

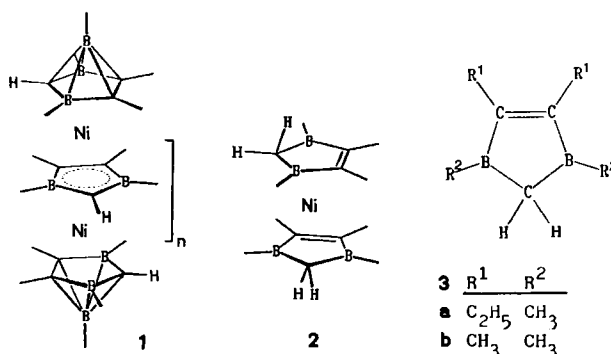
- [6] Die Röntgen-Strukturanalyse des Benzol-Komplexes eines sehr ähnlichen Wirts unterstützt ebenfalls die Annahme von π - π -Wechselwirkungen in den Komplexen von 1: C. Krieger, F. Diederich, *Chem. Ber.* 118 (1985) 3620.
- [7] Zur Bestimmung der beiden Parameter $1/K_a$ und $\Delta\delta_{\text{inh}}$ wird $\Delta\delta_{\text{inh}}$ als Funktion der Gesamtkonzentration des Wirts durch eine nichtlineare Kurvenanpassung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ausgewertet: siehe H. J. Schneider, K. Philippi, J. Pöhlmann, *Angew. Chem.* 96 (1984) 907; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 908.
- [8] Die Verwendung der in Methanol erhaltenen $\Delta\delta_{\text{inh}}$ -Werte zur Abschätzung von K_a des gleichen Wirt-Gast-Komplexes in $[\text{D}_6]\text{Me}_2\text{SO}$ ist berechtigt, da die Komplexgeometrie in beiden Lösungsmitteln laut NMR-Spektrum praktisch identisch ist. Für Komplexe mit gleicher Geometrie können sehr ähnliche $\Delta\delta_{\text{inh}}$ -Werte angenommen werden; siehe auch F. Diederich, K. Dick, D. Griebel, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 2273 (dort zeigt die detaillierte Analyse, daß der Fehler in den ΔG -Werten etwa 10% ist).
- [9] Mit neun Komplexen wurden in $[\text{D}_6]\text{Me}_2\text{SO}$ dieselben Abstufungen der Komplexstabilität wie in $[\text{D}_4]\text{Methanol}$ gefunden.
- [10] Die stöchiometrische Komplexbildung in reinem Wasser konnte wegen der niedrigen kritischen Micellarkonzentration von 1 ($< 0.02 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, siehe [4]) nicht untersucht werden. Die in $\text{D}_2\text{O}/\text{CD}_3\text{OD}$ (60/40) beobachtete Sättigungskomplexbildung erlaubt es nicht, die Assoziationskonstante wie in [8] beschrieben abzuschätzen.
- [11] Dieser Befund ist in Einklang mit den Ergebnissen unserer bisherigen Untersuchungen in wäßriger Lösung: F. Diederich, K. Dick, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 8024.
- [12] Selbstverständlich muß die sterische Komplementarität zwischen Wirt- und Gastmolekül sehr groß sein, wenn schwache, stark abstandsabhängige, intermolekulare Wechselwirkungen die Hauptkomponente der Bindungskraft sein sollen. Die Bedeutung der sterischen Komplementarität für die Komplexbildung von Neutramolekülen in organischen Lösungsmitteln wurde mit unsubstituierten Arenen unterschiedlicher Größe gezeigt: [8].
- [13] Im Elektronenspektrum von 1·2p in Methanol ($[\text{Wirt}]_0 = 5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ und $[\text{Gast}]_0 = 1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) zeigen kleine bathochrome Verschiebungen (2–4 nm), Hypochromizität und Verbreiterung der längstwelligsten Banden des Dinitrils ($\lambda_{\text{max}} = 328$ und 342 nm), die nicht durch Absorptionen des Wirts verdeckt sind, transannuläre Wechselwirkungen an.
- [14] Beiträge von sterischen und Polarisations-Wechselwirkungen zwischen dem Wirtmolekül und den polaren Substituenten des Gastmoleküls sowie Beiträge der unterschiedlichen Solvatisierung der verschiedenen polaren Gruppen der Gastkomponenten zu den Unterschieden in der Komplexbildung können nicht völlig ausgeschlossen werden. Um sie gering zu halten, haben wir 2,6-disubstituierte Naphthalin-Derivate als Gastkomponenten gewählt, da hier die Substituenten mehr außerhalb des Hohlraums von 1 lokalisiert sind.
- [15] Mittlerweile haben wir das Bis(*N*-acetylperidin)-Derivat eines Wirts hergestellt, der sich von 1 ableitet, jedoch acht Methoxygruppen anstelle der Methylgruppen an den Diphenylmethan-Einheiten trägt. Vorläufige Untersuchungen in $[\text{D}_4]\text{Methanol}$ ergaben ein fast völliges Ausbleiben der Komplexbildung von 2d, jedoch eine beträchtliche Komplexbildung von 2p: P. Inocencio, F. Diederich, unveröffentlicht.

