

Titan- und Vanadiumchlorid-Komplexe mit Diazadiboretidin- und 1,2-Azaborolinylliganden¹⁾

Günter Schmid^{*a}, Detlef Kampmann^a, Wolfgang Meyer^a, Roland Boese^a, Peter Paetzold^b und Klaus Delpy^b

Institut für Anorganische Chemie der Universität Essen^a,
Universitätsstr. 5–7, D-4300 Essen 1, und

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

Eingegangen am 25. Juni 1984

1,3-Di-*tert*-butyl-2,4-dipropyl-1,3,2,4-diazadiboretidin (**2**) und TiCl_4 bilden ein 1:1 Addukt (**3**). 2-Methyl-1-(trimethylsilyl)-1,2-azaborolinyllithium reagiert mit TiCl_4 und VCl_3 zu den Sandwichkomplexen Bis[2-methyl-1-(trimethylsilyl)- η^5 -1,2-azaborolinyllithium]titaniumdichlorid (**5**) und -vanadiumchlorid (**6**). Die Röntgenstrukturanalysen von **3**, **5** und **6** zeigen, daß die Boratome mit den Chlorliganden der Metalle in Wechselwirkung treten. Der Grund hierfür ist in dem Fehlen merklicher Metall-Bor-Rückbindung durch die elektronenarmen Metalle zu sehen. Die B-Cl-Wechselwirkungen können auch ¹¹B-NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden.

Titanium and Vanadium Chloride Complexes with Diazadiboretidine and 1,2-Azaborolinylligands¹⁾

1,3-Di-*tert*-butyl-2,4-dipropyl-1,3,2,4-diazadiboretidine (**2**) and TiCl_4 form a 1:1 adduct (**3**). 2-Methyl-1-(trimethylsilyl)-1,2-azaborolinyllithium reacts with TiCl_4 and VCl_3 to give the sandwich complexes bis[2-methyl-1-(trimethylsilyl)- η^5 -1,2-azaborolinyllithium]titanium dichloride (**5**) and -vanadium chloride (**6**). The X-ray analyses of **3**, **5** and **6** show that the boron atoms interact with the chlorine ligands of the metals. The reason for this is to be seen in the lack of substantial metal boron backbindings by the electron-poor metals. The B-Cl interactions can also be indicated ¹¹B NMR spectroscopically.

Bor-Stickstoffverbindungen erfahren beim Übergang vom freien zum komplexierten Zustand gravierende elektronische Veränderungen. Dies läßt sich ¹¹B-NMR-spektroskopisch leicht verfolgen. In allen bislang untersuchten Fällen erleidet das ¹¹B-Signal durch die Wechselwirkung des BN-Systems mit einem Übergangsmetall eine charakteristische Hochfeldverschiebung. In Bor-Stickstoff-Komplexen zeigt der Stickstoff im wesentlichen Donor-, das Bor dagegen Akzeptorverhalten. Die Erfahrung zeigt, daß dem Boratom im komplexierten Zustand dabei eine höhere Elektronendichte zukommen muß als im freien Zustand. Natürlich werden auch andere Einflüsse, wie etwa die veränderte Koordinationszahl der B- und N-Atome, die chemische Verschiebung beeinflussen.

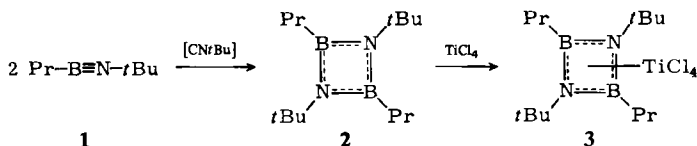
Elektronenarme Übergangsmetalle in höheren Oxidationsstufen wie z. B. Ti^{IV} oder V^{III} sollten den genannten Bindungsmechanismus verhindern oder zumindest erschweren. Dies hätte zur Folge, daß die Boratome bei der Komplexbildung eines BN-Systems

elektronisch verarmen, da die Rückbindung mangels verfügbarer d-Elektronen nicht zustande kommt, erkenntlich an einer Tieffeldverschiebung des ^{11}B -Signals.

In den nachfolgend beschriebenen Diazadiboretidin- und 1,2-Azaborolinylligandenkomplexen des Titans und Vanadiums erwarteten wir derartige Voraussetzungen.

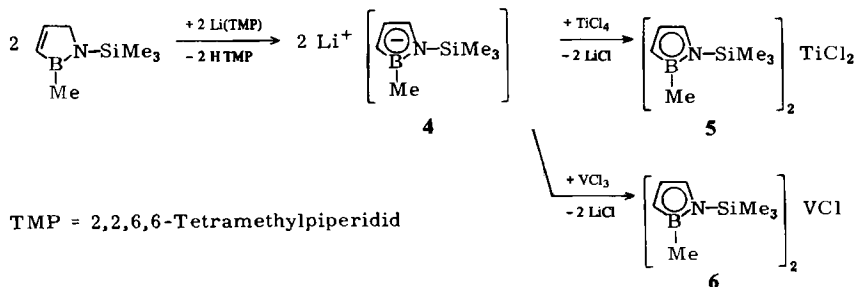
Präparatives

Das bei tiefer Temperatur lagerfähige Iminoboran $\text{PrB}\equiv\text{N}t\text{Bu}$ (**1**) trimerisiert bei Raumtemperatur zum Borazin $(\text{PrBN}t\text{Bu})_3$ ²⁾. Mit *tert*-Butylisocyanid als Katalysator läßt es sich unterhalb Raumtemperatur in ähnlicher Weise zum Diazadiboretidin $(\text{PrBN}t\text{Bu})_2$ (**2**) dimerisieren, wie dies für das Iminoboran $\text{BuB}\equiv\text{N}t\text{Bu}$ bereits beschrieben wurde³⁾. Das Diazadiboretidin **2** addiert sich in Pentanlösung an TiCl_4 zu dem Komplex $(\text{PrBN}t\text{Bu})_2\text{TiCl}_4$ (**3**). Die gelbe kristalline Verbindung wird mit 81% Ausbeute erhalten.



