

141.62 (2C), 141.27 (2C), 141.24 (2C), 140.72 (2C), 139.85 (2C), 139.46 (2C), 137.48 (2C), 136.26 (2C + arom.), 135.07 (arom.), 115.54 (CN), 105.58 (arom.), 59.92 (CH₃), 55.55 (CH₃), 36.61 (CH₂), 31.16 (CH₂) (wegen der langen Relaxationszeit konnten die Signale von C1 und C2 nicht detektiert werden); FT-IR (KBr): $\bar{\nu}$ = 2930 (m, CH), 2331 (w), 2241 (w, CN), 1756 (m, CO), 1127 (s), 527 cm⁻¹ (m, Fulleren); UV/Vis (CHCl₃): λ_{max} (lg ϵ) = 232 nm (5.10), 256 (5.22), 318 (4.79), 580 (3.09), 680 (2.60); MALDI-TOF-MS: m/z (%): 985.4 (18) [M⁺, C₇₃H₁₅NO₅]⁺, 746.1 (100) [C₆₁N⁺]⁺, 720.0 (7) [C₆₀]⁺; HR-FAB-MS: m/z : 985.0950 [C₇₃H₁₅NO₅]⁺ berechnet; 985.0942 gefunden.

Hochaufgelöste Röntgenstrukturanalyse mit Tieftemperaturmeßdaten:^[16] C₇₃H₁₅NO₅·C₇H₈, M_r = 985.86, dunkelbrauner Kristall 0.44 \times 0.22 \times 0.12 mm, triklin, Raumgruppe P $\bar{1}$, a = 10.0417(2), b = 14.5831(4), c = 16.8772(4) Å, α = 68.277(1), β = 75.985(1), γ = 84.583(1) $^\circ$, V = 2227.59(9) Å³, Z = 2, T = 123(2) K, Mo_{Kα}-Strahlung, λ = 0.71073 Å, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.607 kg dm⁻³, $F(000)$ = 1100, μ = 0.1 mm⁻¹, eine empirische Absorptionskorrektur wurde durchgeführt, Bruker-SMART-Diffraktometer, ω - und φ -Scan, $\theta_{\text{max.}}$ = 50.6 $^\circ$, $-21 \leq h \leq 20$, $-30 \leq k \leq 30$, $-32 \leq l \leq 36$, 43 s Meßzeit pro Frame, 119878 gemessene Reflexe, davon 44299 unabhängig und 22618 beobachtet, Strukturlösung mit direkten Methoden (SHELXS-97).^[17] Verfeinerung (F^2 nach der LSQ-Methode mit SHELXL-97^[18]) und Berechnung der Differenzdichte in folgender Reihenfolge: a) Mit den Reflexen von θ = 5–28 $^\circ$, 10592 unabhängig, 8791 beobachtet [$I > 2\sigma(I)$], 867 Variable. Isotrope Verfeinerung der Wasserstoffatome und anisotrope Verfeinerung der Schweratome, R = 0.046, wR = 0.11, $R_{\text{int.}}$ = 0.03, GOF = 1.07. b) Hochwinkelverfeinerung mit den Reflexen von θ = 28–50.6 $^\circ$, 33719 unabhängig, 13839 beobachtet [$I > 2\sigma(I)$], 775 Variable. Anisotrope Verfeinerung der Schweratome, Parameter der Wasserstoffatome wurden aus (a) übernommen, R = 0.105, wR = 0.154. Der Hirshfeld-Rigid-Bond-Test^[19] ergab für die 90 Bindungen des Fullerengerüsts im Mittel eine Abweichung von 6.3×10^{-4} Å². Bei der T,L,S-Analyse nach Schomaker und Trueblood^[20] erhielt man einen R -Wert von 0.028 für das Fullerengerüst. c) Mit den Reflexen von θ = 5–50.6 $^\circ$, 44299 unabhängig, 22618 beobachtet [$I > 2\sigma(I)$]. Verfeinerung des Skalierungsfaktors, R = 0.081, wR = 0.175. d) Berechnung der Strukturfaktoren ($F_{\text{ber.}}$) für θ = 5–28 $^\circ$ [$I > 5\sigma(I)$] mit dem Strukturmodell aus (b) und dem Skalierungsfaktor aus (c).