Bis(η^5 -2,3,5-tricarbahexaboranyl)nickel, ein Nickelocen-Analogon**

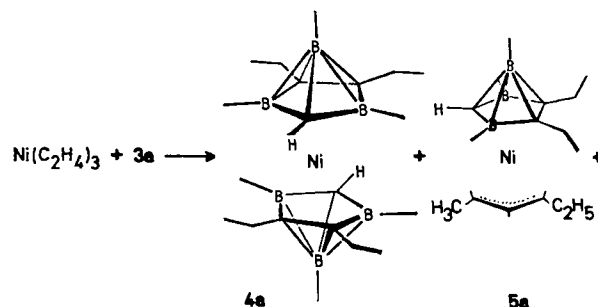
Von Joachim Zwecker, Hans Pritzkow, Ulrich Zenneck und Walter Siebert*

Die Oligodecker-Komplexe 1 ($n=1-8$) mit terminalen 2,3,5-Tricarbahexaboranyl-Liganden entstehen in noch ungeklärter Weise aus den Bis(2,3-dihydro-1,3,4,5-tetraalkyl-1,3-diborol)nickel-Sandwichverbindungen 2^[1]. Entscheidend für die Carbaboranylbildung und die Stapelreaktion ist die reaktive axiale CH-Bindung an dem in 2 pentakoor-dinierten C2-Atom der Liganden 3a, b^[2]. Bis(η^5 -2,3,5-tricarbahexaboranyl)nickel 4, der Grundkörper der Verbindungsklasse 1 für $n=0$, wird bei der Umwandlung von 2 nicht beobachtet^[3]. Wir berichten nun über die Synthese

und Charakterisierung von paramagnetischem 4a als erstem zu den Metallocenen analogen Bis(tricarbahexaboranyl)metall-Komplex.



Setzt man 3a im Überschuß mit Tris(ethen)nickel^[4a] (aus Nickel/Toluol-Cokondensat und Ethen^[4b]) bei tiefen Temperaturen in Toluol um, so entsteht kristallines 4a in 12.5% Ausbeute. Daneben kann der Tricarbahexaboranyl(allyl)nickel-Komplex 5a^[5a] destillativ isoliert werden. Da sich dieser 18e-Komplex unter den Reaktionsbedingungen nicht in 4a umwandelt, muß 4a aus einer anderen Vorstufe der Umsetzung von 3a mit $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_3]$ gebildet werden. Wir nehmen an, daß der Ersatz von zwei Ethen-Liganden in $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_3]$ durch 3a zu einem labilen 2,3-Dihydro-1,3-diborolyl(ethen)hydridonickel-Komplex führt^[5b]. Durch Aufnahme einer H₃CB-Gruppe aus 3a kann dann ein reaktiver Ethen(hydrido)- η^5 -tricarbahexaboranyl-nickel-Komplex als Edukt für 4a entstehen.



Die für 4a vorgeschlagene Struktur ist in Einklang mit den analytischen sowie massenspektrometrischen Daten und wird durch eine Röntgen-Strukturanalyse bestätigt (Abb. 1)^[6]. Im Kristall befindet sich das Ni-Atom in einem Inversionszentrum, so daß das Molekül zentrosymmetrisch ist. Die Struktur des Carbaboranyl-Liganden unterscheidet sich nicht von der im Tripeldecker 1, $n=1$ ^[1]. Die Ni-C- und Ni-B-Abstände ähneln den für Nickelocen^[7] bzw. das Bis(dicarbollid)nickel-Dianion^[8] gefundenen. Der Abstand des Nickelatoms von der Ringebene beträgt 1.77 Å (maximale Abweichung der Ringatome von der Ebene ± 0.03 Å).

Sowohl das cyclovoltammetrisch ermittelte elektrochemische Verhalten von 4a (Abb. 2a) als auch das ESR-Spektrum des 19e-Kations 4[⊕] (Abb. 2b) zeigen die Verwandtschaft von 4a mit Nickelocen. Magnetische Messungen an 4a im Bereich von 120–300 K ergeben ein Curie-Weiss-Verhalten und ein μ_{eff} von $3.06 \pm 0.2 \mu_B$ ^[11]. Für Nickelocen ist $\mu_{\text{eff}} = 2.89 \pm 0.15 \mu_B$ ^[12]. 4a liegt somit ebenfalls

[*] Prof. Dr. W. Siebert, Dr. J. Zwecker, Dr. H. Pritzkow, Dr. U. Zenneck
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

[**] η^5 -Carbaboranylmetallkomplexe, 2. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Stiftung Volkswagenwerk, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG gefördert. – 1. Mitteilung: [1].