2-Methyl-1-(trimethylsilyl)-1,2-azaborolinyllithium (**4**), hergestellt aus dem neutralen 1,2-Azaborolin und Lithium-2,2,6,6-tetramethylpiperidid⁴⁾, reagiert bei -15 bis -20°C in Benzol/THF mit TiCl_4 zum roten Bis[2-methyl-1-(trimethylsilyl)- η^5 -1,2-azaborolinyll]titanidichlorid (**5**). Dieses fällt nach Aussage des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums als Isomerenmisch an. Wie bei allen 1,2-Azaborolinylligandenkomplexen können nämlich auch hier die Ringe mit der „Vorder“- oder „Rückseite“ an das Metall koordiniert werden. Bei Sandwichkomplexen werden dadurch zwei trennbare Diastereomere, bei Halbsandwichkomplexen dagegen Enantiomere gebildet⁵⁾. Das BN/NB-Isomere von **5** konnte durch Kristallauslese aus dem Gemisch in reiner Form isoliert und spektroskopisch sowie röntgenstrukturanalytisch charakterisiert werden.

Analog reagiert **4** auch mit VCl_3 zum diamagnetischen Bis[2-methyl-1-(trimethylsilyl)- η^5 -1,2-azaborolinyll]vanadiumchlorid (**6**).



Die Endausbeute an dem dunkelbraunen Komplex beträgt 33% (Isomerenmisch), doch ist, wie auch bei **5**, von einer nahezu vollständigen Umsetzung auszugehen. Die hohen Verluste treten erst bei der Isolierung der reinen Komplexe auf. Das im folgen-

den beschriebene BN/NB-Isomere konnte ebenfalls durch Auslese einzelner Kristalle untersucht werden.

Struktur- und Bindungsverhältnisse

Zur eindeutigen Klärung der Struktur- und Bindungsverhältnisse in den Verbindungen **3**, **5** und **6** fertigten wir Röntgenstrukturanalysen an, wobei im Falle von **5** und **6** wegen der Kristallqualität nur jeweils eines der Isomeren untersucht werden konnte. Die Molekülstrukturen sind in den Abb. 1 – 3 wiedergegeben, die Tabellen 1 – 3 enthalten wichtige Bindungsparameter.

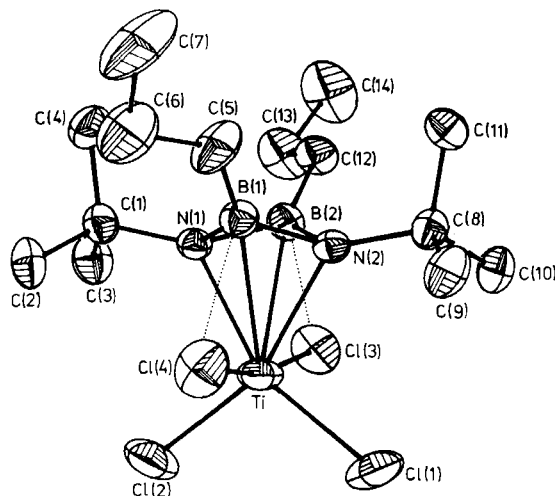


Abb. 1. Molekülstruktur von **3**. Die Darstellung der Schwingungsellipsoide beschreibt 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen. Auf die Darstellung der Wasserstoffatome wurde der Übersichtlichkeit halber verzichtet

Die Molekülstruktur von **3** zeigt, daß die zu vermutende Planarität des freien Ringes⁶ zugunsten einer deutlichen Wellung verlorengegangen ist. Mit 223 pm sind die Ti–N-Bindungslängen deutlich kürzer als die Ti–B-Abstände mit durchschnittlich 255 pm. Die Differenz von etwa 22 pm übersteigt bei weitem den Unterschied in den Kovalenzradien zwischen Bor und Stickstoff (7 pm) und ist auch größer als in der vergleichbaren Verbindung (*t*BuNBBu)₂Cr(CO)₄³. Hier beträgt die Differenz zwischen den Cr–B- und Cr–N-Abständen nur ca. 15 pm. Die unterschiedlichen Bindungslängen werden auch durch den Winkel von 138° dokumentiert, den die beiden Dreiecke B(1)-N(1)-N(2) und B(2)-N(1)-N(2) miteinander bilden. Im Cr(CO)₄-Komplex beträgt der entsprechende Interplanarwinkel 158.1°. Die Abweichung von der Koplanarität ist somit im TiCl₄-Komplex deutlich größer, wobei die Ti–B-Abstände mit 255 pm allenfalls schwache Wechselwirkungen andeuten, was mangels verfügbarer d-Elektronen seitens des Titans auch zu erwarten ist. Dem scheint die im ¹¹B-NMR-Spektrum beobachtete Hochfeldverschiebung des ¹¹B-Signals von 43.9 ppm im freien **2** nach 22.7 ppm in **3** eindeutig zu widersprechen. Wie eingangs erläutert, beruht die Hochfeldverschiebung in Bor-Stickstoff-Komplexen vorwiegend auf der Metall→Bor-Rückbindung. Die

Antwort auf diesen Widerspruch gibt uns die Röntgenstrukturanalyse von **3**, aus der eine relativ starke B-Cl-Wechselwirkung hervorgeht.

Die Boratome des Vierringes sind so orientiert, daß sie über 2 der 4 Chloratome des $TiCl_4$ zu liegen kommen und mit Abständen von 257.7 und 240.3 pm die Summe der van der Waals-Radien beider Atome (≈ 350 pm) deutlich unterschreiten. Die Wechselwirkung geht auch aus der stark verzerrten Umgebung des Titanatoms hervor. Die beiden mit den Boratomen wechselwirkenden Chloratome sind in Richtung des BN-Vierlings orientiert und bilden mit dem Titan einen Winkel von 168.2° , wohingegen der andere Cl-Ti-Cl-Winkel nur 103.5° ausmacht. Somit erfahren die Boratome in **3** ihre elektronische Absättigung einwandfrei durch die Wechselwirkung mit den Chlorliganden.

