

Synthese und Struktur eines neuartigen Azaboratitanaindans

Bernd Heßner, Ian Manners und Peter Paetzold*

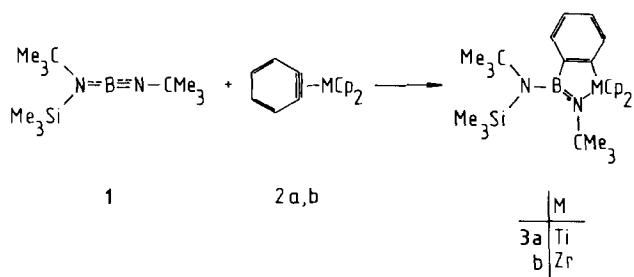
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Aachen,
Templergraben 55, D-5100 Aachen

Eingegangen am 22. Januar 1987

Synthesis and Structure of a Novel Azaboratitanaindane

The reaction of the aminoiminoborane $t\text{-Bu}(\text{Me}_3\text{Si})\text{N}-\text{B}\equiv\text{N}-t\text{Bu}$ (**1**) with the thermally generated aryne complexes $\text{Cp}_2\text{M}(\text{C}_6\text{H}_4)$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}$; **2a, b**) gives the 2-aza-1-bora-3-metallaindanes **3a, b**. The product **3a** crystallizes in the space group $P_{2}2_{1}2_{1}$ with the azaboratitanaindane system as a planar structural unit.

Iminoborane $\text{RB}\equiv\text{NR}'$ reagieren in vielen Fällen ähnlich wie Alkine $\text{RC}\equiv\text{CR}'$, mit denen sie isoelektronisch sind. Bei Reaktionen in der Koordinationssphäre von Übergangsmetallen wurden zwar 1:1-Komplexe mit Side-on-gebundenen Iminoboranen noch nicht gefunden, wohl aber 1:2-Komplexe, in denen zwei Iminoboran-Einheiten ein Cyclobutadien-homologes Cyclodimer bilden^{1,2}, und ein 2:1-Komplex, in welchem ein Iminoboran zwei Co-Atome verbrückt³. Ferner können sich Iminoborane in einer [2+2]-Cycloaddition an die $\text{Ti}=\text{C}$ -Bindung addieren⁴ bzw. sich in die $\text{Zr}-\text{H}$ -Bindung einschieben⁵. Wir berichten hier über die Addition des Aminoiminoborans **1**⁶ an die hochreaktiven Dehydrobenzol-Komplexe $\text{Cp}_2\text{M}(\text{C}_6\text{H}_4)$ (**2a,b**), die sich in bekannter Weise durch thermische Abspaltung von Benzol aus den Verbindungen $\text{Cp}_2\text{M}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ bilden^{7,8}. Analoge Reaktionen von Alkinen sind wohlbekannt^{9,10}. Die Konstitution von **3a, b** ergibt sich u.a. aus den NMR-Spektren, im Falle von **3a** auch aus einer Bestimmung der Molekül- und Kristallstruktur.



Die sich für beide Cyclopentadienylreste ergebende Fehlordnung läßt sich befriedigend lösen, nicht jedoch die Fehlordnung der an dasselbe N-Atom gebundenen Gruppen CMe_3 und SiMe_3 , so daß nur eine beschränkte Verfeinerung der Struktur erzielt werden konnte. Immerhin ist die Feststellung einiger charakteristischer Eigenschaften der Struktur von **3a** möglich (Abb. 1). Das Azaboratitanindan-Gerüst ist nahezu planar; im einzelnen bildet die Ebene des Ringsfragments $\text{C}1-\text{Ti}-\text{N}1$ mit der des Fragments $\text{C}1-\text{C}2-\text{B}-\text{N}1$ einen Winkel von nur 1.6° , und die Ebene des Benzoanellanden bildet mit den genannten Ebenen Winkel von 2.7 bzw. 3.5° . Die CNSi-Ebene der Aminogruppe steht nahezu senkrecht auf der Ebene des Ringgerüsts, so daß π -Wechselwirkungen zwischen dem B- und dem exocyclischen N-Atom nicht möglich sind; dies manifestiert sich in einem Abstand $\text{B}-\text{N}2$ von 151.3 pm, der für Einfachbindungen zwischen dreifach planar koordinierten

B- und N-Atomen typisch ist. Offenbar erfährt das B-Atom eine Absättigung durch π -Elektronen vorwiegend durch das N1-Atom im Ring; denn der Ring-BN-Abstand ist mit 138.6 pm für eine kürzere BN-Doppelbindung typisch.