Abbildung 1 wurde mit dem Programm ORTEP3^[21] erstellt. Die Differenzdichteschnitte in Abbildung 3 wurden mit dem Programm WinGX-98^[22] berechnet. Rigid-Bond-Test und T,L,S-Analyse erfolgten mit dem Programm PLATON.^[23]

Eingegangen am 21. Oktober 1998 [Z12552]
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1279–1281

Stichwörter: Differenzelektronendichtheverteilung • Fullerenen • Röntgenbeugung • Strukturaufklärung

- [1] W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, *Nature* **1990**, *347*, 345–358.
- [2] D. J. Klein, T. G. Schmalz, G. E. Hite, W. A. Seitz, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 1301–1302.
- [3] R. C. Haddon, *Science* **1993**, *261*, 1545–1550.
- [4] M. Prato, T. Suzuki, F. Wudl, V. Lucchini, M. Maggini, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7876–7877.
- [5] A. Hirsch, *Synthesis* **1995**, 895–913.
- [6] M. Krygowski, M. Cyrański, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 1713–1722.
- [7] Recherchiert mit der Cambridge Structural Database CD-ROM Version 5.16.
- [8] A. Hirsch, *The Chemistry of the Fullerenes*, Thieme, Stuttgart, **1994**, S. 25.
- [9] H. Irngartinger, C. M. Köhler, U. Huber-Patz, W. Krätschmer, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 581–584.
- [10] H. Irngartinger, A. Weber, T. Escher, *Liebigs Ann.* **1996**, 1845–1850.
- [11] Bei Mittelwerten wird in Klammern die mittlere quadratische Abweichung, bei Einzelwerten die Standardabweichung (σ) angegeben.
- [12] H. Irngartinger, A. Weber, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 2075–2076.
- [13] V. N. Drozd, V. N. Knyazev, F. M. Stoyanovich, F. M. Dolgushin, A. I. Yanovsky, *Russ. Chem. Bull.* **1997**, *46*, 113–121.

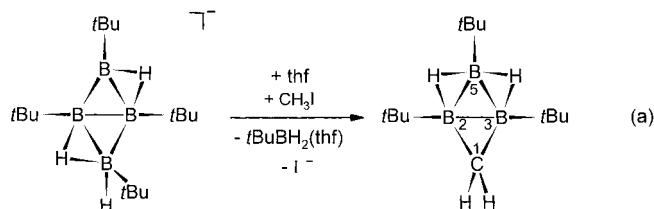
- [14] Y. Murata, K. Komatsu, T. S. M. Wan, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 7061–7064.
- [15] G. Procter, D. Britton, J. D. Dunitz, *Helv. Chim. Acta* **1981**, *64*, 471–477.
- [16] Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-104120“ 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).
- [17] G. M. Sheldrick, SHELXS-97, Universität Göttingen, Deutschland, **1997**.
- [18] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Universität Göttingen, Deutschland, **1997**.
- [19] F. L. Hirshfeld, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1976**, *32*, 239–244.
- [20] V. Schomaker, K. N. Trueblood, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1968**, *24*, 63–76.
- [21] L. J. Farrugia, ORTEP3 for Windows, University of Glasgow, Schottland, **1998**.
- [22] L. J. Farrugia, WinGX-98, University of Glasgow, Schottland, **1998**.
- [23] A. L. Spek, PLATON, Universität Utrecht, Niederlande, **1998**.