Tab. 1. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel ($^\circ$) in **3**
(Standardabweichungen in Klammern)

Bindungslängen		Bindungswinkel	
Ti - Cl(1)	221.6(1)	Cl(1) - Ti - Cl(2)	103.5(1)
Ti - Cl(2)	221.3(2)	Cl(3) - Ti - Cl(4)	168.2(1)
Ti - Cl(3)	235.0(1)	B(1) - N(1) - B(2)	83.0(3)
Ti - Cl(4)	231.6(1)	N(1) - B(1) - N(2)	90.6(2)
Ti - N(1)	223.5(2)	B(1) - N(2) - B(2)	83.1(2)
Ti - N(2)	223.0(3)	N(2) - B(2) - N(1)	88.5(3)
Ti - B(1)	254.7(4)	B(1) - N(1) - C(1)	129.7(2)
Ti - B(2)	255.3(5)	B(2) - N(1) - C(1)	130.4(3)
B(1) - N(1)	149.1(5)	N(1) - B(2) - C(12)	133.5(3)
B(1) - N(2)	148.5(4)	N(2) - B(2) - C(12)	127.5(4)
B(2) - N(1)	151.4(5)	Interplanarwinkel	
B(2) - N(2)	151.0(5)	[N(1) - N(2) - B(1)] -	
		[N(1) - N(2) - B(2)]	138.0
B(1) - Cl(4)	257.7	Torsionswinkel	
B(2) - Cl(3)	240.3	N - B - N - B (Mittel)	28.5

Die Molekülstruktur des Azaborolinyllkomplexes **5** ist vergleichbar mit der des iso-elektronischen Cp_2TiCl_2 ⁷⁾. So stimmen z. B. die Ti-Cl-Abstände mit denen in Cp_2TiCl_2 (236 pm) ebenso gut überein wie die Winkel am Titan (z. B. Cl-Ti-Cl 95.2° , Cp-Ti-Cp 129°). Die Differenzen der Ti-B- und Ti-N-Abstände sind gegenüber denen in **3** kleiner geworden und betragen nur noch 14–17 pm. Doch führt der vergleichsweise lange B-Ti-Abstand von 257 pm zu einer leichten Faltung des Ringes, erkenntlich an dem Interplanarwinkel [N(1)-B(2)-C(3)]-[N(1)-C(5)-C(4)-C(3)] von 170.1° .

Die Molekülstruktur von **5** zeigt wiederum eine bemerkenswerte Besonderheit. Die Boratome der gegenläufig (BN/NB) angeordneten Ringe sind so orientiert, daß sie jeweils mit einem der beiden Cl-Liganden wechselwirken können. Die B-Cl-Abstände sind mit 297.8 und 295.4 pm gegenüber denen in **3** aber erheblich länger. Dies wird auch

durch das ^{11}B -NMR-Signal bei 40.9 ppm dokumentiert. Erstmals wird hier somit gezeigt, daß bei mangelnder bzw. nicht vorhandener Metall-Bor-Rückbindung in Azaborolinyln-Komplexen eine Tieffeldverschiebung des ^{11}B -Signals gegenüber dem freien Liganden (29 ppm im Li-Salz) eintritt, was auch einer Bestätigung des Rückbindungsformalismus⁸ in BN-Komplexen mit d-Elektronen besitzenden Übergangsmetallen gleichkommt⁸). Innerhalb der Azaborolinyln-Ringe werden Abstände und Winkel beobachtet, wie sie aus anderen Azaborolinyln-Komplexen bekannt sind^{5,9-11}), weshalb sich eine ausführliche Diskussion erübrigt.

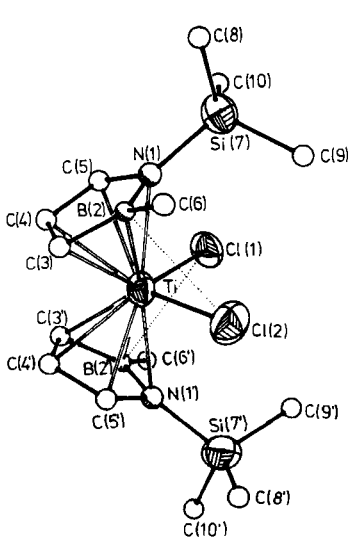


Abb. 2 (links). Molekülstruktur des BN/NB-Isomeren von 5. Die Darstellung der Schwingungsellipsoide beschreibt 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen. Die isotrop gerechneten Atome sind mit beliebig gewähltem Radius dargestellt. Auf die Darstellung der Wasserstoffatome wurde der Übersichtlichkeit halber verzichtet

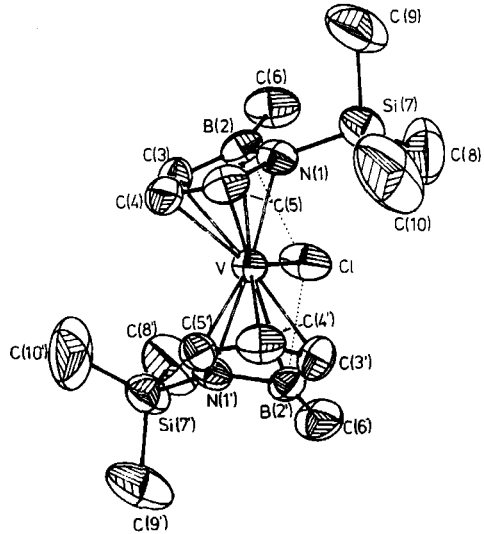


Abb. 3 (rechts). Molekülstruktur des BN/NB-Isomeren von 6. Die Darstellung der Schwingungsellipsoide beschreibt 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen. Darstellung ohne Wasserstoffatome