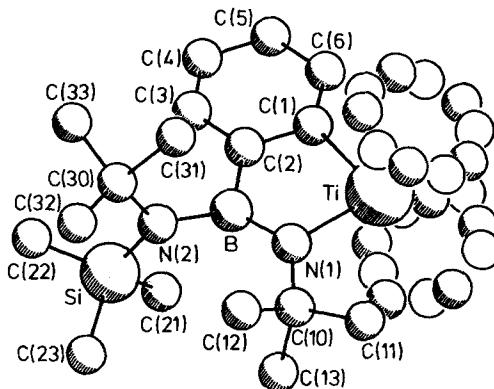


Abb. 1. Molekülstruktur von **3a**

Wir danken der Royal Society (England) für ein Stipendium (I. M.) und dem Land Nordrhein-Westfalen für die Förderung dieser Arbeit.

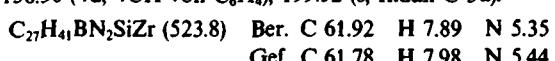
Experimenteller Teil

NMR-Spektren; in CDCl_3 , Bruker WP 80 (^1H), Jeol JNM PS 100 (^{11}B), Bruker WH 270 (^{13}C).

*2-tert-Butyl-1-[tert-butyl(trimethylsilyl)amino]-3,3-bis(cyclopentadienyl)-2-aza-1-bora-3-titanindan (**3a**):* Zu einer Lösung von 0.35 g (1.05 mmol) **2a** in 15 ml Toluol gibt man bei 95°C während 4.5 h eine Lösung von 0.45 g (2.0 mmol) **1** in 10 ml Toluol. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der Rückstand in 5 ml Dichlormethan aufgenommen. Nach Chromatographie an einer 5-cm - Al_2O_3 -Säule wird das orangefarbene Eluat mit 5 ml Hexan verdünnt und diese Lösung eingeengt, bis orangefarbene Kristalle ausfallen. Nach dreimaligem Kristallisieren aus Mischungen von Dichlormethan/Hexan bei -20°C erhält man 0.39 g (77%) **3a**. — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.20$ (s, 9H ; SiMe_3), 1.30 und 1.40 (2s, je 9H ; $t\text{-Bu}$), 6.09 und 6.20 (2s, je 5H ; $2\text{C}_5\text{H}_5$), 6.80 und 7.70 (2 mc im Verh. 3:1, zusammen 4H ; C_6H_4). — $^{11}\text{B-NMR}$: $\delta = 27.9$. — $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 5.37$ (q; SiMe_3), 33.43 und 34.79 (2q, C-2 von $t\text{-Bu}$), 53.63 und 58.29 (2s; C-1 von $t\text{-Bu}$), 114.86 und 115.39 (2d, $2\text{C}_5\text{H}_5$), 121.96 , 126.84 , 133.89 und 135.70 (4d; 4CH von C_6H_4), 209.41 (s; Indan-C-3a). — MS (Varian MAT CH5, 70 eV): m/z (%): 480 (44; M^+), 423 (25; $\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9$), 408 (11; $\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9-\text{CH}_3$), 343 (30; $\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9-\text{CH}_3-\text{C}_5\text{H}_5$), 254 (100; $\text{Cp}_2\text{TiC}_6\text{H}_4^+$), 178 (44; Cp_2Ti^+), 113 (44; CpTi^+), 73 (25; SiMe_3^+), u.a.

$\text{C}_{27}\text{H}_{41}\text{BN}_2\text{SiTi}$ (480.4) Ber. C 67.50 H 8.60 N 5.83
Gef. C 67.51 H 8.97 N 5.68

2-tert-Butyl-1-/[tert-butyl(trimethylsilyl)amino]-3,3-bis(cyclopentadienyl)-2-aza-1-bora-3-zirconaindane(3b): Analog zu 3a wurden aus 0.20 g (0.53 mmol) 2b¹¹ und 0.30 g (1.33 mmol) 1 0.23 g (82%) 3b in Form farbloser Kristalle erhalten. — ¹H-NMR: δ = 0.20 (s, 9H; SiMe₃), 1.27 und 1.42 (2s, je 9H; 2 tBu), 6.02 und 6.15 (2s, je 5H; 2C₅H₅), 7.08 und 7.90 (2 mc im Verhältnis 3:1, zusammen 4H; C₆H₄). — ¹¹B-NMR: δ = 32.1 — ¹³C-NMR: δ = 5.24 (q; SiMe₃), 33.31 und 33.43 (2q; C-2 von 2tBu), 53.53 und 55.87 (2s; C-1 von 2tBu), 111.66 und 112.06 (2d; 2C₅H₅), 123.64, 126.72, 135.29 und 136.38 (4d; 4CH von C₆H₄), 199.52 (s; Indan-C-3a).



