

[2 + 2]-Cycloaddition eines Iminoborans an einen Methylen-Titan-Komplex¹⁾

Peter Paetzold*^a, Klaus Delpy^a, Russel P. Hughes^b und Wolfgang A. Herrmann*^b

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Aachen^a,
Templergraben 55, D-5100 Aachen, und

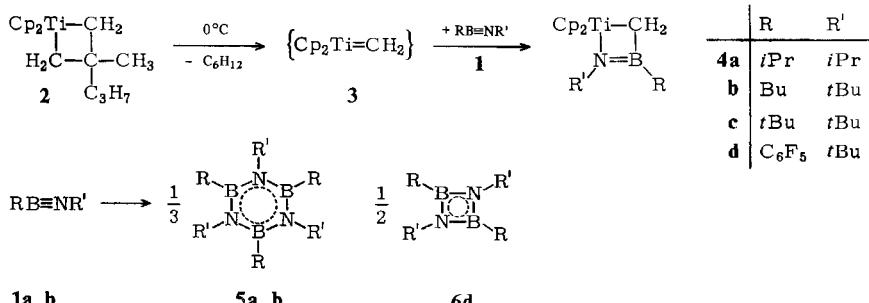
Institut für Anorganische Chemie der Universität Frankfurt^b,
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50

Eingegangen am 12. Juni 1984

[2 + 2]-Cycloaddition of an Iminoborane to a Methylen-Titanium Coordination Compound

The iminoborane $t\text{BuB}\equiv\text{N}t\text{Bu}$ (**1c**) reacts with the short-lived titanacethene $\text{H}_2\text{C}=\text{TiCp}_2$ (**3**) to give the 1-aza-2-bora-4-titanacyclobutane **4c** by [2 + 2]-cycloaddition. A corresponding reaction with the more reactive iminoboranes **1a, b, d** is indicated by NMR data.

Iminoborane $\text{R}-\text{B}\equiv\text{N}-\text{R}'$ (**1**) mit genügend großen Liganden R und R' sind bei tiefen Temperaturen lagerfähige, metastabile Substanzen. Die BN-Dreifachbindung ist als Komponente für [2 + 2]-Cycloadditionen geeignet; die zweite Komponente kann *N*-*tert*-Butylbenzophenonimin mit seiner NC-Doppelbindung²⁾, Bis(trimethylsilyl)amino(trimethylsilylimino)phosphan mit seiner NP-Doppelbindung³⁾ oder das Iminoboran selbst sein^{2,4,5)}. Im vorliegenden Bericht wird die Umsetzung der Iminoborane **1a – d** mit dem Titanacethen **3** beschrieben. Letzteres bildet sich als hochreaktives Molekül bei 0 °C aus dem nur bei tiefer Temperatur lagerfähigen Titanacyclobutan **2** durch Cycloreversion und stabilisiert sich in Abwesenheit weiterer Reaktionspartner durch Cyclodimerisierung zum entsprechenden 1,3-Dititanacyclobutan^{6,7)}. Das hochreaktive Zwischenprodukt **3** reagiert am $\text{Ti}=\text{CH}_2$ -Fragment mit Olefinen unter Bildung von Titanacyclobutanen^{8,9)} und mit Alkinen analog zu Titanacyclobutenen^{8,10)}.



Nur das Derivat **1c** als das relativ stabilste der vier Iminoborane **1a – d** setzt sich in Toluol vollständig mit **3** um; überschüssiges **1c** lässt sich vom Produkt **4c** abdestillieren, ohne dabei in das wenig flüchtige Cyclodimere überzugehen. Im Falle der Iminoborane **1a, b** erfolgt deren Cyclo-

trimerisierung zu den Borazinen **5a, b** und im Falle von **1d** dessen Cyclodimerisierung zum entsprechenden Diazadiboretidin **6d** vergleichbar schnell wie die Reaktion zu **4a, b, d**. Dies ergibt sich aus den ^{11}B -NMR-Signalen von **5a, b** und **6d** in der Reaktionslösung bei 35.5, 37.5 bzw. 39.3 ppm, die mit den entsprechenden Literaturwerten übereinstimmen. Daß sich auch die 1-Bora-3-titanacyclobutane **4a, b, d** gebildet haben, schließen wir lediglich aus ^{11}B -NMR-Signalen bei 24.6, 23.6 bzw. 21.6 ppm, die mit dem Signal von **4c** bei 22.5 ppm korrespondieren. Den Intensitäten dieser Signale nach haben sich **4a** und **5a** im Verhältnis 1 : 5, **4b** und **5b** im Verhältnis 1 : 3, **4d** und **6d** im Verhältnis 1 : 5 gebildet. zieht man das Lösungsmittel Toluol ab, so bleiben jeweils ölige Gemische zurück, die sich beim Versuch der Destillation, der Sublimation oder der chromatographischen Trennung an Kieselgel zersetzen.