Die Molekülstruktur des Vanadiumkomplexes 6 zeigt die Azaborolinyln-Ringe ebenfalls in gegenläufiger Anordnung (BN/NB). Diese schließen einen Winkel von 44.7° ein, der erwartungsgemäß kleiner als der Interplanarwinkel in 5 ist. Auf die Ringmitten bezogen ist das Vanadium verzerrt trigonal planar koordiniert. Die Metall-Ring-Abstände sowie Abstände und Winkel in den Ringen stimmen innerhalb gewissen Schwankungen mit denen in Bis[2-methyl-1-(trimethylsilyl)- η^5 -1,2-azaborolinyln]vanadium⁹) überein. Auffallend sind allerdings zwei Unterschiede: der V-B-Abstand ist mit 247.4 pm gegenüber dem im chlorfreien Sandwichkomplex (236.9 pm) um 10.5 pm verlängert. Auch hier tritt deshalb ähnlich wie bei 5 ein Interplanarwinkel von 171.2° auf. Vergleichbare Faltungen wurden in Azaborolinyln-Komplexen bislang nie beobachtet. Beide Boratome in 6 sind wiederum so orientiert, daß sie mit dem Chlorliganden in Wechselwirkung tre-

Tab. 2. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) im BN/NB-Isomeren von 5 (Standardabweichungen in Klammern)

Bindungslängen		Bindungswinkel	
Ti - C1(1)	234,9(4)	C1(1) - Ti - C1(2)	98,1(1)
Ti - C1(2)	232,2(4)	Mitte Ring - Ti - Mitte Ring'	130,4
Ti - N(1)	243,2(9)	B(2) - N(1) - C(5)	106,8(8)
Ti - B(2)	257,1(17)	N(1) - B(2) - C(3)	103,9(11)
Ti - C(3)	237,0(14)	B(2) - C(3) - C(4)	107,6(9)
Ti - C(4)	234,9(12)	C(3) - C(4) - C(5)	109,7(10)
Ti - C(5)	233,5(10)	C(4) - C(5) - N(1)	110,9(10)
Ti - N(1')	239,0(10)	B(2) - N(1) - Si(7)	127,4(8)
Ti - B(2')	256,2(18)	C(5) - N(1) - Si(7)	123,6(7)
Ti - C(3')	240,9(12)	N(1) - B(2) - C(6)	122,8(10)
Ti - C(4')	236,7(12)	C(3) - B(2) - C(6)	133,0(12)
Ti - C(5')	228,4(10)	B(2') - N(1') - C(5')	108,2(10)
		N(1') - B(2') - C(3')	104,5(13)
N(1) - B(2)	149,9(17)	B(2') - C(3') - C(4')	106,7(10)
B(2) - C(3)	148,3(17)	C(3') - C(4') - C(5')	111,4(13)
C(3) - C(4)	140,2(18)	C(4') - C(5') - N(1')	108,1(11)
C(4) - C(5)	137,5(14)	B(2') - N(1') - Si(7')	128,3(10)
C(5) - N(1)	139,8(13)	C(5') - N(1') - Si(7')	121,1(7)
N(1) - Si(7)	178,4(8)	N(1') - B(2') - C(6')	125,9(12)
B(2) - C(6)	157,4(20)	C(3') - B(2') - C(6')	129,5(11)
N(1') - B(2')	144,8(16)		
B(2') - C(3')	151,2(21)	Interplanarwinkel	
C(3') - C(4')	137,1(20)	Ring - Ring'	54,6
C(4') - C(5')	138,9(16)		
C(5') - N(1')	142,0(18)		
N(1') - Si(7')	179,2(10)		
B(2') - C(6')	158,4(24)		
B(2) - C1(2)	297,8		
B(2') - C1(1)	295,4		

Tab. 3. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) im BN/NB-Isomeren von 6 (Standardabweichungen in Klammern)^{a)}

Bindungslängen		Bindungswinkel	
V - C1	235,4(2)	Mitte Ring - Ti - C1	106,3
V - N(1)	225,7(5)	Mitte Ring - Ti - Mitte Ring'	147,4
V - B(2)	247,4(8)	B(2) - N(1) - C(5)	106,4(6)
V - C(3)	233,3(7)	N(1) - B(2) - C(3)	103,5(6)
V - C(4)	226,0(7)	B(2) - C(3) - C(4)	109,2(7)
V - C(5)	217,4(7)	C(3) - C(4) - C(5)	108,7(7)
		C(4) - C(5) - N(1)	111,3(6)
N(1) - B(2)	149,2(11)	B(2) - N(1) - Si(7)	130,7(5)
B(2) - C(3)	147,5(12)	C(5) - N(1) - Si(7)	121,7(5)
C(3) - C(4)	138,4(12)	N(1) - B(2) - C(6)	123,3(7)
C(4) - C(5)	137,5(10)	C(3) - B(2) - C(6)	133,0(8)
C(5) - N(1)	140,4(9)	Interplanarwinkel	
N(1) - Si(7)	176,8(6)	Ring - Ring'	44,7
B(2) - C(6)	158,7(17)		
B(2) - C1	298,4		

^{a)} Die zweizählige Symmetrieachse durch die Atome V und C1 bedingt die Identität der beiden Ringe.

Tab. 4. Struktur- und Meßdaten von **3**, **5** und **6**

	3	5	6
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$Fdd2$
Z	2	2	8
Zelldimensionen a (pm)	856.8(1)	752.9(2)	3822.1(18)
b (pm)	892.4(2)	1230.2(3)	1612.9(5)
c (pm)	1622.9(3)	1355.1(6)	710.2(1)
α (°)	91.66(2)	70.92(3)	90
β (°)	89.83(1)	79.30(3)	90
γ (°)	116.27(1)	72.71(2)	90
V (pm ³)	$1.1122(3) \cdot 10^9$	$1.1270(7) \cdot 10^9$	$4.378(2) \cdot 10^9$
Kristalldimensionen (cm)	$0.030 \times 0.030 \times$ 0.02	$0.015 \times 0.012 \times$ 0.007	$0.035 \times 0.015 \times$ 0.01
Dichte, ber. (g/cm ³)	1.31	1.25	1.19
μ (cm ⁻¹), Mo-K α -Strahlung, Graphit-Monochromator	8.79	7.31	7.01
F_{000}	460	444	1648
Gemessene unabhängige Reflexe	3881	1763	837
Beobachtete Reflexe	3091	1118	683
Beobachtungsgrenze ($F_o/\sigma(F)$)	3.5	3.5	3.5
2 Θ : ω Datensammlung, Scanbereich in 2 Θ (°)	3–50	3–40 ^{a, b)}	3–45
Scangeschwindigkeit variabel (°/min)	3–30	2–15	2–10
(Minimum bei $I < 150$ counts/s) (Maximum bei $I > 2500$ counts/s)			
Zahl der Variablen zu Meßdaten	1:12.6	1:6.7 ^{c)}	1:5.6 ^{c)}
Meßzeit Peak: Untergrund	1:1	1:0.2	1:1
R	0.057	0.064	0.041
$R_w(w^{-1} = \sigma^2(F) + g \cdot F^2)$	0.068	0.061	0.039
g	0.0011	0.0008	0.0007
Max. Restelektronendichte	1.1	0.45	0.25