Tab. 1. Atomkoordinaten x, y, z sowie Temperaturparameter B_{eq} = (4/3) ($B_{11}a^2 + B_{22}b^2 + B_{33}c^2$) (pm²) (Numerierung von Ti bis C33 wie in Abb. 1; die Werte für C41 bis C55' stehen für einen isotrop verfeinerten jeweils doppelten Satz der C-Atome der beiden fehlgeordneten C₅H₅-Reste)

Atom	x	y	z	B_{eq}
Ti	0.0576(1)	0.3583(1)	0.3591(1)	3.93(3)
C1	0.1246(8)	0.2316(6)	0.3819(6)	4.2(2)
C2	0.2124(8)	0.2138(5)	0.3196(5)	3.5(2)
C3	0.2644(9)	0.1310(6)	0.3193(6)	4.8(2)
C4	0.236(1)	0.0690(6)	0.3772(8)	6.5(3)
C5	0.150(1)	0.0871(8)	0.4395(8)	6.7(3)
C6	0.095(1)	0.1679(8)	0.4410(7)	5.9(3)
N1	0.1756(6)	0.3632(15)	0.2557(4)	3.5(1)
C10	0.177(1)	0.4370(7)	0.1943(7)	5.8(3)
C11	0.115(1)	0.5192(6)	0.2279(8)	7.4(4)
C12	0.305(1)	0.4618(8)	0.1672(9)	9.1(5)
C13	0.104(1)	0.4111(9)	0.1130(7)	8.3(4)
B	0.245(1)	0.2876(7)	0.2504(6)	3.7(2)
N2	0.3518(8)	0.2656(5)	0.1928(5)	4.8(2)
S1	0.3244(5)	0.2077(3)	0.1079(3)	9.1(1)
C21	0.164(1)	0.1738(8)	0.1122(7)	6.6(3)
C22	0.412(2)	0.1133(9)	0.092(1)	12.6(6)
C23	0.343(2)	0.268(1)	0.0119(8)	10.5(5)
C30	0.4885(5)	0.2774(5)	0.2159(5)	1.7(1)
C31	0.4922(9)	0.3374(8)	0.3060(7)	7.0(3)
C32	0.574(1)	0.325(1)	0.1553(9)	10.6(5)
C33	0.549(1)	0.204(1)	0.248(1)	20(1)
C41	0.210(1)	0.4574(7)	0.4147(6)	5.0(3)
C42	0.225(1)	0.3791(7)	0.4607(6)	4.6(3)
C43	0.115(1)	0.3651(7)	0.5082(6)	6.0(3)
C44	0.032(1)	0.4348(7)	0.4917(6)	6.3(4)
C45	0.091(1)	0.4918(7)	0.4339(6)	5.2(3)
C41'	0.229(2)	0.431(3)	0.434(3)	5(1)
C42'	0.179(2)	0.366(3)	0.488(3)	9(2)
C43'	0.055(2)	0.389(3)	0.507(3)	3.3(8)
C44'	0.027(2)	0.468(3)	0.465(3)	3.0(8)
C45'	0.135(2)	0.494(3)	0.420(3)	9(2)
C51	-0.152(1)	0.3233(9)	0.4008(5)	4.8(3)
C52	-0.114(1)	0.2589(9)	0.3423(5)	4.8(4)
C53	-0.098(1)	0.2998(9)	0.2633(5)	5.4(4)
C54	-0.125(1)	0.3896(9)	0.2730(5)	6.1(4)
C55	-0.158(1)	0.4041(9)	0.3580(5)	5.2(4)
C51'	-0.091(2)	0.264(1)	0.288(2)	3.9(7)
C52'	-0.094(2)	0.344(1)	0.245(2)	4.2(7)
C53'	-0.138(2)	0.409(1)	0.301(2)	4.4(8)
C54'	-0.161(2)	0.368(1)	0.380(2)	4.7(8)
C55'	-0.133(2)	0.279(1)	0.371(2)	7(1)