2,3,5-Tri-*tert*-butyl-1-carba-*nido*-tetraboran**

Andreas Neu, Krzysztof Radacki und Peter Paetzold*

Professor Bernt Krebs zum 60. Geburtstag gewidmet

In der Reihe der isoelektronischen *nido*-Cluster B₄H₈, CB₃H₇ und NB₃H₆ sind die *tert*-Butyl-Derivate B₄H₄tBu₄^[1] und NB₃H₂tBu₄^[2] wohlbekannt. Wir berichten hier über ein Derivat, CB₃H₄tBu₃, des fehlenden Zwischengliedes. Es entsteht bei der Einwirkung von Iodmethan auf das *nido*-Tetraborat [B₄H₃tBu₄]⁻^[1] in thf in einer Ausbeute von 90% [Gl. (a); die Numerierung folgt den IUPAC-Regeln für *nido*-



Cluster, die dem fehlenden Atom der korrespondierenden trigonal-bipyramidalen *clos*-Struktur den Lokanten 4 zu-

[*] Prof. Dr. P. Paetzold, Dr. A. Neu

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule

D-52056 Aachen

Fax: (+49) 241-8888-288

E-mail: peter.paetzold@ac.rwth-aachen.de

M. Sci. K. Radacki

Politechnika Gdańskia

Department of Chemistry

G. Narutowicza 11/12, PL-80952 Gdańsk (Polen)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.

weisen]. Spuren von $B_4H_2tBu_4$ ^[3] und $B_4H_4tBu_4$ ^[1] lassen sich aus dem Produkt nicht entfernen.

Die Konstitution des Produkts $CB_3H_4tBu_3$ folgt aus den NMR-Spektren. Aus der Äquivalenz der Gruppen $tBuB(2)$ und $tBuB(3)$ sowie der beiden brückenständigen H-Atome läßt sich auf Spiegelsymmetrie (C_s) schließen. Charakteristisch ist die Kopplung zwischen den Methylenprotonen in *exo/endo*-Stellung ($^2J = 13$ Hz) sowie zwischen diesen und den brückenständigen Protonen ($^3J(\mu/endo) = ^3J(\mu/exo) = 6$ Hz). In den 2D-NMR-Spektren finden sich homonukleare Kopplungen zwischen B(2)/B(3) und B(5) sowie zwischen den beiden Methylenprotonen als Kreuzpeaks. Heteronukleare Kopplungen lassen sich für alle fünf 1H -NMR-Verschiebungen beobachten, und zwar sind Wechselwirkungen der μ -H-Atome mit beiden Sorten von B-Atomen und der beiden Methylen-H-Atome mit dem Methylen-C-Atom als Kreuzpeaks erkennbar, und die Methyl-H-Atome zeigen 2D-hetcor-Kopplungen nicht nur mit den jeweils benachbarten C-Atomen, sondern auch mit den entfernteren C-Atomen von tBu . Im Temperaturbereich –90 bis +90°C sind anhand der NMR-Spektren keine dynamischen Prozesse erkennbar; auch eine Veränderung des Mediums, z.B. thf statt $[D_8]Toluol$, ändert die NMR-Spektren nicht wesentlich.

Modellrechnungen (B3LYP/6-31++G(d,p))^[4] für den Grundkörper CB_3H_7 und das Methylderivat $CB_3H_4Me_3$ ergeben Minima auf der Potentialhyperfläche für den jeweiligen *nido*-Cluster vom Bicyclobutan-Typ mit einer CH_2 -Gruppe in 1-Stellung und zwei Wasserstoffbrückenbindungen zwischen B(2) und B(5) sowie zwischen B(3) und B(5). Die errechneten Strukturparameter einschließlich dem Winkel zwischen den beiden Dreiecksflächen, auch für die Titelverbindung, finden sich in Abbildung 1. Es zeigt sich, daß die aufwendige

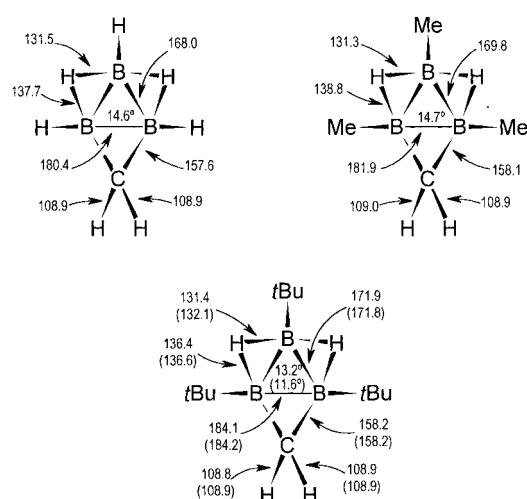


Abbildung 1. Berechnete Strukturen der Moleküle CB_3H_7 , $CB_3H_4Me_3$ und $CB_3H_4tBu_3$ mit Abständen [pm] und Winkeln zwischen den Dreiecken BBB und BCB (6-31++G(d,p)-Niveau; Angaben für $CB_3H_4tBu_3$ in Klammern: 6-31G(d)-Niveau).