^{a)} Die Datensammlung von **5** wurde mit einem 96 step-scan durchgeführt und mit einem Profilfitting nach einem erlernten Profil ausgewertet^{14,15)}. – ^{b)} Die Messung erfolgte bei –20°C, wegen der geringen Kristalldimensionen wurde der 2 Θ -Bereich so weit begrenzt, da oberhalb 40° nur noch wenige Intensitäten meßbar waren. – ^{c)} Nur nach anisotroper Verfeinerung der Schweratome für **5** bzw. aller Nichtwasserstoffatome für **6** waren die Lagen der Ringwasserstoffatome zu ermitteln, die somit in die Strukturverfeinerung einbezogen werden konnten.

ten können. Die B–Cl-Abstände von 298.4 pm entsprechen etwa denen in **5**. Im Gegensatz zu **5** führt der Kontakt des einzigen Chlorliganden mit zwei Boratomen offensichtlich zu einer noch schwächeren Abschirmung, erkenntlich an dem ¹¹B-Signal bei 56.8 ppm. In **6** finden wir erstmals einen Azaborolanyl-Sandwichkomplex, in dem die Boratome übereinander liegen. Dies wird normalerweise schon wegen der Sperrigkeit der Liganden vermieden. Durch die Abwinkelung der Ringe wird die sterische Hinderung zwar geringer, doch steht außer Zweifel, daß auch hier die bevorzugten B-Cl-Kontakte für die Orientierung der Ringe verantwortlich sind.

Das eingangs erläuterte Modell der Bindungsverhältnisse in Bor-Stickstoff-Übergangsmetallkomplexen wird durch die hier beschriebenen Komplexe **3**, **5** und **6** insofern

bestätigt, als die Boratome wegen fehlender Rückbindungsmöglichkeiten seitens der elektronenarmen Metalle Ti und V ihr Elektronendefizit über die Chlorliganden der Metalle aufzufüllen suchen. Diese Tatsache bestimmt auch die Strukturen der Komplexe. Am Beispiel von **5** und **6** findet man wegen der relativ schwachen B-Cl-Wechselwirkungen erstmals eine Tieffeld-Verschiebung der ^{11}B -Signale gegenüber dem freien Ligandensystem. Weitere Untersuchungen sollen zeigen, wie sich elektronenarme Systeme ohne verfügbare Halogene verhalten.

Experimenteller Teil

Die Reaktionen und Messungen wurden grundsätzlich unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in absolutierten, stickstoffgesättigten Lösungsmitteln ausgeführt. – NMR-Spektren: Jeol LNM-C-60 HL (^1H), Jeol-PS-100 (^{11}B), Varian XL-200 (^1H , ^{11}B), Bruker WH 270 (^{13}C), Bruker WH 80 (^{13}C). – Massenspektren: Varian MAT 312.

Röntgenstrukturuntersuchungen¹²⁾

Zellbestimmungen und Datensammlungen wurden an einem Syntax R3-Vierkreisdiffraktometer mit Hilfe der Nicolet-P3-Programme durchgeführt. Die Strukturbestimmungen erfolgten nach direkten Methoden, die Block-Kaskaden-Verfeinerungen und Darstellungen mit Hilfe der SHELXTL-Programme¹³⁾ auf einem NOVA 3/12-Rechner (Data General). Die Wasserstoffatomlagen von Methyl- bzw. Methylengruppen wurden berechnet und als starre Gruppen verfeinert (C–H-Abstand 96 pm, H–C–H-Winkel 109.5°). Die gemeinsamen isotropen Temperaturfaktoren betragen für die Wasserstoffatome an den Methylgruppen 0.097(3) Å² bzw. Methylengruppen 0.097(6) Å² bei **3**, an den Bor-gebundenen Methylgruppen 0.112(17) Å² bzw. *tert*-Butylgruppen 0.084(9) Å² bei **5** und an den Methylgruppen 0.159(13) Å² bei **6**. Die Wasserstoffatome an den Ringkohlenstoffen von **5** und **6** konnten aus einer Differenz-Fourier-Synthese ermittelt

Tab. 5. Atomkoordinaten und anisotrope Temperaturparameter der Form $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}a^*b^*hk + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}klb^*c^*)]$ für **3**. (Standardabweichungen in Klammern sind auf die jeweils letzte Stelle der Zahlenwerte bezogen)