Röntgenstrukturanalyse von 3a¹²: Aus einem Kristall, der aus einer Toluol-Hexan-Mischung bei -20°C im Verlauf von 1 Monat gewachsen war, wurde ein Fragment mit den Abmessungen 0.6 × 0.4 × 0.35 mm³ abgespalten. Aus dem mit einem Vierkreisdiffraktometer Enraf-Nonius CAD4 (Mo-K_α-Strahlung, Graphitmonochromator) bestimmten Winkeldaten von 25 zentrierten Reflexen ergab sich eine rhombische Zelle mit $a = 1078.9(1)$, $b = 1538.7(2)$, $c = 1595.5(3)$ pm, $Z = 4$, $V = 2.648(1)$ nm³, $d_r = 1.205$ g/cm³, Raumgruppe $P2_12_12$, (Nr. 19), $F_{000} = 1028$, $\mu = 3.8$ cm⁻¹. Die Datensammlung erfolgte nach der 2Θ:ω-Methode. Ausgewertet wurden 2201 unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ im Bereich $0.1^\circ < \Theta < 30^\circ$. Zur Strukturlösung und Verfeinerung (volle Matrix) wurde das SDP-Programmpaket¹³ und das Programm SHEXL 76¹⁴ herangezogen. Rechner VAX 11/730 (Digital Equipment Corp.). Alle H-Atome wurden in berechneten Lagen mit $d(CH) = 108$ pm eingesetzt und unter Zugrundelegung von $B_{iso} = 0.059$ nm² für Methyl-H-Atome bzw. $B_{iso} = 0.039$ nm² für alle Ring-H-Atome isotrop mitgeführt. Die beiden Cyclopentadienylgruppen wurden aufgrund ihrer Fehlordnung als starre Gruppen mit $d(CC) = 142.0$ pm verfeinert. $R = 0.079$, $R_w = 0.078$ ($w = 1$). Maximale Restelektronendichte $5.0 \cdot 10^{-5}$ e/pm³ (und zwar in der Nachbarschaft der fehlgeordneten tert-Butylgruppen an N-2). Die Atomkoordinaten und Temperaturparameter sind in Tab. 1, ausgewählte Abstände und Winkel in Tab. 2 wiedergegeben.

Tab. 2. Ausgewählte Bindungslängen X-Y (pm), -winkel X-Y-Z (°) und Interplanarwinkel W-X-Y-Z (°) in 3a

N1-Ti	208.5(7)	C2-C3	139.2(11)	N1-C(10)	150.0(11)
N1-B	138.6(12)	C3-C4	136.3(13)	B-N2	151.3(13)
B-C2	162.2(12)	C4-C5	138.9(17)	N2-C30	153.2(10)
Ti-C1	210.9(9)	C5-C6	137.6(16)	N2-S1	164.8(9)
C1-C2	140.0(12)	C6-C1	139.8(13)		
B-N1-Ti	110.3(6)	Ti-C1-C2	106.9(6)	B-N2-C30	124.2(7)
B-N1-C10	126.1(8)	Ti-C1-C6	133.4(8)	Si-N2-C30	115.7(6)
Ti-N1-C10	123.5(6)	C2-C1-C6	119.6(9)	C2-C3-C4	123.2(11)
N1-B-N2	129.5(8)	B-C2-C1	119.4(8)	C3-C4-C5	119.7(11)
N1-B-C2	115.5(8)	B-C2-C3	123.5(8)	C4-C5-C6	118.7(11)
N2-B-C2	115.0(8)	C1-C2-C3	117.1(8)	C5-C6-C1	121.7(11)
N1-Ti-C1	87.8(3)	B-N2-S1	118.9(7)		
N1-B-N2-Si	-98.5			C2-B-N2-Si	85.5
N1-B-N2-C30	94.4			C2-B-N2-C30	-81.5

CAS-Registry-Nummern

1: 93109-75-2 / 2a: 12679-36-6 / 2b: 71191-32-7 / 3a: 107354-46-1 / 3b: 107354-47-2

- ¹⁾ K. Delpy, D. Schmitz, P. Paetzold, *Chem. Ber.* **116** (1983) 2994.
²⁾ K. Delpy, H. U. Meier, P. Paetzold, C. von Plotho *Z. Naturforsch., Teil B*, **39** (1984) 1696.
³⁾ P. Paetzold, K. Delpy, *Chem. Ber.* **118** (1985) 2552.
⁴⁾ P. Paetzold, K. Delpy, R. P. Hughes, W. A. Hermann, *Chem. Ber.* **118** (1985) 1724.
⁵⁾ D. Männig, H. Nöth, M. Schwartz, S. Weber, U. Wietelman, *Angew. Chem.* **97** (1985) 979; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **97** (1985) 998.
⁶⁾ P. Paetzold, E. Schröder, G. Schmid, R. Boese, *Chem. Ber.* **118** (1985) 3205.
⁷⁾ J. Dvorak, R. J. O'Brien, W. Santo, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1970** 411.
⁸⁾ K. Kropp, G. Erker, *Organometallics* **1** (1982) 1246.
⁹⁾ H. Massai, K. Sonogashira, N. Hagihara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **41** (1968) 750.
¹⁰⁾ J. Mattia, M. B. Humphrey, R. D. Rogers, J. L. Atwood, M. D. Rausch, *Inorg. Chem.* **17** (1978) 3257.
¹¹⁾ E. Samuel, M. D. Rausch, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 6263.
¹²⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52253, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
¹³⁾ B. A. Frenz, in H. Schenk, R. Olthof-Hazekamp, H. van Koningsveld, G. C. Bassi (Ed.), *Computing in Crystallography*, Delft University Press, Delft 1987.
¹⁴⁾ G. M. Sheldrick, *Program for Crystal Structure Determination*, University of Cambridge, 1976.

[14/87]