Rechnung auf dem 6-31++G(d,p)-Niveau für die Titelverbindung keine wesentliche Verbesserung gegenüber dem 6-31G(d)-Niveau bringt. Mit der GIAO-Methode lassen sich auf der Grundlage der Geometrieeoptimierungen die NMR-

Verschiebungen errechnen.^[5] Die erhaltenen Werte für die Gerüstatome und die an das Gerüst gebundenen H-Atome der Moleküle CB_3H_7 , $CB_3H_4Me_3$ und $CB_3H_4tBu_3$ sind in Tabelle 1 wiedergegeben. Die Übereinstimmung der für $CB_3H_4tBu_3$ berechneten und gemessenen Werte läßt an der Struktur der Titelverbindung keinen Zweifel.

Tabelle 1. Berechnete^[a] und gemessene chemische Verschiebungen δ von $CB_3H_4R_3$ mit $R = H, Me, tBu$.

	CB_3H_7 ber.	$CB_3H_4Me_3$ ber.	$CB_3H_4tBu_3$ ber.	$CB_3H_4tBu_3$ exp.
1H -NMR: H _{exo}	0.721	0.143	0.226	0.307
1H -NMR: H _{endo}	2.105	1.789	1.363	1.362
1H -NMR: μ -H	–0.820	0.404	0.597	0.781
^{11}B -NMR: B(2)	10.9	20.0	21.4	22.4
^{11}B -NMR: B(5)	23.4	27.4	30.7	34.5
^{13}C -NMR: C(1)	14.6	14.7	11.6	13.2

[a] B3LYP/GIAO auf dem 6-31++G(d,p)-Niveau.

Versucht man, das *nido*-Anion $[B_4H_3tBu_4]^-$ mit größeren Halogenalkanen umzusetzen, so erhält man eine Oxidation zu *closو*- $B_4H_2tBu_4$,^[3] die z.B. mit Ethylbromid nach Gleichung (b) verläuft.



Man kann die isoelektronischen vieratomigen *nido*-Cluster $B_4H_4tBu_4$,^[1] $CB_3H_4tBu_3$ und $NB_3H_2tBu_4$,^[2] mit lokalisierteren (2c2e)- und (3c2e)-Bindungen so aufbauen, daß die Oktettregel erfüllt ist (Abbildung 2). Im Falle von $NB_3H_2tBu_4$ liegt ein Gleichgewicht zwischen zwei Tautomeren vor [Gl. (c)].^[2]

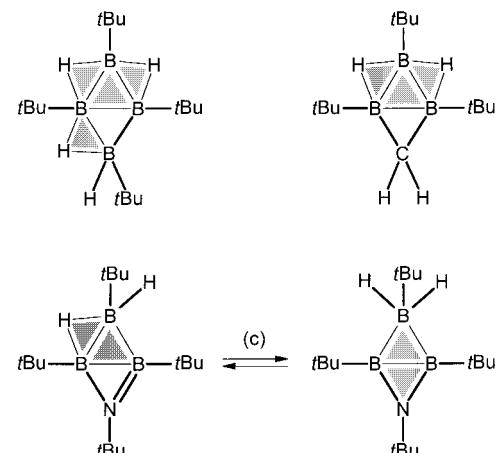


Abbildung 2. Lokalisierte Bindungen in den isoelektronischen Molekülen $B_4H_4tBu_4$, $CB_3H_4tBu_3$ und $NB_3H_2tBu_4$ (Gleichgewicht zweier Isomere) (fester Strich: (2c2e)-Bindung; graues Dreieck: (3c2e)-Bindung).