Atom	x/a	y/b	z/c	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Ti	-0,17028(8)	0,39462(9)	0,24775(5)	0,0373(3)	0,0674(4)	0,0757(5)	-0,0015(4)	-0,0033(3)	0,0282(3)
C1(1)	-0,41812(13)	0,20399(16)	0,29675(8)	0,0380(5)	0,0936(8)	0,1127(9)	-0,0127(7)	0,0070(5)	0,0161(5)
C1(2)	-0,25113(17)	0,55939(17)	0,17857(10)	0,0831(8)	0,0964(9)	0,1341(11)	-0,0024(8)	-0,0260(8)	0,0639(8)
C1(3)	-0,18724(16)	0,22844(14)	0,12993(6)	0,0951(8)	0,0765(7)	0,0563(6)	-0,0147(5)	-0,0153(5)	0,0430(6)
C1(4)	-0,09608(18)	0,55932(15)	0,36779(8)	0,0932(8)	0,0740(7)	0,0762(7)	-0,0230(6)	0,0062(6)	0,0262(6)
N(1)	0,1142(3)	0,5141(3)	0,2208(2)	0,037(1)	0,039(1)	0,040(1)	-0,002(1)	-0,004(1)	0,018(1)
N(2)	0,0120(3)	0,2957(3)	0,2910(2)	0,035(1)	0,040(1)	0,037(1)	-0,004(1)	-0,002(1)	0,016(1)
B(1)	0,1314(5)	0,4747(5)	0,3081(2)	0,046(2)	0,046(2)	0,045(2)	-0,001(2)	-0,004(2)	0,016(2)
B(2)	0,0842(6)	0,3354(5)	0,2046(3)	0,054(2)	0,046(2)	0,049(2)	0,000(2)	0,001(2)	0,025(2)
C(1)	0,2209(5)	0,6712(4)	0,1739(2)	0,059(2)	0,044(2)	0,049(2)	-0,007(2)	-0,002(2)	0,022(2)
C(2)	0,2035(6)	0,6172(5)	0,2153(3)	0,087(3)	0,037(2)	0,074(3)	-0,000(2)	-0,004(2)	0,023(2)
C(3)	0,1565(7)	0,6495(5)	0,0852(2)	0,092(3)	0,062(2)	0,052(2)	0,006(2)	-0,008(2)	0,033(2)
C(4)	0,4106(5)	0,7016(5)	0,1757(3)	0,056(2)	0,063(2)	0,071(3)	0,019(2)	0,013(2)	0,016(2)
C(5)	0,2762(6)	0,5540(5)	0,3758(3)	0,063(3)	0,072(3)	0,053(2)	-0,000(2)	-0,021(2)	-0,005(2)
C(6)	0,3622(8)	0,7241(8)	0,4062(4)	0,097(4)	0,102(4)	0,089(4)	-0,010(3)	-0,006(3)	0,019(3)
C(7)	0,4982(8)	0,7400(10)	0,4735(3)	0,082(4)	0,163(6)	0,068(3)	-0,002(4)	-0,034(3)	-0,026(4)
C(8)	-0,0246(5)	0,1436(4)	0,3410(2)	0,050(2)	0,045(2)	0,050(2)	0,008(2)	0,002(2)	0,014(2)
C(9)	-0,1011(6)	0,1619(6)	0,4237(2)	0,072(3)	0,066(3)	0,054(2)	0,011(2)	0,015(2)	0,016(2)
C(10)	-0,1951(6)	-0,0126(5)	0,2943(3)	0,065(3)	0,040(2)	0,072(3)	-0,002(2)	0,000(2)	0,012(2)
C(11)	0,1438(5)	0,1281(5)	0,3547(3)	0,064(3)	0,064(2)	0,069(3)	0,016(2)	-0,008(2)	0,031(2)
C(12)	0,1850(5)	0,2553(5)	0,1556(2)	0,062(2)	0,063(2)	0,053(2)	-0,003(2)	0,010(2)	0,034(2)
C(13)	0,2115(8)	0,2710(7)	0,0633(3)	0,122(4)	0,098(4)	0,059(3)	-0,001(2)	0,019(3)	0,068(4)
C(14)	0,2974(10)	0,1660(8)	0,0292(4)	0,174(7)	0,125(5)	0,079(3)	0,003(3)	0,050(4)	0,098(5)

Tab. 6. Atomkoordinaten und anisotrope Temperaturparameter (Form wie in Tab. 5) bzw. isotrope Temperaturparameter der Form $\exp[-\pi^2 U_{\text{iso}} (\sin \Theta/\lambda)^2]$ für 5

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{11}/U_{iso}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ti	0,2239(3)	0,2406(2)	0,2809(2)	0,030(1)	0,052(2)	0,050(2)	-0,009(1)	-0,002(1)	-0,015(1)
Cl(1)	0,5006(4)	0,2205(3)	0,3446(3)	0,033(2)	0,060(2)	0,079(3)	-0,023(2)	-0,007(2)	-0,012(2)
Cl(2)	0,3184(5)	0,3110(3)	0,1028(3)	0,074(2)	0,073(3)	0,054(2)	0,002(2)	-0,001(2)	-0,024(2)
Si(7)	0,5856(4)	-0,0363(3)	0,2469(3)	0,043(2)	0,063(3)	0,058(3)	-0,021(2)	-0,009(2)	-0,014(2)
Si(7')	0,2379(5)	0,5739(3)	0,1809(4)	0,050(3)	0,052(3)	0,127(4)	0,002(3)	-0,014(3)	-0,014(2)
N(1)	0,3517(11)	0,0449(7)	0,2735(6)	0,044(3)					
B(2)	0,1963(18)	0,0896(12)	0,2040(11)	0,050(4)					
C(3)	0,0291(17)	0,1330(11)	0,2715(10)	0,055(4)					
C(4)	0,0790(15)	0,0950(10)	0,3743(9)	0,055(4)					
C(5)	0,2691(15)	0,0476(9)	0,3742(8)	0,047(3)					
C(6)	0,2246(17)	0,0767(11)	0,0899(9)	0,070(4)					
C(8)	0,5653(17)	-0,1708(10)	0,2212(10)	0,071(4)					
C(9)	0,7027(16)	0,0559(11)	0,1325(9)	0,068(4)					
C(10)	0,7129(15)	-0,0814(10)	0,3653(9)	0,063(4)					
N(1')	0,1454(12)	0,4551(8)	0,2695(7)	0,058(3)					
B(2')	0,1612(19)	0,4030(13)	0,3811(11)	0,058(4)					
C(3')	0,0260(16)	0,3250(10)	0,4174(10)	0,061(4)					
C(4')	-0,0779(18)	0,3520(11)	0,3355(11)	0,060(4)					
C(5')	-0,0039(16)	0,4228(10)	0,2441(9)	0,064(4)					
C(6')	0,2835(17)	0,4324(11)	0,4476(10)	0,082(4)					
C(8')	0,1521(20)	0,6157(13)	0,0497(10)	0,110(5)					
C(9')	0,4925(15)	0,5295(12)	0,1720(11)	0,084(5)					
C(10')	0,1421(20)	0,5942(12)	0,2444(12)	0,111(6)					