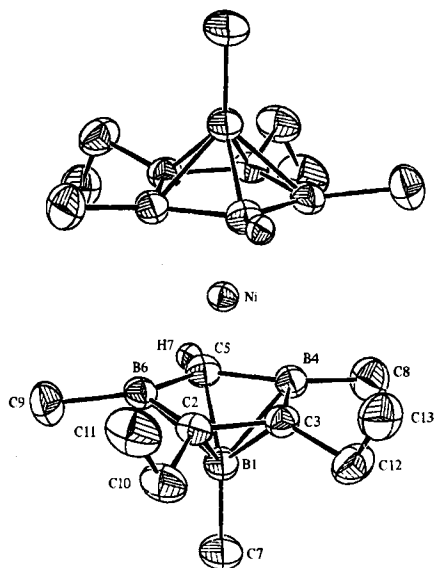


Abb. 1. Struktur von **4a** im Kristall. Ausgewählte Abstände [Å] (mittlere Standardabweichung 0.003 Å): Ni-B4(6) 2.198, 2.204; Ni-C2(3) 2.227, 2.240; Ni-C5 2.150; B1-B4(6) 1.802, 1.808; B1-C2(3) 1.711, 1.708; B1-C5 1.679; B4(6)-C3(2) 1.559, 1.551; B4(6)-C5 1.555, 1.566; C2-C3 1.484.

als Triplettmolekül vor. Die Ergebnisse beweisen, daß das *nido*-2,3,5-Tricarbahexaborat $C_3B_3R_5H^\ominus$ und das Cyclopentadienid-Ion isolobal sind.

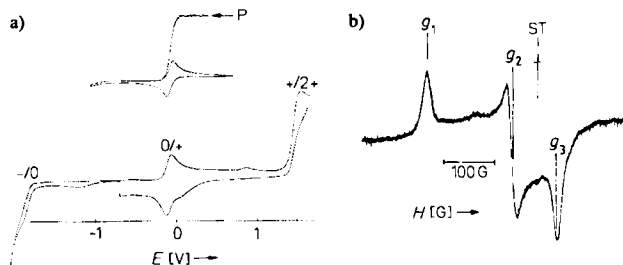


Abb. 2. a) Cyclovoltammogramme von **4a** in $CH_2Cl_2/(C_4H_9)_4N^+PF_6^-$ an Pt-Drahtelektroden gegen die gesättigte Kalomelektrode (SCE); unten: Bereich +1.7 bis -2.0 V, $v=200$ mV/s; oben: Bereich +0.9 bis -1.1 V, $v=200$ mV/s; zusätzlich: P = Polarogramm an rotierender Scheibenelektrode (RDE) aus Platin. $E(0, +) = -0.11$ V (reversibel), $E_p(+/-2+) = 1.5$ V (irreversibel), $E_p(-, 0) = -2.0$ V (irreversibel) [9]. b) X-Band-ESR-Spektrum von **4a** $^{\bullet\bullet}$ (in geschlossener ESR-Zelle mit $[(C_5H_5)_2Fe]BF_4$ erzeugt) in CH_2Cl_2 bei $T = -160^\circ C$, Standard (ST): $Li^+TCNQ^{\bullet\bullet}$, $g_{ST} = 2.0025$, $g_1 = 2.14$, $g_2 = 2.03$, $g_3 = 1.98$; bei Raumtemperatur ist (g) nicht bestimmbar [10].

Arbeitsvorschrift

Zu 0.9 g (6.1 mmol) **3a** in 40 mL Toluol werden bei $-50^\circ C$ 4 mL einer Lösung von Tris(ethen)nickel in Toluol (2.0 mmol $[Ni(C_2H_4)_3]$; Titer durch Reaktion mit $P(OC_2H_5)_3$ und 1,5-Cyclooctadien bestimmt) gegeben. Man läßt in 30 min unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmen und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Bei $45^\circ C/10^{-2}$ Torr sublimiert hellgrünes **4a**, das in dünnen Schichten farblos ist (75 mg, 0.19 mmol, 12.5%). MS: m/z 403 (M^+ , 100%), korrekte Isotopenverteilung, kaum Fragmentierung. Korrekte C,H-Analyse.

Eingegangen am 22. Juli,
ergänzte Fassung am 1. September 1986 [Z 1868]

- [1] T. Kuhlmann, H. Pritzkow, U. Zenneck, W. Siebert, *Angew. Chem.* 96 (1984) 994; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 965.
- [2] W. Siebert, *Angew. Chem.* 97 (1985) 924; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 943.
- [3] T. Kuhlmann, *Dissertation*, Universität Heidelberg 1985.