Die Titelverbindung $CB_3H_4tBu_3$ läßt sich auch von einem dreiatomigen *nido*-Cluster $B_3H_4tBu_3$ ableiten, in welchem zwei terminale H-Atome durch eine CH_2 -Brücke ersetzt sind. Bei der Titelverbindung handelt es sich mithin um ein Derivat des in Substanz bisher nicht isolierten *nido*-Triborans B_3H_7 ; *arachno*-Addukte B_3H_7L dieses Triborans mit Lewis-Basen L sind allerdings schon lange bekannt.^[6]

Experimentelles

2,3,5-Tri-*tert*-butyl-1-carba-*nido*-tetraboran: Zu $[K(thp)_6][B_4H_3tBu_4]$ (400 mg, 0.48 mmol; thp = Tetrahydropyran)^[1] in thf (2 mL) gibt man bei $-78^\circ C$ CH_3I (78 mg, 0.55 mmol). Nach Röhren (1 h) bei Raumtemperatur werden flüchtige Stoffe im Vakuum (5 mbar) entfernt, und der Rückstand wird mit Hexan (5 mL) extrahiert. Das filtrierte Extrakt wird im Vakuum von Hexan befreit. Das Produktgemisch lässt sich in eine gekühlte Vorlage destillieren ($25^\circ C/0.001$ mbar; 101 mg). Es enthält gemäß 1H -NMR-Spektrum $B_3H_2tBu_4$ und $B_4H_4tBu_4$ in etwa gleicher Menge (zusammen ca. 5 Mol-%; auf das Hauptprodukt entfallen mithin ca. 95 mg, $d_5 = 90\%$). Der Destillationsrückstand (30 mg) birgt nichtflüchtige Stoffe, die beim Ansäuern H_2 entwickeln; es handelt sich wohl um die Zersetzungsprodukte von $(RBH_2)_2$, das in thf mit RBH_2 (thf) im Gleichgewicht steht und nur kurzfristig haltbar ist, bevor es sich zu nichtflüchtigen Stoffen unbekannter Konstitution zersetzt.^[7] 1H - ^{11}B -NMR (500 MHz, $[D_8]Toluol$): $\delta = 0.307, 1.362$ (2dt, $^2J = 13, ^3J = 6$ Hz; *exo*- bzw. *endo*-H von CH_2 , Zuordnung siehe Tabelle 1), $1.077, 1.093$ (2s; 18H bzw. 9H; *tBu*), 0.781 (dd, $^3J_1 = ^3J_2 = 6$ Hz; 2*μ*-H); ^{11}B -NMR (160.4 MHz, $[D_8]Toluol$): $\delta = 22.4, 34.5$ (2:1); ^{13}C -NMR (125.7 MHz, $[D_8]Toluol$): $\delta = 13.2$ (breit, CH_2), 19.7 (C1 von *tBu*), $31.85, 32.71$ (Me von *tBu*(2) und *tBu*(3) bzw. *tBu*(5); Zuordnung gemäß ^{13}C / 1H -Kreuzpeaks).

Eingegangen am 9. November 1998 [Z12633]
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1281–1283

Stichwörter: Ab-initio-Rechnungen • Bor • Borane • Cluster • Elektronenmangelverbindungen

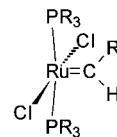
- [1] A. Neu, T. Mennekes, P. Paetzold, U. Englert, M. Hofmann, P. von R. Schleyer, *Inorg. Chim. Acta*, im Druck.
- [2] M. Müller, T. Wagner, U. Englert, P. Paetzold, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 99–103.
- [3] A. Neu, T. Mennekes, P. Paetzold, M. Hofmann, P. von R. Schleyer, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2211–2213; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2117–2119.
- [4] Geometrieeoptimierungen und Frequenzberechnungen wurden auf dem B3LYP/6-31++G(d,p)-Niveau mit Gaussian 94 durchgeführt; M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, J. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. Y. Ortiz, J. B. Foresman, J. Ciosowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Blinkley, D. J. DeFrees, J. Baker, J. J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, **1995**.
- [5] R. Ditchfield, *Mol. Phys.* **1974**, *27*, 789–807.
- [6] *Supplement to Meller's Comprehensive Treatment on Inorganic and Theoretical Chemistry, Vol. V, Boron, Part BI: Boron-Hydrogen Compounds*, Longman, London, **1981**, S. 166 ff.
- [7] M. Müller, Diplomarbeit, Technische Hochschule Aachen, **1993**.