Das Produkt **4c** erhält man nach Abziehen von Toluol und überschüssigem **1c** im Vakuum als dunkelbraunes Öl, das sich weder kristallisieren, chromatographisch reinigen noch zersetzungsfrei destillieren läßt. Auch ohne Reinigung ist eine weitere Produktkomponente NMR-spektroskopisch nicht erkennbar.

Experimenteller Teil

1,2-Di-tert-butyl-4,4-bis(η^5 -cyclopentadienyl)-1-aza-2-bora-4-titanacyclobutan (4c): 0.30 g (1.1 mmol) 1,1-Bis(η^5 -cyclopentadienyl)-3-methyl-3-propyltitanacyclobutan⁷⁾ (**2**) werden bei -78°C in 40 ml vorgekühltem Toluol gelöst. Unter Röhren werden 0.30 g (2.2 mmol) kaltes *tert*-Butyl(*tert*-butylimino)boran⁴⁾ (**1c**) zugesetzt. Die Mischung wird unter Röhren langsam auf Raumtemp. gebracht. Nach Abziehen aller flüchtigen Anteile i. Hochvak. bleibt **4c** als dunkelbraunes Öl zurück. ${}^1\text{H}$ -NMR (Jeol JNM-C-60 HL in $[\text{D}_8]$ Toluol): $\delta = 1.07$ (s; 9 H, B – *t*Bu), 1.16 (s; 9 H, N – *t*Bu), 5.43 (s; 2 H, CH_2), 5.48 (s; 10 H, C_5H_5). ${}^{11}\text{B}$ -NMR (Jeol JNM PS-100 in $[\text{D}_8]$ Toluol): $\delta = 22.5$. ${}^{13}\text{C}$ -NMR (Bruker WP 80 in C_6D_6): $\delta = 32.4$ (q; B – C(CH_3)₃), 34.4 (q; N – C(CH_3)₃), 55.6 (s; N – C(CH_3)₃), 110.9 (d; C_5H_5). – EI-MS (Varian MAT CH 5, 70 eV): $m/e = 331$ (2 %, M^+), 305 (1; M – C_2H_2), 274 (75; M – C_4H_9), 217 (7; M – 2 C_4H_9), 192 (7; $\text{Cp}_2\text{TiCH}_2^+$), 178 (100; CpTi^+) und weitere Signale.

$\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{BNTi}$ (331.2) Ber. C 68.91 H 9.13 N 4.23 Gef. C 68.65 H 8.97 N 4.03

Werden die Iminoborane $i\text{PrB} \equiv \text{NiPr}$ (**1a**)¹¹⁾, $\text{BuB} \equiv \text{NtBu}$ (**1b**)¹²⁾ und $\text{C}_6\text{F}_5\text{B} \equiv \text{NtBu}$ (**1d**)²⁾ ebenso mit **2** umgesetzt, so ergeben sich keine einheitlichen Produkte.

- Übergangsmetall-Methylen-Komplexe, LV. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und der *Alexander-von-Humboldt-Stiftung* (Stipendium R. P. H., Dartmouth College, Hanover/USA) finanziell unterstützt. – LIV. Mitteil.: *W. A. Herrmann* und *J. L. Hubbard*, *J. Organomet. Chem.* **262**, C 46 (1984).
- P. Paetzold, A. Richter, T. Thijssen* und *S. Würtenberg*, *Chem. Ber.* **112**, 3811 (1979).
- P. Paetzold, Ch. von Plotho, E. Niecke* und *R. Rüger*, *Chem. Ber.* **116**, 1678 (1983).
- P. Paetzold, Ch. von Plotho, G. Schmid, R. Boese, B. Schrader, D. Bougeard, U. Pfeiffer, R. Gleiter* und *W. Schäfer*, *Chem. Ber.* **117**, 1089 (1984).
- K. Delpy, D. Schmitz* und *P. Paetzold*, *Chem. Ber.* **116**, 2994 (1983).
- J. B. Lee, G. J. Gajda, W. P. Schaefer, T. R. Howard, T. Ikariya, D. A. Straus* und *R. H. Grubbs*, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 7358 (1981).
- K. C. Ott* und *R. H. Grubbs*, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 5922 (1981).
- J. B. Lee, K. C. Ott* und *R. H. Grubbs*, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 7491 (1982).
- S. L. Buchwald* und *R. H. Grubbs*, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 5490 (1983).
- R. J. McKinney, T. H. Tulip, D. L. Thorn, T. S. Coolbaugh* und *F. N. Tebbe*, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 5584 (1981).
- H.-U. Meier, P. Paetzold* und *E. Schröder*, *Chem. Ber.* **117**, 1954 (1984).
- P. Paetzold* und *Ch. von Plotho*, *Chem. Ber.* **115**, 2819 (1982).