Tab. 7. Atomkoordinaten und anisotrope Temperaturparameter (Form und Standardabweichungen wie in Tab. 5) für 6

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
V	0	0,5	0,33156	0,0421(8)	0,0546(8)	0,0319(8)	0	0	0,0007(8)
Cl	0	0,5	0,00000(35)	0,0603(18)	0,1459(32)	0,0358(18)	0	0	0,0140(17)
Si(7)	0,06971(6)	0,35113(15)	0,32550(50)	0,0677(13)	0,0748(14)	0,0988(17)	-0,0032(17)	-0,0083(16)	0,0205(12)
N(1)	0,0555(1)	0,4542(4)	0,3619(8)	0,047(3)	0,073(4)	0,039(4)	-0,001(3)	-0,006(3)	0,008(3)
B(2)	0,0615(2)	0,5308(6)	0,2485(12)	0,049(5)	0,068(6)	0,044(5)	0,010(5)	-0,009(4)	-0,015(5)
C(3)	0,0451(2)	0,5966(4)	0,3627(13)	0,073(5)	0,047(4)	0,070(6)	-0,004(4)	0,002(4)	-0,011(4)
C(4)	0,0361(2)	0,5645(5)	0,5370(11)	0,055(4)	0,077(5)	0,052(6)	-0,017(4)	-0,005(4)	-0,004(4)
C(5)	0,0417(2)	0,4803(5)	0,5369(11)	0,055(4)	0,074(6)	0,044(5)	0,013(4)	-0,011(4)	-0,005(4)
C(6)	0,0840(2)	0,5322(6)	0,0607(13)	0,068(5)	0,131(7)	0,073(6)	0,022(7)	0,019(5)	-0,010(5)
C(8)	0,0589(4)	0,3191(8)	0,0833(19)	0,182(12)	0,099(8)	0,153(12)	-0,051(9)	-0,050(12)	0,029(8)
C(9)	0,1173(2)	0,3490(8)	0,3675(23)	0,094(7)	0,160(10)	0,178(13)	-0,027(10)	-0,026(9)	0,063(7)
C(10)	0,0462(5)	0,2841(8)	0,4900(24)	0,208(15)	0,084(8)	0,261(22)	0,067(11)	0,072(15)	0,053(10)

werden und wurden mit individuellen Temperaturfaktoren für 5 bzw. einem gemeinsamen Temperaturfaktor von $0,042(9) \text{ \AA}^2$ für 6 verfeinert.

1,3-Di-tert-butyl-2,4-dipropyl-1,3,2,4-diazadiboretidin (2): 18,3 g (78,3 mmol) [*tert*-Butyl(trimethylsilyl)amino]chlorpropylboran werden in bekannter Weise in **1** und Me_3SiCl übergeführt²⁾, Me_3SiCl wird i. Vak. bei -40°C abgezogen, **1** in 50 ml Toluol von -50°C gelöst und diese Lösung zu einer Lösung von 0,17 g (2,0 mmol) *tert*-Butylisocyanid in 20 ml Toluol von -10°C getropft. Nach 12 h Rühren bei Raumtemp. erbringt eine Destillation zunächst das Isonitril in der eingesetzten Menge und dann bei Sdp. $45^\circ\text{C}/0,001$ Torr 4,3 g (44%) **2**. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0,70-1,60$ (14H, Pr), 1,15 (s; 18H, *t*Bu). — $^{11}\text{B-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 43,9$. — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 17,8$ (t; C-2 von Pr), 18,2 (q; C-3 von Pr), 18,7 (t; C-1 von Pr), 32,6 (q; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 49,2 (s; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

$\text{C}_{14}\text{H}_{32}\text{B}_2\text{N}_2$ (250,0) Ber. C 67,25 H 12,90 N 11,20 Gef. C 67,26 H 13,27 N 11,44

(1,3-Di-tert-butyl-2,4-dipropyl-1,3,2,4-diazadiboretidin)titantetrachlorid (3): Zu 0,59 g (2,4 mmol) **2** in 20 ml Pentan werden bei 0°C 0,50 g (2,6 mmol) TiCl_4 in 10 ml Pentan gegeben. Das

ausgefallene, gelbe Produkt erhält man nach Filtrieren und zweimaligem Umkristallisieren aus Methylenchlorid/Pentan in einer Ausb. von 0.85 g (81%), Schmp. 110°C (Zers.). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.81 - 1.80$ (14H, Pr), 1.50 (s; 18H, *t*Bu). – $^{11}\text{B-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 22.7$. – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 17.9$ (d; C-3 von Pr), 19.0 (t; C-2 von Pr), 30.5 (q; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 57.9 (s; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

$\text{C}_{14}\text{H}_{32}\text{B}_2\text{Cl}_4\text{N}_2\text{Ti}$ (439.8) Ber. C 38.24 H 7.33 N 6.37 Gef. C 37.99 H 7.54 N 6.02