Neuartige Ruthenium-Carbenkomplexe: Synthese und Struktur hochaktiver Katalysatoren für die Olefinmetathese**

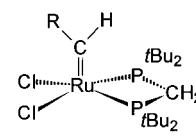
S. Michael Hansen, Martin A. O. Volland, Frank Rominger, Frank Eisenträger und Peter Hofmann*

Professor Hans Hofmann zum 70. Geburtstag gewidmet

In jüngster Zeit haben sich definierte homogene Einkomponentenkatalysatoren für die Olefinmetathese als effiziente Werkzeuge für C-C-Verknüpfungen in der organischen Synthese und der Polymerchemie erwiesen.^[1a] Wegen ihrer Stabilität finden im besonderen quadratisch-planare Ruthenium(II)-Carbenkomplexe vom Grubbs-Typ mit *trans*-ständigen Phosphanliganden (**1a–c**) breite Anwendung in der ringöffnenden Metathesepolymerisation (ROMP), in der ringschließenden Metathese (RCM), in der Metathesepolymerisation acyclischer Diene (ADMET) und in Kreuzmetathesereaktionen.^[1–3] Versuche, die katalytische Aktivität dieser Komplexe zu erhöhen, haben sich auf die Variation des Carbenfragmente,^[3,4] der Phosphan-^[3] oder Anion-Liganden,^[5] auf Ersatz der Phosphan- und Chlorliganden durch chelatisierende Schiff-Basen,^[6] auf den Austausch der *trans*-Phosphane durch Wanzlick-Arduengo-Carbene^[7] und auf Lewis-Säuren^[8a,b] als Additive konzentriert. Kürzlich berichteten Grubbs et al. über neutrale und kationische Ru^{II}-Carbene mit Tp-Liganden (Tp = Tris(pyrazolyl)borat), die aber keine katalytische Aktivität aufweisen.^[9] Auf der Grundlage früherer Erfahrungen^[10] mit Bis(di-*tert*-butylphosphanyl)methan (dtbpm) $tBu_2PCH_2PtBu_2$ ^[11] als Ligand gelang uns vor kurzem mit **2a** die Synthese des ersten Grubbs-Typ-Carbenkomplexes mit fixierter *cis*-Anordnung von Phosphanliganden.^[12]



- 1a:** R = Cy, R' = Ph
1b: R = Cy, R' = CH=CPh2
1c: R = Ph, R' = CH=CPh2



- 2a:** R = CH=CMe2
2b: R = CH=CH2
2c: R = CH=CPh2
2d: R = CHMe2

Wir berichten hier über Herstellung, Struktur und Eigenschaften einer neuen Klasse von kationischen Ru^{II}-Carbenkomplexen,^[13] die hochaktive ROMP-Katalysatoren sind. Diese Komplexe können aus **2a** und dessen Analoga **2b–d** durch Abspaltung eines Chlorliganden mit Trimethylsilyltriflat erhalten werden.

[*] Prof. Dr. P. Hofmann, Dipl.-Chem. S. M. Hansen, M. A. O. Volland, Dr. F. Rominger, Dipl.-Chem. F. Eisenträger
Organisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-69120 Heidelberg
Fax: (+49) 6221-54-4885
E-mail: ph@phindigo.oci.uni-heidelberg.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Graduiertenstipendium für S.M.H.), von der Studienstiftung des Deutschen Volkes (Stipendium für M.A.O.V.), vom Fonds der Chemischen Industrie und von der BASF AG gefördert.