, T. Demissie, H. Zhang, J. A. Maguire, W. N. Lipscomb, F. Baumann, W. Kaim, *Organometallics* **1998**, 17, 293–295; d) N. S. Hosmane, H. Zhang, J. A. Maguire, Y. Wang, T. Demissie, T. J. Colacot, M. B. Ezhova, K.-J. Lu, D. Zhu, T. G. Gray, S. C. Helfert, S. N. Hosmane, J. D. Collins, F. Baumann, W. Kaim, W. N. Lipscomb, *Organometallics* **2000**, 19, 497–508.
- [4] D. F. Gaines, J. L. Walsh, J. H. Morris, D. F. Hillenrand, *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 1516–1522.
- [5] D. F. Gaines, J. L. Walsh, *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 1238–1241.
- [6] D. F. Gaines, J. L. Walsh, J. C. Calabrese, *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 1242–1248.

- [7] D. F. Gaines, K. M. Coleson, J. C. Calabrese, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 2185–2188.
 - [8] G. Popp, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 6553–6554.
 - [9] G. Popp, M. F. Hawthorne, *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 391–393.
 - [10] R. Khattar, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4962–4963.
 - [11] R. Khattar, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 2191–2192.
 - [12] N. S. Hosmane, D. Zhu, J. E. McDonald, H. Zhang, J. A. Maguire, T. G. Gray, S. C. Helfert, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12362–12363.
 - [13] N. S. Hosmane, D. Zhu, J. E. McDonald, H. Zhang, J. A. Maguire, T. G. Gray, S. C. Helfert, *Organometallics* **1998**, *17*, 1426–1437.
 - [14] M. Westerhausen, C. Gückel, T. Habereder, M. Vogt, M. Warchhold, H. Nöth, *Organometallics* **2001**, *20*, 893–899.
 - [15] M. Bremer, H. Nöth, M. Thomann, M. Schmidt, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 455–460.
 - [16] a) P. Jutzi, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *400*, 1–17; b) T. P. Hanusa, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1023–1036; c) D. J. Burkey, T. P. Hanusa, *Comments Inorg. Chem.* **1995**, *17*, 41–77; d) P. Jutzi, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 969–990; e) T. P. Hanusa, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *210*, 329–367.
 - [17] Die kristallographischen Daten (ohne Struktur faktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-154161“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Ein homoleptischer Carben-Lithium-Komplex**

Robert Fränkel, Christine Birg, Ulrich Kernbach,
Tassilo Habereder, Heinrich Nöth und
Wolf P. Fehlhammer*

Die Koordinationschemie N-heterocyclischer Carbene hat seit der Isolierung stabiler freier Spezies durch Arduengo einen weiteren großen Aufschwung genommen.^[1] Mittlerweile sind Carbenkomplexe fast aller Metalle des Periodensystems synthetisiert und eingehend untersucht worden.^[2, 3] Als stark nucleophile Zweielektronendonoren gehen N,N-N-Carbene auch mit Metallen stabile Verbindungen ein, die im Allgemeinen keine π -Rückbindungstendenzen aufweisen. So konnten Arduengo et al. vor wenigen Jahren sogar eine Reihe von Carbenkomplexen von Elementen der 2. Hauptgruppe synthetisieren.^[4] Überraschenderweise sind bisher aber nur

[*] Prof. Dr. W. P. Fehlhammer, Dr. U. Kernbach
Deutsches Museum
Museumsinsel 1, 80306 München (Deutschland)
Fax: (+49) 89-2179-425
E-mail: wpf@deutsches-museum.de

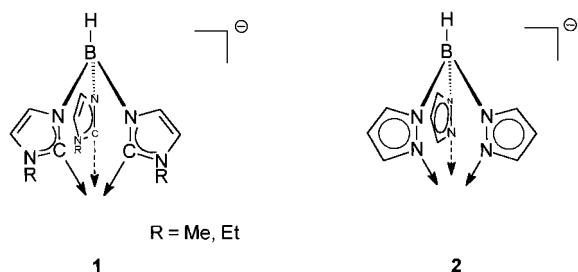
Dipl.-Chem. R. Fränkel, Dr. C. Birg, Dr. T. Habereder,^[+]
Prof. Dr. H. Nöth^[+]
Department Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München
Butenandtstraße 5–13 (Haus D), 81377 München (Deutschland)

[+] Röntgenstrukturanalyse

[**] Homoleptische Carbenkomplexe, 10. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie, von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und von der Studienstiftung des Deutschen Volkes unterstützt. – 9. Mitteilung: Lit. [14].

sehr wenige Beispiele von Carbenkomplexen mit Metallen der 1. Hauptgruppe^[5-8] beschrieben worden. Dies verwundert umso mehr, als zur Bildung der „freien“ Carbene aus entsprechenden Formamidinium- und Imidazoliumsalzen selbst in der von Herrmann et al. eingeführten Ammoniakmethode^[9] alkalimetallhaltige Basen wie KOtBu, NaH oder Lithiumdiisopropylamid in stöchiometrischen Mengen als Deprotonierungsreagentien Verwendung finden. Die Kenntnis der Wechselwirkung von Carbenen mit Alkalimetallen ist daher eine Voraussetzung für das Verständnis der Reaktivität und der Eigenschaften dieser Verbindungen in Lösung.

1995 konnten wir erstmals einen Fe^{III}-Komplex des monoanionischen, dreizähnigen Hydrotris(3-methylimidazolin-2-yliden)borat-Carbenliganden (**TRIS^{Me}**) **1** synthetisieren,^[10] dessen Topologie zu der des bekannten Tris(pyrazolyl)borats (**Tp**) **2**^[11] von Trofimenco analog ist.



Weitere Fe^{III}-, Co^{III}-[12] (**3**) und Re^{VII}-Komplexe^[13] mit diesem Liganden sowie dem entsprechenden Ethylderivat Hydrotris(3-ethylimidazolin-2-yliden)borat (TRIS^{Et}) wurden kürzlich beschrieben. Zu ihrer Synthese wurde das „freie“ monoanionische Carben (TRIS^R) aus den entsprechenden Hydrotris(3-alkylimidazolium)borat-tetrafluoroboraten durch Deprotonierung mit *n*BuLi in situ gebildet und direkt mit entsprechenden Metallvorstufen umgesetzt. Dabei sind wir stets von der Bildung eines intermediären salzartigen Lithiumcarbens ausgegangen. In der letzten Zeit konzentrierten sich unsere Bemühungen darauf, diese Zwischenstufe in Substanz zu isolieren, nicht zuletzt, um den präparativen Anwendungsbereich der TRIS^R-Liganden auszuweiten, haben doch *n*BuLi-Rückstände in der Reaktionsmischung nach Bildung der Carbenspezies häufig zu unerwünschten Nebenreaktionen geführt. Bei Deprotonierungsversuchen mit weniger aggressiven Amid- (NaN(SiMe₃)₂) oder Oxo-Basen (KO*t*Bu) kam es ebenso wie bei der Herstellung der von uns kürzlich beschriebenen zweizähnigen Bis(3-alkylimidazolin-2-yliden)dihydroborat-Liganden^[14] zu Substitutionsreaktionen am Bor. Mit NaH und katalytischen Mengen an KO*t*Bu im Zweiphasensystem trat hingegen keine Reaktion ein. Führt man die Deprotonierung mit *n*BuLi an einer Suspension von **4** in Diethylether bei -78 °C durch, so