Bis[2-methyl-1-(trimethylsilyl)- η^5 -1,2-azaborolinyll]itandichlorid (5): Aus einer THF-Lösung von **4**⁴⁾ wird dieses durch Zugabe von Petrolether ausgefällt, möglichst schnell abgesaugt und i. Vak. getrocknet. 1.13 g (8.13 mmol) solvatfreies **4** werden in 100 ml Benzol/THF (3:1) gelöst. Die Lösung wird auf -15 bis -20°C abgekühlt. Hierzu tropft man unter Rühren eine Lösung von 0.38 ml (4.0 mmol) TiCl_4 in 60 ml Benzol. Die anfangs gelborangerote Lösung färbt sich dabei dunkelrot. Man rührt eine weitere h bei 0°C und entfernt dann alle flüchtigen Anteile i. Vak. Der dunkle Rückstand wird mit 15 ml Pentan digeriert und die rote Lösung von Ungelöstem (hauptsächlich LiCl) abgesaugt. Nach Entfernen des Pentans i. Vak. wird der Vorgang wiederholt. Durch Trocknen i. Vak. erhält man 0.96 g (57%) analysenreines, weinrotes **5** als Isomerengemisch, das nach Aussage des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums aus ca. 2/3 des röntgenstrukturanalytisch untersuchten BN/NB-Isomeren und zu ca. 1/3 aus dem vermutlichen BN/NB-Isomeren besteht. – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$) BN/NB: $\delta = 0.44$ (s; 18H, SiMe_3), 0.96 (s; 6H, BMe), 4.58 (dd, $J_{3,4} = 5.0$, $J_{3,5} = 2.0$ Hz; 2H, 3-H), 6.02 (dd, $J_{4,3} = 5.0$, $J_{4,5} = 2.0$ Hz; 2H, 4-H), 6.25 (dd, $J_{5,4} = 2.0$, $J_{5,3} = 2.0$ Hz; 2H, 5-H). BN/BN: $\delta = 0.34$ (s; 18H, SiMe_3), 0.88 (s; 6H, BMe), 4.58 (dd, $J_{3,4} = 5.0$, $J_{3,5} = 2.0$ Hz; 2H, 3-H), 6.37 (dd, $J_{4,3} = 5.0$, $J_{4,5} = 2.0$ Hz; 2H, 4-H), 6.69 (dd, $J_{5,4} = 2.0$, $J_{5,3} = 2.0$ Hz; 2H, 5-H). – $^{11}\text{B-NMR}$: $\delta = 40.9 \pm 0.5$. – MS: $m/e = 423$ (10%; M^+), 152 (20; Ring^+), 127 (28; ($\text{Ring} - \text{Me}$)⁺), 80 (79; ($\text{Ring} - \text{SiMe}_3$)⁺), 73 (100; SiMe_3^+) u. a.

$\text{C}_{14}\text{H}_{30}\text{B}_2\text{Cl}_2\text{N}_2\text{Si}_2\text{Ti}$ (423.1) Ber. C 39.74 H 7.15 Cl 16.76 N 6.62

Gef. C 38.93 H 7.49 Cl 16.35 N 6.37 Molmasse 423 (MS)

Bis[2-methyl-1-(trimethylsilyl)- η^5 -1,2-azaborolinyll]vanadiumchlorid (6): Wie für **5** werden 6.5 mmol einer **4**-Lösung in THF hergestellt. Diese wird zu einer Suspension von 0.51 g (3.25 mmol) VCl_3 in THF getropft. Nach 1 h Reaktionszeit bei Raumtemp. wird i. Vak. das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand 2–3 h mit siedendem Petrolether ($40 - 60^\circ\text{C}$) extrahiert. Nach Absaugen erhält man eine dunkelbraune Lösung, aus der 0.42 g (33%) **6** (Isomerengemisch) auskristallisieren. – $^{11}\text{B-NMR}$ (THF): $\delta = 56.8 \pm 0.5$. – MS: $m/e = 390$ (8%; M^+), 152 (45; Ring^+), 57 (100; NSiMe^+), u. a. – $^1\text{H-NMR}$: Spuren von gebildetem, paramagnetischem Bis[2-methyl-1-(trimethylsilyl)- η^5 -1,2-azaborolinyll]vanadium verbreitern die Signale stark, so daß eine zuverlässige Auswertung nicht erfolgen konnte.

$\text{C}_{14}\text{H}_{30}\text{B}_2\text{ClN}_2\text{Si}_2\text{V}$ (390.6) Ber. C 43.01 H 7.68 Cl 9.1 N 7.17

Gef. C 42.91 H 7.38 Cl 9.2 N 7.78 Molmasse 390 (MS)

- 1) Zugleich XVII. Mitteilung über Azaborolinyll-Komplexe; XVI. Mittel.: G. Schmid, F. Schmid und R. Boese, Chem. Ber. **118**, 1949 (1985).
- 2) P. Paetzold und Ch. von Plotho, Chem. Ber. **115**, 2819 (1982).
- 3) K. Delpy, D. Schmitz und P. Paetzold, Chem. Ber. **116**, 2994 (1983).
- 4) S. Amirkhalili, R. Boese, U. Höhner, G. Schmid, D. Kampmann und P. Rademacher, Chem. Ber. **115**, 732 (1982).
- 5) G. Schmid, U. Höhner, D. Kampmann, F. Schmid, D. Bläser und R. Boese, Chem. Ber. **117**, 672 (1984).
- 6) P. Paetzold, A. Richter, T. Thijssen und S. Würtenberg, Chem. Ber. **112**, 3811 (1979).
- 7) V. Y. Tkachev und L. O. Atovmyan, Zh. Strukt. Khim. **13**, 287 (1972) [Chem. Abstr. **77**, 25844f (1972)].
- 8) Vgl. z. B. G. Schmid in *Gmelin*, Handbuch der Anorganischen Chemie, E. W. zur 8. Aufl., Bd. 19, Borverbindungen Teil 3, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg 1975.

- 9) G. Schmid, S. Amirghalili, U. Höhner, D. Kampmann und R. Boese, Chem. Ber. **115**, 3830 (1982).
- 10) G. Schmid und R. Boese, Z. Naturforsch., Teil B **38**, 485 (1983).
- 11) G. Schmid, U. Höhner, D. Kampmann, D. Zaika und R. Boese, Chem. Ber. **116**, 951 (1983).
- 12) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50948, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 13) G. M. Sheldrick, SHELXTL, ein komplettes Programmsystem zum Lösen, Verfeinern und Darstellen von Kristallstrukturen aus Beugungsdaten, Universität Göttingen 1981.
- 14) W. Clegg, Acta Crystallogr., Sect. A **37**, 22 (1981).
- 15) R. Diamond, Acta Crystallogr., Sect. A **25**, 43 (1969).

[206/84]