- [4] a) K. Fischer, K. Jonas, G. Wilke, *Angew. Chem.* 85 (1973) 620; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 565; b) R. M. Atkins, R. Mackenzie, P. L. Timms, T. W. Turney, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1975, 764.
- [5] a) W. Herter, *Dissertation*, Universität Heidelberg 1984; b) die der postulierten oxidativen Addition von **3a** an das $(C_2H_4)_2Ni$ -Fragment entsprechende Reaktion mit $[(C_5H_5)_2Co(C_2H_4)_2]$ führt zu labilen Cyclopentadienyl(2,3-dihydro-1,3-diborolyl)hydridocobalt-Komplexen: K. Stumpf, W. Siebert, R. Köster, G. Seidel, unveröffentlicht.
- [6] **4a**: Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 9.074(1)$, $b = 13.056(2)$, $c = 10.166(2)$ Å, $\beta = 95.23(1)^\circ$, $V = 1199.4$ Å³, $Z = 2$; $R = 0.048$ für 2812 beobachtete Reflexe (Stoe-Wweikreisdiffraktometer, $MoK\alpha$ -Strahlung). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52080, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [7] P. Seiler, J. Dunitz, *Acta Crystallogr. Sect. B* 36 (1980) 2255.
- [8] R. M. Wing, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 1187.
- [9] Daten für Nickelocen unter vergleichbaren Bedingungen: J. L. Robbins, N. Edelstein, B. Spencer, J. C. Smart, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 1882.
- [10] Vor allem wegen der Jahn-Teller-Aktivität des Nickelocen-Kations unterscheiden sich die ESR-Parameter beider Teilchen: M. V. Rajasekharan, R. Bucher, E. Deiss, L. Zoller, A. K. Salzer, E. Moser, J. Weber, J. H. Ammeter, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 7516.
- [11] U. Zenneck, L. Vasquez, unveröffentlicht.
- [12] H. P. Fritz, K.-E. Schwarz, *J. Organomet. Chem.* 1 (1963/64) 208; P. Prins, J. D. van Voorst, C. J. Schinkel, *Chem. Phys. Lett.* 1 (1967) 54.

2-Lithio-1-phenylpyrrol: Röntgen-Strukturanalyse und 6Li - 1H -2D-heteronucleare Overhauser-NMR-Spektroskopie (2D-HOESY)**

Von Walter Bauer, Gerhard Müller, Rafael Pi und Paul von Ragué Schleyer*

Monolithiierte organische Verbindungen lassen sich häufig weiter zu synthetisch nützlichen Dilithiumverbindungen umsetzen^[1]. Der erste Lithium-Substituent beeinflusst dabei oft die Orientierung bei der Zweitmetallierung^[2]. Beispiele aus unserer Arbeitsgruppe für regioselektive Dilithierungen sind 2,2'-Dilithiobiphenyl^[3], 1,8-Dilithionaphthalin^[4] und α,α' -Dilithio- α,α' -diphenyl-o-xylo^[5]. MNDO-Rechnungen zufolge gibt es Wechselwirkungen zwischen Li und den betreffenden kinetisch aktivierten H-Atomen: die LUMO-Koeffizienten sind an diesen Atomen am größten, die zugehörigen C-H-Bindungen sind am längsten^[4]. An 2-Lithio-1-phenylpyrrol **1**^[6] konnten wir nun zeigen, daß sich die Position der zweiten Lithierung durch Röntgen-Strukturanalyse und NMR-spektroskopische Untersuchung der Monolithiumverbindung voraussagen läßt.

Die Röntgen-Strukturanalyse von **1**^[7] ergibt ein Dimer $(1 \cdot TMEDA)_2$ (TMEDA = *N,N,N',N'*-Tetramethylethylen-diamin) mit zentralem C2-Li-C2'-Li'-Vierring und kristallographischer C_2 -Symmetrie (Abb. 1), ähnlich wie bei Phenyllithium-TMEDA^[8]. Die beiden Pyrrolringe sind annähernd orthogonal zum C_2Li_2 -Ring und *cis*-ständig^[9]. Mit den Phenylringen bilden sie Winkel von 26.1° . Der C_2Li_2 -Vierring ist nicht planar (Winkel zwischen den Ebenen $Li, Li', C2$ und $Li, Li', C2'$ 157.7°).

Falls der Lithium-Substituent in **1** bei der Zweitmetallierung steuernd wirkt, sollte dies durch einen kurzen Abstand zwischen Li-Atom und dem zu ersetzenden H-Atom

* Prof. Dr. P. von R. Schleyer, Dr. W. Bauer, Dr. R. Pi
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, D-8520 Erlangen

Dr. G. Müller
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

** Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Alexander-von-Humboldt-Stiftung (R. P.) gefördert.